

روش‌های اصلاح سطح جاذب‌های کربنی به منظور جذب نیترات از آب

نوشین رئیسی خیرآبادی^۱، نوشین سلمان تبریزی^۲، پروانه سنگ‌پور^{۱*}

^۱پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نانو و مواد پیشرفته، کرج، ایران
^۲پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده انرژی، کرج، ایران.

مقاله مروری

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۸/۰۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۱۱/۲۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۰۱/۱۹

چکیده وجود نیترات در آب آشامیدنی یکی از مشکلات محیط زیستی بزرگ در چند دهه اخیر بوده است. برای حذف این ترکیب‌های گوناگونی تاکنون ارائه شده است که در این مطالعه روش جذب با توجه به سهولت استفاده، سادگی و صرفه اقتصادی، بیشتر مورد بحث خواهد بود. در میان انواع جاذب‌ها، جاذب‌های کربنی به دلیل داشتن تخلخل زیاد، روش تهیه ساده و پایداری شیمیایی به عنوان جاذب‌هایی مناسب برای این منظور استفاده می‌شوند که البته با توجه به ماهیت این جاذب‌ها و ساختار آنیون نیترات، جذب بهتر نیترات توسط جاذب‌های کربنی با انجام عملیات اصلاح سطح صورت می‌پذیرد. برای اصلاح سطح این جاذب‌ها روش‌های متعددی وجود دارد که در این مقاله مروری انواع این روش‌ها بیان می‌شود و پرکاربردترین و موثرترین آن‌ها به تفصیل توضیح داده می‌شود.

کلمات کلیدی: اصلاح سطح، جاذب‌های کربنی، حذف نیترات.

Surface Modification of Carbonaceous Adsorbents for Removal of Nitrate from Water

Noushin Raeisi Kheirabadi¹, Nooshin Salman Tabrizi², Parvaneh Sangpour^{1*}

¹Materials and Energy Research Center, Department of Nano and advanced material, Karaj, Iran.

²Materials and Energy Research Center, Department of Energy, Karaj, Iran.

Abstract Excessive amount of nitrate in water has been a major environmental problem in recent decades. Although various techniques have been applied to remove this pollutant from water, adsorption method is widely practiced due to its ease of use and cost effectiveness. Among various adsorbents, carbonaceous adsorbents are specifically important because of their high porosity, chemical stability and facile preparation. To enhance the adsorption of nitrate anion, the surface of carbonaceous adsorbent should often be modified properly due to their nature and Nitrate structure. There are various methods for surface modification of these adsorbents. The present paper reviews the most effective surface modification techniques.

Keywords: Surface modification, carbonaceous adsorbents, Nitrate removal.

۱- مقدمه

روش جذب به دلیل سادگی طراحی، سهولت عملیات، بازیابی آسان، به صرفه بودن اقتصادی و راندمان مناسب، بیشتر از سایر روش‌ها مورد توجه است [۲، ۱۶].

از جمله رایج‌ترین جاذب‌ها می‌توان جاذب‌های کربنی، ضایعات کشاورزی، بیوجاذب‌ها، جاذب‌های صنعتی، جاذب‌های طبیعی و ... را نام برد [۱۷-۲۳]. به دلیل نوع و ماهیت ساختاری این جاذب‌ها، توانایی جذب نیترات آن‌ها به حد رضایت نبوده و از این‌رو به منظور افزایش ظرفیت جذب آن‌ها استفاده از روش‌های اصلاح سطح می‌تواند کارآمد باشد.

این مقاله برخی از پرکاربردترین و موثرترین روش‌های اصلاح سطح جاذب‌ها به منظور افزایش حذف نیترات را معرفی می‌نماید. تعدادی از پژوهش‌های صورت گرفته در هر روش را با پارامترهای موثر آن‌ها بیان کرده و مقایسه‌ای کلی و مختصر را فراهم نموده و نقاط ضعف و قوت هر روش را اشاره می‌نماید. سازوکار هر روش نیز به صورت شماتیک نشان داده شده است.

۲- روش‌های اصلاح سطح

اصلاح سطح عملیاتی است که برای ایجاد مشخصه‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیک مختلف بر روی سطح مواد انجام می‌شود. این عملیات روی خارجی‌ترین لایه سطح جسم انجام شده و تأثیری روی خصوصیات توده ماده ندارد [۱].

اصلاح سطح به‌طور معمول در مواد جامد و با اهداف

زیر انجام می‌گردد:

- کنترل شکست و سایش
- افزایش مقاومت به خوردگی
- تغییر خواص فیزیکی مانند رسانایی، مقاومت الکتریکی، انعکاس نور و ...
- تغییر زبری سطح
- افزایش یا کاهش خاصیت آب‌دوستی
- تغییر pH
- تغییر انرژی سطحی
- ایجاد زیست‌سازگاری
- ایجاد واکنش‌پذیری
- ایجاد بار سطحی
- اتصال گروه‌های عاملی [۲۴، ۲۵]

یکی از مهم‌ترین مشکلات منابع آب در حال حاضر آلودگی آن‌ها به نیترات است. مصرف کودهای نیتروژن‌دار، پساب کارخانه‌های صنعتی، روان آب‌های کشاورزی، تجمع زباله‌های شهری و صنعتی از مهم‌ترین منابع تولید نیترات در آب‌های زیرزمینی هستند. غلظت بیش از حد مجاز نیترات در آب آشامیدنی می‌تواند باعث بروز بیماری در انسان و حیوانات شود که از آن جمله می‌توان بیماری‌هایی چون سندروم آبی کودک (blue-baby syndrome)، متهموگلوبین در نوزادان، سقط جنین در زنان، ایجاد ترکیبات سرطان‌زای نیتروزآمین، افزایش احتمال ابتلا به سرطان معده و مثانه در بزرگسالان را نام برد. از جمله علائم مسمومیت به نیترات می‌توان تنگی نفس، افزایش سرعت ضربان قلب، از دست دادن تعادل، تکرر ادرار و در حالت شدید خطر کما و مرگ در مدت زمان کوتاه را نام برد [۱-۵]. به منظور کنترل غلظت نیترات در آب، سازمان بهداشت جهانی (WHO) و آژانس‌های متنوع حفاظت از محیط زیست در کشورهای مختلف حد مجاز نیترات در آب را به قرار زیر تعیین کرده‌اند:

- اتحادیه اروپا و سازمان بهداشت جهانی:

$50 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$ [۶]

- آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا:

$44 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$ [۷]

- شورای تحقیقات پزشکی و بهداشت ملی در استرالیا:

$50 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$ برای نوزادان تا ۳ ماهه [۸]

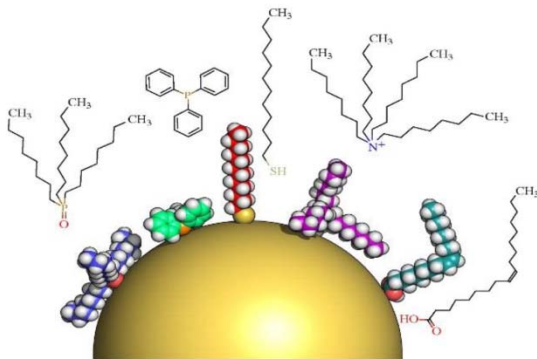
- آفریقای جنوبی: $20 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$ [۹]

- ایران: $50 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$ [۱۰]

به دلیل حلالیت و پایداری زیاد نیترات در محلول‌های آبی حذف این ترکیب پیچیده بوده و تاکنون روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی بسیار زیادی برای حذف نیترات از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است. رایج‌ترین این روش‌ها عبارتند از:

نیتروفیکاسیون و دنیتروفیکاسیون، جذب باکتریایی، اکسیداسیون [۳، ۱۱، ۱۲]، تبادل یونی [۱۳]، اسمز معکوس [۱۴]، الکترودیالیز [۱۵]، انعقاد شیمیایی [۱۳]، آمونیاک زدایی، فیلتراسیون [۱۲، ۱۳] و جذب [۲]. از بین روش‌های نام‌برده،

دهد که در آن تعدادی از گروه‌های عاملی آلی، به منظور افزایش خاصیت واکنش‌پذیری و زیست‌فعالی، روی سطح مولکول مورد نظر پیوند داده شده‌اند.



شکل ۲. نمونه‌ای از اصلاح سطح شیمیایی و اتصال گروه‌های عاملی مختلف به منظور افزایش واکنش‌پذیری سطح نانو ذره‌ای با قطر پنج نانومتر [۲۷].

۲-۳ روش‌های مکانیکی

روش‌هایی هستند که بدون ایجاد تغییر در خصوصیات شیمیایی ماده، تغییر در سطح ماده ایجاد می‌کنند. برخی از نمونه‌های این روش به قرار زیر است:

- ایجاد زبری روی سطح (از زبری‌های در مقیاس میکرو تا ایجاد تخلخل روی سطح)
- دست‌کاری سطح (Micromanipulation) با استفاده از میکروسکوپ تونلی روبشی STM و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)
- آسیاب کردن.
- صیقل دادن [۲۴، ۲۵].



شکل ۳. نمونه‌هایی از اصلاح سطح مکانیکی [۲۵].

در شکل ۳ نمونه‌هایی از اصلاح مکانیکی سطح نشان داده شده است. با ایجاد تغییرات سطحی، مانند ایجاد زبری یا الگو روی سطح، می‌توان مساحت سطح و

اصلاح سطح به دو روش اصلی صورت می‌پذیرد:

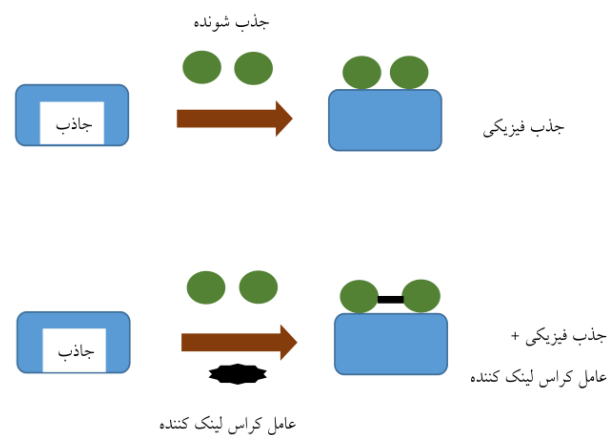
- ایجاد پوشش روی سطح با ماده‌ای دارای ترکیب جدید (ایجاد لایه نازک، رسوب شیمیایی فاز بخار و پیوند شیمیایی)
- تغییر فیزیکی یا شیمیایی اتم‌ها یا مولکول‌های سطح [۲۶]

برای ایجاد تغییر فیزیکی یا شیمیایی اتم‌ها یا مولکول‌های سطحی چهار روش کلی وجود دارد:

۲-۱ روش‌های فیزیکی

روش‌های فیزیکی روش‌هایی هستند که بدون ایجاد تغییر در ساختار ماده زمینه، پوششی ساده روی سطح ایجاد می‌کنند: مانند عملیات حرارتی، جذب فیزیکی [۱].

همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود جذب فیزیکی هم می‌تواند به تنهایی و در اثر نیروهای واندروالس صورت پذیرد و هم می‌تواند هم‌زمان با نیروی واندروالس از عوامل اتصال دهنده‌ی عرضی بهره برد. بدین ترتیب پوششی جدید روی سطح ایجاد می‌شود که خاصیت مورد نظر را به ماده می‌بخشد.



شکل ۱. نمونه‌ای از جذب فیزیکی و جذب فیزیکی با عامل پیوند دهنده‌ی عرضی [۲۴].

۲-۲ روش‌های شیمیایی

روش‌هایی هستند که خصوصیات شیمیایی سطح را تغییر می‌دهند بدون اینکه تاثیر قابل توجهی بر خواص توده داشته باشند. برخی از نمونه‌های تغییرات شیمیایی شامل رسوب شیمیایی بخار (CVD)، رسوب بخار پلازما (PVD)، روش‌های پیوند و تک لایه‌های خودآرا (میزبانی) است [۲۵].

شکل ۲ نمونه‌ای از اصلاح شیمیایی سطح را نشان می‌دهد

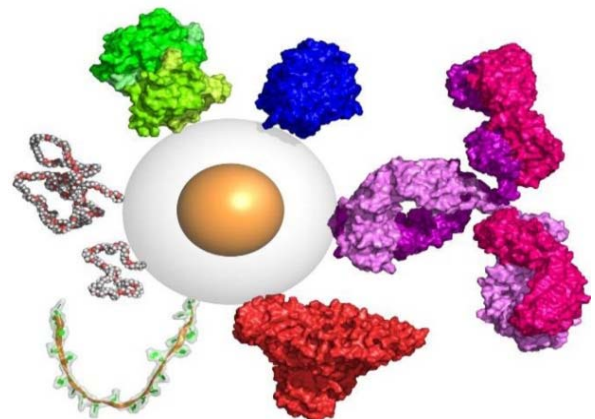
در نتیجه میزان واکنش پذیری سطح را افزایش داد.

۲-۳ روش‌های زیستی

روش‌هایی هستند که مولکول‌های فعال زیستی را به بستر مورد نظر متصل می‌کنند. این مولکول‌های فعال سپس با مناطق هدف روی سلول‌های بافت‌های دیگر واکنش می‌دهند. برخی از انواع نمونه‌های این روش به صورت زیر می‌باشد:

- جذب فیزیکی بیومولکول‌ها (پروتئین‌ها، لیگاندها، پپتیدها، چربی‌ها، داروها، آنتی بادی‌ها و آنزیم‌ها).
- اتصال شیمیایی بیومولکول‌ها به گروه‌های سطحی.
- جذب فیزیکی و خوداتصالات عرضی بیومولکول‌ها.
- کاشت سلول، رشد آن و ایجاد اتصال [۲۴].

اتصالات بیومولکول‌ها روی پلیمرهای محلول، پلیمرهای جامد، پلیمرهای جامد متخلخل و هیدروژل‌ها به خوبی صورت می‌پذیرد.



شکل ۴. نمونه‌ای از اصلاح سطح بیولوژیکی و اتصال گروه‌های زیست‌سازگار روی سطح نانوذره‌ای با قطر هسته پنج نانومتر و قطر پوسته ۱۰ نانومتر. مولکول‌های متصل شده با شروع از مولکول آبی و در جهت عقربه‌های ساعت عبارتند از: Transferrin, Polyethylene glycol, DNA, Albumin, Immunoglobulin G, Streptavidin, Polyethylene Glycol [۲۷].

همان‌طور که اشاره شد اصلاح سطح اهداف متفاوتی دارد و روش‌های بسیار زیاد و مختلفی برای این مهم تاکنون انجام شده است. بسته به خصوصیات سطحی مورد نیاز، روش‌های متفاوتی می‌توان انتخاب نمود که از این میان روش بهینه (بازدهی بالا، هزینه پایین و قابلیت بازیافت) انجام می‌شود.

۳- روش‌های اصلاح سطح جاذب‌های کربنی به منظور جذب نیترات از آب

اغلب جاذب‌های کربنی ظرفیت جذب نیترات پایینی دارند. در دهه‌های اخیر برای افزایش ظرفیت جذب جاذب‌ها تلاش‌های متعددی صورت گرفته است که از آن جمله می‌توان اصلاح سطح به روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی را نام برد [۱، ۲].

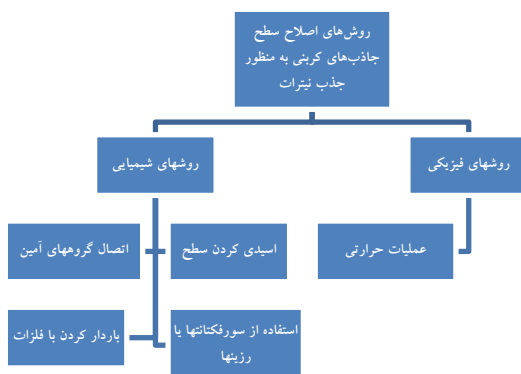
استفاده از روش‌های شیمیایی برای اصلاح سطح جاذب‌ها به دو منظور صورت می‌گیرد:

- ایجاد بار مثبت سطحی روی جاذب

- اتصال گروه‌های عاملی روی سطح جاذب [۲۸].

گروه‌های عاملی ایجاد شده روی سطح جاذب‌های کربنی اغلب از طریق فرآیند فعال‌سازی، پیش‌ماده‌ها، عملیات حرارتی و اصلاح شیمیایی سطح حاصل می‌شوند که در بیشتر موارد با استفاده از روش‌های شیمیایی، الکتروشیمیایی، پلاسما و/یا میکروویو گروه‌های عاملی مانند کربوکسیلیک اسیدها، گروه‌های آمین و مولکول‌هایی مانند سیکلودسکترین، با سطح جاذب‌های کربنی پیوند داده می‌شوند [۲۹].

سرعت بالای فرآیند جذب در دقیقه‌های اول به دلیل وجود فضاهای در دسترس برای جذب است. با پر شدن این فضاها نرخ جذب کاهش می‌یابد. با افزایش میزان جاذب کل سطح در دسترس و در نتیجه، مکان‌های فعال جذب افزایش می‌یابد [۳۰].



شکل ۵. شمایی کلی از روش‌های اصلاح سطح جاذب‌های کربنی به منظور حذف نیترات از آب در یک نگاه [۱].

در ادامه، تعدادی از پرکاربردترین و موثرترین روش‌های فیزیکی و شیمیایی اصلاح سطح جاذب‌های کربنی به

منظور افزایش جذب نیترات از آب که تاکنون مورد استفاده قرار گرفته‌اند، به اختصار بیان می‌گردد. شکل ۵ نمایی موجز و مختصر از روش‌های اصلاح سطح جاذب‌های کربنی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌گردد این روش‌ها به دو دسته کلی فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شوند.

جدول ۱. برخی تحقیقات انجام شده با روش اسیدی کردن سطح جاذب‌های کربنی.

مرجع	مشاهدات	خواص اصلاح یافته	روش اصلاح	ماده اولیه جاذب
۳۳	ذکر نگردیده	افزایش و بازسازی گروه‌های اکسیدی	HCl + HF H ₂ O ₂ + CO ₂	زغال قهوه ای اسپانیایی Spanish Lignite
۳۴	تغییر ساختار بافت و خواص شیمیایی جاذب به دلیل تخریب دیواره‌های حفرات ماکرو و مزو	ایجاد مقدار قابل ملاحظه‌ای گروه‌های اکسیدی مانند کربوکسیلیک اسید، ترکیبات آروماتیکی نیترات.	HNO ₃	کربن فعال Merck
۳۵	افزایش زمان اکسیداسیون باعث افزایش میزان گروه‌های اکسیژنی و نیتروژن می‌شود	افزایش مقدار اکسیژن، نیتروژن و هیدروژن و کاهش مقدار کربن	HNO ₃	کربن فعال حاصل از پوسته نارگیل
۳۶	مساحت سطح کاهش یافته اما کربن فعال خاصیت میکرو حفره خودش را حفظ کرده است.	افزایش میزان اکسیژن به دلیل تشکیل کمپلکس‌های اکسیژنی سطحی. افزایش خاصیت اسیدی به دلیل وجود گروه‌های اسیدی قوی‌تر.	HCl + HNO ₃	زغال چوب فعال
۳۷	ایجاد گروه‌های اسیدی قویتر در اثر استفاده از (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ و ایجاد گروه‌های اکسیدی بیشتر در اثر استفاده از HNO ₃	کاهش میکرو تخلخل‌ها. ایجاد گروه‌های عاملی کربوکسیل، کربنات کربوکسیل، نیترات و نیتريت	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ / HNO ₃	پوسته بادام
۳۸	وجود ترکیبات ناخواسته NO, NO ₂ , SO ₂ , SO ₃	کاهش چشم‌گیر مساحت سطح و افزایش چشم‌گیر میزان اکسیژن	HNO ₃	پوسته نارگیل
۳۹	مقدار زیادی از ویژگی‌های اکسیژن در سطح کربن دیده می‌شود به‌ویژه هنگامی که تحت شرایط شدید اسیدی انجام می‌شود. تخریب بخشی به‌طور هم‌زمان و یا تخریب ساختار متخلخل.	افزایش چگالی گروه‌های اکسیژن اسیدی در سطح جاذب. افزایش قابل توجه مساحت کل، افزایش اندک حجم مزوحفرات و گسترده شدن برخی از حفرات	H ₃ PO ₄ / HNO ₃	چوب ذرت
۴۰	ذکر نگردیده	کاهش مساحت سطح، افزایش چشم‌گیر گروه‌های اکسیژنی و CO ₂	HNO ₃	هسته زیتون

در نتیجه، باعث افزایش جذب نیترات می‌شود. این روش اصلاح سطح بیشتر برای جاذب‌هایی استفاده می‌شود که از ضایعات کشاورزی و صنعتی به‌دست آمده‌اند و روشی ساده و جذاب بوده و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است و بدین منظور در اغلب موارد از اسید نیتريك و اسید سولفوریک در کنار سایر اسیدها استفاده می‌شود [۲۹، ۳۱]. به عنوان مثال تحقیقات نشان می‌دهند میزان جذب سیپولیت پس از اصلاح

۳-۱ اسیدی کردن سطح

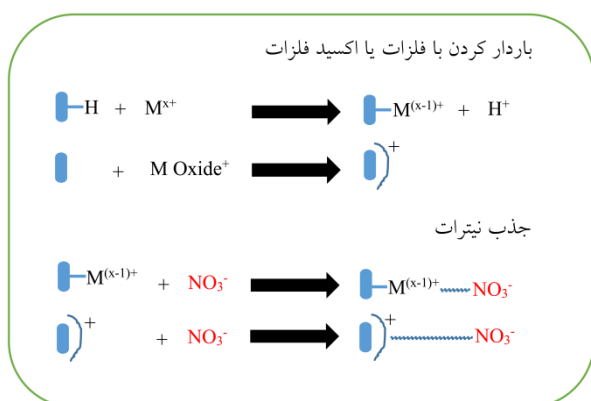
یکی از روش‌های اصلاح سطح جاذب‌ها برای افزایش میزان نیترات، اصلاح جاذب‌ها با اسید به منظور اکسایش سطح جاذب و افزایش خاصیت اسیدی، حذف گروه‌های معدنی و ایجاد پروتون روی سطح و در نتیجه، افزایش چگالی بار مثبت است. این افزایش بار مثبت منجر به افزایش برهم‌کنش الکترواستاتیک میان بار منفی نیترات و بار مثبت جاذب شده و

جاذبه الکترواستاتیک بین بار مثبت یون فلزی و بار منفی سطح، به خوبی روی سطح جاذب جذب می‌شوند. پس از جذب یون‌های فلزی روی سطح جاذب، این یون‌ها به خوبی آنیون-های نیترات را جذب می‌کنند [۴۱]. اشباع کردن سطح با یون-های فلزی موجب ایجاد بار مثبت روی سطح جاذب شده که این امر منجر به افزایش ظرفیت جذب می‌گردد [۴۲، ۴۳].

- مزایای این روش: افزایش قابلیت اکسیداسیون کاتالیستی.
- معایب این روش: ممکن است باعث کاهش مساحت سطح و حجم حفرات گردد [۳۱].

pH محلول نیز در میزان جذب اثرگذار است. با توجه به اینکه یون نیترات دارای بار منفی است، در محلول‌های اسیدی به علت برهم‌کنش الکترواستاتیکی که بین بار منفی آنیون‌ها و بار سطحی مثبت جاذب رخ می‌دهد میزان جذب افزایش می‌یابد. ولی در محلول‌های بازی میزان جذب کاهش می‌یابد. البته اختلاف میزان جذب بین محلول‌های اسیدی و بازی به‌طور نسبی کم بوده و با کنترل سایر عوامل موثر بر واکنش می‌توان در همان pH خنثی آب به نتیجه مطلوب دست یافت [۳۰].

شکل ۷ شمای کلی سازوکار این روش را نشان می‌دهد. در جدول ۲ نیز تعدادی از پژوهش‌های صورت گرفته در این دسته آورده شده است.



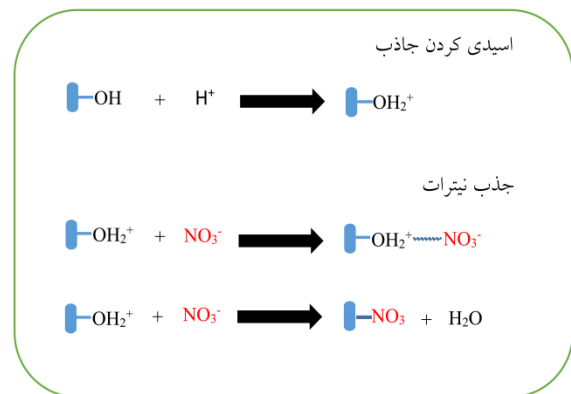
شکل ۷. سازوکار روش باردار کردن سطح جاذب‌های کربنی با فلزات و اکسید فلزات و هم‌چنین فرآیند حذف نیترات [۱].

۳-۲-۱ کلرید روی

اصلاح سطح الیاف نارگیل با کلرید روی منجر به افزایش مساحت سطح و حجم حفرات الیاف نارگیل می‌شود.

با اسید هیدروکلریک به میزان سه برابر افزایش می‌یابد [۳۲]. زمانی که یون‌های سولفات و فسفات داخل محلول موجود باشند میزان نیترات جذب شده توسط جاذب کاهش می‌یابد زیرا، نیترات به دلیل چگالی بار منفی کمتر در رقابت بین آنیون‌ها شکست می‌خورد. سازوکار این روش، تبادل یونی بین نیترات و آنیون چسبیده به بار مثبت سطح جاذب است. بنابراین، در این روش، جذب نیترات انتخابی نیست و امکان ایجاد رقابت بین آنیون‌های محلول در آب به وجود آمده و در نتیجه، زمانی که غلظت سایر آنیون‌ها در آب بیشتر از غلظت نیترات در آب باشد این روش چندان کارآمد نخواهد بود [۱، ۳۲].

- مزایای این روش: افزایش گروه‌های عاملی اسیدی در سطح جاذب و افزایش توانایی تشکیل کمپلکس با فلزات و جذب آن‌ها.
 - معایب این روش: ممکن است باعث کاهش مساحت سطح و حجم حفرات گردد [۳۱].
- شکل ۶ شمای کلی سازوکار این روش را نشان می‌دهد. در جدول ۱ نیز تعدادی از پژوهش‌های صورت گرفته در این دسته آورده شده است.



شکل ۶. ساز و کار روش اسیدی کردن سطح جاذب‌های کربنی و حذف نیترات.

۳-۲-۲ باردار کردن سطح با فلزات و اکسید فلزات

به پراکنده کردن خوب و منظم ذرات شیمیایی و/یا فلزی در حفرات جاذب‌ها باردار کردن گویند. فلزاتی مانند روی، منیزیم، آهن، مس، آلومینیوم و نقره به دلیل داشتن ظرفیت جذب بالا برای این منظور مناسب هستند [۲۹]. تاثیر این روش نیز مانند روش اسیدی کردن سطح است. اغلب فلزات به‌خصوص فلزات سنگین توسط نیروی

در حالت عادی ظرفیت جذب نیترات این الیاف خیلی کم بوده و قابل صرف نظر کردن است ولی پس از اشباع شدن با نمک فلزی کلرید روی میزان جذب نیترات افزایش می یابد [۴۳، ۴۹ و ۵۰].

جدول ۲. تحقیقات انجام شده با روش باردار کردن سطح جاذب های کربنی با فلزات و اکسید فلزات.

مرجع	حداکثر جذب نیترات Q_{max}	خواص اصلاح یافته	روش اصلاح	ماده اولیه جاذب
۴۴	mg/g ۴,۴	کاهش اندازه حفرات و افزایش حجم آن ها.	ZnCl ₂	زغال قهوه ای Lignite Granular Activated Carbon
۴۵	mg/g ۱۶	افزایش جذب نیترات در اثر تشکیل گروه های اکسید روی و افزایش بار مثبت در سطح جاذب. افزایش میکرو حفرات در جاذب پس از اصلاح سطح.	Zn ⁰ , ZnSO ₄	پوسته بادام
۴۶	mg/g ۹,۱۴	افزایش مساحت سطح، قطر و حجم حفرات با افزایش میزان ZnCl ₂	ZnCl ₂	باگاس چغندر قند
۴۷	mg/g ۱۰,۲	کاهش مساحت سطح و افزایش جذب نیترات در اثر تشکیل گروه های اکسید روی و افزایش بار مثبت در سطح جاذب. کاهش میزان کربن و افزایش میزان اکسیژن، کلر و روی.	ZnCl ₂	پوسته نارگیل
۴۸	mg/g ۱۳,۷۵	کاهش میزان کربن و افزایش میزان اکسیژن و کلر. افزایش جذب نیترات در اثر افزایش بار مثبت در سطح جاذب.	CaCl ₂	زغال چوب
۳۰	mg/g ۹۳,۵	افزایش ۱۵٪ جذب نیترات در اثر افزایش دو برابری میزان ZnCl ₂	ZnCl ₂	سبوس برنج
۳۰	mg/g ۶۸,۷۹	علت افزایش میزان جذب در شرایط فعال سازی جاذب با ZnCl ₂ و افزایش حفرات میکرو می باشد. هم چنین، خود ZnCl ₂ در حفرات مزو و ماکرو نقش جاذب را داشته و به جذب نیترات کمک می کند.	ZnCl ₂	کربن فعال تجاری
۳۰	mg/g ۴۲,۱	با افزایش میزان جاذب کل سطح در دسترس و در نتیجه مکان های فعال جذب افزایش می یابد.	ZnCl ₂	زغال معمولی
۳۰	mg/g ۹,۵	افزایش جذب نیترات در اثر تشکیل گروه های اکسید روی و افزایش بار مثبت در سطح جاذب.	ZnCl ₂	لجن صنایع کاغذ سازی
۴۳	mg/g ۱۰,۳	سازوکار فرآیند جذب شامل عملیات تعویض یونی نیز می باشد. افزایش دما باعث افزایش میزان جذب می شود.	ZnCl ₂	الیاف نارگیل

حجم حفرات افزایش می یابد [۵۱].

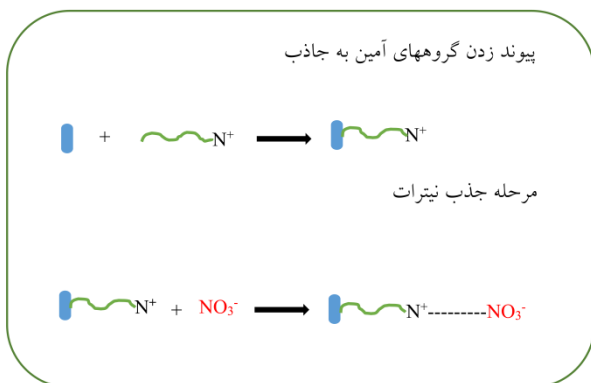
البته این افزایش دما مقداری بهینه دارد زیرا در دمای پایین اجزای فرار بخار نمی شوند و در دمای بالا به دلیل اثرات سینترینگ و انقباضات ایجاد شده و تجدید ساختار کربن، حجم حفرات کاهش می یابد. از کلرید روی برای اصلاح کربن فعال نیز استفاده شده است. برای این منظور از کلرید روی با نسبت وزنی ۲:۱

تاکنون تفاله چغندر قند [۵۱] و هم چنین دانه های زغال سنگ نیز [۵۲] با استفاده از کلرید روی اصلاح سطح شده و در حذف نیترات به کار برده شده اند. در این روش پس از مخلوط کردن جاذب با کلرید روی، نمونه در دمای بالا حرارت داده می شود. با افزایش دما، مساحت سطح جاذب و حجم حفرات نیز افزایش می یابد، اما محتوای کربن کاهش می یابد زیرا اجزای فرار بخار شده و

ظرفیت جذب بالاتری در جذب ایجاد می‌شود [۵۶].
 روش پیوند گروه‌های آمینی می‌تواند موادی با قدرت جذب بالای نیترات تولید کند. چون این روش اغلب برای ضایعات کشاورزی و زیست‌توده‌های گیاهی استفاده می‌شود روش گرانی نیست. قوی‌ترین جاذب‌های تولید شده با این روش نانولوله‌های کربنی و نانولوله‌های سیلیکایی هستند که از سایر جاذب‌های تولید شده با این روش برخلاف سایر روش‌ها گزینش‌پذیری بیشتری نسبت به نیترات دارند و حضور سایر آنیون‌ها در آب تاثیر چندانی بر عملکرد آنها نمی‌گذارد.

با عامل‌دار کردن جاذب‌ها، به دلیل نشست گروه‌های عاملی در سطح داخلی حفرات، قطر حفرات کاهش می‌یابد [۳].

شکل ۸ شمای کلی سازوکار این روش را نشان می‌دهد. در جدول ۳ نیز تعدادی از پژوهش‌های صورت گرفته در این دسته آورده شده است.



شکل ۸ سازوکار روش پیوند زدن گروه‌های آمینی به سطح جاذب‌های کربنی و فرآیند حذف نیترات [۱].

۳-۴ استفاده از سورفکتانت‌های کاتیونی یا رزین‌ها

یکی دیگر از راه‌های ایجاد بار مثبت روی سطح جاذب‌ها برای افزایش میزان جذب نیترات، استفاده از مواد آلی کاتیونی یا رزین‌ها روی سطح جاذب‌های کربنی و آلومینوسیلیکاتی با بار منفی است.

جاذب‌های رایج مورد استفاده در این روش مواد معدنی آلومینوسیلیکاتی از جمله زئولیت‌ها هستند. زئولیت‌ها به‌خاطر خواص سوپرهیدرولیکی که دارند برای عملیات تصفیه آب مناسب هستند. آنیون‌های معدنی مانند نیترات از سر مثبت آب دوست سورفکتانت که به زئولیت متصل شده، جذب می‌شوند

استفاده می‌شود و سپس، نمونه در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود. به منظور افزایش مساحت سطح و حجم حفرات باید عملیات حرارت‌دهی پس از مخلوط شدن کربن فعال و کلرید روی صورت گیرد. بیشترین میزان جذب نیترات در $pH = 11-4$ انجام گرفته است.

در این روش جاذب قابل بازیافت است.

شایان ذکر است علت افزایش میزان جذب در شرایط فعال‌سازی جاذب با $ZnCl_2$ ، افزایش حفرات میکروحفره و حضور گروه‌های اکسید روی می‌باشد که به‌عنوان جاذب عمل می‌کنند [۳۰].

۳-۲-۲ اکسید منیزیم

بیشتر جاذب‌هایی که در این روش استفاده می‌شوند از ضایعات کشاورزی تهیه شده‌اند. بنابراین، روش فوق کم هزینه خواهد بود. برای اصلاح سطح زغال حاصل از تفاله چغندر قند، باگاس نیشکر، چوب پنبه، چوب کاج، پوسته بادام زمینی از اکسید منیزیم استفاده شده است. به این صورت که نانوذرات منیزیم داخل زمینه زغال مربوطه برآمخته (dope) شده‌اند.

به خاطر بار سطحی مثبتی که نانوذرات اکسید منیزیم ایجاد می‌کنند، توانایی جذب نیترات افزایش می‌یابد [۵۳]. ازجمله ترکیباتی که در این روش با جذب نیترات رقابت می‌کند می‌توان فسفات را نام برد. به‌طور کل حضور سایر آنیون‌ها در آب باعث کاهش جذب نیترات می‌شود و این روش زمانی موثر است که غلظت سایر آنیون‌ها در آب در مقایسه با غلظت نیترات کمتر باشد.

جاذب‌های تهیه شده از ضایعات کشاورزی و اصلاح شده با این روش‌ها می‌توانند بعد از استفاده و حذف نیترات، به‌عنوان کود به زمین‌های کشاورزی منتقل گردند و از آنجا که غلظت فلزات در این جاذب‌ها کم است از نظر سمیت مشکل ساز نخواهند بود [۵۴].

۳-۳ پیوند زدن گروه‌های آمین

در این روش جاذب مورد نظر با گروه‌های آمین پیوند داده می‌شود و سازوکار حذف نیترات در این روش ایجاد نیروی جاذبه الکترواستاتیک بین گروه آمین باردار مثبت در جاذب و بار منفی آنیون نیترات در آب است [۵۵]. هم‌چنین به دلیل داشتن جذب شیمیایی به‌خاطر گروه‌های عاملی حاوی N،

[۶۵، ۶۶]. شکل ۹ شمای کلی سازوکار این روش را نشان می

دهد. در جدول ۴ نیز تعدادی از پژوهش‌های صورت گرفته در

جدول ۳. تحقیقات انجام شده با روش پیوند زدن گروه‌های آمین به سطح جاذب‌های کربنی.

مرجع	مشاهدات	خواص اصلاح یافته	شرایط آزمایشگاهی	روش اصلاح	ماده اولیه جاذب
۵۷	ذکر نگردیده	محتوای N به مقدار قابل توجهی (۳/۴ wt.%) افزایش یافته است.	دما: ۸۷۵ K زمان: ۱٫۵ ساعت	آمونیاک NH ₃	کربن فعال (Ambersorb XE-348,) (Rohm and Hass)
۳۷	ذکر نگردیده	ایجاد گروه‌های سطحی نیترات	دما: ۳۵۳ K زمان: ۳ ساعت	اسید نیتریک HNO ₃ /آمونیم پراکسی دی سولفات / آب اکسیژنه	کربن فعال حاصل از پوسته بادام
۵۸	افزایش غلظت و قدرت اسیدهای ساختاری	افزایش اندک در اندازه قطر، اندازه و حجم میکروحفرات. تشکیل ساختارهای پیریدین و پیریدین اکساید	دما: ۱۱۷۰ K زمان: ۲ ساعت	اسید نیتریک / آمونیاک /HNO ₃ NH ₃	کربن فعال تجاری (Carbo-Tech) Aktivkohlen GmbH, (Essen, Germany)
۵۹	در pH پایین‌تر سطح جاذب کربنی دارای بار مثبت بیشتری می‌شود.	حدود ۱٪ افزایش در مقدار N و حدود ۲۳٪ افزایش در مقدار H	دما: ۵۰۰-۸۰۰ °C زمان: ۱ ساعت	آمونیاک NH ₃	کربن فعال تهیه شده از زغال سنگ بتمنس A bituminous granular AC
۶۰	به دلیل استفاده از اوره میزان N ایجاد شده در جاذب افزایش می‌یابد.	به دلیل افزودن اوره مساحت سطح و حجم حفرات کاهش بیشتری یافته است.	دما: ۵۷۳ K	آمونیاک، اوره، دی سیانودی آمین، ان و ان دی متیل فرم آمید	کربن فعال به دست آمده از منابع مختلف
۶۱	این روش جاذبی با مساحت سطح زیاد (SBET ≈ 3000m ² /g) و غنی از N فراهم می‌کند.	با توجه به دمای کربنیزاسیون مقدار N افزایش و مساحت سطح اندکی کاهش یافته است.	دما: ۶۲۳ K زمان: ۳ ساعت	آمونیاک، هوا NH ₃ - air	زغال قهوه ای لهستانی Polish brown coal (Konin mine)
۶۲	ذکر نگردیده	غلظت N سطحی به ۱٫۲٪ افزایش یافته است.	دما: ۶۷۳ K	آمونیاک، اکسیژن NH ₃ - O ₂	کربن فعال تجاری Supra ۰٫۸ (Norit)
۶۳	چگالی بار مثبت سطح به-طور قابل توجهی در محلول اسیدی افزایش یافته است.	افزایش در ساختارهای حلقوی آروماتیک غنی از الکترون و گروه‌های عاملی حاوی نیتروژن، عدم تغییر در مساحت سطح.	زمان: ۱۰ دقیقه	پلی آنیلین	گرانولهای کربن فعال (Fitrasorb 200, Calgon, (Pittsburgh, PA)
۶۴	ذکر نگردیده	افزایش میکروحفرات، افزایش میزان N، ایجاد گروه‌های آمید، آمین و اکسید نیتروژن	دما: ۶۲۳ K زمان: ۵ ساعت	آمونیاک و هوا NH ₃ , air	زغال لهستانی A Polish high volatile bituminous coal

جدول ۴. برخی تحقیقات انجام شده در حذف نیترات با استفاده از سورفکتانت‌های کاتیونی یا رزین‌ها.

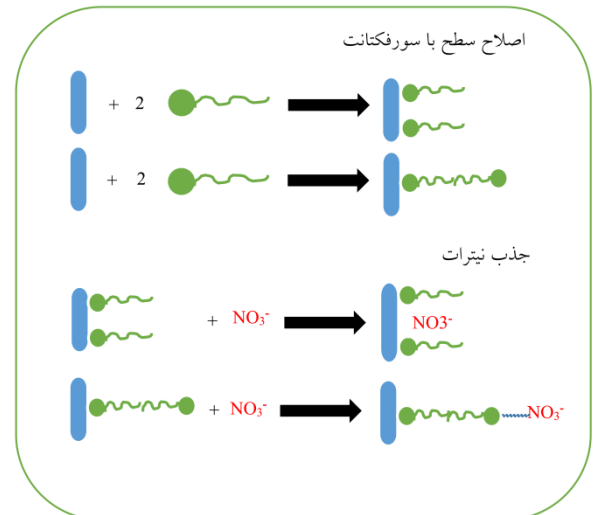
مرجع	حداکثر جذب نیترات Q_{max}	خواص اصلاح یافته	روش اصلاح	ماده اولیه جاذب
۶۶	۹,۳۶ mg/g	استفاده از سورفکتانت باعث افزایش چگالی بار مثبت و در نتیجه، افزایش برهم‌کنش الکترواستاتیک و تبادل یونی شده و در نهایت میزان جذب نیترات افزایش می‌یابد.	سورفکتانت ستیل پریدینوم بروماید (CPB)	زئولیت
۶۷	۱,۳۲ mmol/g	ایجاد گروه‌های عاملی آمین در سطح جاذب به واسطه استفاده از رزین. با افزایش میزان پیریدین و زمان واکنش مقدار گروه‌های آمین افزایش یافته و با حضور آب در واکنش کاهش می‌یابد.	اپی کلروهیدرین+دی متیل آمین+پیریدین+ان و ان-دی متیل فرم آمید	پوسته برنج
۶۸	۵۰,۲۴-۳۳,۳۵ mg/g	ایجاد پیوندهای عرضی گروه‌های آمین و افزایش محتوای نیتروژن. کاهش مساحت سطح. افزایش پایداری حرارتی	اپی کلروهیدرین+ان و ان-دی متیل فرم آمید+دی متیل آمین+اتیلن دی آمین	ساقه پنبه
۶۹	۳۵,۳ mg/g	بیشترین میزان جذب در pH خنثی و کمترین دبی جریان اتفاق می‌افتد. کاهش چشم‌گیر مساحت سطح و افزایش چشم‌گیر محتوای نیتروژن.	اپی کلروهیدرین+ان و ان-دی متیل فرم آمید+دی متیل آمین+اتیلن دی آمین	کاه گندم
۷۰	۱۴,۶ mg/g	افزایش میزان رزین باعث افزایش در میزان جذب می‌شود. با گذشت زمان میزان جذب افزایش یافته و پس از ۳۰ دقیقه به تعادل می‌رسد.	بدون اصلاح. رزین به تنهایی استفاده شده است.	رزین تجاری Amberlite ۴۰۰IRA
۷۱	۱۰,۵۷ mg/g	افزایش معنی‌دار میزان نیتروژن نشان‌دهنده پیوند سریع گروه‌های آمونیم در جاذب است. سطح جاذب پس از اصلاح نرم‌تر گردیده که نشان‌دهنده حذف ناخالصی‌ها است.	اپی کلروهیدرین+تری اتیل آمین+متانول+پیریدی	نانوذرات نی
۷۲	۵,۷۷ mg/g	به علت استفاده از سورفکتانت کاتیونی، سطح زئولیت نیز دارای بار مثبت شده و در نتیجه، باعث افزایش میزان جذب نیترات می‌شود.	سورفکتانت هگزادسیل تری میتیل آمونیم بروماید (HDTMABr)	زئولیت طبیعی

تخلخل بعضی از جاذب‌ها، مکان‌های فعال برای جذب آلودگی را افزایش می‌دهد. عملیات حرارتی جاذب‌های کربنی حاصل از مواد بیولوژیکی باعث افزایش ظرفیت جذب بسیاری از آلودگی‌ها به‌خصوص مواد آلی نامحلول می‌گردد و هم‌چنین با از بین بردن ناخالصی‌های موجود در سطح جاذب باعث در دسترس قرار گرفتن گروه‌های عاملی موجود در جاذب می‌شود.

- مزایای این روش: افزایش مساحت سطح (BET) و حجم حفرات
 - معایب این روش: کاهش گروه‌های عاملی اکسیژنی در سطح جاذب [۳۱].
- پژوهش‌های انجام شده با این روش، اغلب همراه با سایر روش‌ها بوده و در جدول‌های ارائه شده، دما و مدت زمان عملیات حرارتی نیز آورده شده است.

مراجع

- Loganathan, P., Vigneswaran, V., Kandasamy, J., Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents, *Journal of Environmental Management*, 131 (2013) 363-374.
- Bhatnagar, A., Sillanpaa, M., A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 493-504.
- Ebrahimi Gatkash, M., Younesi, H., Shahbazi, A., Nitrate Removal from Aqueous Solution Using Nanoporous MCM-41 Silica Adsorbent Functionalized with Diamine Group, *Water and Waste Water Consulting Engineering Research Development*, 1 (2011) 69-76.
- Karimi, B., Rajaei, M., Ganadzadeh, M., Evaluation of nitrate removal from water by Fe/H₂O₂ and adsorption on activated carbon, *Arak Medical University Journal (AMUJ)*, 15(69) (2013) 67-76.
- تربیان، ع.، حسینی، ا.، مقایسه حذف نیترات از آب آشامیدنی به دو روش اسمز معکوس و تبادل یونی، علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره هشتم (۱۳۸۵) شماره ۳.
- WHO, Guidelines for Drinking-water Quality, fourth ed. World Health Organization, 2011.
- EPA, National Primary Drinking Water Standards. <http://water.epa.gov/drink/contaminant>, 2009.
- National Health and Medical Research Council, Australia drinking water guidelines, National Water Quality Management Strategy, 2011 (1).
- Masukume, M., Eskandarpour, A., Onyango, M.S., Ochieng, A., Otieno, F., Treating high nitrate groundwater using surfactant modified zeolite in fixed bed column, *Separation science and Technology*, 46 (2011) 1131-1137.
- Iran, Institute of Standards and Industrial Research of Iran, Drinking-water Quality, http://khash.zaums.ac.ir/uploads/1053_27547.pdf.
- Soares, M.I.M., Biological denitrification of ground water. *Water Air Soil Pollution*, 123 (2000) 183-193.
- Canter, L.W., Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process, *Nitrates in Groundwater*. CRC Press, Inc., Lewis Publishers, New York. 1997.
- Öztürk, N., Bektas, T.E., Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials, *Journal of Hazardous Materials*, 112 (2004) 155-162.
- Schoeman, J.J., Steyn, A., Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa, *Desalination*, 155 (2003) 15-26.
- Abou-Shady, A., Peng, C., Bi, J., Xu, H., Juan Almeria, O., Recovery of Pb (II) and removal of NO₃ from aqueous solutions using integrated electro dialysis, electrolysis, and adsorption process, *Desalination*, 286 (2012) 304-315.
- Khan, A.M., Ahn, Y., Kumar, M., Lee, W., Min, B., Kim, G., Cho, D., Park, W.B., Jeon, B., Adsorption studies for the removal of nitrate using modified lignite granular activated carbon, *Separation science and Technology*, 46 (2011) 2575-2584.
- Arami, M., Yousefi, N., Mahmoodi, N. M., Tabrizi, N. S., Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 288 (2005) 371-376.
- Arami, M., Yousefi, N., Mahmoodi, N. M., Tabrizi, N. S., Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull, *Journal of Hazardous Materials*, 135 (2006) 171-



شکل ۹. سازوکار روش استفاده از سورفکتانت‌های کاتیونی و رزین‌ها برای اصلاح سطح جاذب‌های کربنی و هم‌چنین فرآیند حذف نیترات. [۱]

۴- نتیجه گیری

در این مقاله تعدادی از پرکاربردترین روش‌های اصلاح سطح جاذب‌های کربنی به منظور افزایش میزان جذب نیترات توسط آن‌ها، به‌طور خلاصه بیان گردید. دلیل اصلی افزایش جذب نیترات پس از اصلاح سطح جاذب کربنی، افزایش بار مثبت سطحی یا ایجاد گروه‌های عاملی جدید روی سطح جاذب است. در بین روش‌های اصلاح سطح ذکر شده، در روش استفاده از سورفکتانت‌ها و رزین‌های جاذب تولید شده تا حدی سمی بوده و نیاز به احتیاط بیشتری دارد. روش اتصال گروه‌های آمینی در صورتی که با فرآیندهای زیستی صورت پذیرد ایمن‌تر از سایر روش‌های شیمیایی بوده و زیست‌سازگار و دوست‌دار محیط زیست می‌باشد.

در بین روش‌های مذکور، اسیدی کردن و پیوند زدن گروه‌های آمین بیشترین تاثیر را در افزایش ظرفیت جذب جاذب دارند. ایجاد بار مثبت سطحی به وسیله اسیدی کردن روشی ساده و پرکاربرد است ولی گزینش پذیری کمی نسبت به نیترات در حضور سایر آنیون‌ها دارد درحالی‌که پیوند زدن گروه‌های آمین و استفاده از سورفکتانت‌ها گزینش‌پذیری بیشتری دارند. از لحاظ استفاده مجدد از جاذب نیز اغلب فرایندهای تعویض یونی و استفاده از رزین‌ها آسان‌تر، کم هزینه‌تر و پرکاربردتر هستند.

- peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments, *Langmuir*, 11 (1995) 4386-4392.
38. Qiao, W., Korai, Y., Mochida, I., Hori, Y., Maeda, T., Preparation of an AC artifact: oxidative modification of coconut shell-based carbon to improve the strength, *Carbon*, 40 (2002) 351-358.
 39. El-Hendawy, A.N.A., Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based AC, *Carbon*, 41 (2003) 713-722.
 40. Haydar, S., Ferro-García, M.A., Rivera-Utrilla, J., Joly, J.P., Adsorption of p-nitrophenol on an AC with different oxidations, *Carbon*, 41 (2003) 387-395.
 41. Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Naidu, R., Cadmium sorption and desorption in soils: a review. *Crit. Rev. Environmental Science and Technology*, 42 (2012) 489-533.
 42. Demiral, H., Gündüzoglu, G., Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 1675-1680.
 43. Namasivayam, C., Sangeetha, D., Removal of nitrate from water by ZnCl₂ activated carbon from coconut coir pith, an agricultural solid waste, *Indian Journal of Chemical Technology*, 12 (2005) 513-521.
 44. Ali Khan, M., Ahn, Y., Kumar, M., Lee, W., Min, B., Kim, G., Cho, D., Park, W., Jeon, B., Adsorption Studies for the Removal of Nitrate Using Modified Lignite Granular Activated Carbon, *Separation Science and Technology*, 46 (2011) 2575-2584.
 45. Rezaee, A., Godini, H., Dehestani, S., Khavanin, A., application of impregnated almond shell activated carbon by zinc and zinc sulphate for nitrate removal from water, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 5(2) (2008) 125-130.
 46. Demiral, H., Gündüzoglu, G., Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 1675-1680.
 47. Bhatnagar, A., Ji, M., Choi, Y., Jung, W., Lee, S., Kim, S., Lee, G., Suk, H., Kim, H., Min, B., Jeon, B., Kang, J., Removal of Nitrate from Water by Adsorption onto Zinc Chloride Treated Activated Carbon, *Separation Science and Technology*, 43 (2008) 886-907.
 48. Kinoshita, T., Mihara, M., Removal of nitrate nitrogen in activated carbon with calcium treatment, *International journal of environmental and rural development*, 1 (2010) 107-111.
 49. Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Gómez-Serrano, V., Alvarez, P., Alvim-Ferraz, M., Dias, J.M., Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview, *Journal of Hazardous Materials*, 187 (2011) 1-23.
 50. Namasivayam, C., Sangeetha, D., Application of coconut coir pith for the removal of sulphate and other anions from water, *Desalination*, 219 (2008) 1-13.
 51. Demiral, H., Gündüzoglu, G., Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse, *Bioresour Technology*, 101 (2010) 1675-1680.
 52. Khan, A.M., Ahn, Y., Kumar, M., Lee, W., Min, B., Kim, G., Cho, D., Park, W.B., Jeon, B., Adsorption studies for the removal of nitrate using modified lignite granular activated carbon, *Separation Science and Technology*, 46 (2011) 2575-2584.
 53. Zhang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Inyang, M., Synthesis of porous MgO/biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 210 (2012) 26-32.
 54. Kookana, R.S., Sarmah, A.K., van Zweeten, L., Krull, 179.
 19. Tabrizi, N.S., Yavari, M., Preparation of Shaped Carbon Nanotube Composites with Porous Structures, *Advanced Materials Research*, 829 (2014) 46-51.
 20. Zamani, S., Tabrizi, N.S., Removal of methylene blue from water by graphene oxide aerogel: thermodynamic, kinetic, and equilibrium modeling, *Research on Chemical Intermediates*, 41(2015) 7945-7963.
 21. Tabrizi, N.S., Yavari, M., Methylene Blue Removal by Carbon Nanotube-Based Aerogels, *Chemical Engineering Research and Design*, 94 (2015) 516-523.
 22. Tabrizi, N.S., Zamani, S., Removal of Pb(II) from Aqueous Solutions by Graphene Oxide Aerogels, *Water Science and Technology*, 74 (2016) 256-65.
 23. Tabrizi, N.S., Yavari, M., Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Silk Cocoon, *IJE Transaction C: Asepects*, 29 (2016) 1296-1302.
 24. Hoffman, A.S., surface modification of polymers: physical, chemical, mechanical and biological methods, *Macromolecular Symposia Journal*, 101 (1996) 443-454.
 25. Govindarajan, T., Shandas, R., A Survey of Surface Modification Techniques for Next-Generation Shape Memory Polymer Stent Devices, *Polymers*, 6 (2014) 2309-2331.
 26. Ratner, B.D., Surface modification of polymers: chemical, biological and surface analytical challenges, *Biosensors & Bioelectronics*, 10 (1995) 797-804.
 27. Sperling, R.A., Parak, W.J., Surface modification, functionalization and bio conjugation of colloidal inorganic nanoparticles, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 368 (2010) 1333-1383.
 28. Biesheuvel, P.M., Zhao, R., Porada, S., & Van der Wal, A., Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space, *Journal of Colloid and Interface Science*, 360(1) (2011) 239-248.
 29. Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., Sillanpää, M., An overview of the modification methods of activated carbon for its treatment applications, *Chemical Engineering Journal*, 219 (2013) 499-51.
۳۰. شاهرادی، م.، امین زاده، ب.، ترابیانی، ع.، حذف نیترات از آب های زیرزمینی با استفاده کربن فعال به دست آمده از سبوس برنج، کربن فعال به دست آمده از لجن حاصل از صنایع غذایی، کربن فعال تجاری وزغال طبیعی، کنفرانس ملی راهکارهای دستیابی به توسعه پایدار.
31. Yin, C.Y., Aroua, M., Daud, W., Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions, *Separation and Purification Technology*, 52 (2007) 403-415.
 32. Öztürk, N., Bektas, T.E., Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials, *Journal of Hazardous Materials*, 112 (2004) 155-162.
 33. Carrasco-Marín, F., Rivera-Utrilla, H., Joly, J.P., Moreno-Castilla, C., Effects of ageing on the oxygen surface complexes of an oxidized AC, *Journal of the Chemical Society*, 92 (1996) 2779-2782.
 34. Toledo, I., Rivera-utrilla, J., Garcia, M.A., Castilla, C.M., influence of the oxygen surface complexes of ACs on the adsorption of chromium ions from aqueous solution, *Carbon*, 32 (1994) 93-100.
 35. Jia, Y.F., Thomas, K.M., Adsorption of cadmium ions on oxygen surface sites in AC, *Langmuir*, 16 (1999) 1114-1122.
 36. Pradhan, B.K., Sandle, N.K., Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of ACs, *Carbon*, 37 (1999) 1323-1332.
 37. Moreno-Castilla, C., Ferro-García, M.A., Joly, J.P., Bautista-Toledo, I., Carrasco-Marín, F., Rivera-Utrilla, J., AC surface modifications by nitric acid, hydrogen

- Engineering Research Development, 1 (2011) 34-42.
72. Masukume, M., Onyango, M.S., Aoyi, O., Otieno, F., Nitrate Removal from Groundwater Using Modified Natural Zeolite, Water Institute of Southern Africa, 26 (2013).
 - E., Singh, B., Biochar application to soil: agronomic and environmental benefits and unintended consequences, *Advances in Agronomy*, 112 (2011) 103-143.
 55. Lee, Y., Kim, E.J., Shin, H., Choi, M., Yang, J., Removal of Fe, NO₃, and PO₄ ions from aqueous solution by aminoclays, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (2012) 871-875.
 56. Tofighy, M.A., Mohammadi, T., Nitrate removal from water using functionalized carbon nanotube sheets, *Chemical Engineering Research and Design*, 90 (2012) 1815-1822.
 57. Abotsi, G., Scaroni, A., Reaction of carbons with ammonia: effects on the surface charge and molybdenum adsorption, *Carbon*, 28 (1990) 79-84.
 58. Biniak, S., Szymanski, G., Siedlewski, J., Swiatkowski, A., The characterization of AC with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon*, 35 (12) (1997) 1799-1810.
 59. Chen, W., Cannon, F., Rangel-Mendez, J., Ammonia-tailoring of GAC to enhance perchlorate removal. I: Characterization of NH₃ thermally tailored GACs, *Carbon*, 43 (2005) 581-590.
 60. Raymundo-Pinero, E., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., The role of different nitrogen functional groups on the removal of SO₂ from flue gases by N-doped AC powders and fibers, *Carbon*, 41 (2003) 1925-1932.
 61. Pietrzak, R., Wachowska, H., Nowicki, P., Preparation of nitrogen-enriched ACs from brown coal, *Energy and Fuels*, 20 (2006) 1275-1280.
 62. Walczyk, A., Swiatkowski, M., Pakula, S., Biniak, Electrochemical studies of the interaction between a modified AC surface and heavy metal ions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35 (2005) 123-130.
 63. Yang, L., Wu, S., Chen, J., Modification of AC by polyaniline for enhanced adsorption of aqueous arsenate, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 2133-2140.
 64. Pietrzak, R., XPS study and physio-chemical properties of nitrogen-enriched microporous activated carbon from high volatile bituminous coal, *Fuel*, 88 (2009) 1871-1877.
 65. Haggerty, G.M., Bowman, R.S., Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite, *Environmental Science and Technology*, 28 (1994) 452-458.
 66. Zhan, Y., Lin, J., Zhu, Z., Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 1972-1978.
 67. Orlando, U.S., Baes, A.U., Nishijima, W., Okada, M., A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials, *Bioresource Technology*, 83 (2002) 195-198.
 68. Xu, X., Gao, B., Yue, Q., Li, L., Wang, Y., Nitrate adsorption by multiple biomaterial based resins: Application of pilot-scale and lab-scale products, *Chemical Engineering Journal*, 234 (2013) 397-405.
 69. Xu, X., Gao, B., Tan, X., Zhang, X., Yue, Q., Li, L., Wang, Y., nitrate adsorption by stratified wheat straw resin in lab-scale columns, *Chemical Engineering Journal*, 226 (2013) 1-6.
 70. Malika, C., Kenza, A., Yasmine, A., Abdeltif, A., Aicha, B., Removal of nitrate from drinking water by adsorption using ion exchange resin, *Desalination and Water Treatment*, 24 (2010) 109-116.
 71. Farasati, M., Boroomand Nasab, S., Moazed, H., Jafarzadeh Haghifard, N., Abedi Koupai, J., Seyedian, M., Nitrate Removal from Contaminated Waters by Using Anion Exchanger Phragmites Australis Nanoparticles, *Water and Waste Water Consulting*