



مقاله کامل پژوهشی

## بهینه‌سازی حذف نیترات از محلول‌های آبی به کمک زئولیت سلسله مراتبی ZSM اصلاح شده با آمین با استفاده از روش سطح پاسخ

سمیرا صالحی<sup>۱</sup>، سید مجتبی حسینی‌فرد<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup>گروه بهداشت، ایمنی و محیط زیست، شرکت پتروپارس، تهران، تهران، ایران  
<sup>۲</sup>استادیار، پژوهشکده انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

**چکیده** در این تحقیق، زئولیت سلسله مراتبی ZSM، تهیه و به منظور استفاده در حذف یون نیترات، به وسیله تترا اتیلن پنتا آمین، اصلاح شد. ویژگیهای ساختاری جاذب‌های سنتز شده، با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و تجزیه و تحلیل جذب-واجذب N<sub>2</sub>، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که زئولیت سلسله مراتبی اصلاح شده با تترا اتیلن پنتا آمین، ظرفیت جذب بالاتری نسبت به زئولیت سلسله مراتبی اصلاح نشده در حذف یون نیترات دارد. ظرفیت جذب بالاتر زئولیت آمین‌دار شده، به دلیل حضور گروه‌های آمینی تترا اتیلن پنتا آمین است که منجر به افزایش سایت‌های فعال جاذب و برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین سطح جاذب و آنیون‌های نیترات می‌شود. تأثیر چهار متغیر عملیاتی، شامل غلظت، مقدار جاذب، pH و زمان تماس، بر فرایند حذف نیترات، با استفاده از روش سطح پاسخ طرح مرکب مرکزی (RSM-CCD)، در ۲۲ آزمایش و ۵ سطح، مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت. مقادیر بهینه برای بیشینه ظرفیت حذف، غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات، مقدار ۰/۰۰۵ گرم جاذب، زمان ۲۵ دقیقه و pH=۴ به دست آمد.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۲/۱۳  
دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۳/۱۳  
پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۳/۱۲

کلیدواژه‌ها:

زئولیت،  
تترا اتیلن پنتا آمین،  
نیترات،  
جذب،  
روش سطح پاسخ



<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.229517.1088>

URL: [http://www.jamt.ir/article\\_126422.html](http://www.jamt.ir/article_126422.html)

### Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 1, (Spring 2021), 13-23

## Optimization of Nitrate Removal from Aqueous Solutions with ZSM Hierarchical Zeolite Modified with Amine Using Response Surface Method

Samira Salehi<sup>1</sup> , Mojtaba Hosseinfard<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Health, Safety and Environment, Petropars Company, Tehran, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Assistant Professor, Department of Energy, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

### Paper History:

Received: 2020-05-02  
Revised in revised form: 2020-06-02  
Accepted: 2021-06-02

### Abstract

In this study, the ZSM hierarchical zeolite was prepared and modified by tetraethylenepentamine to be used to remove nitrate ions. The features of synthesized adsorbents were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and nitrogen adsorption-desorption isotherms. The results showed that the modified

\*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، البرز، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده انرژی، تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶-۳۶۲۰۱۸۸۸

پیام نگار: [m.hosseini@merc.ac.ir](mailto:m.hosseini@merc.ac.ir)

Please cite this article as: Salehi, S., Hosseinfard, M., "Optimization of nitrate removal from aqueous solutions with ZSM hierarchical zeolite modified with amine using response surface method", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 1, (2021), 13-23. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.229517.1088>).

2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC.

This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



**Keywords:**

Zeolite,  
Tetraethylenepentamine,  
Nitrate,  
Adsorption,  
Response Surface Methodology (RSM)

hierarchical zeolite with the tetraethylenepentamine had a higher adsorption capacity than that of the unmodified hierarchical zeolite in the removal of nitrate ion. The higher adsorption capacity of the amine modified zeolite is due to the presence of amine groups of tetraethylenepentamine, which leads to an increase in the active sites of adsorbent and an electrostatic interaction between the adsorbent surface and nitrate anions. The effect of four parameters including concentration, adsorbent dose, pH and contact time on the nitrate removal using Central composite design approach-based response surface methodology (RSM-CCD) and was investigated and optimized in 22 experiments and 5 levels. Optimal values for a maximum adsorption capacity were 50 milligrams per liter of nitrate, 0.005 g of adsorbent, 25 min and pH = 4.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.229517.1088>

URL: [http://www.jamt.ir/article\\_126422.html](http://www.jamt.ir/article_126422.html)

**۱- مقدمه**

ترکیبات آن، به اثبات رسیده است. این مشکلات، در دام‌ها نیز، شایع‌تر است و مواردی از قبیل کمبود ویتامین آ، اشکال در تولید مثل، سقط جنین و کاهش تولید شیر، در نتیجه بالا بودن نیتروژن در آب و علوفه آبیاری شده با فاضلاب، گزارش شده است [۸]. در نتیجه این خطرات و مشکلات، محققان به این نتیجه رسیدند تا روش ایمن و کارآمدی، برای حذف مؤثر نیترات، ارائه دهند [۹ و ۱۰].

با توجه به تنوع روش‌های حذف نیترات از آب‌های زیرزمینی، از جمله نیترات‌زدایی بیولوژیکی، اسمز معکوس، جذب، الکترودیالیز، احیای کاتالیستی، تبادل یون و روش‌های تلفیقی، انتخاب روشی مناسب و مقرون به صرفه و دارای کاربرد آسان جهت حذف نیترات، از اهمیت خاصی برخوردار است [۱۱]. در میان این روش‌ها، جذب با استفاده از یک جاذب زیست‌دوست، ارزان‌قیمت و با کارایی بالا، انتخاب بسیار مناسبی است.

ژئولیت‌ها، ترکیباتی با ساختار متخلخل و خواص فیزیکی-شیمیایی ارزشمند هستند. آن‌ها به‌عنوان جاذب، به‌طور گسترده‌ای در فرایند جداسازی و تصفیه، مورد استفاده قرار می‌گیرند. ژئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های بلورین فلز قلیایی، با فرمول کلی  $Mx/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]zH_2O$  هستند که  $n$  ظرفیت کاتیون و  $M$ ، یون فلزی در هر قفس آلومینوسیلیکات است؛ به عبارت دیگر، ژئولیت، ساختار سه بعدی حفره‌دار چهاروجهی از سیلیکا و آلومینا است [۱۲]. چهاروجهی‌های آلومینا، یک بار منفی خالص را حمل نموده و نیازمند این هستند که با یک کاتیون، مانند  $Na^+$ ، موازنه شوند [۱۳]. کاتیون‌ها، در ساختار ژئولیت، اندازه‌ی دهانه‌ی حفره را مشخص می‌سازند و بسته به نوع کاتیون، ژئولیت‌های با دهانه حفره مشخص، می‌توانند ایجاد شوند. اندازه حفرات، یکی از مهم‌ترین عوامل در تعیین کاربرد ژئولیت‌ها، به‌شمار می‌رود. اگر حفره، بیش از حد بزرگ یا کوچک باشد، ممکن است

آلودگی‌های نیتراتی، از جمله مواردی محسوب می‌شود که می‌تواند کیفیت آب‌های زیرزمینی را کاهش دهد. تحقیقات انجام شده، نشان می‌دهد که در بسیاری از مناطق دنیا، آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی، توسط نیترات، به‌صورت یک مشکل جدی، مطرح است. نیترات، یک یون چند اتمی است که جرم مولکولی آن،  $62/0049$  گرم بر مول است که در نتیجه اکسیداسیون نیتروژن عنصری، حاصل می‌شود [۱-۳]. با اینکه نیترات، یک ماده شیمیایی معدنی آنیونی محسوب می‌شود، ولی آلودگی با نیترات را در زمره آلودگی با مواد آلی می‌شناسند؛ چون حاصل از فرایندهای بیولوژیکی است. نیترات، مثل سولفات و کلرید، جزو عوامل سختی دائم آب، محسوب می‌شود و به‌طور طبیعی، بخشی از چرخه نیتروژن است [۴].

نیترات، ماده‌ای غیرضروری، برای انسان است و افزایش مقدار آن به بیش از حد استاندارد، باعث اثرات نامطلوب بهداشتی می‌شود [۵]. هموگلوبینا، عارضه‌ای است که نیترات در بدن نوزادان، توسط باکتری‌های دستگاه گوارش، به دلیل قلیایی بودن دستگاه گوارش، به نیتريت تبدیل شده و نیتريت تولیدی نیز، جذب خون شده و باعث می‌شود که آهن دو ظرفیتی هموگلوبین، تبدیل به آهن سه ظرفیتی شده و در نتیجه، هموگلوبین، به مت هموگلوبین، تبدیل شود و در این حالت، قابلیت پیوند آن با اکسیژن، کاهش یافته و در بیمار، کمبود حاد اکسیژن، نمایان گردد و پوست کودک، به صورت آبی رنگ، دیده شود که به آن، بیماری بچه آبی می‌گویند [۶ و ۷]. از دیگر علائم افزایش مت هموگلوبین، می‌توان به سردرد، خواب‌آلودگی و اشکال در تنفس، اشاره نمود. در بزرگسالان، علاوه بر عارضه فوق، احیای نیترات در دستگاه گوارش و تبدیل آن به نیتريت، می‌تواند باعث پیوند نیتريت، با آمین‌های نوع دوم و سوم شده و تشکیل نیتروزامین دهد که سرطان زایی

که در آن  $C_0$  و  $C_e$ ، غلظت‌های اولیه و نهایی ترکیب بر حسب میلی‌گرم بر لیتر و  $V$ ، حجم محلول بر حسب لیتر و  $W$ ، جرم جاذب بر حسب گرم است.

## ۲-۳- اندازه‌گیری میزان نیترات

برای اندازه‌گیری نیترات، روش‌های متعددی وجود دارد که رایج‌ترین آن، روش طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش است. این روش، برای آب‌های غیر آلوده و آب‌هایی که مواد آلی آن کم است، مناسب است. جهت محاسبه غلظت باقی‌مانده نیترات، جذب در طول موج ۲۷۵ نانومتر، اندازه‌گیری می‌شود.

## ۲-۴- سنتز ژئولیت سلسله مراتبی ZSM-5

سنتز ژئولیت سلسله مراتبی ZSM-5، تحت شرایط هیدروترمال، در اتوکلاوی با پوشش خارجی استیل، انجام شد. تترا اتیل اورتو سیلیکات، به‌عنوان منبع سیلیس، سدیم آلومینات، به‌عنوان منبع آلومینا و تترا پروپیل آمونیوم هیدروکسید (TPAOH)، به‌عنوان عامل هدایت‌کننده ساختار برای تهیه H/ZSM-5، به‌کار برده شد. فرمول ژل این ژئولیت، به صورت  $39 \text{ TPAOH} : 101 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ Na}_2\text{O} : 7215 \text{ H}_2\text{O}$  است [۱۵]. مخلوط حاصله از فرمول ژل، به مدت ۱۸ ساعت، در دمای اتاق، هم‌زده شد. سپس، محلول حاصل، به اتوکلاو، منتقل و به مدت ۴۵ ساعت، در آون با دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس، قرار گرفت. پودر سفید رنگ حاصل، با قیف بوختر و پمپ مکنده، صاف و با آب دو بار تقطیر شده، شستشو داده شد تا pH آن، تا حدود ۷-۸، کاهش پیدا کند. پودر ژئولیت حاصل، در آون، در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، خشک شد و به صورت H/ZSM-5، نام‌گذاری گردید.

## ۲-۵- سنتز ژئولیت سلسله مراتبی ZSM-5 اصلاح‌شده با آمین

۱ گرم تترا اتیلن پنتا آمین (TEPA)، در ۵۰ گرم اتانول، به مدت ۴۰ دقیقه، هم‌زده شد؛ سپس، ۱ گرم H/ZSM-5، تحت شرایط محیطی، به آن اضافه شد. پس از مدت ۴ ساعت رفلاکس، حلال مخلوط مورد نظر، تبخیر شد و جامد حاصله،

روی فعالیت مواد، تأثیر منفی بگذارد. به طور معمول، ژئولیت‌ها، ترکیباتی با اندازه حفرات در مقیاس میکرو هستند که این اندازه حفره، می‌تواند برای فرایند جذب، مناسب نباشد و در طول فرایند جذب، مشکل انسداد حفرات، پیش آید. با سنتز ژئولیت‌های سلسله مراتبی که دارای حفرات در مقیاس میکرو و مزو هستند، می‌توان کارایی جاذب ژئولیتی را به میزان قابل توجهی، افزایش داد.

در این مطالعه، ژئولیت سلسله مراتبی ZSM-5، سنتز شد و با استفاده از تترا اتیلن پنتا آمین، اصلاح گردید و برای حذف یون نیترات از محیط‌های آبی، مورد استفاده قرار گرفت. خواص ساختاری نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از آنالیزهای دستگاهی مختلف، شناسایی شد. تأثیر چهار متغیر عملیاتی، شامل غلظت اولیه یون نیترات، مقدار جاذب، pH و زمان تماس، بر فرایند حذف یون نیترات، با استفاده از روش سطح پاسخ طرح مرکب مرکزی (RSM-CCD) [۱۴]، مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت.

## ۲- فعالیت تجربی

### ۲-۱- مواد

پتاسیم نیترات (۹۹٪)، سدیم هیدروکسید (۹۸٪)، هیدروکلریک اسید (۳۷٪)، سدیم آلومینات خشک، تترا اتیل اورتو سیلیکات (۹۸٪) و تترا پروپیل آمونیوم هیدروکسید (۱۰٪) مولار در آب، از شرکت مرک<sup>۱</sup> و تترا اتیلن پنتا آمین (۹۸٪)، از شرکت سیگما آلدریج<sup>۲</sup>، خریداری شده است.

### ۲-۲- مطالعات فرایند جذب

آزمون‌های جذب، به منظور بررسی تأثیر متغیرهای مختلف بر حذف نیترات، با استفاده از ژئولیت ZSM-5 و ژئولیت ZSM-5 آمین‌دار شده، انجام شد و مقدار نیترات باقی‌مانده در فاز جاذب ( $q_e$ )، بر حسب میلی‌گرم بر گرم، با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد:

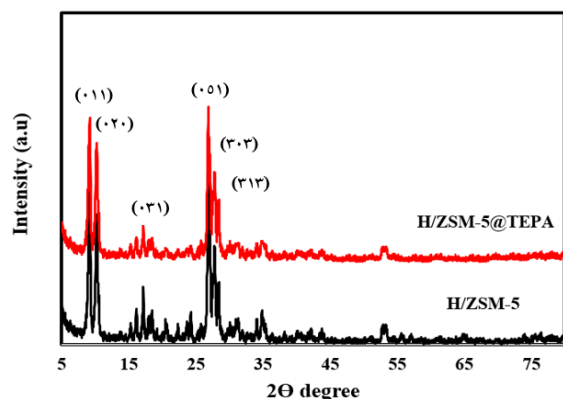
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{W} \quad (1)$$

<sup>۱</sup> Merck

<sup>۲</sup> Sigma Aldrich

### ۳-۱-۲- پراش اشعه ایکس (XRD)

شکل (۲)، الگوهای XRD زئولیت‌های H/ZSM-5 و H/ZSM-5@TEPA سنتز شده و اصلاح شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است، پیک‌های موجود در موقعیت‌های  $2\theta$  برابر با ۹، ۱۰، ۱۷، ۲۶، ۲۷ و ۲۸ درجه، مربوط به صفحات (۰۱۱)، (۰۲۰)، (۰۳۱)، (۰۲۰)، (۰۱۱) و (۳۱۳) است و می‌توان به زئولیت H/ZSM-5 نسبت داد که دلیلی بر صحت سنتز زئولیت H/ZSM-5 است [۱۶]. همچنین، به دلیل عدم حضور پیک‌های مربوط به ناخالصی‌ها، داده‌های حاصل از الگوی XRD، نشان‌دهنده خلوص بالا و بلوری بودن زئولیت‌های سنتز شده است. همان‌طور که در الگوی XRD این ترکیبات مشاهده می‌شود، پس از اصلاح با آمین، ساختار ترکیب اولیه، حفظ شده و فقط شدت پیک‌ها، به مقدار اندکی، کاهش یافته است.



شکل ۲. الگوی XRD جاذب‌های سنتز شده

### ۳-۱-۳- طیف سنجی FT-IR

طیف FT-IR مواد مزوپروس، نشان‌دهنده گروه‌های عاملی موجود در سطح داخلی حفرات است. در شکل (۳)، جذب مربوط به ارتعاشات کششی Si-O گروه‌های سیلانول و ارتعاشات کششی متقارن Si-O-Si در حوالی  $500-1000\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. همچنین، جذب مولکول‌های آب، در طول موج‌های حدود  $3440\text{ cm}^{-1}$ ، به خوبی قابل مشاهده است [۱۷ و ۱۸]. در مورد ترکیب اصلاح شده، ارتعاشات مربوط به  $\text{NH}_2$ ، در طول موج  $3450-3250\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که توسط پیک پهن مولکول‌های آب، پوشیده شده است و ارتعاشات مربوط به  $\text{NH}$ ، در محدوده  $1460-1560\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود [۱۹ و ۲۰].

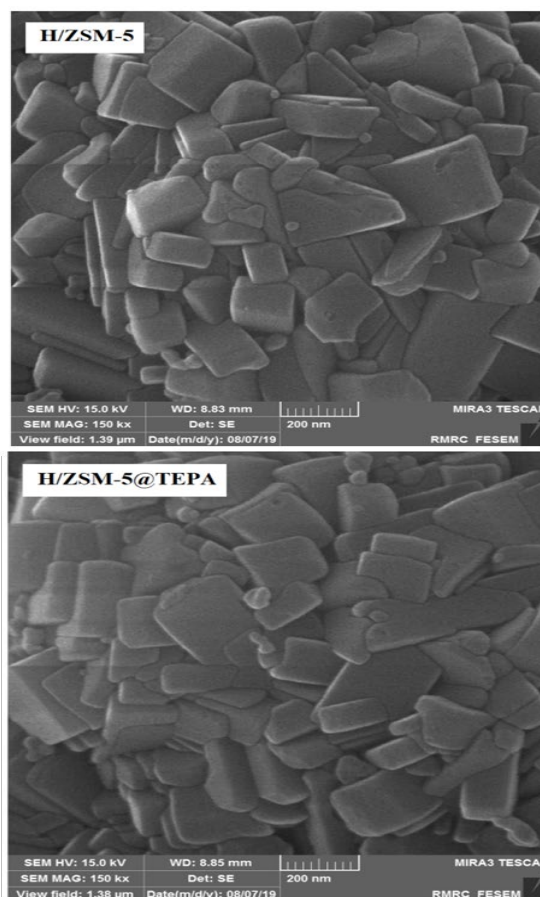
به مدت ۱ ساعت، در دمای  $100^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس، خشک شد و به صورت H/ZSM-5@TEPA، نام‌گذاری گردید.

### ۳- نتایج و بحث

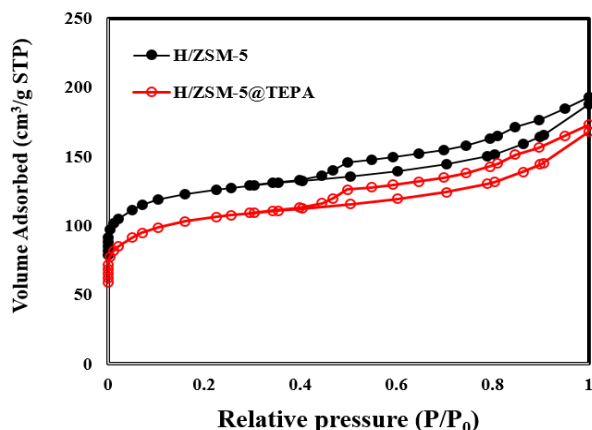
#### ۳-۱- شناسایی نانوجاذب‌های سنتز شده

#### ۳-۱-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

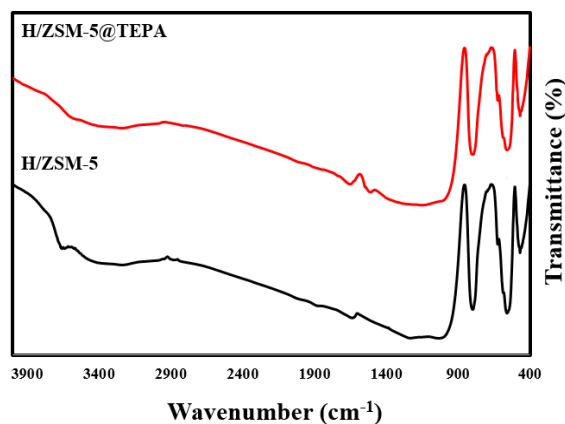
تصاویر SEM بررسی ساختار زئولیت‌های سنتزی H/ZSM-5 و H/ZSM-5@TEPA، در شکل (۱) نشان داده شده است. تصاویر SEM زئولیت H/ZSM-5، مؤید تبلور این ماده با بلورهای تقریباً مکعبی شکل زئولیت است. نتایج نشان می‌دهد که مورفولوژی زئولیت در جاذب زئولیتی، بعد از اصلاح با آمین، به طور کامل، حفظ شده است. همان‌طور که در تصویر مشاهده می‌شود، H/ZSM-5، دارای توزیع اندازه ذرات تقریباً یکنواختی است و بعد از اصلاح با آمین هم، توزیع اندازه ذرات، نسبت به H/ZSM-5، تغییری نکرده است و ساختار بلوری و یکنواختی توزیع اندازه ذرات، مشابه زئولیت قبل از اصلاح است.



شکل ۱. تصاویر SEM جاذب‌های سنتز شده



شکل ۴. ایزوترم جذب-واحد نیتروژن جاذب‌های سنتز شده



شکل ۳. طیف FT-IR جاذب‌های سنتز شده

### ۳-۱-۴- جذب-واحد نیتروژن

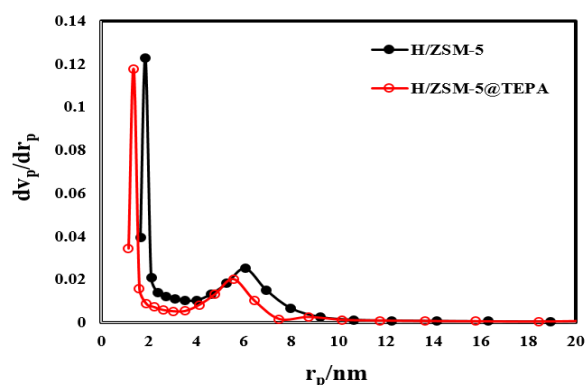
در شکل (۴)، منحنی جذب و واحد نیتروژن، برای تعیین تخلخل و بررسی مساحت سطح ویژه ترکیبات سنتز شده، ارائه شده است. ایزوترم دمای جذب و واحد نیتروژن‌های H/ZSM-5@TEPA و H/ZSM-5، از نوع (I) و (IV) آیوپاک تبعیت می‌کند که تأییدی بر ساختار تخلخل‌های میکرو و مزو در زئولیت‌های سنتز شده است.

مساحت سطح ویژه BET و حجم و اندازه تخلخل در

H/ZSM-5@TEPA، در اثر اصلاح زئولیت پایه با آمین، اندکی کاهش یافته است. این کاهش مساحت، نتیجه پرشدن بخشی از تخلخل‌ها، در اثر قرارگرفتن آمین در ساختار زئولیت‌های اصلاح شده است. جدول (۱)، خصوصیات به‌دست آمده از آزمایش‌های جذب و واحد نیتروژن، برای زئولیت‌های H/ZSM-5@TEPA و H/ZSM-5 را نشان می‌دهد.

جدول ۱. خصوصیات حاصل از آزمایش‌های جذب-واحد نیتروژن

| جاذب‌ها      | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) | V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | A <sub>BJH</sub> (nm) |
|--------------|--------------------------------------|---|-----------------------|
| H/ZSM-5      | ۴۶۲/۵۱                               | ۰/۰۱                                    | ۱/۹۵-۵/۹۵             |
| H/ZSM-5@TEPA | ۴۱۰/۱۸                               | ۰/۰۸                                    | ۱/۸۰-۵/۷۵             |



شکل ۵. توزیع اندازه حفرات جاذب‌های سنتز شده

توزیع اندازه حفرات، به روش بارت-جوینر-هالند، به‌دست آمد (شکل ۵). نتایج، برای ترکیب H/ZSM-5، توزیع اندازه حفرات یکنواخت، در حدود ۱/۹۵ nm و تخلخل در گستره مزو را نمایان می‌سازد. این نتایج نیز، تأییدی بر ساختار H/ZSM-5 است که دارای حفرات میکرو-مزو است. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، اندازه حفرات، بعد از عامل‌دار کردن، کاهش می‌یابد (۱/۸۰ nm). در حقیقت، عامل‌دار کردن، منجر به کاهش در ارتفاع جذب و تغییر در اندازه حفرات می‌شود که به دلیل قرار گرفتن گروه‌های عاملی، درون حفرات ترکیب H/ZSM-5 است. با این حال، ساختار تخلخل‌های میکرو و مزو، حتی بعد از اصلاح کردن سطح نیز، باقی می‌ماند.

### ۳-۲- بررسی میزان کارایی جاذب‌های سنتز شده

به‌منظور بررسی میزان کارایی اصلاح جاذب، جذب گونه جذب شونده، در شرایط یکسان، روی جاذب اصلاح شده و جاذب اصلاح شده برای یون نیترات، مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این بررسی، در شکل (۶)، نمایش داده شده است.

آزمایشگاهی، داده‌های مربوط به ظرفیت جذب، به‌عنوان پاسخ، به نرم‌افزار Design-Expert 11.0.3.0، وارد شد و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. در نهایت، شرایط بهینه، با رسم نمودارهای مربوطه، مشخص شد.

### ۳-۴- نتایج آزمایشات پیشنهاد نرم‌افزار و بررسی مدل حذف یون نیترات

نتایج حاصل از ۲۰ آزمایش صورت گرفته، در جدول (۲)، گزارش شده است. هر ردیف از جدول، یک آزمایش را نشان داده و ظرفیت جذب یون نیترات، به‌عنوان پاسخ، تعریف شده است.

### ۳-۵- انتخاب مدل برازش داده‌ها جهت حذف یون نیترات

پس از انجام آزمایش‌های لازم، مدل مناسبی به‌عنوان فرض نرم‌افزار، برای بررسی اثر هر یک از متغیرها و بهینه‌سازی، ارائه می‌شود تا نرم‌افزار، طبق آن مدل، رفتار پاسخ مورد نظر را تحت شرایط مختلف، پیش‌بینی کند. به این جهت، مدل‌های پیش‌فرضی در این نرم‌افزار، وجود دارد. پس از وارد کردن نتایج حاصل از آزمایشات و بررسی متغیرهای مهم مدل‌ها، مدل درجه دوم، به‌دلیل مقدار p-value و خطای خطی‌سازی مناسب ( $R^2=0/9995$ )، به‌عنوان مدل انتخابی برای برازش داده‌ها، پیشنهاد شد.

تحلیل ظرفیت جذب یون نیترات، بر اساس مقادیر کدگذاری‌شده، صورت گرفت و معادله‌ی نهایی آن، در رابطه زیر که توسط نرم‌افزار ارائه شد، گزارش شده است.

$$\text{Adsorption capacity} = + 36.50 + 12.00 A - 9.75 B - 8.50 C + 2.00 D - 3.75 AB + 0.0000 AC - 2.25 AD + 0.2500 BC + 0.7500 BD + 0.0000 CD - 0.0625 A^2 - 0.1875 B^2 - 0.4375 C^2 + 0.9375 D^2$$

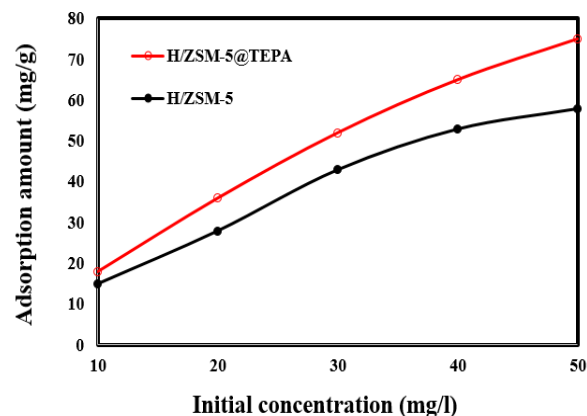
A، غلظت اولیه یون نیترات (mg/L)، B، مقدار جاذب (g)، pH = C و D، زمان تماس (min) است.

در این معادله، ضریب تک متغیری، تنها روی همان متغیر، مؤثر بوده و ضریب با دو متغیر، تعامل بین دو متغیر را شامل می‌شود. همچنین، مثبت بودن ضرایب، بیان‌کننده تأثیر مستقیم متغیرها در جذب یون نیترات و منفی بودن آن‌ها به معنای تأثیر معکوس این ضرایب در فرایند جذب است.

H/ZSM-5@TEPA، دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به H/ZSM-5 است.

زئولیت اصلاح شده، به‌دلیل افزایش سایت‌های فعال که منجر به افزایش تعداد تعامل الکترواستاتیک بین سطح و یون نیترات می‌شود، دارای راندمان حذف بیشتری نسبت به زئولیت اصلاح نشده است. لازم به ذکر است که سطح H/ZSM-5@TEPA، حاوی گروه هیدروکسیل و آمین است که به‌راحتی، در pH پایین (در محلول‌های اسیدی)، پروتونه می‌شوند و گروه‌های مثبت را تشکیل می‌دهند. برهمکنش الکترواستاتیکی بین بار مثبت سطح و بار منفی نیترات، منجر به افزایش ظرفیت جذب می‌شود.

با توجه به این که جاذب اصلاح شده با آمین، دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به جاذب اصلاح نشده است، جاذب زئولیتی H/ZSM-5@TEPA، به‌عنوان جاذبی مناسب برای ادامه مطالعات، انتخاب شد.



شکل ۶. جذب یون نیترات بر روی جاذب‌های سنتز شده

### ۳-۳- تحلیل داده‌ها

به‌منظور طراحی آزمایش برای حذف یون نیترات از محیط آبی توسط H/ZSM@TEPA، طبق مقالات علمی، چهار متغیر مستقل، انتخاب شد و مورد مطالعه قرار گرفت. متغیرهای مورد بررسی، شامل غلظت اولیه نیترات بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب بر حسب گرم، زمان تماس بر حسب دقیقه و pH اولیه محلول است و بر اساس فرمول  $N = 2(n-1) + 2n + nc$ ، در ۲۰ آزمایش، اجرا شد. برای هر متغیر، پنج سطح، با مقادیر کد شده «+۲، +۱، ۰، -۱ و -۲» در نظر گرفته شد و پس از طراحی آزمایش و طی مراحل

جدول ۲. طرح آزمایش‌ها (شرایط و پاسخ‌ها) جهت حذف یون نیترات با استفاده از جاذب H/ZSM@TEPA

| ردیف | متغیر ۱              | متغیر ۲         | متغیر ۳ | متغیر ۴            | پاسخ             |
|------|----------------------|-----------------|---------|--------------------|------------------|
|      | A: غلظت اولیه (mg/L) | B: دوز جاذب (g) | C: pH   | D: زمان تماس (min) | ظرفیت جذب (mg/g) |
| ۱    | ۴۰                   | ۰/۰۲            | ۸       | ۱۵                 | ۲۷               |
| ۲    | ۲۰                   | ۰/۰۱            | ۴       | ۱۵                 | ۳۶               |
| ۳    | ۴۰                   | ۰/۰۲            | ۴       | ۱۵                 | ۴۳               |
| ۴    | ۳۰                   | ۰/۰۱۵           | ۶       | ۲۵                 | ۳۷               |
| ۵    | ۲۰                   | ۰/۰۱            | ۸       | ۱۵                 | ۱۹               |
| ۶    | ۴۰                   | ۰/۰۱            | ۴       | ۳۵                 | ۷۰               |
| ۷    | ۲۰                   | ۰/۰۲            | ۴       | ۳۵                 | ۳۲               |
| ۸    | ۳۰                   | ۰/۰۱۵           | ۶       | ۲۵                 | ۳۶               |
| ۹    | ۲۰                   | ۰/۰۲            | ۸       | ۳۵                 | ۱۶               |
| ۱۰   | ۴۰                   | ۰/۰۱            | ۸       | ۳۵                 | ۵۳               |
| ۱۱   | ۳۰                   | ۰/۰۱۵           | ۶       | ۲۵                 | ۳۷               |
| ۱۲   | ۳۰                   | ۰/۰۱۵           | ۱۰      | ۲۵                 | ۱۷               |
| ۱۳   | ۳۰                   | ۰/۰۱۵           | ۶       | ۲۵                 | ۳۶               |
| ۱۴   | ۳۰                   | ۰/۰۰۵           | ۶       | ۲۵                 | ۵۵               |
| ۱۵   | ۵۰                   | ۰/۰۱۵           | ۶       | ۲۵                 | ۶۰               |
| ۱۶   | ۳۰                   | ۰/۰۱۵           | ۶       | ۴۵                 | ۴۴               |
| ۱۷   | ۳۰                   | ۰/۰۱۵           | ۲       | ۲۵                 | ۵۲               |
| ۱۸   | ۳۰                   | ۰/۰۲۵           | ۶       | ۲۵                 | ۱۶               |
| ۱۹   | ۳۰                   | ۰/۰۱۵           | ۶       | ۵                  | ۳۶               |
| ۲۰   | ۱۰                   | ۰/۰۱۵           | ۶       | ۲۵                 | ۱۲               |

## ۳-۶- تجزیه و تحلیل واریانس

آنالیز واریانس (ANOVA)، به منظور تحلیل آماری نتایج و به عنوان معیاری از اهمیت و کفایت مدل، مورد استفاده قرار گرفت. نتایج تحلیل واریانس نرم افزار، در جدول (۳) خلاصه شده و مورد بررسی قرار گرفته است.

مقدار پایین  $p < 0.0001$ ، همراه با مقدار  $F$  برابر با  $631/08$ ، نشان دهنده اهمیت و تأثیرگذاری بالای مدل است، به طوری که تنها  $0.01$  درصد، احتمال دارد که مقدار  $F$  در مدل حذف یون نیترات، ناشی از نویز باشد.

Lake of Fit با مقدار  $1/20$ ، بیانگر قابل توجه نبودن آن

است. علاوه بر این،  $45/45$  درصد احتمال وجود دارد که این میزان از LOF، به علت اختلال و نویز رخ داده باشد. بی تأثیر بودن این متغیر (بیشتر از  $0.1$ )، امری مطلوب به شمار می رود.

میزان دقت کافی برای این مدل،  $87/66$  گزارش شده است که معیاری از بازه پاسخ پیش بینی شده، نسبت به خطای آن و یا به عبارت دیگر، نسبت سیگنال به نویز است. مقدار مناسب برای آن،  $4$  یا بیشتر است که این مدل نیز، دارای مقدار مناسبی بوده و داده‌های تجربی، مطابقت خوبی با مدل، نشان می دهند.



جدول ۳. آنالیز واریانس در تعیین متغیرهای مؤثر و غیرمؤثر (ANOVA)

|                 | p-value | F-value | Mean Square | df | Sum of Squares |                  |
|-----------------|---------|---------|-------------|----|----------------|------------------|
|                 |         |         | ۰/۸۰۰۰      | ۱  | ۰/۸۰۰۰         | <b>Block</b>     |
| Significant     | ۰/۰۰۰۱< | ۶۳۱/۵۸  | ۳۴۷/۳۷      | ۱۴ | ۴۸۶۳/۲۰        | <b>Model</b>     |
|                 | ۰/۰۰۰۱< | ۲۰۹۴/۵۵ | ۱۱۵۲/۰۰     | ۱  | ۱۱۵۲/۰۰        | A                |
|                 | ۰/۰۰۰۱< | ۱۳۸۲/۷۳ | ۷۶۰/۵۰      | ۱  | ۷۶۰/۵۰         | B                |
|                 | ۰/۰۰۰۱< | ۲۱۰۱/۸۲ | ۱۱۵۶/۰۰     | ۱  | ۱۱۵۶/۰۰        | C                |
|                 | ۰/۰۰۱۶  | ۵۸/۱۸   | ۳۲/۰۰       | ۱  | ۳۲/۰۰          | D                |
|                 | ۰/۰۰۰۵  | ۱۰۲/۲۷  | ۵۶/۲۵       | ۱  | ۵۶/۲۵          | AB               |
|                 | ۱/۰۰۰۰  | ۰/۰۰۰۰  | ۰/۰۰۰۰      | ۱  | ۰/۰۰۰۰         | AC               |
|                 | ۰/۰۰۳۷  | ۳۶/۸۲   | ۲۰/۲۵       | ۱  | ۲۰/۲۵          | AD               |
|                 | ۰/۳۹۴۳  | ۰/۹۰۹۱  | ۰/۵۰۰۰      | ۱  | ۰/۵۰۰۰         | BC               |
|                 | ۰/۱۱۳۲  | ۴/۰۹    | ۲/۲۵        | ۱  | ۲/۲۵           | BD               |
|                 | ۱/۰۰۰۰  | ۰/۰۰۰۰  | ۰/۰۰۰۰      | ۱  | ۰/۰۰۰۰         | CD               |
|                 | ۰/۷۰۵۱  | ۰/۱۶۵۳  | ۰/۰۹۰۹      | ۱  | ۰/۰۹۰۹         | A <sup>2</sup>   |
|                 | ۰/۲۸۶۹  | ۱/۴۹    | ۰/۸۱۸۲      | ۱  | ۰/۸۱۸۲         | B <sup>2</sup>   |
|                 | ۰/۰۴۶۶  | ۸/۱۰    | ۴/۴۵        | ۱  | ۴/۴۵           | C <sup>2</sup>   |
|                 | ۰/۰۰۳۷  | ۳۷/۱۹   | ۲۰/۴۵       | ۱  | ۲۰/۴۵          | D <sup>2</sup>   |
|                 |         |         | ۰/۵۵۰۰      | ۴  | ۲/۲۰           | <b>Residual</b>  |
| Not significant | ۰/۴۵۴۵  | ۱/۲۰    | ۰/۶۰۰۰      | ۲  | ۱/۲۰           | Lack of Fit      |
|                 |         |         | ۰/۵۰۰۰      | ۲  | ۱/۰۰۰۰         | Pure Error       |
|                 |         |         |             | ۱۹ | ۴۸۶۶/۲۰        | <b>Cor Total</b> |

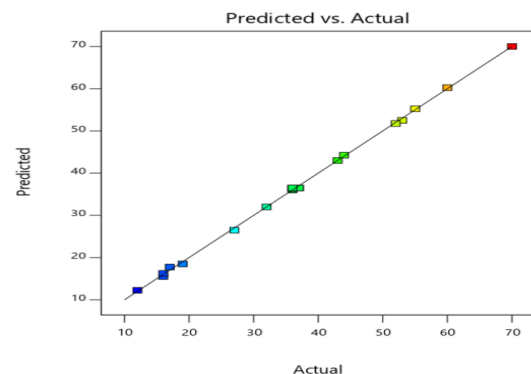
## ۳-۷- نمودارهای عیب‌یابی

شکل (۷)، داده‌های پیش‌بینی شده و واقعی را در

نزدیکی خط  $y = x$ ، نشان می‌دهد که با ضریب همبستگی نسبتاً بالا، پراکنده شده‌اند. در این شکل، تطابق مناسب داده‌های آزمایشگاهی و نرم‌افزاری، تأیید شده است که این امر، نمایانگر تناسب مدل، با داده‌های تجربی است. بنابراین، صحت مدل انتخابی، از نظر نمودار عیب‌یابی نیز، مورد تأیید است.

شکل (۷)، داده‌های پیش‌بینی شده را بر حسب داده‌های

واقعی نشان می‌دهد که از آن، به‌عنوان نمودار عیب‌یابی یاد می‌شود. با استفاده از نمودارهای عیب‌یابی، می‌توان صحت مدل را مورد مطالعه و بررسی، قرار داد.



شکل ۷. نمودار عیب‌یابی یون نیترات با استفاده از جاذب

H/ZSM@TEPA

## ۳-۸- بررسی اثر هم‌زمان متغیرهای مؤثر بر میزان حذف

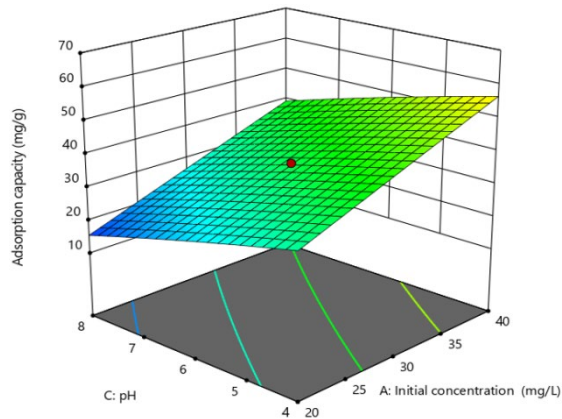
یون نیترات (نمودارهای سه‌بعدی)

جهت بررسی چگونگی تأثیر هم‌زمان متغیرهای مختلف

و برهمکنش آن‌ها روی پاسخ (ظرفیت جذب یون نیترات)، در طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ (RSM)، از نمودارهای سه‌بعدی استفاده می‌شود. این نمودارها، تغییرات تعاملی دو

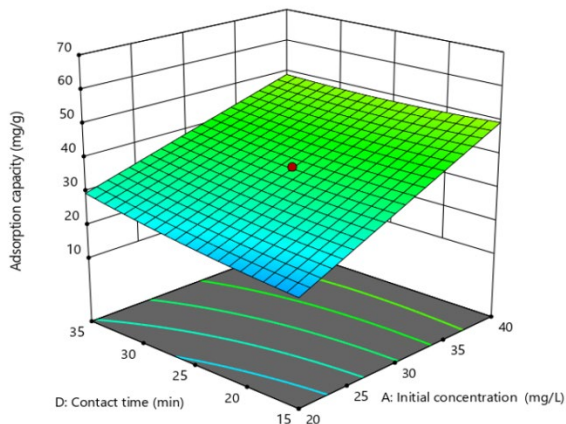


این، درحالی است که در pH اسیدی، سطح جاذب، دارای بار مثبت است؛ به همین دلیل، برهمکنش الکترواستاتیکی بین گونه نیترات و سطح باردار مثبت، ایجاد می‌شود و لذا جاذب، افزایش می‌یابد.



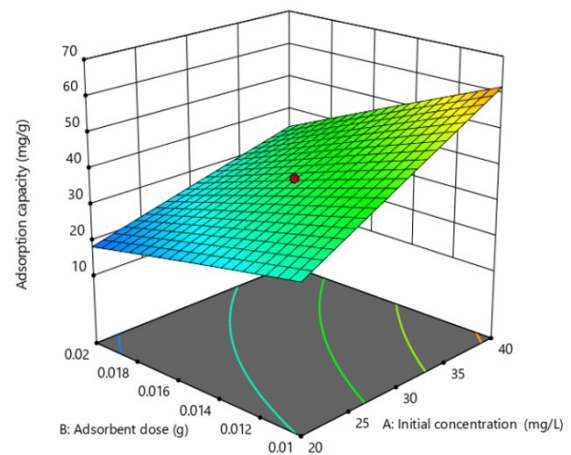
شکل ۹. اثر برهمکنش pH و غلظت در میزان حذف یون نیترات با استفاده از جاذب H/ZSM@TEPA

تأثیر تعاملی زمان تماس و غلظت بر میزان جذب یون نیترات، در شکل (۱۰) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، زمان تعادل برای جاذب اصلاح شده با آمین، بسیار سریع و ۲۵ دقیقه است. جذب سریع، ناشی از پیوند سطحی گونه‌ها به سطح جاذب است. این باور وجود دارد که وقتی فرایند جذب سریع باشد، مرحله محدود کننده سرعت، مربوط به فرایند انتقال در فاز مایع، نظیر نفوذ در توده محلول، نفوذ از مجاورت فیلم جذبی به ذرات جامد و یا نفوذ در حفره‌های پر شده از محلول است.



شکل ۱۰. اثر برهمکنش زمان تماس و غلظت در میزان حذف یون نیترات با استفاده از جاذب H/ZSM@TEPA

متغیر را در مقابل پاسخ، در شرایطی که دو متغیر دیگر، ثابت و در مقدار بهینه خود هستند، نشان می‌دهد.



شکل ۸. اثر برهمکنش مقدار جاذب و غلظت در میزان حذف یون نیترات با استفاده از جاذب H/ZSM@TEPA

همان‌طور که در شکل (۸) مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب یون نیترات، مستقیماً به غلظت اولیه آن، وابسته است، به طوری که افزایش غلظت اولیه، با بالا بردن گرادیان جرمی، احتمال تعامل بین یون نیترات و سایت‌های فعال جاذب را بیشتر کرده و منجر به افزایش میزان جذب می‌شود. همچنین، در غلظت ثابت یون نیترات، با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۲۵ گرم، ظرفیت جذب، به طور چشمگیری کاهش می‌یابد که این، به دلیل اشباع نشدن تمام سایت‌های فعال جذبی، در سطح جاذب است.

تأثیر تعاملی pH و غلظت بر میزان جذب یون نیترات، در شکل (۹)، به تصویر کشیده شده است. همان‌طور که از این نمودار سه‌بعدی استنباط می‌شود، میزان جذب یون نیترات توسط H/ZSM@TEPA، در شرایط اسیدی، بیشینه بوده و با کاهش قدرت اسیدی محلول، کاهش می‌یابد. در pH بازی، برای جذب روی مکان‌های فعال جاذب، با یون‌های  $\text{OH}^-$  نیترات، به رقابت می‌پردازد و همین موضوع، باعث کاهش جذب یون نیترات روی جاذب می‌شود. علاوه بر این، در pH بازی، مکان‌های باردار منفی، بیشتر از مکان‌های باردار مثبت است و در نتیجه، دفع الکترواستاتیکی بین مکان‌های باردار منفی سطح جاذب، با یون نیترات، ایجاد می‌شود و این، باعث کاهش ظرفیت جذب جاذب‌ها، در pH بازی می‌شود.

با توجه به این‌که جاذب اصلاح شده با آمین دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به جاذب اصلاح نشده است، جاذب زئولیتی H/ZSM-5@TEPA به‌عنوان جاذبی مناسب برای ادامه مطالعات، انتخاب شد. تأثیر چهار متغیر عملیاتی، شامل غلظت اولیه نیترات، مقدار جاذب، pH و زمان تماس، بر فرایند حذف یون نیترات، با استفاده از روش سطح پاسخ طرح مرکب مرکزی (RSM-CCD)، در ۲۰ آزمایش و ۵ سطح، مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت. با توجه به داده‌های حاصل، معادله مدل و تابع شایستگی ارائه شده توسط نرم‌افزار، مقادیر بهینه متغیرها برای بیشینه ظرفیت جذب در بازه مورد مطالعه، غلظت اولیه یون نیترات ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۲۵ دقیقه، ۰/۰۰۵ گرم جاذب H/ZSM-5@TEPA و pH=۴، تعیین گردید. مطابق نتایج حاصل از این پژوهش، می‌توان نانوکامپوزیت H/ZSM-5@TEPA را به‌عنوان جاذبی مؤثر در حذف نیترات معرفی کرد.

## ۵- سپاسگزاری

این طرح تحقیقاتی، با استفاده از اعتبار ویژه پژوهشی (گرنٹ شماره ۹۹۱۱۹۴۰) پژوهشگاه مواد و انرژی، انجام شده است.

## مراجع

- Kang, J. -K., Kim, S. -B., "Synthesis of quaternized mesoporous silica SBA-15 with different alkyl chain lengths for selective nitrate removal from aqueous solutions", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 295, (2020), 109967. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109967>
- Lazaratou, C. V., Vayenas, D. V., Papoulis, D., "The role of clays, clay minerals and clay-based materials for nitrate removal from water systems: A review", *Applied Clay Science*, Vol. 185, (2020), 105377. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105377>
- Salehi, S., Hosseinfard, M., "Removal of phosphate from aqueous media by lanthanum modified nanochitosan", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 2, (2020), 9-18. <https://doi.org/10.30501/jamt.2020.206415.1053>
- Tyagi, S., Rawtani, D., Khatri, N., Tharmavaram, M., "Strategies for nitrate removal from aqueous environment using nanotechnology: A review", *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 21, (2018), 84-95. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.12.005>
- Mook, W. T., Chakrabarti, M. H., Aroua, M. K., Khan, G. M. A., Ali, B. S., Islam, M. S., Abu Hassan, M. A., "Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review", *Desalination*, Vol. 285, (2012), 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.029>
- Yazdi, F., Anbia, M., Salehi, S., "Characterization of functionalized chitosan-clinoptilolite nanocomposites for nitrate removal from aqueous media", *International Journal of*

با استفاده از داده‌های حاصل، معادله مدل و تابع شایستگی، نقطه بهینه، تعیین شد و مقادیر بهینه متغیرها، با هدف حداکثر میزان جذب در بازه مورد مطالعه، عبارتند از: ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر یون نیترات، ۰/۰۰۵ گرم جاذب H/ZSM@TEPA، زمان تماس ۲۵ دقیقه و pH=۴.

## ۳-۹- مقایسه جاذب‌های سنتز شده با سایر جاذب‌ها

یکی از مواردی که در طراحی هر جاذب باید مدنظر قرار داد، کارایی آن جاذب در مقایسه با سایر جاذب‌های رایج است. در جدول (۴)، این مقایسه با جاذب‌های دیگر، انجام شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، جاذب سنتز شده، دارای ظرفیت جذب قابل توجهی، در مقایسه با جاذب‌های دیگر است.

جدول ۴. مقایسه جاذب سنتز شده با جاذب‌های دیگر

| مراجع       | ظرفیت جذب (mg/g) | جاذب‌ها                                  |
|-------------|------------------|--|
| [۱۰]        | ۲۳/۵۸            | Chitosan/zeolite Y/nano ZrO <sub>2</sub> |
| [۲۱]        | ۷۴/۰۰            | Amine-lignocellulosic                    |
| [۲۲]        | ۱۶/۳۹            | Modified steel slag                      |
| [۲۳]        | ۵۰/۶۸            | Chitosan/PEG polymer                     |
| [۲۴]        | ۱۵/۰۰            | Magnetic biochar                         |
| [۲۵]        | ۱۴/۷۶            | HTDMA modified bentonite                 |
| [۲۶]        | ۲۷/۸۴            | La-derived Aeglemarmelos                 |
| [۲۷]        | ۲۲/۱۴            | Amine-magnetic alginate beads            |
| [۲۸]        | ۲۳/۷۹            | Chitosan with epichlorohydrin            |
| [۲۹]        | ۳۶/۹             | SBA-15—NH <sub>3</sub> —G                |
| مطالعه حاضر | ۷۰/۰۰            | NCT@GO/H-Zr                              |

## ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، زئولیت سلسله مراتبی H/ZSM-5، تهیه شد و به‌منظور استفاده در حذف یون نیترات، توسط تترائیلن پنتا آمین (H/ZSM-5@TEPA)، اصلاح گردید. خواص ساختاری زئولیت‌های سنتز شده، با استفاده از آنالیزهای دستگاهی XRD، SEM، FT-IR و تجزیه و تحلیل جذب و واجذب N<sub>2</sub>، مورد شناسایی قرار گرفت.

18. Salehi, S., Hosseini-fard, M., "Highly efficient removal of phosphate by lanthanum modified nanochitosan-hierarchical ZSM-5 zeolite nanocomposite: Characteristics and mechanism", *Cellulose*, Vol. 27, (2020), 4637-4664. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03094-w>
19. Narayanan, S., Vijaya, J. J., Sivasanker, S., Ragupathi, C., Sankaranarayanan, T., Kennedy, L. J., "Hierarchical ZSM-5 catalytic performance evaluated in the selective oxidation of styrene to benzaldehyde using TBHP", *Journal of Porous Materials*, Vol. 23, No. 3, (2016), 741-752. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0129-8>
20. Salehi, S., Hosseini-fard, M., "Evaluation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption using a novel amine modified MIL-101-derived nanoporous carbon/polysaccharides nanocomposites: Isotherms and thermodynamics", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 410, (2021), 128315. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128315>
21. Orlando, U., Baes, A., Nishijima, W., Okada, M., "Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity", *Chemosphere*, Vol. 48, No. 10, (2002), 1041-1046. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00147-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00147-9)
22. Yang, L., Yang, M., Xu, P., Zhao, X., Bai, H., Li, H., "Characteristics of nitrate removal from aqueous solution by modified steel slag", *Water*, Vol. 9, No. 10, (2017), 757. <https://doi.org/10.3390/w9100757>
23. Rajeswari, A., Amalraj, A., Pius, A., "Adsorption studies for the removal of nitrate using chitosan/PEG and chitosan/PVA polymer composites", *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 9, (2016), 123-134. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.12.002>
24. Dewage, N. B., Liyanage, A. S., Pittman Jr, C. U., Mohan, D., Mlsna, T., "Fast nitrate and fluoride adsorption and magnetic separation from water on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dispersed on Douglas fir biochar", *Bioresource Technology*, Vol. 263, (2018), 258-265. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.001>
25. Xi, Y., Mallavarapu, M., Naidu, R., "Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption", *Applied Clay Science*, Vol. 48, No. 1-2, (2010), 92-96. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.047>
26. Kumar, I. A., Jeyaprabha, C., Meenakshi, S., Viswanathan, N., "Hydrothermal encapsulation of lanthanum oxide derived Aegle marmelos admixed chitosan bead system for nitrate and phosphate retention", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 130, (2019), 527-535. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.106>
27. Kumar, I. A., Viswanathan, N., "Micro-encapsulation and hydrothermal tuning of amine decorated magnetic alginate hybrid beads for nitrate and phosphate remediation", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 102, (2019), 283-296. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.06.017>
28. Józwiak, T., Filipkowska, U., Szymczyk, P., Kuczajowska-Zadrozna, M., Mielcarek, A., "The use of cross-linked chitosan beads for nutrients (nitrate and orthophosphate) removal from a mixture of P-PO<sub>4</sub>, N-NO<sub>2</sub> and N-NO<sub>3</sub>", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 104, (2017), 1280-1293. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.011>
29. Hamoudi, S., Belkacemi, K., "Adsorption of nitrate and phosphate ions from aqueous solutions using organically-functionalized silica materials: Kinetic modeling", *Fuel*, Vol. 110, (2013), 107-113. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.066>
- Biological Macromolecules*, Vol. 130, (2019), 545-555. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.127>
7. Salehi, S., Hosseini-fard, M., "Optimized removal of phosphate and nitrate from aqueous media using zirconium functionalized nanochitosan-graphene oxide composite", *Cellulose*, Vol. 27, (2020), 8859-8883. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03382-5>
8. Bhatnagar, A., Sillanpää, M., "A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 168, No. 2, (2011), 493-504. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.103>
9. Murnane, J. G., Fenton, O., Healy, M. G., "Impacts of zeolite, alum and polyaluminum chloride amendments mixed with agricultural wastes on soil column leachate, and CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emissions", Vol. 206, (2018), 398-408. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.046>
10. Teimouri, A., Ghanavati Nasab, Sh., Vahdatpoor, N., Habibollahi, S., Salavati, H., Najafi Chermahini, A. R., "Chitosan/zeolite Y/nano ZrO<sub>2</sub> nanocomposite as an adsorbent for the removal of nitrate from the aqueous solution", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 93, Part A, (2016), 254-266. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.05.089>
11. Kalaruban, M., Loganathan, P., Shim, W., Kandasamy, J., Ngo, H., Vigneswaran, S., "Enhanced removal of nitrate from water using amine-grafted agricultural wastes", *Science of The Total Environment*, Vol. 565, (2016), 503-510. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.194>
12. Ye, Y. -L., Fu, M. -Q., Chen, H. -L., Zhang, X. -M., "Effect of acidity on the catalytic performance of ZSM-5 zeolites in the synthesis of trioxane from formaldehyde", *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Vol. 48, No. 3, (2020), 311-320. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(20\)301-014](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(20)301-014)
13. Reeve, P. J., Fallowfield, H. J., "Natural and surfactant modified zeolites: A review of their applications for water remediation with a focus on surfactant desorption and toxicity towards microorganisms", *Journal of Environmental Management*, Vol. 205, (2018), 253-261. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.077>
14. Besharatlou, S., Anbia, M., Salehi, S., "Optimization of sulfate removal from aqueous media by surfactant-modified layered double hydroxide using response surface methodology", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 262, (2021), 124322. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124322>
15. Wan, Z., Wu, W., Chen, W., Yang, H., Zhang, D., "Direct synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolite and its performance in catalyzing methanol to gasoline conversion", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 53, No. 50, (2014), 19471-19478. <https://doi.org/10.1021/ie5036308>
16. Wang, L., Yin, C., Shan, Z., Liu, S., Du, Y., Xiao, F. -S., "Bread-template synthesis of hierarchical mesoporous ZSM-5 zeolite with hydrothermally stable mesoporosity", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 340, No. 1-3, (2009), 126-130. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.03.013>
17. Tajer, M., Anbia, M., Salehi, S., "Fabrication of polyacrylonitrile hybrid nanofiber scaffold containing activated carbon by electrospinning process as nanofilter media for SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> adsorption", *Environmental Progress & Sustainable Energy*, Vol. 40, No. 1, (2021), e13498. <https://doi.org/10.1002/ep.13498>