

کارایی نانو زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی در حذف پیش‌سازهای محصولات ثانوی گندزدایی از آب آشامیدنی

بیژن بینا^۱، افشین ابراهیمی^۲، امیر محمدی^۳، محمد مهدی امین^۴، حمیدرضا پورزمانی^۵

چکیده

مقدمه: مواد آلی طبیعی نظیر اسید هیومیک عامل اصلی تولید محصولات ثانویه گندزدایی می‌باشد. هدف این مطالعه تعیین کارایی نانو زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت در حذف اسید هیومیک از آب بود.

روش‌ها: اصلاح نانو زئولیت کلینوپیلولایت توسط سورفکتانت کاتیونی همگرا دسیل تری آمونیوم بر ماید با دوزهای ۵، ۳، ۱، ۰/۵ و ۰/۱ g در ابتدا و انتهای فرایند جذب، غلظت اسید هیومیک به همراه کدورت و pH موردنظر آزمایش قرار گرفت.

یافته‌ها: آزمون آماری ANOVA یک طرفه، بین دوز سورفکتانت کاتیونی و غلظت اسید هیومیک حذف شده، ارتباط معنی‌داری نشان داد ($P < 0.001$)؛ به طوری که با افزایش دوز سورفکتانت کاتیونی، نسبت‌های کدورت اولیه به کدورت نهایی و UV_{254}/UV_{254} (میزان جذب نور در طول موج UV_{254} در نمونه اولیه) به UV_{254} (نهایی) دارای تغییراتی بود. در دوز ۷ و ۰/۱ g سورفکتانت کاتیونی، بیشترین راندمان حذف اسید هیومیک به ترتیب ۹۶ و ۸۶ درصد با کمترین تغییرات در مقدار pH و کدورت در درجه حرارت اتفاق ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) به دست آمد.

نتیجه‌گیری: نتایج این مطالعه نشان داد که اصلاح نانو زئولیت برای حذف پیش‌سازهای محصولات ثانوی گندزدایی ضروری می‌باشد؛ چرا که این ترکیبات به علت دارا بودن بار سطحی منفی، توانایی جذب آتیون‌ها را ندارند. همچنین مصرف سورفکتانت کاتیونی با دوز ۰/۱ g و راندمان حذف ۹۶ درصد با داشتن pH منطبق بر نقطه ایزوکلریک می‌تواند به عنوان غلظت بهینه مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: نانو زئولیت، سورفکتانت کاتیونی، اسید هیومیک، محصولات ثانوی گندزدایی، آب آشامیدنی.

نوع مقاله: تحقیقی

پذیرش مقاله: ۲۷/۰۶/۰۹

دریافت مقاله: ۱۸/۰۲/۰۹

مواد غیر بهداشتی هستند و اثرات سوء آن‌ها روی سلامتی انسان به اثبات رسیده است. در تصفیه متداول آب‌ها در اکثر کشورهای در حال توسعه، از کلر برای زدودن این آلودگی‌ها استفاده می‌شود (۱). تری‌هالومتان‌ها، هالواتونیت‌ریل‌ها و هالواتستیک اسیدها از شایع‌ترین محصولات ثانویه ناشی از

مقدمه
افزایش جمعیت و فعالیت‌های مختلف صنعتی باعث آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی شده است. مواد آلی طبیعی که بخش اعظمی از آلودگی‌های آب را شامل می‌شود، عامل اصلی تولید محصولات ثانویه گندزدایی با کلر می‌باشد. این

این مقاله حاصل بخشی از نتایج به دست آمده از طرح تحقیقاتی شماره ۳۸۹۱۳۳ در قالب پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه علوم پزشکی اصفهان است.

۱. استاد، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران.
۲. استادیار، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران.
۳. دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران. (نویسنده مسؤول)
Email: r_mohammadi@hlth.mui.ac.ir
۴. دانشیار، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران.
۵. دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران.

و Bekbolet در ترکیه حذف اسید هیومیک از آب را با استفاده از دی اکسید تیتانیوم بررسی کردند و در شرایط بهینه توانستند ۷۰ درصد آن را حذف نمایند (۱۱). تشیعی و همکاران نیز از نانو زئولیت A برای حذف کادمیوم و اسید هیومیک استفاده نمودند و ظرفیت جذب نانو زئولیت را برای جذب آلاینده‌ها بیشتر از دیگر زئولیتها گزارش کردند (۱۲). Liu و همکاران طی تحقیقی با استفاده از پلی آلمینیوم کلراید، راندمان حذف اسید هیومیک آب را در محدوده pH بین ۵ تا ۶ بیش از ۹۰ درصد به دست آوردند (۱۳). البرزفر و همکاران هم در دانمارک قابلیت حذف اسید هیومیک آب را توسط نانو فیلتراسیون مورد بررسی قرار دادند و در نهایت به راندمان بالایی دست یافتند (۱۴).

با عنایت به مطالعه گفته شده، یکی از روش‌های نوین برای حذف مواد هیومیکی از منابع آلب‌های سطحی، استفاده از جاذب‌های طبیعی در مقیاس نانو می‌باشد. این نوع جاذب‌ها با توجه به وجود سطح ویژه فوق العاده زیادشان می‌توانند جهت کاهش یا حذف آلاینده‌های آلی از منابع آب به نحو مؤثری مورد استفاده قرار گیرند (۱۵). از این رو این مطالعه با هدف به دست آوردن کارایی حذف پیش‌سازهای تشکیل دهنده تری هالومتان‌ها از منابع آب توسط نانو زئولیت اصلاح شده با غلظت‌های مختلف سورفتکتانت کاتیونی انجام شد.

روش‌ها

خصوصیات نانو جاذب مورد استفاده

در این مطالعه نانو زئولیت کلینوپیتولولایت [با فرمول شیمیایی $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{NaK}_3)$] که فراوان ترین و ارزان‌ترین زئولیت طبیعی می‌باشد (۱۶)، از شرکت نانوشل آمریکا خریداری شد. بنابر اطلاعات ارایه شده از سوی شرکت سازنده، اندازه ذرات این نانو زئولیت بین ۳۰ تا ۶۰ نانومتر (شکل ۱)، pH آن در محدوده ۸ تا ۹ و سطح ویژه آن $160 \text{ m}^2/\text{g}$ است. جدول ۱ آنالیز شیمیایی ترکیب نانو زئولیت کلینوپیتولولایت را نشان می‌دهد.

واکنش مواد آلی طبیعی با کلر هستند که سمی و سلطان‌زا می‌باشند (۳، ۲). مواد آلی طبیعی موجود در آب شامل ترکیبی از اسیدهای هیدروفیلیک، اسیدهای کربوکسیلیک، اسیدهای آمینه و هیدرات‌های کربن هستند که در حدود ۵۰ درصد آن را مواد هیومیکی (اسید هیومیک و اسید فولویک) تشکیل می‌دهند (۴). مواد هیومیکی دارای ماکرومولکول‌های پیچیده‌ای هستند که در اثر تجزیه شیمیایی و بیولوژیکی بقایای گیاهان و حیوانات تولید می‌شوند (۵). این مواد قادرند با برخی عناصر ناچیز مانند مس، سرب، کادمیوم و روی کمپلکس تشکیل دهنند و نقش چشم‌گیرتری در شیمی آب ایفا کنند. بعضی از این فلزات مانند چیوه در حالت ترکیب با مواد هیومیکی و تشکیل لیگاند به طور قابل ملاحظه‌ای سمی‌تر از حالت یونی فلز به تنها ی می‌باشند (۶، ۷). روش‌های معمول حذف مواد هیومیکی طبیعی در صنعت تصفیه آب شامل استفاده از فرایندهای جداسازی فیزیکی همچون انقاد و لخته‌سازی، تعویض یونی، جذب سطحی توسط کربن فعال و یا جاذب‌های زئولیت طبیعی در مقیاس معمولی و نانو، فیلتراسیون غشایی (۸) و فرایندهای تجزیه شیمیایی شامل کاربرد عوامل اکسید کننده قوی، تابش اشعه ماورای بنفش و ازن زنی می‌باشد (۹).

به لحاظ اهمیت بهداشتی این مواد و محصولات ثانویه گندزدایی در کشورهای مختلف دنیا تحقیقات وسیعی صورت گرفته است. Wang و همکاران که طی مطالعه‌ای از زئولیت اصلاح شده با سورفتکتانت کاتیونی در یک رآکتور با بستر ثابت برای حذف اسید فولویک استفاده نمودند، نشان دادند که مقادیر بهینه حذف اسید فولویک در شرایط بار سورفتکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA-Br) یا (Hexa decyl trimethyl ammonium bromide میزان ۱۲۰ درصد ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی (ECEC) یا External cationic exchange capacity جریان عبوری از بستر ۵ BV/h (حجم بستر در ساعت) می‌باشد، ضمن این که در این تحقیق، جذب اسید فولویک به زئولیت اصلاح شده به علت خاصیت هیدروفوبیک و باند شدن هیدروژن قابل توجه بود (۱۰). در مطالعه دیگری،

در ادامه نانو زئولیت جداسازی شده به مدت ۲۴ ساعت در فور آزمایشگاهی با درجه حرارت 105°C خشک گردید. به منظور اصلاح نهایی نانو زئولیت، از سورفتکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید با غلظت‌های 0.5 g/l ، 1 g/l و 10 g/l استفاده شد. این مخلوط با هم به مدت ۲۴ ساعت و با سرعت 150 rpm هم زده شد. سپس توسط سانتریفیوژ جداسازی شد. در نهایت جاذب تهیه شده به این روش، پس از شستشو با آب مقطر دو بار تقطیر، در فور با درجه حرارت 105°C به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید و تا زمان استفاده در زیر دیسیکاتور محافظت شد (۱۸، ۱۹).

آزمایش‌ها

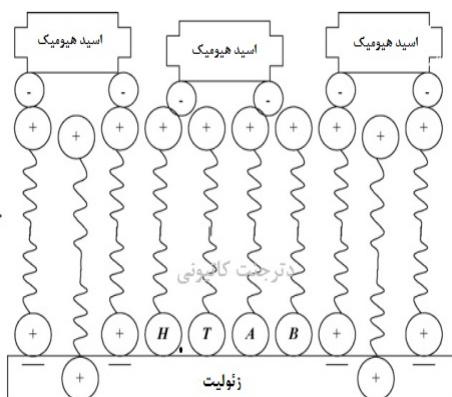
کلیه نمونه‌برداری‌ها و روش‌های آنالیز نمونه‌ها طبق مرجع روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب (۲۰) و در درجه حرارت اتاق ($20 \pm 2^{\circ}\text{C}$) (۲۰) با سه بار تکرار انجام شد. آزمایش‌های مربوط به کارایی نانو زئولیت روی نمونه‌های آب سنتیک به صورت تایپوسته و بسته انجام گرفت. نمونه‌های سنتیک ترکیبی از آب مقطر و اسید هیومیک بود. اسید هیومیک مورد نیاز این مطالعه از شرکت سیگما الدریج (Sigma-Aldrich) خریداری و محلول‌هایی با غلظت 100 ppm تهیه شد. برای به دست آوردن شرایط بهینه حذف پیش‌سازهای تری هالومتان توسط نانو زئولیت‌های اصلاح شده، دوزهای 0.5 g/l ، 1 g/l و 10 g/l سورفتکتانت و 0.8 g/l نانو زئولیت اصلاح شده به 100 میلی‌لیتر از

جدول ۱: ترکیب شیمیایی نانو زئولیت کلینوپتیلاولیت

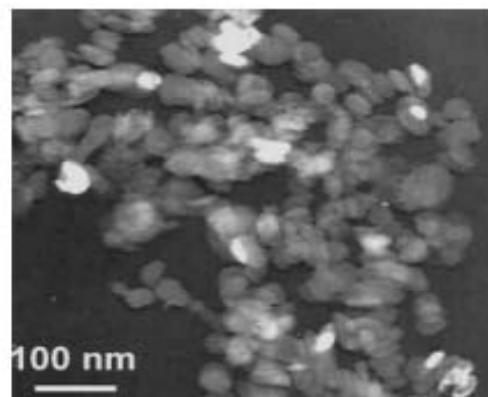
ترکیبات	درصد وزنی نانو زئولیت
SiO_4	۶۹/۴۴
Al_2O_3	۱۱/۸۷
Fe_2O_3	۱/۳۰
Ti_2O	۰/۱۸
K_2O	۱/۳۱
Na_2O	۰/۶۸
CaO	۲/۲۸
MgO	۰/۹۹

اصلاح نانو زئولیت

زئولیت طبیعی با داشتن بارهای منفی سطحی، ظرفیت بالایی برای جذب و تبادل کاتیونی دارد، ولی قادر به جذب بالای آلائینده‌های آنیونی نمی‌باشد. از این رو مطابق شکل شماتیک ۲ بایستی به گونه‌ای اصلاح شود تا بارهای مثبت در سطح آن ایجاد گردد (۱۷). در این مطالعه مقادیر سورفتکتانت کاتیونی HDTMA-Br در محدوده 0.5 g/l تا 10 g/l به کار گرفته شد. بدین منظور 10 g نانو زئولیت با 0.5 mg/l سوپرکلینو زئولیت کاتیونی جهت اصلاح، تماس داده شد. به این ترتیب که نانو زئولیت مذکور ابتدا با محلول مولار کلرید سدیم به مدت ۲۴ ساعت با همزن با سرعت 150 rpm پیش تصفیه شد. سپس با مخلوط حاصله با یک دستگاه سانتریفیوژ $3k30$ سرعت 16000 rpm جداسازی شد. سپس تا منفی شدن نتیجه آزمایش نیترات نقره، با آب مقطر دوبار تقطیر شستشو داده شد.



شکل ۲: شماتیکی از جذب اسید هیومیک در سطح نانو زئولیت اصلاح شده با سورفتکتانت کاتیونی



شکل ۱: عکس (Transmission electron microscopy) TEM از اندازه متوسط نانو زئولیت

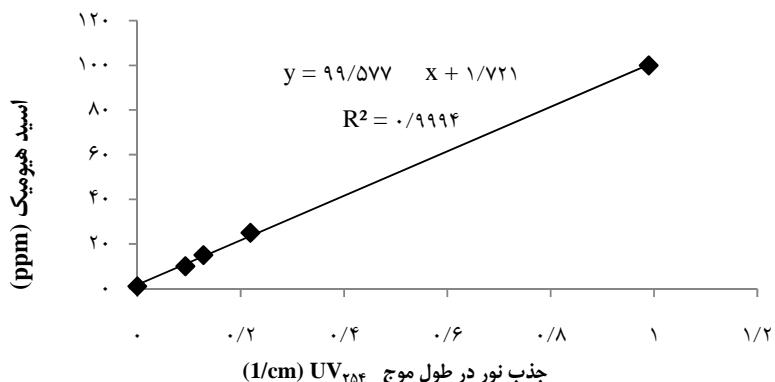
استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب در سل کوارتزی ۱۰ mm و توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر DR-5000، در محدوده طول موج UV₂₅₄ انجام شد و طبق منحنی استاندارد، درصد حذف به دست آمد.

یافته‌ها

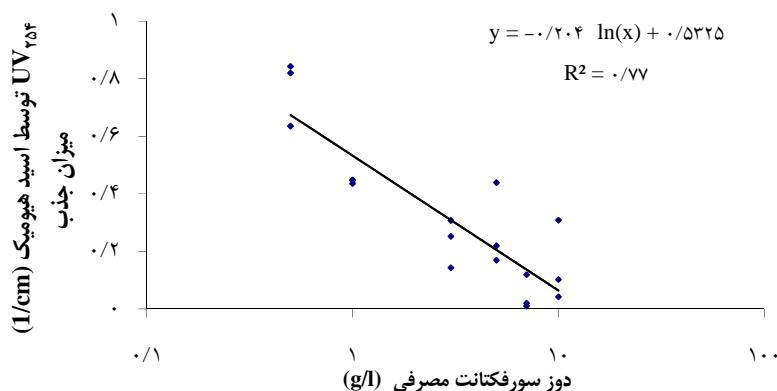
با عنايت به اين که بين غلظت اسييد هيوميك و ميزان جذب نور در طول موج UV₂₅₄ همبستگي وجود دارد (۲۰)، از اين رو برای تعیین غلظت اسييد هيوميك با توجه به مقادير جذب نور در طول موج UV₂₅₄ قبل از انجام آزمایش‌ها، منحنی کالibrasiون مطابق نمودار ۱ در پنج غلظت ۱، ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ ppm اسييد هيوميك تهیه شد.

نمونه‌های آب حاوی ۱۰۰ ppm اسييد هيوميك افزوده شد و به مدت زمان ۲ ساعت در درجه حرارت اتاق ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) روی شicker تماس داده شد. اساس انتخاب اين دوزها مطالعات قبلی محققین در اين زمينه و در ابعاد ميكرو و ماكرو زئوليت است که با لحاظ نمودن سطح ويژه نانو زئوليت انجام شد. سطح ويژه نانو زئوليت در حدود ده برابر زئوليت معمولی می‌باشد (۲۱).

همچنين کدورت و pH در ابتدا و انتهای فرایند حذف اندازه‌گيري شد. يکی از مشکل‌ترین مراحل اين تحقیق جadasازی نانو زئوليت از نمونه آب بعد از فرایند جذب بود که توسط دستگاه الترا سانتریفيجو با دور ۱۶۰۰۰ rpm انجام گرفت. سنجش غلظت اسييد هيوميك به عنوان عامل اصلی پيش‌ساز محصولات ثانوي گندزدایی بر اساس روش (B) (۵۹۱۰) مرجع روش‌های



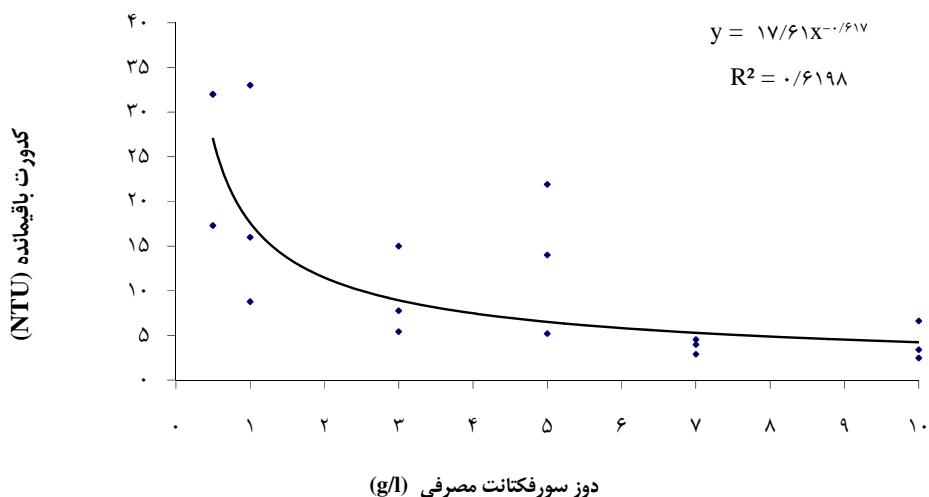
نمودار ۱: ارتباط بين غلظت اسييد هيوميك و مقادير جذب نور در طول موج UV₂₅₄



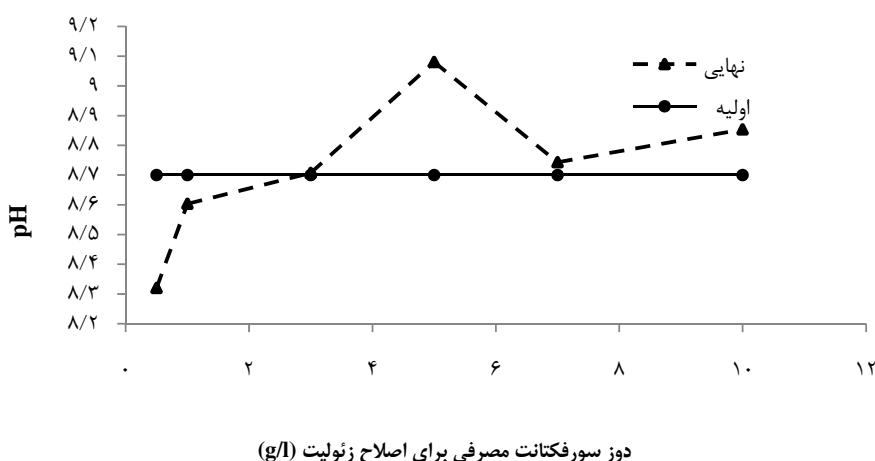
نمودار ۲: ارتباط بين غلظت سورفتکتانت کاتيونی HDTMA-Br مصرفی برای اصلاح نانو زئوليت و ميزان جذب نور در طول موج UV₂₅₄ توسيط اسييد هيوميك

گونه که در این شکل دیده می‌شود، با افزایش دوز سورفکتانت مصرفی برای اصلاح نانو زئولیت، مقدار کدورت باقیمانده در محلول کاهش یافته است. نمودار ۴، pH اولیه و نهایی را با دوزهای مختلف سورفکتانت مصرفی نشان می‌دهد. نمودار ۵ نیز تغییرات pH، راندمان حذف کدورت و میزان جذب نور در طول موج UV₂₅₄ را با افزایش غلظت سورفکتانت مصرفی برای اصلاح نانو زئولیت نشان می‌دهد.

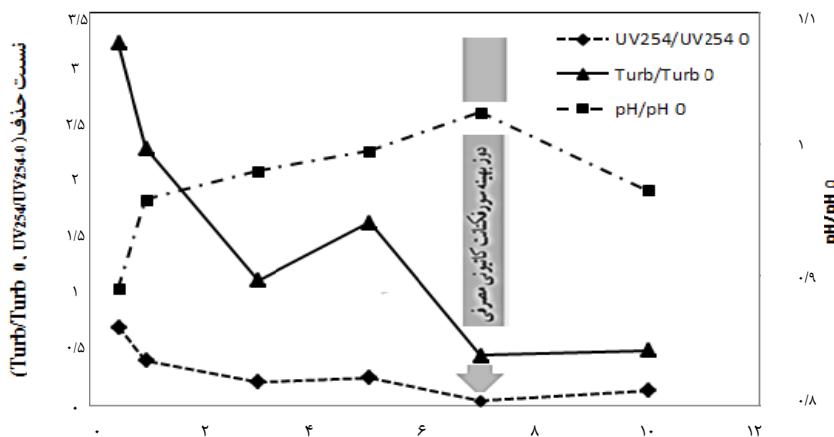
نمودار ۲ ارتباط بین دوز سورفکتانت کاتیونی HDTMA-Br مصرفی برای اصلاح نانو زئولیت و میزان جذب نور در طول موج UV₂₅₄ توسط اسید هیومیک را نشان می‌دهد (که متناسب با غلظت اسید هیومیک است). در غلظت‌های بالای سورفکتانت، درصد حذف اسید هیومیک بالاتر می‌باشد. در نمودار ۳ ارتباط بین غلظت سورفکتانت کاتیونی HDTMA-Br مصرفی برای اصلاح زئولیت و کدورت باقیمانده نشان داده شده است. همان



نمودار ۳: ارتباط بین غلظت سورفکتانت کاتیونی HDTMA-Br مصرفی برای اصلاح زئولیت و کدورت باقیمانده



نمودار ۴: مقایسه pH آب حاوی اسید هیومیک قبل و بعد از افروزن نانو زئولیت به مدت ۲ ساعت



نمونه ۵: مقایسه تغییرات pH، راندمان حذف کدورت و میزان جذب نور در طول موج UV_{۲۵۴} با افزایش غلظت سورفاکтанت مصرفی برای اصلاح نانو زئولیت

سورفکتانت کاتیونی و کدورت باقیمانده رابطه معکوسی وجود داشت؛ به طوری که با افزایش دوز سورفکتانت مصرفی، مقدار کدورت باقیمانده در محلول کاهش یافت. انجام آزمون ANOVA یک طرفه نیز نشان دهنده ارتباط معنی‌دار بین غلظت سورفکتانت کاتیونی مصرفی با کدورت باقیمانده در محلول است ($P < 0.001$). مطالعه Soyer و همکاران که با هدف تصفیه آب آشامیدنی و حذف مواد آلی محلول توسط تلفیقی از رآکتور غشایی و زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت انجام گرفت نیز بیانگر حذف مناسب کدورت در دوز بهینه سورفکتانت مصرفی 3 g/l بود (۱۸).

همان گونه که در نمودار ۴ دیده می‌شود، اگر چه با افزایش دوز سورفکتانت مصرفی در مقادیر pH اندازه‌گیری شده در محلول اولیه و نهایی تفاوت دیده می‌شود، اما آزمون آماری مقایسه میانگین‌ها نشان داد که بین میانگین مقادیر pH محلول اولیه و pH محلول نهایی اختلاف معنی‌داری مشاهده نگردید ($P > 0.357$). به عبارت دیگر مقادیر pH اولیه و نهایی یکسان می‌باشند. از طرف دیگر بر اساس نمودار ۴، کمترین میزان تفاوت‌ها در دوزهای ۳ و ۷ g/L سورفکتانت مصرفی مشاهده می‌شود. در این رابطه بنا بر نتایج سایر مطالعات انجام شده می‌توان چنین قضایت نمود که در دو دوز سورفکتانت

بحث

بر اساس نمودار ۲ با افزایش غلظت سورفکتانت کاتیونی HDTMA-Br مصرفی برای اصلاح نانو زئولیت، میزان UV₂₅₄ در محلول کاهش یافت. جذب نور در طول موج UV₂₅₄ در محلول کاهش یافت. همچنین مطابق نتایج آزمون آماری ANOVA یک طرفه نیز بین غلظت سورفکتانت و غلظت اسید هیومیک حذف شده بر حسب شاخص میزان جذب نور در طول موج UV₂₅₄ ارتباط معنی‌داری وجود داشت ($P < 0.001$). یعنی در غلظت‌های بالای سورفکتانت، درصد حذف اسید هیومیک بر حسب شاخص میزان جذب نور در طول موج UV₂₅₄ افزایش می‌یابد. در مطالعه‌ای که قیاسی و همکاران با هدف حذف کرومات توسط زئولیت کلینوپیتیلوایت طبیعی اصلاح شده با نوع سورفکتانت HDTMA-Br و سیتیل پیریدینیوم بروماید (CPB) انجام دادند، افزایش دوز مصرفی HDTMA-Br از ۰/۱۷ g/l به ۰/۷ g/l منجر به حذف بیشتر کرومات گردید. مولکول‌های سورفکتانت در سطح زئولیت تشکیل دو لایه می‌دهند که یک سر آن هیدرووفیلیک و سر دیگر ش هیدروفوبیک می‌باشد. در نتیجه می‌توانند آلاینده را به خوبی به دام اندازند و حذف نمایند (۲۱)، که با یافته‌های این تحقیق مطابقت دارد. مطابق نمودار ۳، بین غلظت

شد که با نتایج دیگر محققین و این مطالعه مغایرت دارد. علت آن می‌تواند انتخاب نامناسب محدوده pH باشد (۲۴). مواد هیومیکی در منابع آب سطحی در غلظت‌های در حدود میلی‌گرم در لیتر با ابعاد نانو وجود دارند که به علت خواص کلورئیدی و پایداری، حذف آن‌ها در تصفیه‌خانه‌های آب به راحتی امکان‌پذیر نمی‌باشد. نانو زئولیت کلینوپیتیلولايت با غلظت 10 g/l بعد از اصلاح با سورفکتانت کاتیونی، پتانسیل خوبی در جذب اسید هیومیک و حذف آن از محیط آبی از خود نشان داد؛ به طوری که نانو زئولیت کلینوپیتیلولايت اصلاح شده با غلظت‌های 10 g/l تا 100 g/l سورفکتانت کاتیونی HDTMA-Br قادر است به طور متوسط ۷۰ درصد اسید هیومیک (۲۵) تا 96 g/l درصد) را حذف نماید. در دو دوز ۷ و 10 g/l سورفکتانت کاتیونی، بیشترین راندمان حذف اسید هیومیک به ترتیب 96 g/l و 86 g/l درصد حاصل شد. همچنین نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که در غلظت‌های کمتر از 3 g/l سورفکتانت مصرفی، کدورت در انتهای فرایند افزایش یافت. به دلیل قرار گرفتن pH در محدوده استاندارد آب شرب (6 g/l تا 9 g/l)، تغییرات pH برای فرایند مورد بررسی در این پژوهش جزیی و قابل چشمپوشی بود. مقدار جذب سورفکتانت کاتیونی HDTMA-Br روی زئولیت بستگی به ظرفیت تبادل یونی خارجی زئولیت دارد و مستلزم آزمایش‌های اختصاصی می‌باشد (۱۷).

در تحقیقی که Ozdemir و همکاران با هدف حذف رنگ از فاضلاب نساجی توسط زئولیت اصلاحی انجام دادند، غلظت بهینه سورفکتانت کاتیونی HDTMA-Br را 1 g/l به دست آوردند که با توجه به ماکرو بودن جاذب مورد استفاده، با نتایج این مطالعه مطابقت دارد (۱۹). Soyer و همکاران برای حذف مواد طبیعی آلی محلول آب از ماکرو و میکرو زئولیت اصلاح شده با دانه‌بندی $250\text{ }\mu\text{m}$ تا $350\text{ }\mu\text{m}$ میکرومتر اصلاح شده توسط سورفکتانت کاتیونی HDTMA-Br با دوز 3 g/l استفاده نمودند. آن‌ها نشان دادند که دانه‌بندی و اندازه زئولیت هم به علت افزایش سطح تماس یا جذب آلاینده و اصلاح آن برای جذب گروه‌های آلیفاتیک نقش عمده‌ای در حذف مواد آلی محلول آب دارد و در ابعاد نانو زئولیت سطح بیشتری

گفته شده شاید بار خالص سطحی به صفر نزدیک است. به عبارت دیگر pH نقطه بار صفر الکتریکی (pH_{ZPC}) در دوزهای (pH at zero point of charge) مصرفی مذکور حاصل گردیده است و پتانسیل زتا منطبق بر آن نیز، برابر صفر می‌باشد (۲۲). همچنین بر اساس نتایج مطالعه Wang و همکاران، با افزایش دوز مصرفی سورفکتانت، پتانسیل زتا افزایش می‌یابد و در pH نقطه بار صفر الکتریکی مقدار جذب به حداقل مقدار ممکن می‌رسد. از این رو در دوز بهینه سورفکتانت مصرفی، تغییرات اولیه و نهایی pH محلول ناچیز خواهد بود (۱۰). طبق نمودار ۵ با افزایش غلظت سورفکتانت مصرفی، نسبت‌های کدورت اولیه به کدورت نهایی $\text{UV}_{254-0}/\text{UV}_{254}$ (اولیه) به $\text{UV}_{254}/\text{UV}_{254-0}$ (نهایی)، دارای تغییراتی است؛ به طوری که در دوزهای سورفکتانت مصرفی 7 g/l و 10 g/l بیشترین راندمان حذف با کمترین تغییرات در مقدار کدورت pH تولیدی اتفاق افتاد. همچنین نسبت pH اولیه محلول به pH نهایی (pH/pH_0) نیز تغییرات قابل توجهی نشان نمی‌دهد. بنابراین با عنایت به مطالب گفته شده، دوز بهینه سورفکتانت مصرفی برای اصلاح زئولیت در این مطالعه، 7 g/l انتخاب گردید. در واقع در این غلظت، به احتمال نقطه ایزو الکتریک حاصل گردید و pH_{ZPC} معادل pH محلول به می‌باشد (۲۳). بنابراین بیشترین راندمان حذف اسید هیومیک و کدورت حذف شده در انتهای فرایند جذب نیز در این غلظت حاصل گردید.

مطالعه Mendoza و همکاران نیز مؤید این نکته مهم می‌باشد که بیشترین راندمان حذف آنیون آرسنیک توسط زئولیت اصلاح شده با دوز مناسب سورفکتانت کاتیونی در pH_{ZPC} به دست آمد؛ چرا که اندازه یون آلاینده برای جذب بر روی سطح زئولیت در این pH مناسب است و دارای بالاترین pK_a می‌باشد. بنابراین تغییرات اولیه و نهایی pH ناچیز و درصد حذف آلاینده مورد تظر حداقل مقدار ممکن است (۱۷). نتایج تحقیق Chutia و همکاران که با هدف حذف آرسنیک از آب با زئولیت اصلاحی انجام شد، نیز نشان داد که حذف آلاینده در pH اولیه با محدوده 6 g/l تا 10 g/l دارای راندمان خوبی است، ولی pH نهایی نسبت به pH اولیه افت داشت و اسیدی

بر نقطه ایزو الکتریک (Iso-electric point) یا (IEP) به عنوان غلظت پهینه قابل استفاده باشد. بنابراین می‌توان از نانو زئولیت کلینوپتیلوایت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی HDTMA-Br برای حذف مواد پیش‌ساز ترکیبات جانبی گندزدایی در تصفیه آب استفاده نمود.

تشکر و قدردانی

از حمایت مالی معاونت محترم تحقیقات و فن‌آوری این دانشگاه، نهایت تشکر را داریم. همچنین از همکاری صمیمانه گروه محترم بیوتکنولوژی دانشکده فن‌آوری‌های نوین اصفهان و دیگر همکاران مسؤول در این پژوهش قدردانی می‌کنیم.

برای جذب دارد که با اهداف و روش مطالعه حاضر شباهت زیادی دارد و یافته‌های آن مؤید تحقیق حاضر می‌باشد (۱۸). در مجموع با عنایت به نتایج به دست آمده در این تحقیق که در آن جهت حذف اسید هیومیک محلول در آب از نانو زئولیت کلینوپتیلوایت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی HDTMA-Br استفاده گردید، مشخص شد که دوز سورفکتانت کاتیونی HDTMA-Br مصرفی در محدوده ۳ تا ۱۰ g/l برای اصلاح نانو زئولیت و کاربرد آن جهت حذف مواد آلی محلول در آب ضروری می‌باشد. در غلظت‌های کمتر از آن درصد حذف آلینده قابل توجه نمی‌باشد. بر اساس نتایج این تحقیق غلظت ۷ g/l سورفکتانت می‌تواند با داشتن pH منطبق

References

1. Nikolaou AD, Lekkas TD. The Role of Natural Organic Matter during Formation of Chlorination By-products: A Review. *Actahydrochimicaethydrobiologica* 2001; 29(2-3): 63-77.
2. Richardson SD, Thruston AD, Rav-Acha C, Groisman L, Popilevsky I, Juraev O, et al. Tribromopyrrole, brominated acids, and other disinfection byproducts produced by disinfection of drinking water rich in bromide. *Environ Sci Technol* 2003; 37(17): 3782-93.
3. Greca GD, Fabbricino M. DBP formation in drinking water: kinetics and linear modelling. *Water Science & Technology: Water Supply* 2008; 8(2): 161-6.
4. Kitis M, Karanfil T, Kilduff JE, Wigton A. The reactivity of natural organic matter to disinfection by-products formation and its relation to specific ultraviolet absorbance. *Water Sci Technol* 2001; 43(2): 9-16.
5. Sierra MM, Giovanelia M, Parlanti E, Soriano-Sierra EJ. 3D-fluorescence spectroscopic analysis of HPLC fractionated estuarine fulvic and humic acids. *J Braz Chem Soc* 2006; 17(1): 113-24.
6. Patel-Sorrentino N, Mounier S, Lucas Y, Benaim JY. Effects of UV-visible irradiation on natural organic matter from the Amazon basin. *Sci Total Environ* 2004; 321(1-3): 231-9.
7. Bratskaya S, Schwarz S, Chervonetksy D. Comparative study of humic acids flocculation with chitosan hydrochloride and chitosan glutamate. *Water Res* 2004; 38(12): 2955-61.
8. Qdegaard H, Eikebrokk B, Storhaug R. Processes for the removal of humic substances from water -An overview based on Norwegian experiences. *Water Science and Technology* 1999; 40(6): 37-46.
9. Kusakabe K, Aso S, Hayashi JI, Isomura K, Morooka S. Decomposition of humic acid and reduction of trihalomethane formation potential in water by ozone with U.V. irritation. *Water Res* 1990; 24(6): 781-5.
10. Wang S, 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): 367-73.
11. Selcuk H, Bekbolet M. Photocatalytic and photoelectrocatalytic humic acid removal and selectivity of TiO₂ coated photoanode. *Chemosphere* 2008; 73(5): 854-8.
12. Tashauoei HR, Movahedian Attar H, Amin MM, Kamali M, Nikaeen M, Vahid Dastjerdi M. Removal of cadmium and humic acid from aqueous solutions using surface modified nanozeolite A. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2010; 7(3): 497-508.
13. Liu H, Hu C, Zhao H, Qu J. Coagulation of humic acid by PACl with high content of Al13: The role of aluminum speciation. *Separation and Purification Technology* 2009; 70(2): 225-30.
14. Alborzifar M, Jonsson G, Grqn C. Removal of Natural Organic Matter from Two Types of Humic Ground Waters By. *Water Research* 1998; 32(10): 2983-94.
15. Kesraouiouiki S, Cheeseman CR, Perry R. Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 1994; 59(2): 121-6.

16. Armag B, O"zdemir O, Turan M, Celik MS. The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2003; 78(7): 725-32.
17. Mendoza-Barron J, Jacobo-Azuara A, Leyva-Ramos R, Berber-Mendoza M, Guerrero-Coronado R, Fuentes-Rubio L, et al. Adsorption of arsenic (V) from a water solution ontoasurfactant-modified zeolite. *Adsorption* 2011; 17(3): 489-96.
18. Soyer E, Erdim E, Tasiyici S, Koyuncu I. Natural and modified zeolite utilization in submerged membrane reactor for potable water treatment. *Desalin Water Treat* 2009; 9(1-3): 201-10.
19. Ozdemir O, Turan M, Turan AZ, Faki A, Engin AB. Feasibility analysis of color removal from textile dyeing wastewater in a fixed-bed column system by surfactant-modified zeolite (SMZ). *J Hazard Mater* 2009; 166(2-3): 647-54.
20. Eaton AD, Franson MA, American Water Works Association, Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water & wastewater. Washington (DC): American Public Health Association; 2005.
21. Ghiaci M, Kia R, Abbaspour A, Seyedeyn-Azad F. Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve. *Separation and Purification Technology* 2004; 40(3): 285-95.
22. Li Z, Bowman RS. Sorption of perchloroethylene by surfactant-modified zeolite as controlled by surfactant loading. *Environmental Science & Technology* 1998; 32(15): 2278-82.
23. Pan R, Liew K, Xu L, Gao Y, Zhou J, Zhou H. A new approach for the determination of the iso-electric point of nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2007; 305(1-3): 17-21.
24. Chutia P, Kato S, Kojima T, Satokawa S. Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 162(1): 204-11.

The Effectiveness of Nano Zeolite Modified by Cationic Surfactant in the Removal of Disinfection Byproduct Precursors from Potable Water

Bijan Bina¹, Afshin Ebrahimi², Amir Mohammadi³, Mohammad Mehdi Amin⁴, Hamid Reza Pourzamani⁵

Abstract

Background: Natural organic compounds are known as precursors in the formation of disinfection byproducts. The aim of this study was to evaluate of effect of modified cationic surfactant nano zeolite in the removal of humic acid (HA) from water.

Methods: Nano zeolite (clinoptilolite) was modified by cationic surfactant solution hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br), in dosages of 0.5, 1, 3, 5, 7 and 10 g/l. HA, turbidity and pH were measured in the beginning and at the end of the adsorption process.

Findings: According to the results of one-way analysis of variance (ANOVA), there was a significant relationship between cationic surfactant dosage and HA concentration ($P < 0.001$). With increasing HDTMA-Br dosage, final to primary turbidity ratio, and final to primary UV₂₅₄ absorbance ratio varied. In HDTMA-Br dosages of 7 and 10 g/l maximum removal efficiency for HA were respectively 96% and 86% with minimum variations in pH and turbidity value.

Conclusion: This study showed that modification of zeolite for removal of disinfection byproducts from aqueous solution is necessary because these compounds have negative surface charge and are unable to adsorb anions. Moreover, application of HDTMA-Br at a dosage of 7 g/l and with a pH coinciding with isoelectric point can be an optimum concentration.

Key words: Nano Zeolite, Cationic Surfactant, Humic Acid, Disinfection Byproduct, Potable Water.

This article derived from MSc thesis by Isfahan University of Medical Sciences, No: 389133.

1- Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Environmental Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran.

2- Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Environmental Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran.

3- MSc Student, Students Research Committee, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Environmental Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran. (Corresponding Author) Email: r_mohammadi@hslth.mui.ac.ir

4- Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Environmental Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran.

5- MSc Student, Students Research Committee, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Environmental Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran.