

## Detoxification of Organophosphorus Compound from Water with Mesoporous Silica

Mohammad Ali Amani<sup>1</sup>, Kambiz Tahvildari<sup>1</sup>, Ramin Karimian<sup>2</sup>, Ali Mohammad Latifi<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Applied Biotechnology Research Center, Baqiyatallah University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Received: 14 February 2017 Accepted: 8 July 2017

### Abstract

**Background and Aim:** Organophosphorus pesticides are a group of dangerous substances that were widely used as warfare agents or agricultural pesticides. The aim of this experimental study was to investigate the detoxification of diazinon pesticide (as a model of organophosphorus compounds) from water with mesoporous silica.

**Methods:** The mesoporous silica was produced via sol-gel method and characterized its structure by using XRD, FTIR, BET and SEM techniques. Adsorption tests were carried out in a batch system to study the effect of various parameters (pH, contact time, adsorbent dose and initial concentration) on the detoxification. Also, the kinetic and adsorption isotherms have been investigated in this study.

**Results:** The results showed that the maximum adsorption capacity (135 mg/g) based on Langmuir adsorption isotherm is at pH=6, initial concentration 50 mg/L, 50 min and adsorbent dose 0.1 g/L, and also the maximum removal percentage (72%) was obtained at adsorbent dose 10 g/L. The adsorption isotherm and kinetic model were obtained to be conforming to Langmuir model and pseudo-second order, respectively.

**Conclusion:** Based on the high adsorption capacity of mesoporous silica for diazinon removal, it can be concluded that the mesoporous silica is an effective adsorbent for detoxification of organophosphorus pesticides from water.

**Keywords:** Organophosphorus Pesticides, Mesoporous Silica, Adsorption Modeling

\*Corresponding author: Ali Mohammad Latifi, Email: [amlatifi290@gmail.com](mailto:amlatifi290@gmail.com)

## سم زدایی ترکیب ارگانوفسفره از آب بوسیله سیلیکای مزوحفره

محمد علی امانی<sup>۱</sup>، کامبیز تحویلدار<sup>۱</sup>، رامین کریمیان<sup>۲</sup>، علی محمد لطیفی<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

<sup>۲</sup> مرکز تحقیقات بیوتکنولوژی کاربردی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه الله (عج)، تهران، ایران

### چکیده

**زمینه و هدف:** سموم ارگانوفسفره یک گروه از ترکیبات خطرناک هستند که به عنوان عوامل جنگی یا آفت کش های کشاورزی بطور گسترده مورد استفاده قرار گرفته اند. هدف این مطالعه آزمایشگاهی حذف سم دیازینون (به عنوان مدلی برای سموم ارگانوفسفره) از محیط های آبی بوسیله سیلیکای مزوحفره می باشد.

**روش ها:** سیلیکای مزوحفره با روش سل-ژل تهیه شده و تعیین خصوصیات ساختاری با آنالیزهای FTIR، XRD، BET و SEM انجام شد. آزمایش های جذب در سیستم بسته برای بررسی اثر پارامترهای مختلف (مانند pH، زمان، غلظت و دوز جاذب) بر سم زدایی انجام شدند. همچنین مدل های سینتیکی و ایزوترم های جذب در این پژوهش مورد مطالعه قرار گرفتند.

**یافته ها:** بر اساس نتایج بدست آمده بالاترین ظرفیت جذب (۱۳۵ mg/g) بر اساس ایزوترم لانگمویر در pH=۶، غلظت ۵۰ mg/L، زمان ۵۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۱ g/L و همچنین بالاترین درصد حذف (۷۲٪) در دوز جاذب ۱۰ g/L از سیلیکای مزوحفره بدست آمده اند. ایزوترم جذب و مدل سینتیکی به ترتیب مطابق با مدل لانگمویر و معادله شبه درجه دوم بدست آمده اند.

**نتیجه گیری:** با توجه به ظرفیت جذب بالای سیلیکای مزوحفره برای حذف دیازینون، می توان نتیجه گرفت که این ترکیب می تواند به عنوان جاذبی موثر برای سم زدایی سموم ارگانوفسفره از آب مورد استفاده قرار گیرد.

**کلیدواژه ها:** سموم ارگانوفسفره، سیلیکای مزوحفره، مدل سازی جذب

\* نویسنده مسئول: علی محمد لطیفی. پست الکترونیک: [amlatifi290@gmail.com](mailto:amlatifi290@gmail.com)

دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۱۱/۲۶ پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۰۴/۱۷

## مقدمه

سموم ارگانوفسفره مانند مالاتیون، دیمتوات، کلروپیروفوس، دیازینون، سارین و سومان دسته ای از آلودگی های زیست محیطی هستند که به علت استفاده آن ها به عنوان عوامل جنگی یا سموم کشاورزی در محیط زیست منتشر شده اند (۱). سموم ارگانوفسفره اثرات سمی خود را از طریق فسفوریلاسیون برگشت ناپذیر آنزیم استیل کولین استراز در بدن انجام می دهند که منجر به آسیب جبران ناپذیر به سلول های عصبی شده و در نتیجه ممکن است باعث علائمی مانند کاهش فشار خون، ضعف عضلانی، نارسایی تنفسی، بیهوشی، تشنج و مرگ گردند (۲). از اینرو حذف این ترکیبات از محیط زیست بخصوص آب آشامیدنی درارای اهمیت ویژه ای می باشد. بطوریکه حداکثر میزان مجاز تعیین شده توسط سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا (EPA) برای اکثر سموم ارگانوفسفره در آب آشامیدنی کمتر از  $30 \mu\text{g/L}$  می باشد (۳).

دیازینون یکی از سموم ارگانوفسفره است که به عنوان آفت کش در کشاورزی و دامداری بطور گسترده مورد استفاده قرار می گیرد (۴). دیازینون به عنوان سمی با خطر متوسط و کلاس II در سازمان بهداشت جهانی WHO شناخته شده است. سمیت حاد ( $\text{LD}_{50}$ ) دیازینون برای رت و موش به ترتیب  $1250 \text{ mg/kg}$  و  $80 \text{ mg/kg}$  تا  $135 \text{ mg/kg}$  می باشد. از طرف دیگر اثرات مزمن دیازینون برای دوزهای مختلف از  $10 \text{ mg/kg/day}$  برای خوک تا  $1000 \text{ mg/kg/day}$  برای رت گزارش شده است (۵). تاکنون روش های مختلفی از جمله الکتروشیمیایی (۶)، جذب (۷)، تجزیه آنزیمی (۸) و فتوکاتالستی (۹) برای حذف سموم ارگانوفسفره مورد استفاده قرار گرفته اند اما حذف این ترکیبات بوسیله جذب به دلیل ساده بودن فرآیند و هزینه های پایین تر ترجیح داده می شود. توسعه جذب های جدید با ظرفیت جذب بالا برای آلاینده های ارگانوفسفره دارای اهمیت زیادی می باشد. در سال های اخیر سیلیکاهای مزوحفره مانند MCM-41، SBA-15 و SBA-16

به عنوان کلاس جدیدی از نانو جذب های مهندسی شده توسعه یافته اند (۱۰). این ترکیبات دارای سطح ویژه بالا، حجم حفرات بالا و ظرفیت جذب بالا می باشند که این ویژگی ها می توانند باعث بدست آمدن راندمان بالا در حذف آلودگی های مختلف شود (۱۱). تا کنون فرآیند جذب ترکیبات آلی مانند مشتقات فنول، تری نیتروتولوئین، نیتروبنزن، سیانوریک اسید، انواع ترکیبات رنگی و هیدروکربن های آروماتیک و پلی آروماتیک بوسیله سیلیکاهای مزوحفره مختلف مورد مطالعه قرار گرفته اند (۱۲) اما تاکنون گزارشی از جذب ترکیبات ارگانوفسفره بوسیله آن ها منتشر نشده است. از اینرو در این پژوهش، پتانسیل سیلیکای MCM-41 برای جذب دیازینون (به عنوان مدلی برای سموم ارگانوفسفره) از آب در غلظت های بالای سم که احتمال ایجاد سمیت حاد وجود دارد مورد مطالعه قرار خواهد گرفت. اثر پارامترهای مختلف مانند pH، دوز جذب، زمان تماس، غلظت اولیه و دمای جذب مورد بررسی قرار

گرفته و همچنین مطالعات سینتیکی و ایزوترم های جذب شامل لانگمویر و فروندلیچ برای جذب دیازینون بوسیله سیلیکای MCM-41 انجام خواهند شد.

## روش ها

در این پژوهش سنتز سیلیکای MCM-41 با روش گزارش شده توسط Grün و همکارانش در سال ۱۹۹۷ انجام شد (۱۳). در این سنتز ۵ گرم از ماده ستریونیوم بروماید (CTAB) به عنوان قالب در ۱۵۰ گرم آب مقطر در دمای  $50^\circ\text{C}$  حل شده و سپس ۱۲۰ گرم اتانول و ۲۷ گرم محلول آمونیاک به محیط واکنش اضافه گردید. مخلوط فوق به مدت ۱۵ دقیقه در دمای  $25^\circ\text{C}$  همزده شد و سپس  $9/5$  گرم از ماده تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) به محیط واکنش اضافه شد. واکنش به مدت ۲ ساعت در شرایط فوق انجام شد. محصول واکنش به صورت جامد سفید رنگ بوسیله فیلتراسیون جدا شده و با آب مقطر و متانول شستشو داده شد. سپس جامد بدست آمده در آون با دمای  $80^\circ\text{C}$  کاملاً خشک گردید. حذف قالب CTAB از سیلیکا با روش کلسینه کردن در کوره با دمای  $550^\circ\text{C}$  به مدت ۵ ساعت انجام شد.

**مشخصه یابی جاذب:** در این پژوهش جهت شناسایی ساختار و خواص فیزیکی و شیمیایی جاذب سنتز شده از روش های FTIR، XRD، SEM و BET استفاده شد. جهت تأیید ساختار شیمیایی سیلیکای سنتز شده و حذف قالب از سیلیکای مزوحفره آنالیز FTIR مورد استفاده قرار گرفت. جهت بررسی و اطمینان از سنتز ساختار بلور سیلیکای مزوحفره MCM-41 از پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. تعیین شکل و اندازه تقریبی ذرات سیلیکای سنتز شده با استفاده از میکروسکپ الکترونی (SEM) انجام شد. مساحت سطح نمونه جاذب از طریق جذب و واجذب گاز نیتروژن از روش BET محاسبه شد.

**آزمایش های جذب:** همه آزمایش های جذب بصورت ناپوسته در فالکن های ۱۵ میلی لیتری شامل ۱۰ میلی لیتر از محلول آبی دیازینون با غلظت های مختلف با دور همزن  $180 \text{ rpm}$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  انجام شد. نمونه گیری در فواصل زمانی مشخص انجام شده و جداسازی جاذب از محلول با سانتریفیوژ در دور  $14000 \text{ rpm}$  انجام گردید. غلظت باقیمانده دیازینون در محلول بوسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج  $248 \text{ nm}$  تعیین شد. اثر pH در محدوده ۳ تا ۹، دوز جاذب در محدوده  $0/1$  تا  $10 \text{ g/L}$ ، زمان تماس از ۳۰ ثانیه تا ۱۲۰ دقیقه، غلظت اولیه از  $5$  تا  $50 \text{ mg/L}$  مورد آزمایش قرار گرفتند. ظرفیت های جذب تعادلی بوسیله معادله ۱ محاسبه شدند.

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V / W \quad \text{معادله ۱}$$

$q_e$  مقدار دیازینون جذب شده به ازای واحد وزن جاذب ( $\text{mg/g}$ )،  $C_0$  غلظت اولیه دیازینون در محلول بر حسب  $\text{mg/L}$

آب بر روی سیلیکا تشکیل شده اند، پیک های  $1080 \text{ cm}^{-1}$  و  $\text{cm}^{-1}$   $965$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه Si-OH و پیک های  $\text{cm}^{-1}$   $807$  و  $\text{cm}^{-1}$   $460$  مربوط به ارتعاشات خمشی اتم اکسیژن در گروه Si-O-Si سیلیکا می باشند (شکل ۱- الف). الگوی XRD ترکیب MCM-41 یک پیک قوی در ناحیه ۲ و دوپیک ضعیف تر در  $4/3$  و  $4/8$  بر محور  $2\theta$  نشان می دهد که به ترتیب با عداد  $100$ ،  $110$  و  $200$  نشان داده می شوند و تأیید کننده ساختار کریستالی سیلیکای MCM-41 می باشد (شکل ۱- ب). آنالیز BET تک نقطه ای نشان می دهد که میزان سطح ویژه ( $S_{\text{BET}}$ ) برای سیلیکای MCM-41 معادل  $489 \text{ m}^2/\text{g}$  می باشد. همچنین میکروگراف SEM نشان دهنده کروی بودن ذرات بوده و اندازه ذرات برای MCM-41 تقریباً بین  $250$  نانومتر تا  $900$  میکرون بدست آمده است (شکل ۱- ج).

اثر pH اولیه محلول در محدوده ۳ تا ۹ بر روی جذب دیازینون در غلظت اولیه  $50 \text{ mg/L}$ ، دوز جاذب  $5 \text{ g/L}$  و زمان  $60$  دقیقه بوسیله جاذب MCM-41 مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۲-الف نشان داده شده است. براساس نتایج بدست آمده ظرفیت جذب دیازینون در محدوده pH اسیدی (از ۳ تا ۵) خیلی پایین می باشد که دلیل آن می تواند پروتونه شدن گروه های عاملی جاذب باشد. همچنین با افزایش pH از ۷ به ۹ مشاهده می شود که ظرفیت جذب به میزان نسبتاً ناچیزی افزایش یافته است. از اینرو pH اولیه محلول ها در آزمایشات بعدی روی ۶ تنظیم شدند. اثر زمان تماس از ۳۰ ثانیه تا ۱۲۰ دقیقه بر روی جذب دیازینون در در غلظت اولیه  $50 \text{ mg/L}$ ،  $\text{pH}=6$  و دوز جاذب  $5 \text{ g/L}$  بوسیله جاذب MCM-41 مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۲-ب نشان داده شده است. نتایج نشان می دهند که زمان مورد نیاز برای رسیدن به ظرفیت جذب تعادلی  $50$  دقیقه می باشد و پس از آن میزان افزایش محسوسی در ظرفیت جذب مشاهده نمی شود. دوز جاذب در محلول یکی از اصلی ترین عوامل موثر بر میزان حذف آلاینده می باشد. در این قسمت اثر دوز جاذب در محدوده  $0.1$  تا  $10 \text{ g/L}$  بر روی ظرفیت جذب و درصد حذف دیازینون در غلظت  $50 \text{ mg/L}$ ،  $\text{pH}=6$  و زمان  $50$  دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۲-ج نشان داده شده است. بر اساس نتایج بدست آمده کاهش دوز جاذب از  $10 \text{ g/L}$  به  $0.1 \text{ g/L}$  به ترتیب باعث افزایش ظرفیت جذب از  $3/6$  به  $135 \text{ mg/g}$  می شود. بنابراین دوز جاذب  $0.1 \text{ g/L}$  در آزمایشات بعدی مورد استفاده قرار گرفت. از طرف دیگر اثر دوز جاذب بر درصد حذف در شکل ۲-د نشان دهنده افزایش درصد حذف به ۷۲ درصد با افزایش دوز جاذب به  $10 \text{ g/L}$  می باشد. غلظت اولیه دیازینون در محلول های آبی از  $5$  تا  $50 \text{ mg/L}$  در  $\text{pH}=6$  و زمان  $50$  دقیقه برای دوز جاذب  $0.1 \text{ g/L}$  مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۲-ه نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که با کاهش غلظت اولیه

Ce غلظت تعادلی یون های فلزی در محلول بر حسب  $\text{mg/L}$  و حجم محلول بر حسب لیتر و W وزن جاذب بر حسب گرم است.

**مدل سازی ایزوترم های جذب:** ایزوترم های جذب روابطی ریاضی (تجربی یا تحلیلی) اند که مقدار تعادلی ماده جذب شده بصورت شیمیایی یا فیزیکی بر روی سطح یک جامد معین را با تغییرات فشار گاز در دمای ثابت بیان می کند. یا به عبارت دیگر ایزوترم های جذب توزیع جاذب بین فاز مایع و جامد را در حالت تعادل تشریح می کنند (۱۴). در این پژوهش دو نوع ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ برای جذب دیازینون بوسیله جاذب MCM-41 مورد مطالعه قرار گرفتند. مدل ایزوترمی لانگمویر بر مبنای جذب تک لایه ای بر روی سطح جاذب، پایه گذاری شده است. به این ترتیب که فرآیند جذب بر روی سطح جاذب در تمامی جهات به صورت همگن رخ می دهد و نقطه اشباع جایی است که دیگر امکان رخ دادن هیچ گونه جذبی وجود نداشته باشد. شکل خطی این مدل در معادله ۲ نشان داده شده است (۱۵).

$$\text{معادله ۲: } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{K_L Q_0 C_e}$$

$q_e$  ظرفیت جذب دیازینون در حالت تعادل بر حسب  $\text{mg/g}$ ،  $C_e$  غلظت دیازینون در حالت تعادل بر حسب  $\text{mg/L}$ ،  $K_L$  ثابت لانگمویر بر حسب  $\text{L/g}$  و  $Q_0$  بیشترین ظرفیت جذب بر حسب  $\text{mg/g}$  می باشد.

مهمترین خصوصیت معادله لانگمویر فاکتور جداسازی ( $R_L$ ) می باشد که یک فاکتور بدون بعد است که برای تشریح وضعیت جذب مورد استفاده قرار می گیرد. بطوریکه در حالت  $R_L > 1$  جذب نامطلوب، در  $R_L = 1$  جذب خطی، در  $R_L < 1$  جذب مطلوب و در  $R_L = 0$  جذب برگشت ناپذیر خواهد بود. میزان  $R_L$  از معادله ۳ بدست می آید.

$$\text{معادله ۳: } R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

مدل فروندلیچ بر خلاف مدل لانگمویر که فرض جذب یک لایه است، جذب به صورت چند لایه صورت می گیرد. همچنین مدل فروندلیچ برخلاف لانگمویر ناهمگنی جذب بر روی سطح جاذب در فرآیند جذب را بیان می کند. شکل خطی این مدل از معادله ۴ بدست می آید (۱۶).

$$\text{معادله ۴: } \log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

بطوریکه  $K_F$  ثابت فروندلیچ بوده و به ظرفیت جذب در واحد زمان ارجاع داده می شود و  $1/n$  شدت جذب آلاینده روی جاذب می باشد بطوریکه حالت  $1/n < 0$  نشان دهنده برگشت ناپذیری جذب، حالت  $0 < 1/n < 1$  مطلوب بودن جذب و حالت  $1/n > 1$  نشان دهنده نامطلوب بودن جذب می باشد.

## نتایج

برطبق طیف FTIR، پیک  $3450 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه Si-OH است که بعد از هیدرولیز و پلیمریزاسیون تراکمی TEOS با

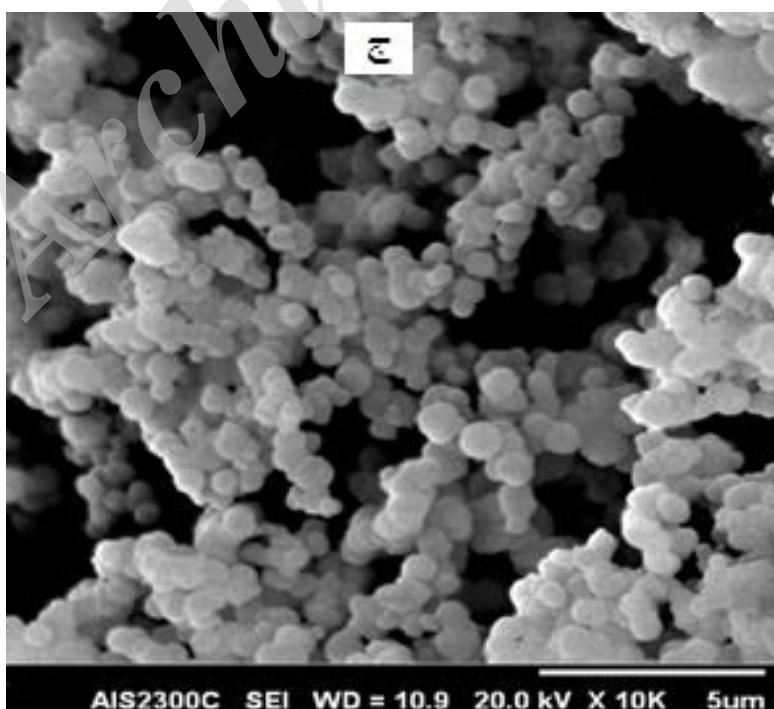
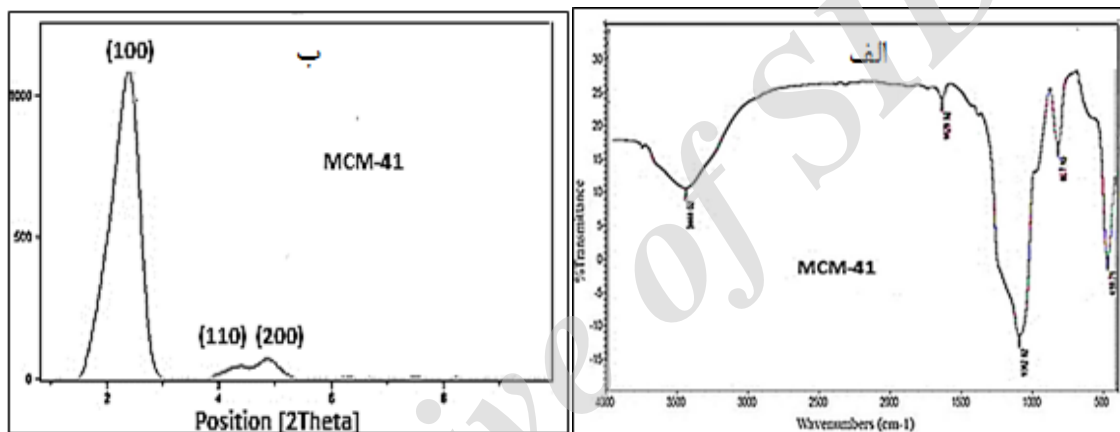
جذب (h) در مدل شبه درجه دوم  $1/18 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  بدست آمده که حاکی از سرعت بالای جذب دیازینون بوسیله سیلیکای مزوحفره می باشد.

نتایج مدل سازی ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ بر اساس روابط ارائه شده در بخش مواد و روش ها در جدول ۲ و شکل ۴ ارائه شده اند. بر اساس نتایج بدست آمده میزان ضریب همبستگی برای جذب دیازینون در دوز  $0/1 \text{ g/L}$  و در محدوده غلظتی ۵ تا  $50 \text{ mg/L}$  در مدل های لانگمویر و فروندلیچ نشان می دهد که فرآیند جذب دیازینون از مدل لانگمویر تبعیت می کند. بیشترین ظرفیت جذب در مدل لانگمویر ( $Q_0$ ) معادل  $87/71 \text{ mg/g}$  بدست آمده است. فاکتور جداسازی در مدل لانگمویر ( $R_L$ ) نیز بین صفر و یک ( $1 > R_L > 0$ ) بدست آمده، بنابراین شرایط جذب در وضعیت مطلوب می باشد.

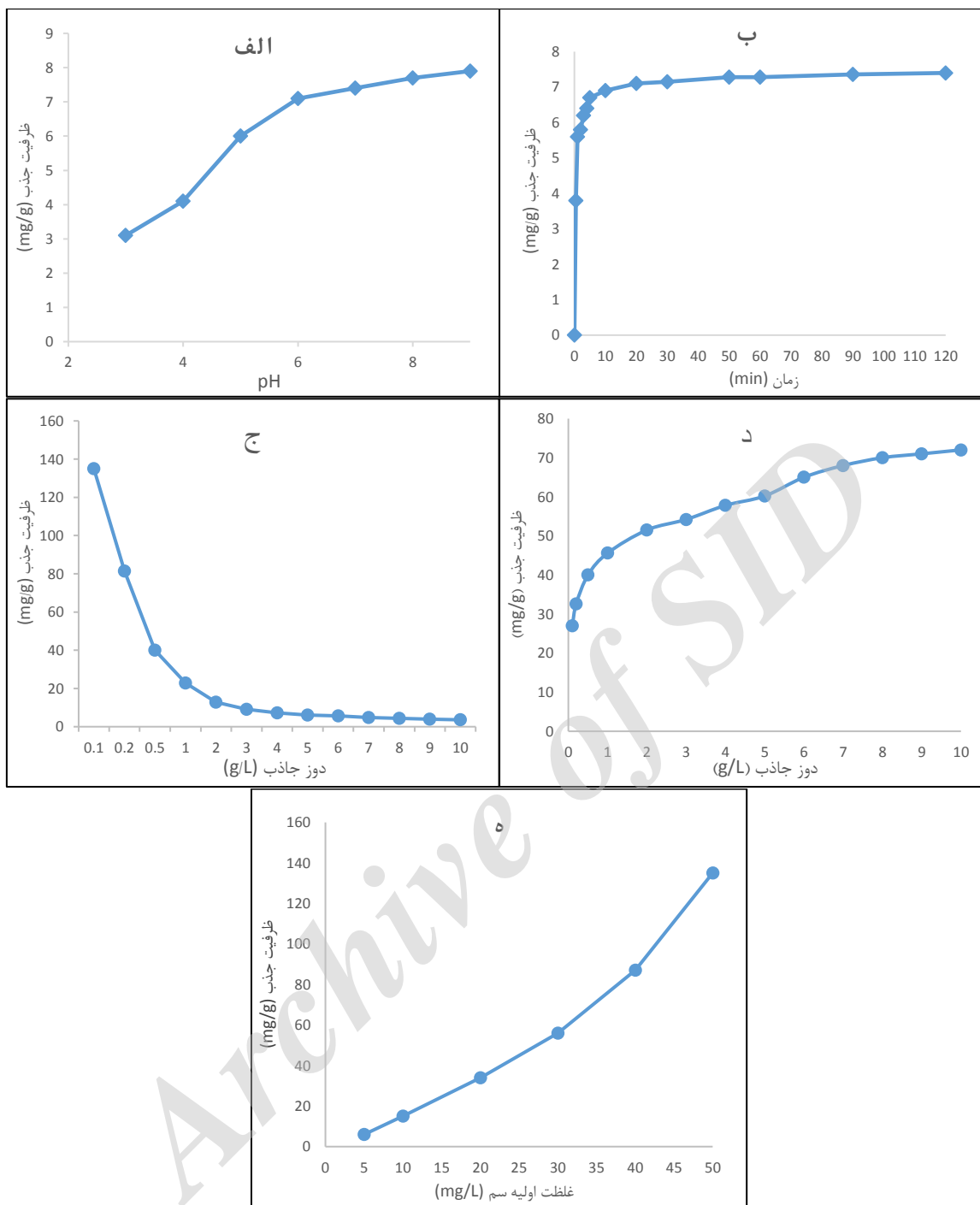
دیازینون از ۵۰ به  $5 \text{ mg/L}$  ظرفیت جذب از ۱۳۵ به  $1/3 \text{ mg/g}$  کاهش یافته است.

نتایج بررسی دو مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم بر اساس روابط ارائه شده در بخش مواد و روش ها در جدول-۱ و شکل-۳ ارائه شده اند.

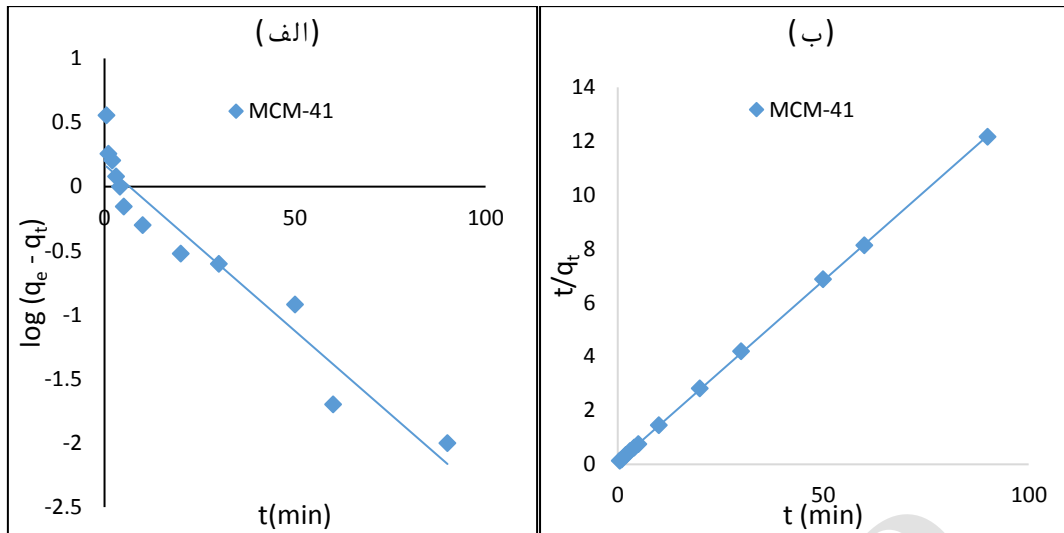
بر اساس نتایج بدست آمده میزان ضریب همبستگی برای جذب دیازینون در مدل های شبه درجه اول و شبه درجه دوم نشان می دهد که فرآیند جذب دیازینون بوسیله سیلیکای مزوحفره از مدل سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می کند. همچنین اختلاف بین ظرفیت جذب محاسباتی در مدل شبه درجه اول ( $q_e.Ca_1$ ) اختلاف زیادی با ظرفیت جذب تجربی ( $7/6$ ) دارد در صورتیکه ظرفیت جذب محاسباتی در مدل شبه درجه دوم ( $q_e.Ca_1$ ) بسیار نزدیک به مقدار تجربی می باشد. همچنین مقدار سرعت اولیه



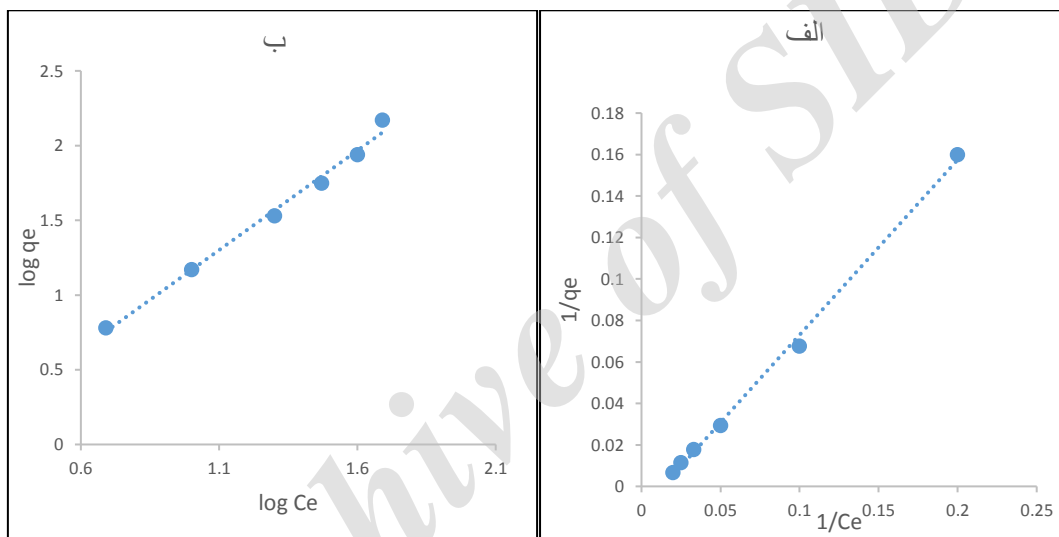
شکل-۱. الف- طیف FTIR، ب- لگوی XRD و ج- میکروگراف SEM از ترکیب سیلیکای MCM-41



شکل-۲. روند تغییرات ظرفیت جذب در اثر تغییر pH اولیه محلول (الف)، اثر زمان بر ظرفیت جذب (ب)، اثر دوز جاذب بر ظرفیت جذب (ج)، اثر دوز جاذب بر درصد حذف (د) و اثر غلظت اولیه سم بر ظرفیت جذب (ه)



شکل-۳. مدل های سینتیکی شبه درجه اول (الف) و شبه درجه دوم (ب)



شکل-۴. نمودار مدل های جذب لانگمویر (الف) و فروندلیچ (ب)

جدول-۱. پارامتر های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم

| مقادیر | پارامترها   | مدل سینتیکی      |
|--------|-------------|------------------|
| ۰/۰۲۵  | $K_1$       | مدل شبه درجه اول |
| ۰/۹۳۱  | $R_1^2$     |                  |
| ۱/۴۷   | $q_{e.ca1}$ |                  |
| ۰/۱۶   | $K_2$       | مدل شبه درجه دوم |
| ۰/۹۸۰  | $R_2^2$     |                  |
| ۷/۴۲   | $q_{e.ca2}$ |                  |
| ۱/۱۸   | $h$         |                  |

جدول-۲. مقادیر پارامتر های جذب در مدل های لانگمویر و فروندلیچ

| مقادیر | پارامترها | ایزوترم ها   |
|--------|-----------|--------------|
| ۰/۰۱۳  | $K_L$     | مدل لانگمویر |
| ۰/۹۹۷۴ | $R_1^2$   |              |
| ۸۷/۷۱۰ | $Q_0$     |              |
| ۰/۵۹۸  | $R_L$     |              |
| ۰/۶۸۵  | $K_F$     | مدل فروندلیچ |
| ۰/۹۹۱۰ | $R_2^2$   |              |

جدول-۳. شرایط و ظرفیت جذب برای جاذب های مختلف سموم ارگانوفسفره

| جاذب                | سم<br>ارگانوفسفره | غلظت سم<br>(mg/L) | pH<br>محلول | دوز جاذب<br>(g/L) | ظرفیت جذب<br>(mg/g) | مدل<br>سینتیکی | نوع ایزوترم<br>جذب | منبع      |
|---------------------|-------------------|-------------------|-------------|-------------------|---------------------|----------------|--------------------|-----------|
| سیلیکای MCM-41      | دیازینون          | ۵۰                | ۶           | ۰/۱               | ۱۳۵                 | شبه درجه دوم   | لانگمویر           | این پژوهش |
| نانو لوله های کربنی | دیازینون          | ۴۰                | ۶           | ۰/۱               | ۱۱۶                 | -              | فروندلیچ           | (۲۱)      |
| کربن فعال صنعتی     | مالاتیون          | ۵۰                | ۶           | ۲                 | ۲۱/۷۴               | شبه درجه دوم   | لانگمویر           | (۲۲)      |
| کربن فعال عامل دار  | دیازینون          | ۲۰                | ۷           | -                 | ۲۵۰                 | شبه درجه دوم   | لانگمویر           | (۲۳)      |
| رزین آمبرلیست-۱۵    | مالاتیون          | ۳                 | ۶           | ۱                 | ۱۲/۱۲               | شبه درجه دوم   | فروندلیچ           | (۲۴)      |
| پوسته پالم          | کلروپریفوس        | ۱۰۰               | ۵/۵         | ۰/۲               | ۵۲/۶۳               | -              | لانگمویر           | (۲۵)      |
| الیاف کربن          | مالاتیون          | ۴۰                | ۶/۵         | ۰/۵               | ۳۶                  | شبه درجه اول   | -                  | (۲۶)      |
| الیاف کربن          | دیمتوات           | ۴۰                | ۶/۵         | ۰/۵               | ۴۰                  | شبه درجه دوم   | -                  | (۲۶)      |

## بحث

جاذب تنها حدود ۷ درصد میزان حذف سم افزایش پیدا کرده است. سینتیک جذب سم ارگانوفسفره در این پژوهش و اکثر پژوهش های انجام شده (جدول-۳) از معادله شبه درجه دوم پیروی می کنند و تنها در مطالعه ای که توسط Senthilkumaar و همکارانش در سال ۲۰۱۰ انجام شده جذب سم دیمتوات روی الیاف کربن از شبه درجه اول تبعیت کرده است.

از مقایسه ایزوترم های جذب بدست آمده در این پژوهش با سایر پژوهش های انجام شده (جدول ۳) می توان نتیجه گرفت که مکانیسم جذب در اکثر موارد از مدل جذب تک لایه لانگمویر تبعیت می کند. همچنین از مقایسه حداکثر ظرفیت جذب بدست آمده از مدل لانگمویر مشاهده می شود که سیلیکای مزوحفره ظرفیت جذب بالایی نسبت به اکثر جاذب های تجاری (کربن فعال و رزین آمبرلیست-۱۵) و همچنین برخی جاذب های تحقیقاتی (الیاف کربنی و پوسته پالم) داشته است و می تواند به عنوان جاذب جدیدی برای رفع آلودگی این نوع از آلاینده ها مورد استفاده قرار گیرد.

## نتیجه گیری

نتایج بدست آمده از این پژوهش نشان می دهد که جاذب سیلیکای مزوحفره در حذف سموم ارگانوفسفره از محیط های آبی دارای ظرفیت جذب بالا و سرعت جذب مناسبی می باشد. بالاترین ظرفیت جذب بدست آمده تجربی به میزان ۱۳۵ mg/g در pH=۶، غلظت ۵۰ mg/L و دوز جاذب ۰/۱ g/L حاصل شده و بالاترین میزان درصد حذف بدست آمده به میزان ۷۲ درصد در pH=۶، غلظت ۵۰ mg/L و دوز جاذب ۱۰ g/L می باشد. نتایج بدست آمده از مدل سازی سینتیکی حاکی از پیروی فرآیند جذب از مدل سینتیکی شبه درجه دوم می باشد. همچنین مدل سازی ایزوترم های جذب نشان دهنده مطابقت فرآیند جذب با مدل جذب تک لایه لانگمویر است. بنابراین نتایج بدست آمده نشان دهنده پتانسیل بالای سیلیکای مزوحفره به عنوان جاذب جدید در حذف سموم ارگانوفسفره از آب می باشد.

با توجه به نتایج FTIR همه گروه های عاملی و پیوندهای موجود در ساختار شیمیایی سیلیکا تأیید کننده سنتز آن بوده و از مقایسه آن با مطالعات گذشته می توان نتیجه گرفت که الگوی FTIR ترکیب سنتز شده کاملاً منطبق بر الگوهای ارائه برای سیلیکا در منابع مختلف می باشد (۱۱، ۱۷).

از طرف دیگر الگوی XRD بدست آمده از ترکیب سنتز شده کاملاً منطبق بر الگوهای ارائه شده در گزارشات قبلی (۱۳، ۱۸) می باشد که این مسئله تأیید کننده ساختار کریستالی همگراگونی سیلیکای MCM-41 است.

نتیجه بدست آمده از آنالیز BET نشان دهنده سطح ویژه بالای این جاذب نسبت به جاذب های مرسوم می باشد اما در مقایسه با سطح ویژه بدست آمده توسط Grün و همکارانش در سال ۱۹۹۷ که سطح ویژه سیلیکای MCM-41 را در ۱۰۷۹ m<sup>2</sup>/g گزارش کرده اند این مقدار حدود ۵۰ درصد کمتر می باشد که دلیل آن می تواند تفاوت شرایط دمایی کوره یا سرعت حرارت دهی در فرآیند کلسینه کردن باشد (۱۳، ۱۹). نتایج بدست آمده از میکروگراف SEM شامل شکل ذرات و اندازه آن ها نیز با نتایج بدست آمده توسط Grün و همکارانش در سال ۱۹۹۷ و Vetrivel و همکارانش در سال ۲۰۱۰ مطابقت دارد (۲۰).

جهت بررسی و مقایسه شرایط و عملکرد دقیق تر جاذب MCM-41، در جدول ۳ پارامترها و مکانیسم های مختلف عملکرد جاذب های مختلف برای سموم ارگانوفسفره ارائه شده است. از مقایسه پارامترهای موثر بر جذب سموم ارگانوفسفره در پژوهش های منتشر شده (جدول ۳) می توان نتیجه گرفت که pH بهینه جذب برای همه سموم ارگانوفسفره در محدوده بین ۵/۵ تا ۷ می باشد و نتیجه بدست آمده در این پژوهش نیز با پژوهش های فوق مطابقت دارد. بررسی اثر دوز جاذب نشان دهنده ظرفیت بالای جذب سیلیکای مزوحفره در دوزهای کم است. همچنین شیب افزایشی درصد حذف سم با افزایش دوز جاذب کاهش پیدا می کند بطوریکه از دوز ۶ تا ۱۰ g/L علی رغم افزایش ۴۰ درصدی دوز



کارشناسان مراکز فوق که جهت انجام این طرح همکاری و حمایت لازم را داشته اند کمال قدردانی و تشکر را دارند.

**تضاد منافع:** بدینوسیله نویسندگان تصریح می نمایند که هیچ گونه تضاد منافی درخصوص پژوهش حاضر وجود ندارد.

## منابع

1. Kazemi M, Tahmasbi AM, Valizadeh R, Naserian AA, Soni A. Organophosphate pesticides: a general review. *Agricultural science research journals*. 2012;2.
2. Colovic MB, Krstic DZ, Lazarevic-Pasti TD, Bondzic AM, Vasic VM. Acetylcholinesterase inhibitors: pharmacology and toxicology. *Current neuropharmacology*. 2013;11(3):315-35.
3. Andrade GF, Soares DCF, de Sousa Almeida RK, Sousa EMB. Mesoporous silica SBA-16 functionalized with alkoxy silane groups: preparation, characterization, and release profile study. *Journal of Nanomaterials*. 2012;2012:75.
4. Aggarwal V, Deng X, Tuli A, Goh KS. Diazinon Chemistry and Environmental Fate: A California Perspective. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 223*: Springer; 2013. p. 107-40.
5. Organization WH. The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification: 2004. 2004.
6. Lazarević-Pašti TD, Bondžić AM, Pašti IA, Mentus SV, Vasić VM. Electrochemical oxidation of diazinon in aqueous solutions via electrogenerated halogens—Diazinon fate and implications for its detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2013;692:40-5.
7. Farmanzadeh D, Rezaiejad H. DFT Study of Adsorption of Diazinon, Hinosan, Chlorpyrifos and Parathion Pesticides on the Surface of B36N36 Nanocage and Its Fe Doped Derivatives as New Adsorbents. *Acta Phys-Chim Sin*. 2016;32.
8. Anwar S, Liaquat F, Khan QM, Khalid ZM, Iqbal S. Biodegradation of chlorpyrifos and its hydrolysis product 3, 5, 6-trichloro-2-pyridinol by *Bacillus pumilus* strain C2A1. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;168(1):400-5.
9. Echavia GRM, Matzusawa F, Negishi N. Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO<sub>2</sub> immobilized on silica gel. *Chemosphere*. 2009;76(5):595-600.
10. Zhu X, Li B, Yang J, Li Y, Zhao W, Shi J, et al. Effective adsorption and enhanced removal of organophosphorus pesticides from aqueous solution by Zr-based MOFs of UiO-67. *ACS applied materials & interfaces*. 2014;7(1):223-31.
11. Vijayalakshmi U, Balamurugan A, Rajeswari S. Synthesis and characterization of porous silica gels for biomedical applications. *Trends Biomater Artif Organs*. 2005;18(2):101-5.
12. Walcarius A, Mercier L. Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials

**تشکر و قدردانی:** این مقاله مستخرج از پایان نامه دکتری مصوب در دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال در شهریور ماه ۱۳۹۴ با کد ۱۵۷۳۰۳۰۳۹۳۲۰۳۲ بوده که بصورت طرح مشترک با مرکز تحقیقات بیوتکنولوژی کاربردی دانشگاه علوم پزشکی بقیه الله (عج) انجام شده است. نویسندگان مقاله از مسئولین و

- for removal of organic and inorganic pollutants. *Journal of Materials Chemistry*. 2010;20(22):4478-511.
13. Grün M, Lauer I, Unger KK. The synthesis of micrometer- and submicrometer- size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41. *Advanced Materials*. 1997;9(3):254-7.
14. Gong J, Liu T, Wang X, Hu X, Zhang L. Efficient removal of heavy metal ions from aqueous systems with the assembly of anisotropic layered double hydroxide nanocrystals carbon nanosphere. *Environmental science & technology*. 2011;45(14):6181-7.
15. Ghanizadeh G, Asgari G. Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2011;102(1):127-42.
16. Yazdanbakhsh A-R, Ghanizadeh G, Adibzadeh A. Evaluating the efficiency of fresh and modified manganese oxide bone char for the removal of fluoride from water: an Isotherm Study. *Journal Mil Med*. 2015;17(1):9-16.
17. Putz A-M, Putz MV. Spectral inverse quantum (Spectral-IQ) method for modeling mesoporous systems: application on silica films by FTIR. *International journal of molecular sciences*. 2012;13(12):15925-41.
18. Taib NI, Endud S, Katun MN. Functionalization of Mesoporous Si-MCM-41 by Grafting with Trimethylchlorosilane. *International Journal of Chemistry*. 2011;3(3):2.
19. Guo F, Guo S, Wei X-X, Wang X, Xiang H, Qiu Z, et al. The effects of MCM-41's calcination temperature on the structure and hydrodenitrogenation over NiW catalysts. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2014;31(11):1973-9.
20. Vetrivel S, Chen C-T, Kao H-M. The ultrafast sonochemical synthesis of mesoporous silica MCM-41. *New Journal of Chemistry*. 2010;34(10):2109-12.
21. Mohseni-Bandpei A, Fattahzadeh M, Rezaei Kalantary R, Eslami A. Evaluation of Diazinon Adsorption from Water Solutions Using Magnetic Carbon Nano-Tubes with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Environmental Health Engineering*. 2015;2(4):283-93.
22. Kumar P, Singh H, Kapur M, Mondal MK. Comparative study of Malathion removal from aqueous solution by agricultural and commercial adsorbents. *Journal of Water Process Engineering*. 2014;3:67-73.

23. Moussavi G, Hosseini H, Alahabadi A. The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH<sub>4</sub>Cl-induced activated carbon. *Chemical engineering journal*. 2013;214:172-9.
24. Naushad M, AlOthman Z, Khan M, AlQahtani N, ALSohaimi I. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for the removal of organophosphorus pesticide using Amberlyst-15 resin: Quantitative analysis by liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014;20(6): 4393-400.
25. Kushwaha S, Sreelatha G, Padmaja P. Evaluation of acid-treated palm shell powder for its effectiveness in the adsorption of organophosphorus pesticides: isotherm, kinetics, and thermodynamics. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2011;56(5):2407-15.
26. Senthilkumaar S, Krishna S, Kalaamanic P, Subburamaan C, Subramaniam NG, Kang T. Kinetic Approach for the Adsorption of Organophosphorous Pesticides from Aqueous Solution Using “Waste” Jute Fiber Carbon. *Journal of Chemistry*. 2010;7(S1):S511-S9.

Archive of SID