

## ORIGINAL ARTICLE

# ***Efficiency of Natural and Cationic Surfactant Modified Zeolite on Adsorption of Dissolved Organic Carbon from Polluted Water***

Ramazan Ali Dianati Tilaki<sup>1</sup>,  
Sara Ashrafi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Health Sciences Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

<sup>2</sup> MSc in Environmental Health Engineering, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Received May 17, 2014 ; Accepted March 7, 2015)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Natural Organic Matter (NOM) is precursor of disinfection by-products (DBPs) during chlorination, so removal of NOM from drinking water resources is a necessary task. Due to organophilic properties, Surfactant Modified Zeolite (SMZ) can adsorb more NOM. The aim of this study was to determine and compare the efficiency of NZ and SMZ in removal of Dissolved Organic Carbon (DOC) from water.

**Materials and methods:** Modification of zeolite was performed using Alkyl Dimethyl Benzyl Ammonium Chloride (ADBAC) as organophilic compound. Natural zeolite was added to 10% concentration of ADBAC solutions, then, the mixture was shaken for 24 h. Modified zeolite was washed several times with distilled water. Solutions containing various concentration of natural organic matter were contacted with NZ and SMZ for 48 h. The effects of parameters such as initial DOC concentration, solution pH and adsorbent dose were examined. Measurement of dissolved organic matter was performed by TOC (Shimadzu-5000) analyzer.

**Results:** By increasing the sorbent dose, the amount of adsorbed DOC was increased. In the natural pH condition, the amount of DOC adsorption by 20 gL<sup>-1</sup> of NZ and SMZ was 33% and 65%, respectively. By increasing the concentration of DOC the adsorption capacity increased. The best fitted model for NZ and SMZ were Freundlich and Langmuir, respectively.

**Conclusion:** Cationic surfactant modified zeolite could increase the adsorption of DOC from water.

**Keywords:** Dissolved organic carbon, modified zeolite, cationic detergent

J Mazandaran Univ Med Sci 2015; 25(122): 179-188 (Persian).

## بررسی عملکرد زئولیت طبیعی و اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی در جذب کربن آلی محلول از آب های آلوده به مواد آلی

رمضانعلی دیانتی تیلکی<sup>۱</sup>

سارا اشرفی<sup>۲</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:** مواد آلی طبیعی پیش ساز تشکیل ترکیبات جانبی حاصله از گندздائی طی کلرزنی می باشند لذا حذف آنها از آب ضروری است. با توجه به آلی دوست بودن زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت، انتظار می رود میزان جذب مواد آلی آن افزایش یابد. هدف از این مطالعه تعیین میزان حذف کربن آلی محلول از آب به وسیله زئولیت طبیعی (NZ) و اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی (SMZ) می باشد.

**مواد و روش ها:** برای اصلاح زئولیت از سورفکتانت آلکیل دی متیل بنزیل آمونیوم کلراید استفاده شد. با در تماس قرار دادن زئولیت با دترجنت روی همزن به مدت ۲۴ ساعت، جدا سازی و شست و شو با آب مقطر انجام شد. محلول های حاوی مواد آلی طبیعی با غلظت های مختلف با زئولیت طبیعی و اصلاح شده به مدت ۴۸ ساعت در تماس قرار داده شد. متغیر های مورد مطالعه شامل pH، غلظت ماده آلی محلول و دوز جاذب بود. اندازه گیری میزان مواد آلی محلول باقیمانده با استفاده از دستگاه آنالیزور TOC مدل Shimadzu-5000 انجام شد.

**یافته ها:** با افزایش دز جاذب میزان جذب DOC افزایش یافت. در pH خشی میزان جذب DOC بوسیله ۲۰ گرم بر لیتر NZ و SMZ به ترتیب ۳۳ و ۶۵ درصد بود. با افزایش غلظت DOC میزان جذب افزایش یافت. مدل فروندلیچ برای زئولیت اصلاح شده و مدل لانگ موئیر برای زئولیت طبیعی تطابق بیشتری نشان دادند.

**استنتاج:** با استفاده از زئولیت اصلاح شده به وسیله سورفکتانت کاتیونی می توان میزان جذب مواد آلی از آب را افزایش داد.

**واژه های کلیدی:** کربن آلی محلول، زئولیت اصلاح شده، سورفکتانت کاتیونی

### مقدمه

ایجاد شده و ترکیبات آلی مصنوعی (SOCs) از طریق فاضلاب ها و مواد زائد وارد منابع آب می شوند<sup>(۱)</sup>. مواد آلی طبیعی محلوط پیچیده ای از ترکیبات آلی حاوی هر دو قسمت

ترکیبات آلی که در منابع آب سطحی یا زیرزمینی وجود دارند ممکن است منشأ طبیعی یا مصنوعی داشته باشند. مواد آلی طبیعی (NOM) Natural Organic Matter به واسطه تجزیه بقا یای گیاهی یا جانوری در خاک و آب

مولف مسئول: رمضانعلی دیانتی تیلکی - ساری: کلیومتر ۱۷ جاده فرح آباد، مجتمع دانشگاهی پامیر اعظم، دانشکده بهداشت

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۲. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۲/۲۷ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۳/۹/۵ تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۱۲/۱۶

طبيعي شامل انعقاد و لخته‌سازی، روش‌های غشایی مانند اسمز معکوس، جذب سطحی به وسیله کربن فعال و اکسیداسیون پیشرفت‌ه است. اغلب این روش‌ها دارای هزینه‌های بالای بوده و مشکلات بهره‌برداری و نگهداری دارند در روش‌های انعقاد و لخته‌سازی با استفاده از مواد منعقد کننده مانند آلوم، لجن شیمیائی ایجاد می‌شود. مواد هیومیکی دارای مولکول‌های بزرگی بوده و بنابراین در روش‌های غشایی موجب بسته شدن منافذ غشاء می‌گردد. روش جذب سطحی مزایای بیشتری در مقایسه با دیگر روش‌ها دارد که شامل سادگی بهره‌برداری، عدم نیاز به اضافه کردن ماده شیمیائی به آب، امکان ترکیب حذف همزمان چند آلاینده، عدم تولید لجن، ... می‌باشد<sup>(۶)</sup>.

زئولیت‌ها عمده‌ا از آلومینوسیلیکات‌ها تشکیل شده‌اند که سیلیکات‌های بلوری و هیدراته فلزات قلایی و قلایی خاکی بویژه سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم هستند که شبکه‌های سه بعدی متشكل از چهار وجهی‌های  $[{\text{SiO}_4}^4]$  و  $[{\text{AlO}_4}^4]$  دارند. در دهه اخیر زئولیت‌ها با توجه به ایجاد سطح تماس زیاد، دارا بودن خاصیت تبادل کاتیونی، مقاومت مکانیکی و ارزان بودن به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. یکی از انواع زئولیت‌ها کلینوپیتیولايت است. کلینوپیتیولايت به دلیل دارا بودن خاصیت تبادل کاتیونی برای جذب کاتیون‌ها به ویژه آمونیوم از آب قابل کاربرد می‌باشد<sup>(۷)</sup>. هم‌چنین زئولیت کلینوپیتیولايت برای از جذب آلاینده‌های مانند یون‌های فلزات سنگین، فلزها، آفت‌کش‌ها و رنگ‌ها در آب مورد مطالعه قرار گرفته است<sup>(۸)</sup>. با توجه به این که زئولیت‌ها موادی معدنی هستند ظرفیت آن‌ها برای جذب آلاینده‌های آلی و آبگریز پائین است. به منظور آلی دوست کردن زئولیت‌ها جهت جذب مواد آلی آبگریز، از سورفکتانت‌های کاتیونی استفاده می‌شود. بخش کاتیونی سورفکتانت روی زئولیت جذب شده و بخش هیدروفوب آن می‌تواند مواد آلی محلول در آب را به خود جذب نماید. تحقیقات متعددی وجود دارد

آبدوست (فنولی و کربوکسیلیک) و آبگریز (آروماتیک، آلیفاتیک) است که در منابع آب به ویژه آب‌های سطحی یافت می‌شوند. در طول دهه‌های اخیر، گزارش‌ها در سراسر جهان حاکی از افزایش مداوم در رنگ و NOM در آب‌های سطحی بوده است، که دارای تاثیرات منفی در تصفیه خانه آب است<sup>(۲)</sup>. هم‌چنین وجود مواد آلی طبیعی در آب موجب پیدایش بو، طعم، مزه و رنگ در آب می‌گردد. کربن آلی محلول (DOC) Dissolved Organic Carbon غذایی برای رشد باکتری‌ها در سیستم‌های توزیع آب آشامیدنی عمل می‌کند، در نتیجه موجب کاهش بهره‌وری بسیاری از عملیات تصفیه آب می‌شوند<sup>(۳)</sup>.

NOM معمولاً به وسیله محتوای کربن آلی محلول (DOC) بیان می‌شود. DOC بخشی از کل کربن آلی Total Organic Carbon (TOC) است که از فیلتر با قطر منافذ  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  میکرومتر عبور می‌نماید. اندازه گیری DOC با استفاده از روش‌های آنالیز مورد استفاده برای اندازه گیری TOC انجام می‌گیرد. اندازه گیری کربن آلی محلول روش سریع و آسان برای اندازه گیری مقدار مواد آلی کربنه محلول در آب است. وجود DOC در آب خروجی از تصفیه خانه آب یک هشدار از نقطه نظر بهداشت عمومی تلفی می‌شود، چون منجر به تشکیل ترکیبات جانبی حاصله از گذردانی Disinfection By Products (DBPs) بیولوژیکی در سیستم توزیع آب می‌شود<sup>(۴)</sup>.

غلط ماده هیومیکی در آب‌های طبیعی معمولاً در محدوده  $0.1$  تا  $10$  میلی گرم بر لیتر می‌باشد. بر اثر کلرزنی آب، مواد آلی محلول در آب که پیش‌ساز تشکیل ترکیباتی هالوومتان می‌باشند با کلر ترکیب شده و تری هالومتان‌ها (THM) را به وجود می‌آورند که یکی از مهم‌ترین نگرانی‌ها در امر تصفیه و تأمین آب آشامیدنی سالم می‌باشد زیرا این ترکیبات در گروه ترکیبات سرطان‌زا تشخیص داده شده‌اند<sup>(۵)</sup>. روش‌های مختلف حذف NOM از منابع آب

آب مقطر انجام شد. جاذب تهیه شده به این روش، با آب مقطر دوبار تقطیر تا منفی شدن تست نیترات نقره مورد شست و شو قرار گرفته و مطابق روش استاندارد خشک گردید(۱۰). به این ترتیب زئولیت اصلاح شده با سورفاکtant (Surfactant Modified Zeolit SMZ) تهیه شد. محلول‌های حاوی مواد آلی طبیعی با غلظت های مختلف با زئولیت طبیعی اصلاح شد و به مدت ۴۸ ساعت روی همزن در تماس قرارداده شد. از نمونه‌های آب گرفته شده از محیط کشت گیاه آزو لا به عنوان منبع کربن آلی استفاده شد. بدین ترتیب که نمونه‌های آب پس از انتقال به آزمایشگاه و انجام فیلتراسیون با فیلتر ۰/۴۵ میکرون در بطری ذخیره و به عنوان آب حاوی DOC مورد آزمایش قرار می گرفت. پس از فیلتراسیون نمونه‌ها، مقادیر DOC موجود در محلول‌ها به وسیله دستگاه TOC اندازه گیری شد. با اندازه گیری میزان DOC محلول‌های با غلظت‌های مختلف (۶/۳۴، ۷/۶۱ و...) به دست آمده و مورد آزمایش قرار می گرفت. آزمایشات با در تماس قرار دادن غلظت‌های ۲۰ و ۲۰/۵ از گرم بر لیتر از زئولیت (معمولی و اصلاح شده) در زمان تماس‌های مختلف به منظور به دست آوردن زمان بهینه حذف انجام شد. پس از بدست آوردن زمان مورد نیاز، با افزودن مقادیر ذکر شده از مواد فوق به محلول‌های حاوی DOC در زمان مورد نظر و سپس فیلتراسیون نمونه‌ها، مقادیر مواد آلی محلول موجود در محلول‌ها به وسیله دستگاه آنالیزور TOC اندازه گیری می شد. متغیرهای مورد مطالعه شامل pH، غلظت اولیه DOC و دوز جاذب بوده است. کلیه آزمایشات در دمای ثابت انجام شد. اندازه گیری مواد آلی محلول با استفاده از دستگاه آنالیزور TOC مدل Shimadzu با حد تشخیص یک دهم بی‌بی ام صورت گرفت. به منظور تعیین نقش pH بر میزان جذب، آزمایشات فوق در سه pH شامل اسیدی (pH=۳) خنثی (pH=۷) و قلیائی (pH=۱۰) انجام شد. برای تنظیم اسیدیته محلول از اسید کلریدریک و سود ۱/۰ نرمال استفاده شد. به منظور به دست آوردن

که نشان می‌دهد جذب سورفاکtant‌های کاتیونی روی زئولیت می‌تواند ظرفیت جذب مواد آلی آنرا افزایش دهد(۹،۱۰). با توجه به این که زئولیت دارای ظرفیت تبادل کاتیون می‌باشد می‌تواند دترجنت کاتیونی را که دارای بار مثبت است، جذب نماید. بررسی‌های به عمل آمده نشان می‌دهد که دترجنت‌های مورد آزمایش برای آلی دوست کردن زئولیت ترکیباتی مانند هگزا دسیل (CP) تری متیل آمونیوم (HDTMA)، ستیل پیریدینیوم (BZK) بسیار استفاده از دترجنت بنزآلکونیوم کلراید (BZK) بسیار اندک می‌باشد. هدف از این تحقیق تعیین میزان حذف کربن آلی محلول از محیط آبی به وسیله زئولیت طبیعی و اصلاح شده با سورفاکtant کاتیونی بنزآلکونیوم کلراید و تعیین اثر عوامل مؤثر بر آن شامل زمان تماس، غلظت ماده جاذب، غلظت ماده جذب شونده، و همچنین تعیین ایزو ترم‌های جذب بوده است.

## مواد و روش‌ها

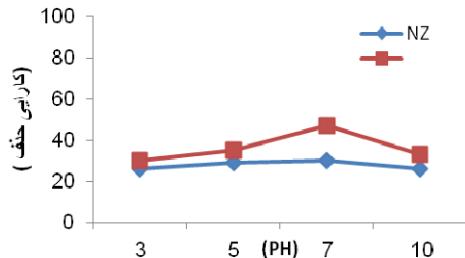
در این تحقیق از کلینوپیتلولایت به عنوان زئولیت طبیعی استفاده شده است. بر اساس نتایج طیف XRD شرکت تامین کننده زئولیت (شرکت افرند توسکا)، ترکیب درصد اجزاء تشکیل دهنده زئولیت به شرح زیر بوده است:  $\text{SiO}_2$  (سیلیس) ۵۸/۶۹،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ۲۰/۵۸،  $\text{Na}_2\text{O}$  ۲۰/۵۹،  $\text{CaO}$  ۲۰/۵۹،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ۱۳/۱۰،  $\text{MgO}$  ۱۳/۱۰،  $\text{K}_2\text{O}$  ۱۲/۲۰ درصد،  $\text{MnO}$  ۰/۰۷ درصد،  $\text{MnO}$  ۰/۰۷ درصد، اندازه ذرات زئولیت درصد و مواد دیگر ۹۱/۱۰ درصد. اندازه ذرات زئولیت مورد استفاده به طور متوسط ۰/۷ میلی‌متر بود که به وسیله الک‌های استاندارد جداسازی شد. برای اصلاح زئولیت از سورفاکtant کاتیونی آلکیل دی متیل بنسیل آمونیوم کلراید (بنزآلکونیوم کلراید) ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. ۱۰ گرم از زئولیت مورد آزمایش با ۵۰ میلی‌لیتر از سورفاکtant کاتیونی مذکور روی دستگاه تکان دهنده (شرکت بهداد) به مدت ۲۴ ساعت در تماس قرار گرفت. سپس جداسازی و شست و شو با

که در تصویر مشاهده می شود در ۲۰ میلی گرم دوز جاذب بالاترین میزان جذب را خواهیم داشت.

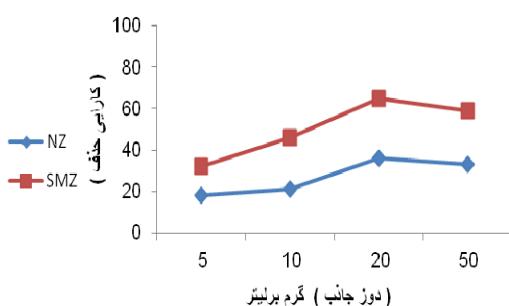
اثر غلظت بر فرایند جذب با افزایش غلظت DOC محلول میزان جذب هم افزایش می یابد و در غلظت ۳۸/۰۸ بالاترین میزان جذب مشاهده شد. کمترین میزان جذب در غلظت ۶/۳۴ به دست آمد. (تصویر شماره ۳).

تصاویر شماره ۴ و ۵ ایزوترم های تعادلی برای جذب سطحی DOC بر روی زئولیت طبیعی را نشان می دهند، داده های جذب تعادلی با استفاده از ایزوترم های جذب لانگمویر و فروندلیچ مورد آنالیز قرار گرفت.

تصاویر شماره ۶ و ۷ ایزوترم های تعادلی برای جذب سطحی DOC بر روی زئولیت اصلاح شده را نشان می دهد، داده های جذب تعادلی با استفاده از ایزوترم های جذب لانگمویر و فروندلیچ مورد آنالیز قرار گرفت و نتایج در جدول شماره ۲ ارائه شده است.



تصویر شماره ۱: بررسی تأثیر تغییرات pH بر میزان کارایی جذب دوز جاذب ۱۰ گرم بر لیتر، غلظت محلول حاوی DOC: ۳۸/۰۸ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس: ۴۸ ساعت.



تصویر شماره ۲: بررسی تأثیر تغییرات دوز جاذب بر میزان کارایی جذب DOC، pH: ۷، غلظت محلول حاوی DOC: ۳۸/۰۸ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس: ۴۸ ساعت.

راندمان جذب از معادله زیر استفاده شد:

$$\text{معادله (1)} \quad \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100 = \% \text{ حذف}$$

برای محاسبه مقدار  $q_e$  نیز از معادله زیر استفاده شد:

$$\text{معادله (2)} \quad q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} \times v$$

که در این معادلات  $c_0$  و  $c_e$  به ترتیب غلظت اولیه و نهایی (پس از جذب) بر حسب میلی گرم بر لیتر و  $m$  مقدار DOC جذب شده،  $v$  حجم محلول (لیتر) و  $q_e$  مقدار گرم جاذب مورد استفاده می باشد. برای به دست آوردن ایزوترم های جذب از دو مدل ایزوترم جذب لانگمیر و ایزوترم جذب فروندلیچ استفاده شد(۱۱).

مدل لانگمیر در معادله زیر تعریف شده است:

$$\text{معادله (3)} \quad q_e = \frac{q_m k_f c_e}{1 + k_f c_e}$$

و معادله خطی آن به صورت زیر است :

$$\text{معادله (4)} \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{e0}} + \frac{1}{q_m k_f} \frac{1}{c_e}$$

$q_{e0}$  مقدار جزء جذب شده در واحد جرم زئولیت و بر حسب میلی گرم بر گرم،  $c_e$  غلظت تعادلی ماده جذب شدنی بر حسب میلی گرم بر لیتر،  $q_m$  نشان دهنده ظرفیت جذب و  $K_f$  ثابت لانگمیر می باشد. معادله ایزوترم جذب فروندلیچ به صورت زیر می باشد.

$$\text{معادله (5)} \quad q_e = k_f c_e^{\frac{1}{n}}$$

و معادله خطی آن :

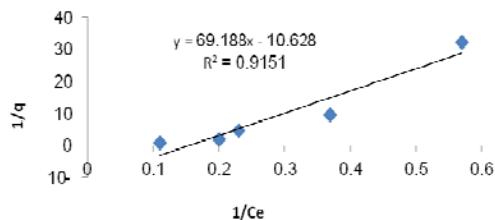
$$\text{معادله (6)} \quad \log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log c_e$$

## یافته ها

اثر تغییر pH بر میزان جذب بالاترین میزان جذب در pH برابر با ۷ به دست آمد (تصویر شماره ۱).

## اثر تغییر دوز جاذب

آزمایش های جذب در pH=۷ با مقدار مختلف دوز جاذب اصلاح شده و همچنین زئولیت طبیعی انجام شد و نتایج مطابق تصویر شماره ۲ حاصل شد. همان طور



تصویر شماره ۲: ایزوترم جذب لانگمویر برای جذب سطحی DOC  
بر روی زئولیت اصلاح شده

جدول شماره ۱: پارامترهای ایزوترم جذب مواد آلی طبیعی بر روی زئولیت طبیعی

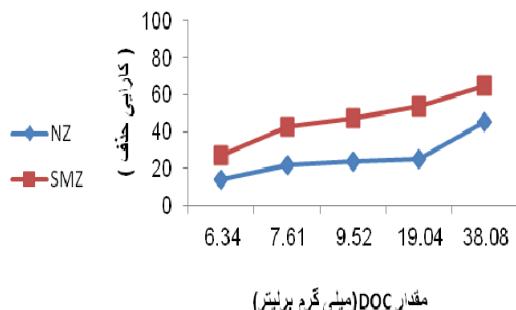
ایزوترم لانگمویر		ایزوترم فروندلیچ			
R <sub>2</sub>	q <sub>m</sub>	K <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	n	K <sub>F</sub>
0.95	0.13	0.06	0.755	0.41	0.86

جدول شماره ۲: پارامترهای ایزوترم جذب مواد آلی طبیعی بر روی زئولیت اصلاح شده

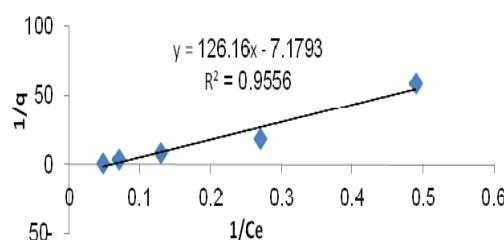
ایزوترم لانگمویر		ایزوترم فروندلیچ			
K <sub>F</sub>	n	R <sub>2</sub>	K <sub>1</sub>	(mg/g)q <sub>m</sub>	R <sub>2</sub>
0.91	0.94	0.15	0.98	0.58	0.95

## بحث

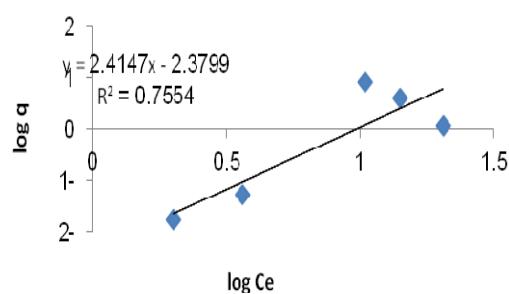
نتایج آزمایشات حاصل از تغییر pH نشان داد که بالاترین میزان حذف در pH=7 حاصل شد. pH محلول می تواند بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسون آلاینده ها، تفکیک گروه های کاربردی بر روی سایت های فعال جاذب، شیمی محیط آبی و پیوندهای سطح جاذب را تحت تأثیر قرار دهد(۱۴). در pH های پایین یون های H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> با یون های محلول برای جذب در جایگاه های جذب رقابت می کنند و با اشغال جایگاه های جذب باعث کم شدن ظرفیت جاذب می شوند. در pH پایین مقدار یون های هیدروژن افزایش می باید که به عنوان یک رقیب با یون های مثبت ترکیبات آلی عمل کرده و توسط زیولیت جذب شده و میزان جذب ترکیبات آلی را کاهش می دهد. این تیجه با مطالعات شاه محمدی و همکاران مطابقت دارد(۱۵). با افزایش pH تا 7 میزان جذب افزایش می باید در این محدوده pH مکانیسم اصلی در فرایند جذب تبدیل یون می باشد. در pH های بالاتر از 7 نیروی دافعه بین آنیون های موجود در



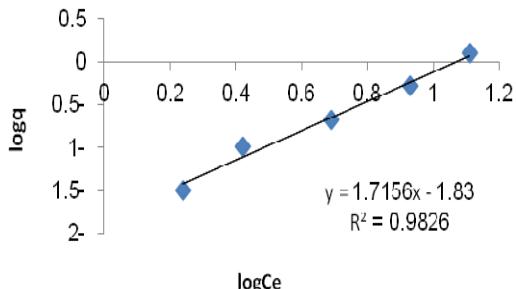
تصویر شماره ۳: بررسی تأثیر تغییرات غلظت محلول حاوی DOC بر میزان کارایی جذب pH, DOC محلول: ۷، زمان تماس: ۴۸ ساعت، دوز جاذب ۲۰ گرم بر لیتر



تصویر شماره ۴: ایزوترم جذب لانگمویر برای جذب سطحی DOC  
بر روی زئولیت طبیعی



تصویر شماره ۵: ایزوترم جذب فروندلیچ برای جذب سطحی DOC  
بر روی زئولیت طبیعی



تصویر شماره ۶: ایزوترم جذب فروندلیچ برای جذب سطحی DOC  
بر روی زئولیت اصلاح شده

موردن استفاده قرار گرفت، همان‌طور که در تصویر شماره ۲ نشان داده شده است، میزان جذب با افزایش دوز جاذب تا ۲۰ گرم بر لیتر افزایش یافته و پس از آن با افزایش دوز جاذب تا ۵۰ گرم بر لیتر میزان جذب کاهش یافته است، بنابراین افزایش بیشتر دور جاذب افزایش معنی‌دار راندمان را به دنبال نداشت، افزایش دوز جاذب باعث افزایش فضاهای در دسترس و افزایش راندمان حذف می‌گردد. از آن سو افزایش دوز جاذب و ثابت ماندن غلظت DOC محلول می‌تواند موجب کاهش نیروی محركه مولکولهای DOC شود و ظرفیت جذب را کاهش دهد. برای توصیف چگونگی واکنش بین ماده جاذب و ماده جذب شونده ایزوتروم‌های جذب مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعه ایزوتروم در واقع ارتباط بین غلظت DOC در محلول و مقدار DOC جذب شده بر سطح فاز جامد در شرایطی که هر دو فاز در تعادل با یکدیگر قرار دارند، است. در این مطالعه داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوتروم لانگمیر و فرونالیچ تحلیل شد.

**زنولیت طبیعی اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی (Surfactant Modified Natural Zeolite (SMNZ))**

برای جذب اسید هیومیک از محلول‌های آبی مورد آزمایش قرار گرفت. سورفکتانت هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA) برای اصلاح زنولیت مورد استفاده قرار گرفت. میزان جذب هیومیک اسید به وسیله SMNZ بیشتر از زنولیت طبیعی (NZ) بود. با افزایش میزان بارگذاری HDTMA روی زنولیت میزان جذب هیومیک اسید افزایش نشان داد. حضور یون کلسیم در محلول موجب افزایش جذب اسید هیومیک روی زنولیت اصلاح شده گردید. با افزایش  $H^+$  میزان جذب کاهش یافت. سیتیک جذب شبه درجه دو به دست آمد. مدل لانگ موئیر تطابق بیشتری نشان داد(۱۱).

ستیل پیریدینیوم بروماید (CPB) برای اصلاح زنولیت طبیعی مورد استفاده قرار گرفت. زنولیت اصلاح شده با این سورفکتانت (SMZ) برای جذب تانیک اسید (TA) از محلول آبی در حضور یون مس ( $Cu^{2+}$ ) مورد

ترکیبات آلی و بارهای OH<sup>-</sup> موجود در سطح جاذب موجب کاهش میزان جذب می‌شود. بنابراین در محدوده pH=۷ بالاترین میزان حذف را داریم. بر طبق نتایج به دست آمده زنولیت طبیعی تمایل بسیار پایینی نسبت به زنولیت اصلاح شده برای جذب ترکیبات آلی از خود نشان داد. حداکثر کارایی حذف برای زنولیت طبیعی ۴۵ درصد و برای زنولیت اصلاح شده با سورفکتانت ۶۵ درصد حذف مواد آلی در pH=۷ و دوز ۲۰ گرم بر لیتر جاذب حاصل شد که این نتایج با نتایج علی مهدوی و همکاران که برای حذف نیترات از زنولیت اصلاح شده بکار گرفته شد، مطابقت دارد(۱۶). علت کارایی بالای زنولیت اصلاح شده نسبت به زنولیت طبیعی به دلیل تغییر خصوصیات بارسطحی کاتی توسط سورفکتانت آلکیل دی متیل بنزیل آمونیوم کلراید است. زنولیت از اکسیدهای فلزی تشکیل شده که گروه‌های عاملی را در سطح زنولیت ایجاد می‌کنند، طی فرایند اصلاح زنولیت این گروه‌های عاملی تغییر یافته و در نتیجه ظرفیت جذب نسبت به زنولیت طبیعی افزایش می‌یابد.

**تأثیر غلظت بر کارایی جذب**

نمودار کارایی حذف در مقابل افزایش غلظت بیان می‌دارد، با افزایش غلظت DOC محلول میزان جذب نیز افزایش یافته افزایش غلظت از ۳۸/۰۸ به ۳۸/۰۸ کارایی جذب را از ۱۴ درصد به ۴۵ درصد برای زنولیت طبیعی واز ۲۷ درصد به ۶۵ درصد برای زنولیت اصلاح شده با سورفکتانت افزایش می‌دهد که با نتایج کاظم ندافی همکاران مطابقت دارد(۱۷). که دلیل این افزایش جذب افزایش نیروی محركه انتقال جرم و اثر متقابل جاذب و جذب شونده می‌تواند باشد. برای تعیین اثر دوز جاذب بر فرایند جذب سطحی روی زنولیت طبیعی و زنولیت اصلاح شده با سورفکتانت، مقدار ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰ گرم بر لیتر از هر کدام از این دو جاذب برای آزمایشات جذب در pH برابر ۱۱، غلظت اولیه DOC محلول (۳۸/۰۸ پی پی ام) و مدت زمان تماس ۴۸ ساعت،

شونده و ترکیبات آلی غیریونیزه شونده مورد مقایسه قرار گرفت. جذب ترکیبات آلی یونیزه شونده وابسته به  $pH$  بود و با افزایش  $pH$  افزایش یافت. در صورتی که  $pH$  جذب ترکیبات آلی غیر یونیزه شونده در  $pH$  های مختلف ثابت به دست آمد. ترکیباتی که خاصیت هیدروفوبیک بیشتری داشتند بهتر و بیشتر به وسیله  $SMZ$  جذب شدند(۱۰). جذب داروهای مترو نیدازول و سولفامتوکسازول به وسیله زئولیت طبیعی ( $NZ$ ) و زئولیت  $SMZ$  در شرایط اسیدی افزایش قابل ملاحظه ای نشان داد و با افزایش  $pH$  کاهش یافت(۱۳).

حذف اسید فولویک با استفاده از زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت ( $SMZ$ ) در فیلتر با بستر ثابت مورد بررسی قرار گرفت. زئولیت کلینوپیتولایت به وسیله دترجنت هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید ( $HDTMA$ ) مورد اصلاح سازی قرار گرفت. در درون فیلتر قرار گرفته و محلول آبی حاوی اسید فولویک از آن عبور داده شد. اثر پارامترهای نظری میزان بارگذاری  $HDTMA$  روی زئولیت، میزان فلوی عبوری اسید فولویک و غلظت محلول شست و شو دهنده مورد ازمايش قرار گرفت. بهترین شرایط عملکرد زمانی بود که میزان بارگذاری  $HDTMA$  ۱۲۰ درصد ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی ( $ECEC$ ) و میزان عبور جریان ۵ برابر حجم راکتور بر ساعت ( $BV/h$ ) بود. برای واجذب اسید فولویک از روی فیلتر محلول اتانول ۳۰ درصد به میزان  $23 BV$  با سرعت ۵  $BV/h$  از روی فیلتر عبور داده شد و بدین ترتیب فیلتر احیا گردید. اندازه گیری پتانسیل زتا میین جذب تک لایه ای و جذب  $SMZ$  بود(۱۲).

حذف آلاینده های آلی به وسیله زئولیت ستری اصلاح شده با سورفکتانت ( $SMZ$ ) مورد بررسی قرار گرفت. سورفکتانت مورد استفاده هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید ( $HDTMA$ ) بود. زئولیت مورد استفاده به صورت مصنوعی با استفاده از خاکستر زغال سنگ تهیه گردید. در این بررسی جذب ترکیبات فلزی یونیزه

## سپاسگزاری

بدین وسیله از همکاری کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی مازندران در تصویب و پشتیبانی این طرح تقدیر و تشکر به عمل می آید.

## References

1. Daifullah AAM, Grgis BS, Gad HMH. A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004; 235(1-3): 1-10.
2. Uyguner-Demirel C, Bekbolet M. Significance of analytical parameters for the understanding of natural organic matter in relation to photocatalytic oxidation. *Chemosphere* 2011; 84(8): 1009-1031.
3. Matilainen A, Sillanpää M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere* 2010; 80(4): 351-365.
4. Saadi I, Borisover M, Armon R, Laor Y. Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence, UV and DOC measurements. *Chemosphere* 2006; 63(3): 530-539.
5. Zazouli MA, Nasseri S, Mahvi AH, Mesdaghinia AR, Younecian M, Gholami M. Determination of hydrophobic and hydrophilic fractions of natural organic matter in raw water of Jalalieh and Tehranspars water treatment plants (Tehran). *Journal of Applied Sciences* 2007; 7(18): 2651-2655.
6. Lamsal R, Montreuil KR, Kent FC, Walsh ME, Gagnon GA. Characterization and removal of natural organic matter by an integrated membrane system. *Desalination* 2012; 303: 12-16.
7. Dianati Tilaki RA, Kahe D, Zazoli MA. Efficiency of Zeolite Clinoptilolite in Removal of Ammonium ion from Polluted Waters. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(97): 249-56.
8. Dianati Tilaki RA, Kayani S, Hassani Nejad-Darzi SK, Yazdani Cherati J. Kinetics Study on Adsorption of Three Azo Dyes (Reactive Red 198, Cationic Red GTL 18 and Cationic Red GRL 46) by Zeolite Clinoptilolite. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(118): 158-169.
9. Hong H-J, Kim H, Lee Y-J, Yang J-W. Removal of anionic contaminants by surfactant modified powdered activated carbon (SM-PAC) combined with ultrafiltration. *J Hazard Mater* 2009; 170(2-3): 1242-1246.
10. Xie J, Meng W, Wu D, Zhang Z, Kong H. Removal of organic pollutants by surfactant modified zeolite: Comparison between ionizable phenolic compounds and non-ionizable organic compounds. *J Hazard Mater* 2012; 231-232: 57-63.
11. Zhan Y, Lin J, Qui Y, Gao N, Zhu Z. Adsorption of humic acid from aqueous solution on bilayer hexadecyltrimethyl ammonium bromide-modified zeolite. *Front Environ Sci Engin China* 2011; 5(1): 65-75.
12. Wang Sh, Gong W, Liu X, Gao B, Yue Q. Removal of fulvic acids using the surfactant modified zeolite in a fixed-bed reactor. *Separation and Purification Technology* 2006; 51(3): 367-373.
13. Lin J, Zhan Y, Zhu Z. Adsorption characteristics of copper (II) ions from aqueous solution onto humic acid-immobilized surfactant-modified zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects* 2011; 384(1-3): 9-16.
14. Bazrafshan E. KMF. Evaluation of color removal of methylene blue in aqueous solution by plant ash persica. north khorasan university of medical sciences. *J North Khorasan Univ Med Sci* 2012; 4(4): 523-532.
15. Shamohammadi S, Adel I. Removal of Manganese from Aqueous Solution by Natural Zeolite in the Presence of Iron,

- 
- Chrome and Aluminum Ions. Iranian Journal of Water and Wastewater 2011; 23(1): 66-75.
16. Mahdavi MA, Liaghat A, Sheikh mohamadi Y. Nitrate Removal from agricultural wastes using modified zeolite. Iranian Water Research Journal, IWRJ 2010; 5(8): 117.
17. Nadafi K, Rastkari N, Nabizadeh R, Gholami M Sarkhosh M. Performance of Modified Natural Zeolite for Removal of 2,4,6-Trichlorophenol From Aqueous Solutions. The Journal of Toloo-e-Behdasht 2014; 12(4): 36-47.
18. Farias T, Menorval LC, Zajac J, Rivera A. Adsolubilization of drugs onto natural clinoptilolite modified by adsorption of cationic surfactants. Colloids Surf B Biointerfaces 2010; 76(2): 421-426.