

حذف فلزات سنگین از شیرابه زباله توسط زئولیت های اصلاح شده با سورفکتانت

سیدکمال غدیری^{۱*}، دکتر میتراغلامی^۲، احسان ابویی مهریزی^۳، مهدیه ارغیانی^۳، علی اسرافیلی^۴

Kamalgh2005@gmail.com

چکیده

شیرابه محل دفن، یکی از آلوده ترین انواع فاضلابها می باشد که به دلیل استفاده وسیع از لندفیل های شهری برای دفع نهایی پسماندها، نگرانیهای بهداشتی و زیست محیطی فراوانی را ایجاد نموده است. یکی از عوامل مهم در شیرابه زباله، فلزات سنگین محلول در آن میباشد. حضور فلزات سنگین به دلیل توانایی تجمع پذیری زیستی این گونه مواد، سلامت موجودات زنده به خصوص انسان را با خطرات بسیاری مواجه مینماید. در این مطالعه از نوعی زئولیت طبیعی بنام کلینوپتیلولیت به دو صورت ساده (اصلاح نشده) و اصلاح شده توسط سورفکتانت هگزادسیل تری متیل آمونیوم-بروماید (HDTMA-Br) جهت حذف فلزات سرب و کادمیوم استفاده شد. زئولیت استفاده شده در این تحقیق که از منطقه میانه بدست آمده بود توسط آزمایشات X-ray Florescence، طیف X-ray diffraction و BET جهت شناسایی نمونه های زئولیت مورد آنالیز قرار گرفت. در این تحقیق اثبات شد که زئولیت اصلاح نشده توانایی چندانی در جذب فلزات سرب و کادمیوم از خود نشان نمی دهد ولی در مقایسه با آن زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت هگزادسیل تری متیل آمونیوم-بروماید توانایی زیادی در جذب این فلزات داشته و در مقایسه بین این دو فلز، کادمیوم را با توان بیشتری جذب مینماید. راندمان جذب سرب با غلظت اولیه ۱.۶۱ mg/l برابر با ۷۱.۶۴٪ و راندمان جذب کادمیوم با غلظت اولیه ۱.۹۸ mg/l برابر با ۷۵.۲٪ در این روش بدست آمد. همچنین مشاهده شد با افزایش زمان تماس و افزایش نسبت جاذب به محلول، راندمان جذب این دو فلز افزایش میابد. نتیجه این بررسی نشان داد، از زئولیت های اصلاح شده توسط سورفکتانت میتوان به عنوان جاذب مناسبی برای جداسازی فلزات سنگین از ترکیب شیرابه زباله استفاده نمود.

کلمات کلیدی: فلزات سنگین، کلینوپتیلولیت، اصلاح زئولیت، فرآیند جذب.

۱- مقدمه

افزایش سریع جمعیت، توسعه و پیشرفت تکنولوژی و تمایل بشر به افزایش مواد مصرفی و در نتیجه ازدیاد مواد زائد از جمله مسائلی است که اخیراً در جوامع بشری بحرانهای عظیمی را بوجود آورده است. زمانی که در اثر تجزیه مواد زائد، شیرابه از داخل آنها به خارج تراوش می کند، تمامی مواد بیولوژیکی و شیمیایی موجود در مواد زائد را همراه دارد. شیرابه محل دفن، یکی از آلوده ترین انواع فاضلابها می باشد که به دلیل استفاده وسیع از لندفیل های شهری برای دفع نهایی پسماندها، نگرانیهای بهداشتی و زیست محیطی فراوانی را ایجاد نموده است. یکی از عوامل مهم در شیرابه زباله، فلزات سنگین محلول در آن میباشد. به طور کلی خصوصیات شیرابه به عوامل مختلفی از قبیل ترکیبات پسماند، میزان تثبیت پسماند، هیدرولوژی سایت دفن، درصد رطوبت، تغییرات آب و هوایی و سن لندفیل بستگی دارد. در جدول شماره ۱ خصوصیات نوعی شیرابه لندفیل در محل دفن زباله های شهرستان مهریز واقع در ۳۰ کیلومتری یزد نشان داده شده است. به منظور جلوگیری از آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین و در نتیجه پیشگیری از خسارات جبران ناپذیر آنها به سیستم اکولوژیکی و موجودات زنده و به ویژه سلامتی انسان، آنها و پسابهایی که حاوی مقادیر بیش از حد مجاز از این آلاینده ها هستند باید قبل از دفع و تخلیه به محیط زیست مورد تصفیه قرار گیرند (۱،۲). روشهای مختلفی جهت حذف فلزات سنگین از پسابهای بکار رفته است که از آن جمله می توان به روشهای ترسیب شیمیایی، تعویض یون، جذب سطحی و اسمز معکوس اشاره نمود (۳،۵). روش جذب سطحی با توجه به کارایی و کاربرد آسان یکی از پرکاربردترین روشها معرفی شده است (۶). در میان روشهای حذف، روش تبادل یونی با استفاده از مبدل کننده های طبیعی مانند زئولیتها به دلیل ارزانی قیمت بودن، طبیعی بودن، در دسترس بودن مواد و دوستدار محیط زیست بودن مورد توجه می باشند (۷). زئولیتها بلورهای آلومینوسیلیکات هیدراته میباشند که دارای کاتیونهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی میباشند، از ویژگیهای این ترکیبات تبادلات کاتیونی و دارا بودن

^۱ - دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی تهران

^۲ - عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت

^۳ - دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی ایران

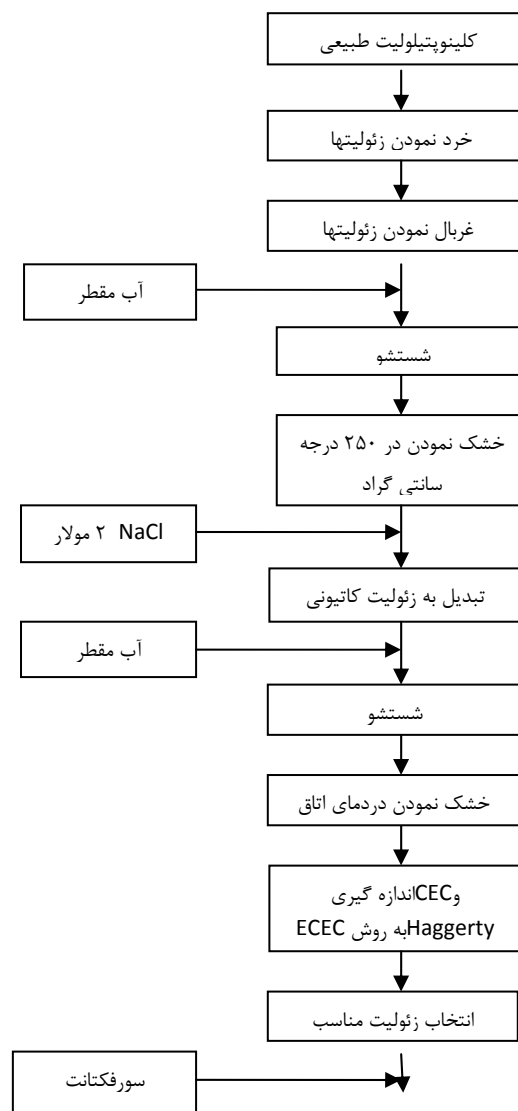
^۴ - دانشجوی دکترای شیمی دانشگاه تربیت مدرس

قابلیت برگشت پذیری جذب و دفع آب بدون ایجاد تغییر عمده در ساختمان مولکولی آن میباشد (۸). در میان زئولیت‌های طبیعی، کلینوپتیلولایت به دلیل خاصیت انتخاب پذیری بیشتر نسبت به کاتیونها، ظرفیت بالای تبادل یونی آن، مقاومت به شرایط محیطی و فراوانتر بودن انتخاب شده است (۹،۱۰). از آنجایی که سطح زئولیت‌های طبیعی دارای بار منفی می باشد، برای حذف آنیونها توسط زئولیت باید پتانسیل بار سطحی زئولیت را تغییر داد. اصلاح سطحی زئولیتها توسط موادی مانند سورفکتانتها (آمینهای چهارگانه) میتواند مشخصات سطحی زئولیتها را تغییر داده و زئولیتها را به یک ماده تعویض کننده یونی مناسب تبدیل نماید (۱۱). سورفکتانتها می توانند بر روی سطح خارجی زئولیت یک لایه پوششی آلی بسیار پایدار تشکیل دهند. زئولیت‌های اصلاح شده با سورفکتانت‌های کاتیونی توانایی زئولیتها در جذب آنیونها (نیترات، فسفات، آرسنات، کرومات و غیره)، محلولهای آلی غیرقطبی و هیدروکربن های آروماتیک را نسبت به زئولیت‌های اصلاح نشده افزایش می دهند (۱۲). اصلاح زئولیت‌های طبیعی با عوامل مختلف به عنوان جاذبی برای آنیونهای آلی و غیر آلی آزمایش شده است. جذب سورفکتانت‌های کاتیونی بر روی سطح خارجی زئولیت بوسیله تبادلات کاتیونی و برهم کنش هیدروفوبیک کنترل می شود (۱۳). زئولیت‌های اصلاح شده با سورفکتانتها تحت شرایط مختلفی از نظر PH (اسیدی، خنثی و قلیایی) بر روی سطح زئولیت پایدار باقی مانده و در آب رها نمیشوند و همچنین مشخصات جذبی خود را حفظ میکنند (۱۴).

۲- مواد و روشها

۲-۱- مشخصات جاذب و سورفکتانت

در این مطالعه از زئولیت منطقه میانه استفاده شده است. جهت اصلاح سطح زئولیتها از سورفکتانت هگزادسیل تری متیل آمونیوم-بروماید (HDTMA-Br) استفاده شده است. تمامی مواد مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک خریداری شد. در نمودار شماره ۱ مراحل تولید زئولیت‌های اصلاح شده توسط سورفکتانت ارائه شده است.



زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت

نمودار شماره ۱- مراحل آماده کردن زئولیت‌های اصلاح شده با سورفکتانت (SMZS)

۲-۲- تعیین مشخصات زئولیتها

ظرفیت تبادل کاتیونی داخلی (CEC) و ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی (ECEC) زئولیتها به روش هاگارتی و بومن (۱۵) اندازه گیری شدند. با توجه به نتایج تست ظرفیت تبادل کاتیونی زئولیت کلینوپتیلولیت که در جدول شماره ۲، آورده شده است، زئولیت ریز میانه دارای بیشترین CEC و ECEC می باشد، به همین دلیل برای انجام آزمایشات جذب از زئولیت ریز میانه استفاده شد. زئولیت ریز میانه مورد استفاده توسط آزمایشاتی مانند: XRD (Shimadzu X-ray diffractometer XRD; model: XD-5A (شکل شماره ۱)، XRF (X-ray Florescence Oxford ED2000) (جدول شماره ۳) و مساحت سطح زئولیت ریز میانه توسط ایزوترم جذب N_2 به روش BET (شکل شماره ۲)، مورد آنالیز قرار گرفت.

جدول ۱- آنالیز کیفیت شیمیایی نمونه شیرابه برداشت شده از محل لندفیل شهرستان مهریز

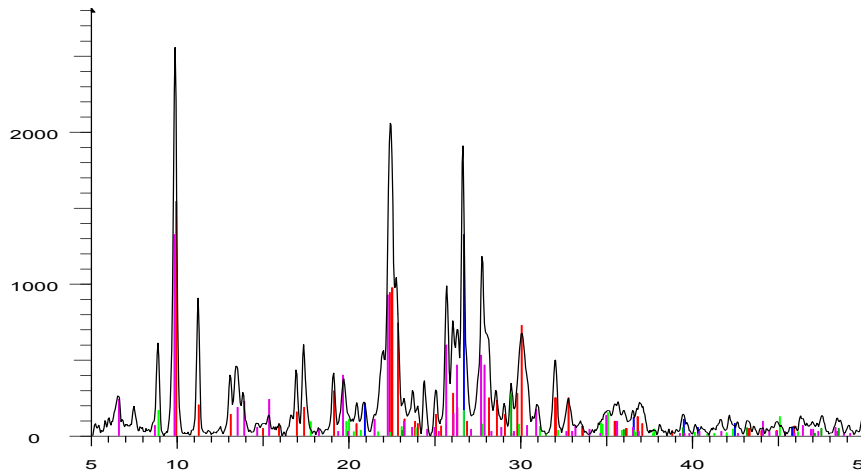
ویژگی	واحد اندازه گیری	مقدار
COD	mg/l	۸۳۴۳
PH	-	۵.۹
TSS	mg/l	۹۶۵
Cd^{2+}	mg/l	۱.۹۸
Pb^{2+}	mg/l	۱.۶۱
Cl^-	meq/l	۳۱۲
HCO_3^-	meq/l	۷۱۳
Na^+	meq/l	۲۶۸
Mg^{2+}	meq/l	۲۹۴
Ca^{2+}	meq/l	۴۵۶

جدول ۲- انواع زئولیتها و مشخصات آنها

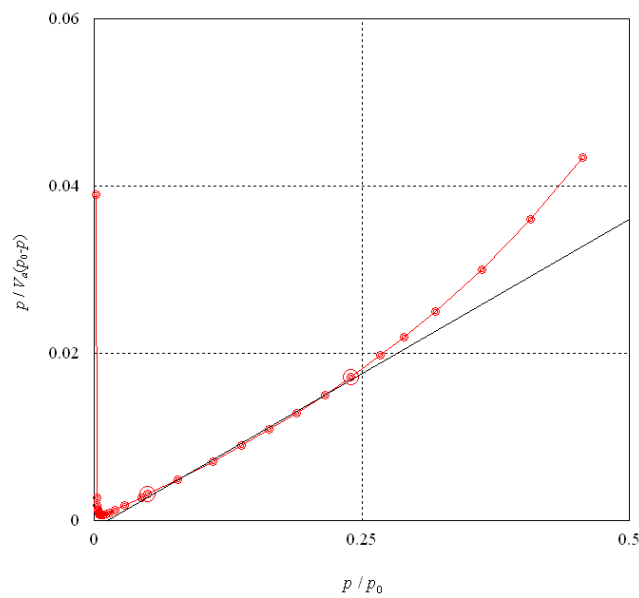
انواع زئولیتها	مش	ECEC(Meq/g)	CEC(Meq/g)
زئولیت سایز درشت میانه	۲۰-۳۰	۰.۴۷۸۲	۳.۰۳
زئولیت سایز متوسط میانه	۴۰-۵۰	۰.۶۲۱۳	۳.۳۴
زئولیت سایز ریز میانه	۶۰-۷۰	۰.۸۴۶۴	۳.۵۸

جدول ۳- نتایج تست XRF

ترکیب	درصد
SiO ₂	۶۳.۱
Al ₂ O ₃	۱۲.۶
CaO	۴.۰۳
K ₂ O	۲.۶۳
Na ₂ O	۱.۶۸
Fe ₂ O ₃	۱.۶۷
MgO	۱.۱۲
TiO ₂	۰.۲۳
P ₂ O ₅	۰.۱۹
SrO	۰.۱۳
LOI*	۱۲.۳
total	۹۹.۶۸



شکل ۱- طیف XRD ژئولیت کلینوپتیلولیت میانه در مقایسه با کلینوپتیلولیت مرجع



شکل ۲- نمودار ایزوترم جذب و واجذب N₂ (BET)

۲-۲- اصلاح زئولیتها

پیش از تهیه زئولیت‌های اصلاح شده، زئولیت‌ها خرد شده و سپس با الک آزمایشگاهی به اندازه ۰.۲۵-۰.۲۱ mm (مش ۶۰ الی ۷۰) غربال شدند. پس از شستشو با آب مقطر جهت خشک شدن و حذف هر گونه ماده آلی جذب شده، زئولیت‌ها به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۲۵۰ درجه سیلیسیوس نگهداری شدند (۱۶). سپس زئولیت‌ها به روش James و Prikryl (۱۷) به زئولیت کاتیونی تبدیل شدند. برای اصلاح زئولیت‌ها با سورفکتانت‌ها، بادر نظر گرفتن CMC (Critical Micelle Concentration) سورفکتانت HDTMA که برابر با ۱.۸ mmol/L می‌باشد از سه غلظت ۰.۵ mmol/L به عنوان غلظت کمتر از CMC، ۲ mmol/L به عنوان غلظت حدوداً برابر CMC و ۲۰ mmol/L به عنوان غلظت بیشتر از CMC استفاده می‌شود (۱۸). در جدول شماره ۴ زئولیت‌های اصلاح شده و مشخصات آنها با توجه به علامت اختصاری آنها آورده شده است.

جدول ۴ - انواع زئولیت‌های اصلاح شده و علائم اختصاری آنها

نوع زئولیت	نوع سورفکتانت	غلظت سورفکتانت (mmol/L)	علامت اختصاری
زئولیت ریز میانه	HDTMA-Br	۰.۵	SMZ#1
زئولیت ریز میانه	HDTMA-Br	۲	SMZ#2
زئولیت ریز میانه	HDTMA-Br	۲۰	SMZ#3
زئولیت ریز میانه	-	-	NMZ

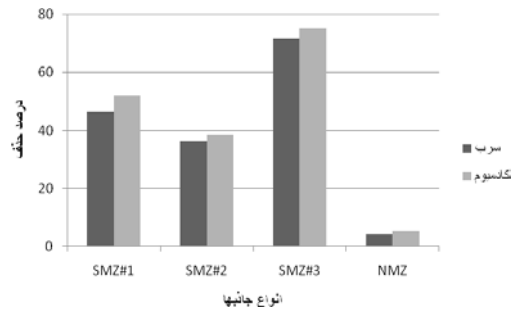
۲-۳- جذب فلزات سنگین و آنالیز آنها

پس از تهیه نمونه‌های شیرابه از محل لندفیل مهریز، نمونه‌ها توسط ظروف ۲۰ لیتری به آزمایشگاه منتقل شده، و پس از فیلتراسیون و هضم نمونه، غلظت اولیه فلزات سرب و کادمیوم نمونه شیرابه بعد از کمپلکس با یک لیگاند اختصاصی و بعد از پیش تغلیظ توسط کاتریج SPE به روش شعله ای توسط دستگاه جذب اتمی مدل VARIAN مورد آنالیز قرار گرفت. سپس نمونه شیرابه به میزان ۵۰ میلی لیتر در ظروف تماس ۱۰۰ میلی لیتری در تماس با زئولیت‌های اصلاح شده (SMZs) و یک نمونه شاهد زئولیت ساده اصلاح نشده (NMZ) در شرایط مختلف زمان تماس (۳۰ الی ۶۰۰ دقیقه)، نسبت جذب به محلول (۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ گرم در لیتر) و در همزن با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرار داده شدند. در پایان پس از گذشتن زمان تماس مورد نظر با عبور نمونه‌ها از صافی، غلظت فلزات سرب و کادمیوم باقی مانده مورد آنالیز قرار گرفتند. کلیه آزمایشها در این مطالعه براساس کتاب استاندارد متد برای آزمایشات آب و فاضلاب انجام شد (۱۹).

۳- نتایج

۳-۱- پتانسیل انواع جاذبها در جذب فلزات سنگین

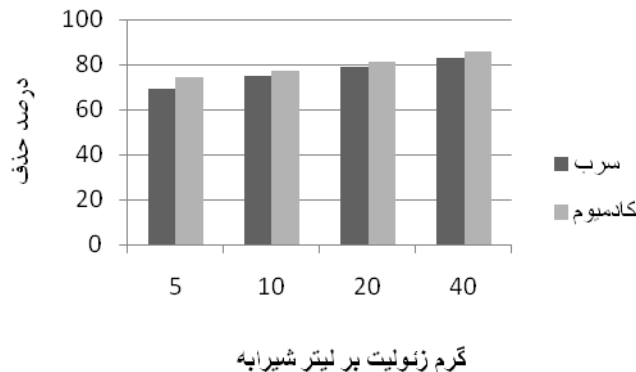
جهت بررسی راندمان هر کدام از جاذبها، هر چهار نوع زئولیت اصلاح شده با سورفکتانتها (SMZ#1 - SMZ#3) و یک نمونه زئولیت ریز میانه اصلاح نشده (NMZ) با شرایط ذکر شده در بخش ۳-۲، با زمان تماس ۱ ساعت و نسبت جاذب به محلول ۵ گرم در لیتر تماس داده شدند و نتایج آن در شکل شماره ۳ ارائه شده است. نتایج حاکی از این مسئله می‌باشند که بهترین نوع جاذب SMZ#3 می‌باشد و زئولیت اصلاح نشده (NMZ) توانایی بسیار کمتری نسبت به زئولیت‌های اصلاح شده دارد. همچنین با توجه به نتایج مطالعات گذشته که با افزایش غلظت سورفکتانت از حدوداً برابر CMC (۲ mmol/L) به غلظت بیشتر از CMC (mmol/L) ۲۰ با تشکیل لایه دوپل سورفکتانت بر روی سطح زئولیت، پتانسیل جذب آلاینده‌ها افزایش یافته (۲۲-۲۰) و نتایج این آزمون نیز با مطالعات قبلی در این مورد مطابقت دارد. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، زئولیت ساده دارای کمترین میزان جذب نسبت به هر دو نوع فاز سنگین می‌باشد و در میان سه نوع زئولیت اصلاح شده SMZ#2 که با غلظت سورفکتانت حدوداً برابر CMC اصلاح شده است به دلیل تشکیل میسل در این غلظت دارای کمترین میزان جذب می‌باشد. و SMZ#3 که با غلظت بیشتر از CMC اصلاح شده است، به دلیل افزایش سایتهای جزیی بر روی سطح آن توانایی بیشتری در جذب دارد.



شکل ۳- پتانسیل انواع جاذبها در جذب سرب و کادمیوم

۳-۲- تاثیر نسبتهای مختلف جاذب به محلول در جذب سرب و کادمیوم

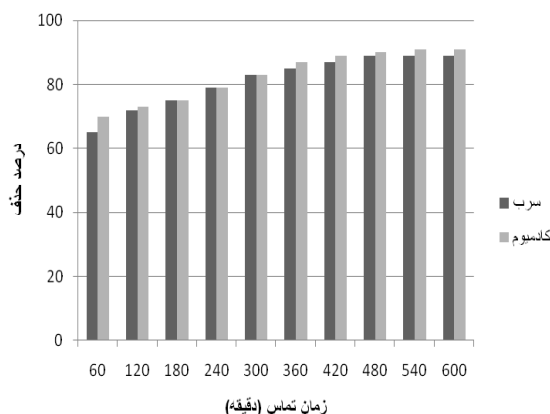
به منظور بررسی تاثیر نسبتهای مختلف جاذب به محلول در جذب فلزات سنگین، از ژئولیت SMZ#3 اصلاح شده که در تست قبلی دارای توان بیشتری بود با چهار نسبت جاذب به محلول ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰ (گرم ژئولیت بر لیتر شیرابه) با زمان ماند ۱ ساعت استفاده شد. نتایج جذب فلزات سنگین مورد مطالعه توسط نسبتهای جاذب به محلول مختلف در شکل شماره ۴ ارائه شده است. در این بخش مشخص شد که با افزایش میزان غلظت مواد جاذب در تماس با شیرابه و طبیعتاً افزایش سایتهای قابل دسترس برای جذب راندمان جذب فلزات سنگین افزایش میابد. و چون فلزات سنگین موجود در شیرابه با احتمال زیاد در ترکیب با سایر مواد موجود در شیرابه میباشند و این مواد به گونه ای به عنوان مداخله گر در فرآیند جذب عمل مینمایند، رابطه بین راندمان جذب و افزایش غلظت مواد جاذب به صورت خطی نمیباشد.



شکل ۴- راندمان حذف سرب و کادمیوم با نسبتهای مختلف جاذب به محلول

۳-۳- بررسی تاثیر زمان تماس بر راندمان جذب فلزات سنگین

جهت بررسی تاثیر زمان تماس در جذب فلزات سنگین از شیرابه، از SMZ#3 به عنوان بهترین نوع جاذب و نسبت جاذب به محلول ۵ g/L استفاده شد. نتیجه این تست نشان میدهد که راندمان جذب فلزات با افزایش زمان تماس، افزایش می یابد تا حدی که در زمان تماس رسیدن به تعادل برای سرب ۴۲۰ الی ۴۸۰ دقیقه بوده ولی زمان رسیدن به تعادل برای جذب کادمیوم با زمان طولانی تری در زمان تماس ۵۴۰ الی ۶۰۰ دقیقه تکمیل میشود. نتایج جذب فلزات سنگین مورد مطالعه و تاثیر زمان تماسهای مختلف در شکل شماره ۵ ارائه شده است.



شکل ۵- راندمان حذف سرب و کادمیوم در زمانهای تماس مختلف

۴- بحث و نتیجه گیری

نتیجه تست BET نشان میدهد که نمونه زئولیت میانه دارای سطحی در حدود $524 \text{ m}^2/\text{g}$ میباشد و نتایج تستهای XRF و XRD به وضوح بیان مینمایند نمونه ی زئولیت میانه مورد استفاده از نوع زئولیت کلینوپتیلولیت بوده و این نمونه دارای CEC و ECEC بالای میباشد (CEC و ECEC نمونه به ترتیب برابر با ۳.۵۸ و 0.8474 Meq/g بدست آمد). نتایج حاصله نشان میدهند زئولیتهای اصلاح شده با سورفکتانت دارای پتانسیل بالایی در جذب ترکیب فلزات سنگین از شیرابه محل دفن میباشند ولی در مقایسه، زئولیت اصلاح نشده توانایی چندانی برای این منظور ندارد. همچنین نتایج این تحقیق بیان مینمایند که اصلاح سطحی زئولیت کلینوپتیلولیت با غلظت سورفکتانت بیشتر از غلظت CMC نتایج بهتری در جذب دارد و این مورد با نتایج مطالعات قبلی (۲۰) همخوانی دارد. و نتیجه گیری شد که راندمان جذب با افزایش زمان تماس و افزایش نسبت جاذب به محلول، افزایش میابد. همچنین از تستهای انجام شده چنین میتوان نتیجه گرفت که میزان جذب کادمیوم توسط زئولیتهای اصلاح شده بیشتر از سرب میباشد. بنابراین میتوان نتیجه گرفت، استفاده از زئولیتهای اصلاح شده در بسترسازی لندفیل ها میتواند از آلوده شدن منابع آب اطراف لندفیل به صورت مطلوبی جلوگیری نماید.

مراجع

1. Meltzer Michel. Hazardous waste Reduction in the Metal finishing Industry, PRC Environmental Management. William Andrew Inc, 1989.
2. Greig J J.A. Ion Exchange Developments and Applications: Proceeding of IEX 96. Published by the Royal Society of Chemistry, U.K, 1996.
3. Esalah JO, Weber ME, Vera JH. Removal of lead, cadmium and zinc from aqueous solutions by precipitation with sodium di-(n-octyl) phosphinate. Canadian Journal of Chemistry. 2000; 78: 948-954.
4. Cardoso VdA, Souza AGd, Sartoratto PPC, Nunes LM. The ionic exchange process of cobalt, nickel and copper(II) in alkaline and acid-layered titanates. Colloid surface. A: Physicochemical Engineering Aspects. 2004; 248: 145-149.
5. Weirich DB, Hari R, Xue H, Behra P, Sigg L. Adsorption of Cu, Cd, and Ni on goethite in the presence of natural groundwater ligands. Environmental Technology. 2002; 36: 328-336.
6. Zhou D, Zhang L, Zhou J, Guo S. Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution. Water Research. 2004; 38: 2643-2650.
7. Mohan D, Pitman Jr C U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. J. Hazard. Mater. 2006; 137: 762-811
8. E. Bailey Susan, J. Olin Trudy, Bricka R. Mark, Adrian D. Dean. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Water Res. 1999; 33: 2469-2479.
9. Covarrubias C, Arriagada R, Yañez J. Removal of chromium(III) from tannery effluents, using a system of packed columns of zeolite and activated carbon. J. Chem. Technol. Biotechnol. 2005; 80: 899-908.
10. Gedik K, Imamoglu I. Removal of cadmium from aqueous solutions using clinoptilolite: Influence of pretreatment and regeneration. Hazard. Mater. 2008; 155: 385-392.

11. H.K. Karapanagioti, D.A. Sabatini, R.S. Bowman, Partitioning of hydrophobic organic chemicals (HOC) into anionic and cationic surfactant-modified sorbents, *Water Research*, 2005, 39, p~699-709.
12. Zhaohui Li , Bowman Robert , Jones Kirk , Enhanced Reduction of Chromate and Pelletized Surfactant-Modified Zeolite/Zerovalent Iron. *Environ.Sci.Technol.* 1999; 33 : 4326-4330.
13. Noroozifar M , Khorasani-Motlagh M, Gorgij M.N, Naderpour H.R. Adsorption behavior of Cr(VI) on modified natural zeolite by a new bolaform N,N,N,N,N,N-hexamethyl-1,9-nonanediammonium dibromide reagent . *Hazardous Materi .* 2008 ; 155 : 566–571.
14. Magdalena Tomasevic-Canovic, Aleksandra Dakovic, George Rottinghaus, Srdan Matijasevic, Mirjana Duricic. Surfactant modified zeolites—new efficient adsorbents for mycotoxins. *Microporous and Mesoporous Materials* 61 (2003) 173–180.
15. G.M. Haggerty and R.S. Bowman, 1994. Sorption of Chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environmental Science and Technology*, 28, p~452-458.
16. S.M. Koh, J.B. Dixon, Preparation and Application of Organo-minerals as Sorbents of Phenol, Benzene and Toluene, *Applied Clay Science*, 2001, 18, p~111-122.
17. James D. Prikryl And Roberto T. Pabalan; Sorption Of Uranium (6+) And Neptunium(5+) By Surfactant-Modified Natural Zeolites; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1999.Vol. 556.
18. M. Ghiaci, A. Abbaspour, R. Kia, F. Seyedejn-Azad, 2004, Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Benzene, Toluene, and Phenol onto Organo-Zeolites and As-Synthesized MCM-41, *Separation and Purification Technology*, 40, p~217-229.
19. AWWA, APHA; “Standard Method for the Examination of Water and Waste water”, 21 th Edition; 2005
20. H.K. Karapanagioti, D.A. Sabatini, R.S. Bowman, 2005, Partitioning of hydrophobic organic chemicals (HOC) into anionic and cationic surfactant-modified sorbents, *Water Research*, 39, p~699-709.
- 21- A. Torabian, H. Kazemian, L. Seifi, G.N. Bidhendi, S.K. Ghadiri. Removal of Petroleum Aromatic Hydrocarbons by Surfactant-Modified Natural Zeolite. *CLEAN - Soil, Air, Water.* (in press vol:38, iss:1, January 2010).
22. Ronbanchob Apiratikul, Prasert Pavasant. Sorption of Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ using modified zeolite from coal fly ash. *Chemical Engineering Journal* 144 (2008) 245–258.