**مقاله پژوهشی**
**مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان**
**دوره ۱۵، تیر ۱۳۹۵، ۳۵۴-۳۴۳**

# بررسی کارایی زئولیت‌های کلینوپتی‌لولایت اصلاح‌شده با سورفکتانت‌های هگزادسیل‌تری‌متیل آمونیوم کلراید و n ستیل پیریدینیوم بروماید در حذف نیترات از محلول‌های آبی

**عبدالکاظم نیسی[۱]، علی اکبر بابایی[۲]، مهدی وثوقی[۳]، صفیه مظفری[۴]**

**دریافت مقاله: ۹۴/۱۰/۱۷ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۹۴/۱۲/۱۸ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۹۵/۲/۱۸ پذیرش مقاله: ۹۵/۲/۲۹**

**چکیده**

**زمینه و هدف:** وجود آلاینده‌های سمی مانند آنیون‌های معدنی باعث آلودگی آب‌ها می‌شود و خطرات بالقوه‌ای برای سلامتی انسان‌ها و محیط زیست ایجاد می‌نماید. نیترات به عنوان یکی از این آنیون‌های معدنی، از مهمترین آلاینده‌های منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی محسوب می‌گردد. زئولیت به دلیل خصوصیات جذبی بسیار در سطح وسیعی برای جذب آلاینده‌های آب و فاضلاب استفاده می‌شود. هدف از این پژوهش بررسی کارایی زئولیت کلینوپتی‌لولایت اصلاح‌شده با سورفکتانت در حذف نیترات از محلول‌های آبی بود.

**مواد وروش‌ها:** در این مطالعه آزمایشگاهی، پس از دانه‌بندی و اصلاح زئولیت، اثر پارامترهای pH (۳ تا ۱۲)، فواصل زمانی (۳۰ تا ۳۰۰ دقیقه)، غلظت اولیه نیترات (۲۵۰ تا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر)، غلظت جاذب (۳ تا ۲۰ گرم در لیتر) در مقیاس آزمایشگاهی به‌صورت ناپیوسته مورد بررسی قرارگرفت. داده‌ها با مدل‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ و مطالعات سینتیک جذب مورد آنالیز قرار گرفتند.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که کارآیی حذف نیترات با دوز جاذب، زمان تماس رابطه مستقیم و با غلظت اولیه رابطه معکوس دارد. حداکثر راندمان حذف نیترات برای هر دو جاذب در pH= ۷ و زمان مناسب در حالت تعادل ۱۸۰ دقیقه بود. داده‌های حاصل، برای هر دو جاذب از ایزوترم جذب فروندلیچ و سنتیک درجه دوم کاذب تبعیت می‌کند.

**نتیجه‌گیری:** نتایج این مطالعه نشان می‌دهد زئولیت ایرانی اصلاح‌شده با سورفکتانت قابلیت حذف نیترات را دارد. با توجه به ارزان بودن و در دسترس بودن و سادگی اصلاح، می‌توان این زئولیت را جهت حذف نیترات از آب‌های زیرزمینی به کار برد.

**واژه‌های کلیدی:** نیترات، زئولیت اصلاح شده، سورفکتانت کاتیونی، کلینوپتی‌لولایت،حذف

۱- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران
۲- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران
۳- دانشجوی دکترا مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران
۴- (نویسنده مسئول) دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران
تلفن: ۳۵۲۵۹۴۹۲-۰۷۶، دورنگار: ۳۵۲۵۹۴۹۲-۰۷۶، پست الکترونیکی: safiyeh.mozafari@yahoo.com

[ Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-11-07 ]

[ DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.4.1.2 ]

## مقدمه

در بسیاری از مناطق که از آب‌های زیرزمینی به عنوان منابع تأمین آب آشامیدنی در جوامع شهری و روستایی استفاده می‌شود [۱]، وجود آلاینده‌های سمی مانند آنیون‌های معدنی، یون‌های فلزی و مواد آلی خطرناک باعث آلودگی این آب‌ها می‌شود و خطرات بالقوه‌ای برای سلامتی انسان‌ها و محیط زیست ایجاد می‌نماید [۲].

مصرف نیترات در غلظت‌های مشخص می‌تواند مخاطرات بهداشتی گوناگونی را در انسان به وجود آورد. نیترات معدنی در سیستم گوارشی انسان به نیتریت احیاء شده و پس از جذب توسط خون با هموگلوبین ترکیب می‌شود که این ترکیب، آهن همو گلوبین را اکسید نموده و از ظرفیت ۲ به ظرفیت ۳ تبدیل می‌نماید و هموگلوبین به متهموگلوبین تبدیل می‌گردد [۳]. این عارضه را متهموگلوبینمی می‌نامند که به سندرم کودک آبی (Blue baby) معروف می‌باشد [۴]. به همین دلیل سازمان بهداشت جهانی حد مجاز غلظت نیترات را ۵۰ میلی‌گرم در لیتر بر حسب نیترات و نیتریت را ۳ میلی‌گرم در لیتر بر حسب نیتریت تعیین نموده است[۵].

تکنولوژی‌های موجود برای حذف نیترات عمدتاً شامل روش‌های شیمیایی و تصفیه بیولوژیکی می‌باشد. چندین تکنیک جهت حذف نیترات عنوان شده است که از آن جمله می‌توان دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، تعویض یون، جذب سطحی، احیاء کاتالیتیک و احیاء شیمیایی را نام برد. هر کدام از این روش‌ها دارای مزایا و معایبی می‌باشد. بنابراین با توجه به ناکارامدی و گران بودن روش‌های معمول تصفیه، اغلب محققین به دنبال جاذب‌های جدید و ارزان بوده‌اند. یکی از بهترین و پرکاربردترین جاذب‌های طبیعی، زئولیت‌های طبیعی همچون کلینوپتی‌لولایت است که ارزان قیمت بوده و به راحتی در مقادیر زیاد در بیشتر مناطق جهان همچون ایران در دسترس می‌باشد [۶-۷]. علاوه بر این، این زئولیت یک زئولیت طبیعی با فرمول $Na_6Al_6SI_3O_{72}.H_{24}O_2$ که متشکل از $Sio_4$ و $Alo_4$ متصل‌شده از طریق اتم‌های اکسیژن می‌باشد [۸-۹]. این مشخصات توسط اصلاح با مواد شیمیایی مختلف جهت افزایش راندمان حذف قابل تغییر است. از آنجا که سطح زئولیت‌ها دارای بار منفی می‌باشد، معمولاً زئولیت‌های خام (اصلاح نشده) میلی جهت جذب آنیون‌ها و مواد آلی موجود در محلول‌های آبی از خود نشان نمی‌دهند [۱۰]. سورفاکتان‌ها می‌توانند بر روی سطح خارجی زئولیت یک لایه پوششی آلی بسیار پایدار تشکیل دهند. زئولیت‌های اصلاح‌شده با سورفاکتان‌های کاتیونی، توانایی زئولیت‌ها در جذب آنیون‌ها (نیترات، فسفات، آرسنات، کرومات و غیره)، محلول‌های آلی قطبی و غیرقطبی و هیدروکربن‌های آروماتیک را نسبت به زئولیت‌های اصلاح‌نشده افزایش دهند [۱۱]. مطالعات زیادی در جهان در مورد حذف آلاینده‌ها به وسیله زئولیت‌ها انجام شده است. از جمله در پژوهشی به این نتایج دست یافتند که زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت در حذف نیترات در چهار زئولیت به ترتیب ایالت متحده امریکا>کرواسی>چین>استرالیا افزایش می‌یابد و حذف نیترات در زئولیت اصلاح شده ۱۸-۸ برابر بیشتر از زئولیت خام اندازه‌گیری شد [۱۲]. هم‌چنین، در



[ Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-11-07 ]

[ DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.4.1.2 ]

پژوهشی گزارش شده است که زئولیت طبیعی خام به دلیل داشتن بار منفی هیچ تأثیری بر روی حذف آنیون‌هایی همچون نیترات از محلول‌های آبی ندارد [۱۳]

از آنجایی که زئولیت مکان‌های مختلف به دلیل منشأ و ناخالصی‌های متفاوت، رفتار جذب یکسانی ندارند و به دلیل فراوان بودن مخازن عظیم زئولیت در کشورمان و ظرفیت بالای تبادل یون کلینوپتی‌لولایت و نیز با توجه به اینکه تاکنون مطالعه‌ای جهت بررسی جذب نیترات توسط زئولیت گزارش نشده است، لذا در این مطالعه کارایی زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت‌های هگزا دسیل تری‌متیل آمونیوم کلراید (HDTMA-CL) و n-ستیل پیریدینیوم بروماید (CPB) در حذف نیترات مورد بررسی قرار گرفت.

## مواد وروش‌ها

این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی به‌صورت ناپیوسته در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهوازدر سال ۱۳۹۳ انجام گردیده است. دستگاه اسپکتروفتومتری ماوراء بنفش مدلDR5000 HACH ساخت آمریکا برای اندازه‌گیری نیترات و pH محلول با pH متر Horiba D-14, AZ ساخت کشور کره اندازه‌گیری شد. ترازو مدل OHAUS Discovery آلمان جهت وزن کردن و برای اختلاط از شیکر مدل Gfl35 ساخت کشور آلمان استفاده گردیده است. کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرون PVDF واتمن انگلستان برای جداسازی سوسپانسیون استفاده شد و به منظور تعیین ترکیب شیمیایی زئولیت، آنالیز فلورسانس پرتو ایکس (XRF) و هم‌چنین، جهت شناسایی مواد معدنی موجود در نمونه زئولیت آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) به ترتیب به‌وسیله دستگاه‌های PW2404 X-ray spectrometer و X'Pert MPD انجام شد. کلینوپتی‌لولایت استفاده شده به عنوان یک جاذب در این مطالعه یک نمونه تجاری و از شرکت افرازند سمنان فراهم گردید.

پس از تهیه زئولیت، دانه‌بندی با الک‌های استاندارد ASTM مش ۷۰-۵۰ (۰,۲-۰,۳ میلی‌متر) صورت گرفت و به منظور زدودن گل و لای، چندین بار با آب شستشو و به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر اشباع شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید [۱۴]. قبل از اصلاح سطحی زئولیت با سورفکتانت، جهت یکنواخت نمودن سطح روی زئولیت طبیعی و اشباع سایت‌های تبادل با یون سدیم و نیز بهبود ظرفیت تبادل کاتیون، از نمک کلرید سدیم استفاده شد. به این منظور محلول یک مولار کلرید سدیم تهیه شده و زئولیت‌ها با غلظت ۱۰۰ گرم در لیتر و به مدت ۴۸ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۷۰ دور در دقیقه در تماس با آن قرار داده شدند. به دلیل اینکه آنیون‌های کلراید ممکن است اصلاح زئولیت و ویژگی‌های آن را تحت تأثیر قرار دهند، در ادامه زئولیت با آب مقطر شسته شد تا یون‌های کلراید باقی‌مانده حذف گردد [۱۸-۱۴]. در این پژوهش برای اصلاح زئولیت از سورفکتانت‌های هگزا دسیل تری‌متیل آمونیوم کلراید (HDTMA-CL) و N- ستیل پیریدینیوم بروماید (CPB) استفاده شد. با در نظر گرفتن CMC این دو سورفکتانت



[ Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-11-07 ]

[ DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.4.1.2 ]

که برابر با ۱/۸ میلی‌مول بر لیتر می‌باشد، از غلظت ۰/۵ mmol/L به عنوان غلظت کمتر از CMC، ۲ mmol/L به عنوان غلظت نزدیک به CMC و ۲۵ mmol/L به عنوان غلظت بیشتر از CMC استفاده گردید [۱۹]. با این کار از زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت HDTMA -CL(SMZ#1وSMZ#2 وSMZ#3) و سه نوع زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت CPB ( SMZ#4و SMZ#5 و SMZ#6) و یک نوع زئولیت اصلاح نشده (NMZ) که در مجموع هفت نوع جاذب می‌باشد، تهیه گردید. در نهایت از میان جاذب‌های مختلف، جاذبی که بیشترین راندمان جذب نیترات را به خود اختصاص داده بود را به عنوان جاذب نمونه برای انجام تحقیق انتخاب شد. پس از تهیه محلول سورفکتانت، ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول اصلاحی با غلظت‌های موردنظر (mmol/L ۰/۲۵،۲،۵) در ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و ۱۰ گرم زئولیت فرم سدیمی به آن اضافه و سپس به مدت ۲۴ ساعت توسط شیکر در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و با سرعت ۱۷۰ دور در دقیقه شیک گردید. پس از جداسازی فاز جامد از محلول، زئولیت‌ها با آب مقطر شسته شدند. در پایان زئولیت‌های اصلاح شده در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد در اون به مدت ۱۲ ساعت خشک و تا انتهای کار در دسیکاتور نگهداری شدند [۱۷-۱۵].

در این مطالعه، ابتدا غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات با استفاده از حل کردن $KNO_3$ در آب مقطر تهیه گردید. آزمایش‌های جذب به صورت ناپیوسته و با در نظرگرفتن پارامترهای مورد بررسی که شامل pH (۱۲-۳)، اثر زمان تماس (۳۰ تا ۳۰۰ دقیقه)، دوز جاذب (۲۰ تا ۳ میلی‌گرم در لیتر) و غلظت اولیه نیترات (۲۰ تا ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) بود، انجام گردید. در تمامی آزمایش‌ها حجم محلول‌های مورد استفاده ۱۰۰ میلی‌لیتر و سرعت شیکر ۲۵۰ دور در دقیقه در تماس با جاذب قرار داده شد. در این مطالعه جهت تنظیم pH از محلول سود (NaoH) یک نرمال و اسید سولفوریک (H2SO4) ۰/۱ نرمال استفاده شد و پس از زمان ماند لازم، سوسپانسیون با استفاده از فیلتر 0.45 m (کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ میکرو متر) جدا شد [۱۴] و سریعاً به‌وسیله دستگاه اسپکتروفتومتری ماوراء بنفش در طول موج ۲۲۰ و ۲۷۵ نانومتر برای نیترات اندازه‌گیری گردید. کارایی حذف و مقدار نیترات جذب‌شده پس از مدت زمان t با استفاده از فرمول ذیل محاسبه گردید که در آن $c_0$ و $c_t$ به ترتیب غلظت‌های یون نیترات قبل و بعد از تماس با جاذب می‌باشند. V حجم محلول بر حسب لیتر بوده و m مقدار جاذب بر حسب گرم است [۲۰].

$$\text{کارایی حذف} = \frac{(c_0 - c_e)}{c_{in}} \times 100$$

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{m} V$$

به منظور اطمینان از صحت و دقت نتایج و نیز تکرارپذیری آن‌ها، هر آزمایش سه مرتبه تکرار و از نتایج میانگین گرفته شد. در تمام مراحل جذب، میانگین و انحراف از معیار نتایج آزمایش و هم‌چنین ثابت سنتیک و ایزوترم‌های جذب مورد نیاز با استفاده از نرم افزار محاسباتی Microsoft Office Excel 2007 به دست آمد و داده‌ها با مدل‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ و مطالعات سینتیک جذب مورد آنالیز قرار گرفتند.

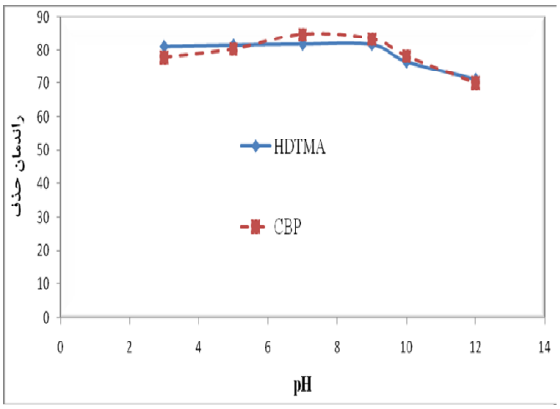


[ Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-11-07 ]

[ DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.4.1.2 ]

## نتایج

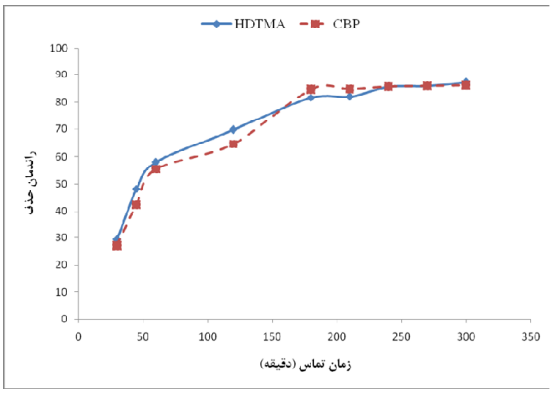
آنالیز ترکیب شیمیایی زئولیت با استفاده از تکنیک XRF نشان داد که بیشترین ترکیبات تشکیل‌دهنده زئولیت طبیعی خام $SiO_2$ و $Al2O_3$ می‌باشد. با توجه به الگوی‌XRD، اصلی‌ترین فاز کریستالی نمونه مورد بررسی کلینوپتی‌لولایت است. نتایج مقایسه کارایی زئولیت خام و اصلاح‌شده با سورفکتانت نشان داد که ظرفیت جذب زئولیت اصلاح‌شده با CPB و HDTMA در حذف نیترات به ترتیب ۱۰/۱۱ و ۱۰/۴ بار بیشتر از زئولیت خام است. با توجه به ظرفیت جذب بالای زئولیت اصلاح‌شده در مقایسه با زئولیت خام، بیشترین جذب مربوط به مقدار بیش از CMC (۲۵mmol/l) برای CPB و HDTMA به‌دست آمد. تغییرات راندمان حذف نیترات برای هر دو جاذب برحسب pHهای متفاوت در نمودار ۱ نشان داده شده است.




***نمودار ۱- تأثیر pH بر فرایند جذب نیترات توسط SMZ (غلظت اولیه۲۰ میلی‌گرم در لیتر ،دوز جاذب۳ گرم در لیتر، زمان تماس۱۸۰ دقیقه)***

با افزایش pH محلول از۳ تا ۷ میزان حذف نیترات در هر دو جاذب افزایش می‌یابد و در افزایش pH از ۷ تا ۱۰ میزان حذف در هر دو جاذب کاهش می‌یابد. بیشترین میزان ظرفیت جذب در pH=۷ ایجاد می‌گردد.

نتایج حاصل از بررسی تأثیر زمان تماس نشان داد که هر چند با افزایش زمان تماس میزان جذب افزایش می‌یابد، اما بیشترین جذب نیترات برای زئولیت‌های اصلاح‌شده مربوط به ۳ ساعت اول آزمایش می‌باشد و پس از آن تقریباً ثابت می‌ماند (نمودار ۲).




***نمودار ۲- تأثیر زمان تماس بر میزان جذب نیترات توسط SMZ (pH=۷ دوز جاذب ۳ گرم در لیتر)***

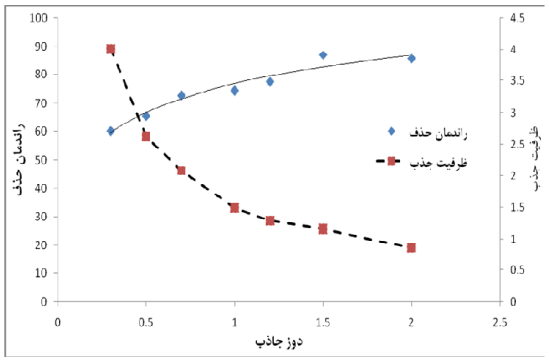
نتایج حاصل از بررسی تأثیر دوز جاذب نشان می‌دهد که با افزایش دوز جاذب از ۳ تا ۲۰ گرم بر لیتر در غلظت ثابت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات، میزان حذف برای جاذب اصلاح‌شده با HDTMA، از ۸۱/۷۳٪ به ۸۵/۵۶٪ افزایش یافته است که بالاترین درصد حذف مربوط به دوز ۱۵ گرم در لیتر می‌باشد. هر چند با افزایش مقدار جاذب، راندمان حذف افزایش می‌یابد، اما مقدار آلاینده جذب‌شده در واحد جرم جاذب از ۴ میلی‌گرم در گرم به ۰/۸۵۵ میلی‌گرم در گرم کاهش یافته است که در نمودار ۳ نشان داده شده است. با توجه به نمودار ۴، میزان حذف برای جاذب اصلاح شده با CPB از ۸۴/۸۷٪ به ۹۶٪ افزایش یافته است که بالاترین درصد حذف مربوط به دوز ۱۲ گرم در لیتر بود. هر چند با افزایش مقدار جاذب راندمان حذف افزایش می‌یابد اما مقدار آلاینده جذب‌شده در واحد جرم



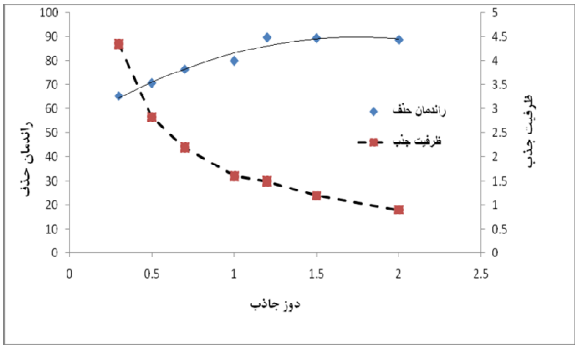
[ Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-11-07 ]

[ DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.4.1.2 ]

جاذب از۴/۳۴ میلی‌گرم در گرم به ۰/۸۸۶ میلی‌گرم در گرم کاهش یافته است.




***نمودار ۳- تأثیر دوز SMZ با HDTMA بر فرایند جذب نیترات توسط SMZ (غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم در لیتر، pH=۷ زمان تماس ۱۸۰ دقیقه)***

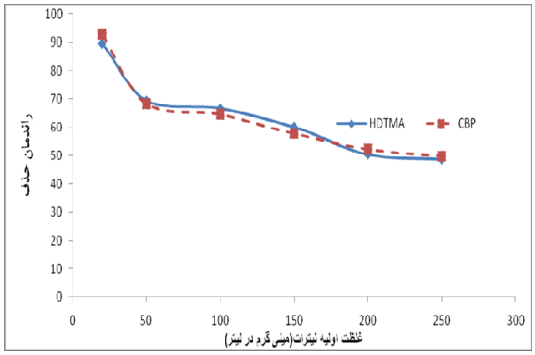



***نمودار ٤- تأثیر دوز SMZ با CBP بر فرایند جذب نیترات توسط SMZ (غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، pH=۷ زمان تماس ۱۸۰ دقیقه)***

هم‌چنین، نمودار ۵ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه نیترات، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد ولی راندمان کاهش می‌یابد، به‌طوری که با افزایش غلظت از ۵۰ به ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان جذب پس از زمان تعادل از ۵/۹۸ میلی‌گرم در گرم (۸۱/۷۳٪) به ۴۰/۶۵ میلی‌گرم در گرم (کارایی۴۸/۷۸) برای جاذب اصلاح شده با HDTMA و ۶/۱۸ میلی‌گرم در گرم (۸۴/۸۷٪) به ۴۱/۴۸ میلی‌گرم در گرم (کارایی ۴۹/۷۸) برای جاذب CPB افزایش یافته است.

## بحث

در فرایندهای جذب تعیین ترکیبات جاذب از نکات مهم و مورد توجه می‌باشد. آنالیز XRD زئولیت طبیعی نشان می‌دهد که زئولیت استفاده‌شده در این پژوهش به دلیل داشتن نسبت Si/Al بیشتر از ۴، از نوع کلینوپتی‌لولایت می‌باشد [۲۲]. این داده‌ها، نتایج آنالیز XRD را نیز تأیید می‌کند که این زئولیت عمدتاً از کلینوپتی‌لولایت تشکیل شده است.




***نمودار ۵- تأثیر غلظت اولیه نیترات بر میزان جذب نیترات توسط SMZ(pH=۷) دوز جاذب ۳ گرم در لیتر و زمان تماس ۱۸۰ دقیقه)***

طبق نتایج، همان طور که انتظار می‌رفت زئولیت طبیعی خام راندمان پایینی در جذب نیترات داشت و اصلاح زئولیت باعث افزایش قابل توجه در ظرفیت جذب این جاذب شد. نتایج Nadafi و همکاران نشان داد که زئولیت خام راندمان پایینی در جذب ۲،۴،۶ تری‌کلروفنل دارد و تغییر سطح زئولیت با سورفاکتانت می‌تواند آنیون‌ها و املاح قطبی و غیرقطبی را جذب کند که با نتایج تحقیق حاضر همخوانی دارد [۱۴]. یکی از پارامترهای مهم در فرایند جذب، pH اولیه محلول است که می‌تواند از طریق تأثیر بر ساختار نیترات و بار سطحی زئولیت، در فرایند



[ Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-11-07 ]
[ DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.4.1.2 ]

جذب مؤثر باشد. کاهش pH محلول منجر به افزایش پروتون قابل دسترس می‌شود که این امر باعث افزایش شارژ مثبت در سطح زئولیت و در نتیجه افزایش جذب نیترات توسط زئولیت در محیط اسیدی می‌شود [۲۳]. در محیط بازی به دلیل افزایش دانسیته شارژ منفی نزدیک به سطح زئولیت، دفع الکتروستاتیکی نیترات افزایش یافته و در نتیجه راندمان کاهش می‌یابد [۲۴]. در مطالعات انجام شده توسط Moussavi و همکاران برای حذف هم‌زمان اسید هیومیک و آمونیاک با زئولیت طبیعی بدون اصلاح نتایج مشابهی به دست آمد؛ به طوری که در pH خنثی راندمان حذف به بیشترین مقدار خود رسید و با افزایش یا کاهش pH راندمان حذف نیز کاهش پیدا کرد. نتایج مطالعه یاد شده با نتایج این تحقیق همخوانی دارد [۲۵].

نتایج حاصل از بررسی زمان واکنش برای هر دو جاذب نشان داد که کارایی حذف نیترات با گذشت زمان افزایش می‌یابد. میزان حذف نیترات در مراحل ابتدائی بیشتر است که این به خاطر تماس بیشتر جاذب با محلول نیترات و بیشتر بودن تعداد محل‌های خالی بر روی سطح جاذب می‌باشد که با گذشت زمان تعداد این محل‌ها کاهش می‌یابد و با اشغال تدریجی این محل‌ها توسط نیترات، نیروی دافعه بین مولکول‌های ماده جذب شونده بیشتر می‌شود و میزان حذف یا همان جذب نیترات کاهش می‌یابد [۲۶]. در تحقیقی که Zhan و همکاران بر روی حذف اسید هیومیک با زئولیت‌های اصلاح‌شده با سورفکتانت CPB انجام دادند، نشان داده شد که بیشترین حذف اسید هیومیک در دقایق اولیه صورت می‌گیرد و رفته‌رفته کاهش یافت تا اینکه در ۴۰۰ دقیقه به تعادل رسید [۱۵]. تحقیقی دیگر که توسط Zhan و همکاران باز روی جذب اسید هیومیک زئولیت اصلاح‌شده با سورفکتانت HDTMA انجام شده، نشان داد که میزان جذب اسید هیومیک با افزایش زمان افزایش می‌یابد و پس از ۲۵۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. نتایج این تحقیقات با نتایج تحقیق حاضر همخوانی دارد [۲۷].

غلظت اولیه نیترات یکی از پارامترهای مهم در فرایند حذف می‌باشد. نتایج حاصل از غلظت اولیه نیترات برای هر دو جاذب نشان داد که با افزایش نیترات درصد حذف کاهش می‌یابد .علت کاهش راندمان با افزایش غلظت اولیه نیترات این است که در غلظت‌های پایین‌تر سطح بیشتری بر روی جاذب وجود دارد که نیترات را جذب می‌کند اما با افزایش غلظت این سطح کاهش می‌یابد و از طرفی نیروی‌های دافعه بین مولکول‌های نیترات جذب شده بر روی سطح جاذب افزایش پیدا می‌کند. Mahvi و همکاران مشاهده نمودند که با افزایش غلظت اولیه اسید هیومیک از ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر راندمان حذف کاهش می‌یابد که با نتایج این تحقیق همخوانی دارد [۲۸].

هم‌چنین، بر اساس نتایج حاصله مشخص گردید که با افزایش میزان غلظت جاذب، سطح تماس جذب و در نتیجه میزان جذب افزایش می‌یابد، اما ظرفیت جذب (میزان جذب بر واحد جرم جاذب) کاهش پیدا می‌کند. دلیل کاهش میزان ظرفیت جذب را می‌توان به واکنش‌های داخل ذره‌ای از جمله تراکم، به علت افزایش میزان جاذب نسبت داد که موجب کاهش مساحت سطحی جاذب شده و همچنین باعث افزایش سایت‌های



[ Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-11-07 ]

[ DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.4.1.2 ]

غیر اشباع روی سطح جاذب می‌شود [۲۵]. در تحقیق Arabi و همکاران بر فرایند حذف نیترات از محلول آبی از طریق زئولیت اصلاح‌شده با سورفاکتانت هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم بروماید نشان داده شد که با افزایش غلظت جاذب و زمان تماس، راندمان حذف افزایش می‌یابد که با نتایج تحقیق حاضر همخوانی دارد [۲۹].

بر اساس مدل‌های ایزوترمی، داده‌های به دست آمده از بررسی ظرایب همبستگی این دو مدل نشان می‌دهند که جذب نیترات بر روی زئولیت اصلاح شده با HDTMA از مدل جذب فروندلیچ ($R^2$=٪۹۷/۵) و جذب نیترات بر روی زئولیت اصلاح‌شده با CPB از ایزوترم فروندلیچ ($R^2$=٪۹۵/۵) تبعیت می‌کند. ضریب جداسازی (RL) برای هر دو جاذب و همهٔ غلظت‌های اولیهٔ بین صفر و یک تعیین گردید که نشان‌دهنده جذب مناسب نیترات در زئولیت اصلاح‌شده بود. بررسی سینیتیک جذب نیز نشان داد که مدل سینتیکی درجه دوم کاذب هم‌پوشانی بهتری با داده‌های حاصل از این مطالعه برای هر دو جاذب دارد. جذب نیترات توسط زئولیت اصلاح‌شده نشان می‌دهد که میزان جذب/حذف نیترات با کاهش غلظت اولیه نیترات، افزایش زمان واکنش، دوز جاذب و pH افزایش می‌یابد.

## نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که کارایی حذف نیترات توسط زئولیت اصلاح‌شده با سورفاکتانت با دوز جاذب و زمان تماس رابطهٔ مستقیم و با غلظت اولیه رابطهٔ معکوس دارد. با توجه به عملکرد قابل قبول و حذف مناسب نیترات توسط زئولیت اصلاح‌شده با سورفاکتانت می‌توان آن را به عنوان جاذب با کارایی بالا برای حذف نیترات از محلول آبی به حساب آورد. بنابراین، با توجه به منابع عظیم زئولیت در ایران و سادگی اصلاح، می‌توان این منابع ارزان و در دسترس را به‌طور گسترده در حذف آلاینده‌های آنیونی مانند نیترات از آب‌های زیرزمینی به کار برد. با وجود این، به دلیل تأثیر پارامترهایی نظیر درجه حرارت و حضور سایر آنیون‌ها و کاتیون‌ها در فرایند جذب و استفاده از آنها به‌صورت گسترده، مطالعات تکمیلی در این زمینه توسط دیگر محققین پیشنهاد می‌شود.

## تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان‌نامه دانشجویی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط می‌باشد که با پشتیبانی مرکز تحقیقات دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی جندی‌شاپور اهواز گروه مهندسی بهداشت محیط تصویب و حمایت مالی شده است. پژوهشگران مراتب سپاس خود را از دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی جندی شاپور اهواز و کلیه بزرگوارانی که ما را در انجام این پژوهش یاری نمودند، ابراز می‌دارند.



[ Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-11-07 ]
[ DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.4.1.2 ]

# References


[1] Malakootian M, Tahergoorabi M. Removal efficiency of nitrate in drinking water using iron nano-particles and determine the optimum conditions. *Toloo e Behdasht* 2011; 10(2): 35-43. [Farsi]

[2] Malakootian M, Yousefi N, Fatehizadeh A. Survey efficiency of electrocoagulation on nitrate removal from aqueous solution. *Int J Environ Sci Tech* 2011; 8(1): 107-14. [Farsi]

[3] Cameron SG ,Schipper LA. Hydraulic properties hydraulic efficiency and nitrate removal of organic carbon media for use in denitrification beds. *Ecol Eng* 2012; 41(36): 1-7.

[4] Hekmatzadeh A, Karimi JA, Talebbeydokhti N, Kløve B. Modeling of nitrate removal for ion exchange resin in batch and fixed bed experiments. *Desalination* 2011; 284(1): 22-31. [Farsi]

[5] Chakravarthy SS, D'souza G, Srivastava N, Nayak BB, Nerurkar AS. Carbon sources influence the nitrate removal activity community structure and biofilm architecture. *Bioresource Technol* 2012; 117(1): 292-9.

[6] Jensen VB , Darby JL, Seidel C, Gorman C. Nitrate in Potable Water Supplies: Alternative Management Strategies. *Crit Rev Env Sci Tec* 2013; 44(20): 2203-86.

[7] Mwale M. Ammonia removal from water by ion exchange using South African and Zambian zeolite samples. [Dissertation]. Research gate: Rhodes University; 2000.

[8] Lebedynets M, Sprynskyy M, Sakhnyuk I, Zbytniewski R, Golembiewski R, Buszewski B. Adsorption of ammonium ions onto a natural zeolite transcarpathian clinoptilolite. *Adsorpt Sci Technol* 2004; 9 (22): 731-41.

[9] Sprynskyy M ,Lebedynets M, Terzyk AP, Kowalczyk P, Namieśnik J, Buszewski B. Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions. *J Colloid Inter Sci* 2005; 284(2): 408-15.

[10] Karadag D, Akgul M, Tok S and Faki. AAdsorption equilibrium and kinetics of reactive black 5 and reactive red 239 in aqueous solution onto surfactant-modified zeolite. *J Chem Eng* 2007; 52 (5): 1615-20.

[11] Li Z ,Bowman R, Kirk J. Enhanced Reduction of Chromate and Pelletized Surfactant-Modified Zeolite/Zerovalent Iron. *Environ Sci Techno* 2010; 33 (23): 4326–30.

[12] Huade G, Erick B, Chuanyu Z, Honglin Z, Dora A, John H. Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four




[ Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-11-07 ]

[ DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.4.1.2 ]

selected natural zeolites. *J Hazard Mater* 2010; 183(1-3): 616-21.

[13] Shoumkova A. Zeolites for water and wastewater treatment: An overview. Research Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials. Special Issue on Global Fresh Water Shortage 2011; 2:10-70.

[14] Nadafi K, Rastkari N, Gholami M. Performance of Modified Natural Zeolite for Removal of 2,4,6-Trichlorophenol from Aqueous Solutions. *Toloo e Behdasht* 2012; 12(41): 36-47. [Farsi]

[15] Zhan Y, Zhu Z, Lin J, Qiu Y, Zhao J. Removal of humic acid from aqueous solution by cetylpyridinium bromide modified zeolite. *J Environ Sci* 2011; 22(9): 1327-34.

[16] Wang S, Zhu ZH. Humic acid adsorption on fly ash and its derived unburned carbon. *Colloid Interface Sci* 2007; 315(1): 41-6.

[17] Huang H, Lee NH, Young T, Gary A, Lozier JC, Jacangelo J. Natural organic matter fouling of low-pressure, hollow-fiber membranes: Effects of NOM source and hydrodynamic conditions. *Water Res* 2007; 41(17): 3823-32.

[18] Yousef R, Eswed B. The effect of pH on the adsorption of phenol and chlorophenols onto natural zeolite. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp* 2009; 334(1-3): 92-9.

[19] Hyung KM. Characterization of NOM in the Han River and evaluation of treatability using UF-NF membrane. *Environ Res* 2005; 97(1): 116-23.

[20] Ehrampoush M, Ghanizadeh G, Ghaneian M. Equilibrium and kinetics study of reactive red 123dye removal from aqueous solution by adsorption on eggshell Environl. *Iran J Environ Health Sci Eng* 2011; 8(2): 101-8.

[21] Warchoł J, Misaelides P, Petrus R, Zamboulis D. Preparation and application of organo-modified zeolitic material in the removal of chromates and iodides. *J Hazard Mater* 2006; 137(3): 1410-16.

[22] Torabian A, Kazemian H, Seifi L, Bidhendi GN, Azimi AA, Ghadiri SK. Removal of Petroleum Aromatic Hydrocarbons by Surfactant modified Natural Zeolite: The Effect of Surfactant. *Clean–Soil, Air, Water* 2010; 38(1): 77-83. [Farsi]

[23] Öztürk N, Bektaş T. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *J Hazard Mater* 2004; 112(1): 155-62.

[24] Bhatnagar A ,Sillanpää M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chem Eng J* 2011; 168(2): 493-504.

[25] Moussavi G, Talebi S, Farrokhi M, Sabouti RM. The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite. *Chem Eng J* 2011; 171(3): 1159-69. [Farsi]

[ Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-11-07 ]

[ DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.4.1.2 ]

[26] Naeej OB, Mohseni BA, Jonidi JA, Esrafili A, Rezaee KR. Removal of Nitrate from Water using Supported Zero-Valent Nano Iron on Zeolite. *Iran j Health Environ* 2012; 5(17): 475-86. [Farsi]

[27] Zhan Y, Lin J, Qiu Y ,Gao N, Zhu Z. Adsorption of humic acid from aqueous solution on bilayer hexadecyltrimethyl ammonium bromide-modified zeolite. *Front Environ Sci En* 2011; 5(1): 65-75.

[28] Mahvi AH,Vosoughi M, Mohammadi MJ, Asadi A, Hashemzadeh B, Zahedi A. Sodium Dodecyl Sulfate Modified-Zeolite as a Promising Adsorbent for the Removal of Natural Organic Matter From Aqueous Environments. *Health Scope* 2016; 5(1): 1-8.

[29] Arabi, Askari G. The study process of removing nitrate from an aqueous solution of the surfactant modified zeolite more hexadecyltrimethy _ lammonium bromide. the Sixteenth National Conference of Environmental Health: Tabriz University of Medical Sciences, School of Public Health; 2013. [Farsi]

[ Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-11-07 ]

[ DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.4.1.2 ]

# Performance Evaluation of Hexadecyltrimethyl Ammonium Chloride (HDTMA-CL) and Cetylpyridinium Bromide (CPB) Modified Zeolite Clinopitolite inRemoval of Nitrates from Aqueous Solutions

**A.K. Neisi[1], A.A. Babaei[2], M. Vosoughi[3], S. Mozaffari[4]**

**Received: 07/01/2016 Sent for Revision: 08/03/2016 Received Revised Manuscript: 07/05/2016 Accepted: 18/05/2016**

**Background and Objectives**: Toxic contaminants such as inorganic anions cause water pollution and create some potential risks to human health and the environment. Nitrate as an inorganic anion is one of the most important sources of pollutants for surface and underground waters. Regarding adsorptive properties of zeolite, it is widely used to absorb water and wastewater pollutants. The aim of this study was to investigate the nitrate removal from the aqueous solutions by using zeolite clinoptilolite modified by surfactants.

**Materials and Methods:** In this laboratory study, the zeolites granulated and modified by surfactant Hexadecyltrimethyl Ammonium Chloride and cetylpyridinium bromide were investigated through the impact of the parameters such as pH (3 to12), time (30 to 300 min), initial concentration of nitrate (20 to 250 mg/L), and adsorbent dose (5 to 20 grams per liter) in a batch laboratory scale. For better understanding of the adsorption process, the experimental data were analyzed with Langmuir and Freundlich isotherm models and kinetic adsorption studies.

**Results:** The results showed that nitrate removal efficiency had a reversed relationship with adsorbent dose and direct contact time,The results also showed that the removal of nitrate from solution is inversely related to the initial nitrate concentration. The maximum nitrate removal efficiency for both absorbents was in pH=7. Time of nitrate removal was obtained by 180 min in equilibrium. The data for both absorbents follow Freundlich adsorption isotherm and pseudo-second degree kinetics.

**Conclusion:** The results of the study showed that the Iranian surfactant-modified zeolites could be used effectively for removal of nitrate. Considering its low cost, easily availability and modification, the zeolites can be used to remove nitrate from underground waters.

**Key words:** Nitrate, Modified Zeolite, Cationic Surfactants, Clinoptilolite, Removal

**Funding:** This research was funded by Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Iran

**Conflict of interest:** None declared.

**Ethical approval:** The Ethical Committee of Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, approved the study.

**How to cite this article:** Neisi AK, Babaei AA, Vosoghi M, Mozaffari S. Performance Evaluation of Hexadecyltrimethyl Ammonium Chloride (HDTMA-CL) and Cetylpyridinium Bromide (CPB) Modified Zeolite Clinopitolite in Removal of Nitrates from Aqueous Solution. *J RafsanjanUniv Med Sci* 2016; 15(4): 343-54. [Farsi]

*1- Assistant Prof ., Dept. of Environmental Health Engineering, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Iran*
*2- Associated Prof., Dept. of Environmental Health Engineering, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Iran*
*3- PhD Student of Environmental Health Engineering, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Iran*
*4- MSc Student of Environmental Health Engineering, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Iran*
*(Corresponding Author) Tel: (076) 35259492, Fax: (076) 35259492, E-mail: safiyeh.mozafari@yahoo.com*



[ Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-11-07 ]

[ DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.4.1.2 ]