

جذب آفت کش ادیفنفوس با استفاده از کامپوزیت زئولیت اصلاح شده با پلی پیروول

فاطمه سمیعی، آرزو قادی و مجتبی معصومی

دوره ۷، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۰، صفحات ۲۴۳-۲۵۴

Vol. 7(2), Summer 2021, 243-254

DOI: 10.22034/jewe.2021.252797.1467

**Adsorption of Edifenphos Pesticide Using
Polypyrrole Modified Zeolite Composite**

Samiei, F., Ghadi, A. and Masomi, M.



www.jewe.ir

OPEN  ACCESS

ارجاع به این مقاله:

سمیعی، ف.، قادی، آ. و معصومی، م. (۱۴۰۰). جذب آفت کش ادیفنفوس با استفاده از کامپوزیت زئولیت اصلاح شده با پلی پیروول. محیط زیست و مهندسی آب، دوره ۷، شماره ۲، صفحات: ۲۴۳-۲۵۴.

Citing this paper: Samiei F., Ghadi A. and Masomi, M. (2021). Adsorption of Edifenphos pesticide using polypyrrole modified zeolite composite. Environ. Water Eng., 7(2), 243-254. DOI: 10.22034/jewe.2021.252797.1467

مقاله پژوهشی

جذب آفت کش ادیفنفوس با استفاده از کامپوزیت زئولیت اصلاح شده با پلی پیروول

فاطمه سمیعی^۱، آرزو قادی^{۲*} و مجتبی معصومی^۱^۱دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد آیت الله آملی، آمل، ایران^۲استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد آیت الله آملی، آمل، ایران*نویسنده مسئول: a.ghadi@iauaamol.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۹/۱۱/۲۶]

تاریخ بازنگری: [۱۳۹۹/۱۰/۲۰]

تاریخ دریافت: [۱۳۹۹/۰۸/۲۴]

چکیده

امروزه به دلیل رشد روز افزون جمعیت و افزایش تولیدات کشاورزی و مواد غذایی، استفاده از سموم و آفت کش های اورگانوفسفره و اورگانوکلره مخصوصا ادیفنفوس در بخش کشاورزی در حال افزایش است. یکی از مؤثر ترین روش ها برای حذف چنین سمومی استفاده از روش جذب سطحی است. از این رو، پژوهش حاضر به بررسی حذف قارچ کش ادیفنفوس از محلول آبی به کمک کامپوزیت پلی پیروول بر روی زئولیت طبیعی پرلایت پرداخت. لازم به ذکر است تمامی آزمایش ها در سیستم ناپیوسته صورت گرفت. برای این منظور، پس از حذف ناخالصی های احتمالی در پرلایت از طریق حرارت دادن در دمای 550°C و سپس فعال سازی پرلایت با سولفوریک اسید 0.6N ، نانوکامپوزیت PPy/perlite تهیه شد. شناسایی ساختار جاذب های سنتز شده به وسیله آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) انجام گرفت. در ادامه، اثر پارامترهای تجربی pH، زمان تماس، مقدار جرم جاذب و دما بر جذب سطحی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که شرایط بهینه جذب ادیفنفوس به وسیله PPy/Perlite، $\text{pH} = 6$ ، زمان تماس 18 min و میزان جاذب 0.3 g در 100 ml بوده است. بررسی اثر دما نیز نشان داد که افزایش دما تاثیر مثبت در راندمان حذف دارد. در نهایت، بررسی ترمودینامیک فرآیند نیز نشان دهنده یک فرآیند خود به خودی و گرماگیر بود.

واژه های کلیدی: ترمودینامیک؛ جذب سطحی؛ قارچ کش ادیفنفوس؛ کامپوزیت پلیمری.

۱- مقدمه

آفت‌کش‌های اورگانوفسفره و اورگانوکلره و علف‌کش‌های نیتروژن‌دار از آلاینده‌های شناخته شده طبیعت می‌باشند. به دلیل پایداری بالا و تهدید سلامتی انسان، تولید و استفاده از ترکیبات کلردار در کشورهای توسعه یافته ممنوع شده است. امروزه از آنجا که ترکیبات اورگانوفسفره توانایی تجزیه شدن در محیط طبیعی را دارند، به عنوان جانشین برای اورگانوکلرین‌ها در بسیاری از کشورها استفاده می‌شوند (Yao et al. 2001). آفت‌کش‌های اورگانوفسفره به علت اثر بر طیف وسیعی از آفات و همچنین قیمت ارزان آن‌ها بیشتر از سایر آفت‌کش‌ها توسط کشاورزان مورد استفاده قرار می‌گیرند. ترکیبات اورگانوفسفره در حدود ۴۰٪ از آفت‌کش‌های ثبت شده در جهان وجود دارند. لازم به ذکر است حدود ۷۰٪ حشره‌کش‌هایی که در حال حاضر در آمریکا استفاده می‌شوند ترکیبات اورگانوفسفره هستند و در این میان از جمله سموم پرمصرف اورگانوفسفره می‌توان به آفت‌کش دیازینون اشاره کرد (Bagheri et al. 2011). در ایران طبق آمار موجود در سال ۱۳۸۵ به‌وسیله سازمان جهاد کشاورزی در زمینه سموم توزیع شده در سطح استان مازندران از میان حدود m^3 ۷۸۵/۸۳۴ کل سم مصرفی استان در سال زراعی ۸۵-۸۴، m^3 ۱۵۱۲/۸۸۹ مربوط به سموم حشره‌کش، m^3 ۱۰۷۳/۴۹۱ مربوط به سموم علف‌کش، m^3 ۶۶۶/۶۲۸ مربوط به سموم کنه‌کش و m^3 ۴۱۲۹/۲۳۳ مربوط به آفت‌کش دیازینون ۱۰٪ بوده است (Eskandari et al. 2008). مطالعات نشان می‌دهد که در نواحی که از آفت‌کش‌ها برای مبارزه با آفات کشاورزی و جوندگان استفاده می‌شود پرندگان و سایر حیوانات نیز در معرض آلودگی قرار می‌گیرند. وجود اجساد پرندگان در حوالی مزارع و اراضی سم پاشی شده می‌تواند گواهی بر این ادعا باشد. بنابراین مواجهه انسان چه به‌صورت غیر عمدی، تصادفی و یا غیرقابل اجتناب در نتیجه استفاده از سموم آفت‌کش یا باقی‌مانده آن‌ها در محیط‌هایی مانند هوا، آب، خاک، گیاهان، حیوانات و اشیای بی‌جان اتفاق می‌افتد (Ahmed 2001).

پلی‌پیرول (PPy) و بیش‌تر مشتقات آن را می‌توان با استفاده از روش‌های ساده شیمیایی و یا الکتروشیمیایی تهیه نمود (Reynolds et al. 2019 و Raudsepp et al. 2014). با پلیمریزاسیون اکسید مونومر و با استفاده از اکسیدان‌های شیمیایی در حلال‌های آبی و غیرآبی می‌توان حجم زیادی از

پلی‌پیرول را به‌صورت پودرهای ریز به‌دست آورد (Valtera et al. 2017 و Kausaite-Minkstimiene et al. 2015). به‌هر حال استفاده از پلیمریزاسیون شیمیایی منجر به محدود شدن برخی از پلیمرهای رسانا می‌گردد که می‌توان آن‌ها را تنها از طریق ترکیب یون‌های مخالف به‌دست آورد. به‌نظر می‌رسد که پلیمریزاسیون پیرول ابزاری مفید و کلی برای ساختن کامپوزیت‌های رسانا است (Kausaite-Minkstimiene et al. 2015).

استفاده از ژئولیت به‌دلیل خاصیت جذبی خوب در تصفیه آب آشامیدنی و فاضلاب‌ها به‌دلیل منابع محدود آبی جهت تامین آب آشامیدنی و اثرات نامطلوب فاضلاب‌ها بر محیط‌زیست مورد توجه قرار گرفته است. ژئولیت طبیعی یک صافی طبیعی جدید و بسیار خوب برای تصفیه آب است. این سیستم از صافی‌های ماسه‌ای و کربنی عملکرد بهتری دارد و آب خالص‌تری تولید می‌کند که مزایای زیادی نسبت به ماسه دارد و می‌توان از آن به‌عنوان جایگزین مستقیم ماسه در صافی ماسه معمولی استفاده کرد. ژئولیت‌های طبیعی نسبت به سایر مواد تبادل کاتیونی معمول مانند رزین‌های آلی مزایایی دارند زیرا ارزان است و قابلیت گزینش کاتیون‌های مختلف را در دماهای پایین دارند. با این وجود ژئولیت‌های طبیعی را می‌توان به‌منظور بهبود خواص فیزیکوشیمیایی و همچنین افزایش ظرفیت جذب با استفاده از محلول نمک‌های معدنی، اسید و پلیمرها اصلاح نمود.

از ژئولیت طبیعی اسیدشویی شده (Ouznadji et al. 2016) و نیز ژئولیت مونت کوریلونیت اصلاح‌شده با آهن (Kabwadza-Corner et al. 2014) برای حذف دیازینون از محلول آبی استفاده شده است. در پژوهشی از سه جاذب ژئولیت، پودر کربن فعال و لجن فعال برای حذف تعدادی آفت‌کش را از محلول آبی استفاده شد (Valičkovet et al. 2013). یکی از مؤثرترین روش‌ها برای حذف سموم اورگانوفسفره از محلول آبی جذب سطحی است. در این پژوهش ابتدا کامپوزیت پلی‌پیرول بر پایه ژئولیت طبیعی پرلیت اصلاح‌شده و سپس میزان جذب آفت‌کش مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های سنتز شده به‌وسیله SEM و FTIR تعیین مشخصه شد. اثر پارامترهای تجربی pH، زمان تماس، مقدار گرم جاذب و دما بر جذب سطحی در حذف سم ادیفنفوس از محلول آبی در فرآیند ناپیوسته مورد مطالعه قرار

مش ۲۰۰ مش بندی شد. در ادامه به منظور حذف ناخالصی- های احتمالی، پرلیت در کوره در دمای °C ۵۵۰ به مدت ۵ h قرار گرفت. برای فعال سازی پرلیت ۵ g پرلیت در ۱۰۰ ml سولفوریک اسید ۰/۰۶ N در دمای °C ۸۷ به مدت ۲ h ساعت هم زده شد. پرلیت شستشو داده شده با اسید با آب مقطر دوبار تقطیر ۳ مرتبه شسته شده و در نهایت در کوره در دمای °C ۱۱۰ به مدت ۲۴ h خشک شد (Ouznadji et al. 2016). ترکیب شیمیایی پرلیت در جدول (۱) نشان داده شده است. عناصر اصلی در پرلیت شامل Mo, Fe, Ca, Al, Si, O, K, Na و مقادیر اندکی از P, Mg, Mn, Ti و S هستند. در منابع متعددی حضور این عناصر در ترکیب شیمیایی پرلیت گزارش شده است (Azizi et al. 2012). پرلیت مورد استفاده در این پژوهش، با توجه به آنالیز XRF جدول (۱)، دارای ۸۴/۴۲ درصد وزنی از ترکیبات SiO₂ و Al₂O₃ است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی پرلیت توسط XRF

Table 1 Chemical composition of perlite by XRF

Compound	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Wt%	72.78	11.74	0.85	0.78	0.02	5.21	3.52
Compound	MoO ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	S	L.O.I.	
Wt%	3.835	0.069	0.072	0.008	0.015	0.89	

آنالیز توسط دستگاه GBC X-Ray Diffractometer انجام شد. در این دستگاه، نمونه مورد نظر (ژئولیت پرلیت) در معرض تابش اشعه ایکس با زاویه (2θ) بین ۵-۷۰° قرار گرفت. اسکن انجام شده به صورت پیوسته و با ولتاژ و جریان ۴۰ kV و ۳۰ mA صورت گرفت. همچنین برای شناسایی سطوح جاذب از دستگاه Scanning Electron Microscope (SEM) استفاده شد. قبل از انجام آزمایش، سطح نمونه به وسیله یک اسپاتر^۲ طلاکوب شده تا هدایت این مواد بهبود یابد.

شناسایی گروه های عاملی نیز توسط دستگاه Fourier transform infrared (FTIR) انجام شد. برای آماده سازی نمونه، ۱ mg از جاذب را با ۱۰۰۰ mg از KBr به صورت یکنواخت مخلوط کرده، سپس نمونه بر روی یک لوح شفاف، تحت فشار ۲۰۰ kgf/cm² به مدت ۵ min پرس شد. گستره اسکن برای نمونه ها در محدوده ۴۲۰۰-۶۰۰ cm⁻¹ بود.

گرفت. در نهایت ترمودینامیک جذب با استفاده از داده های تجربی مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- سنتز کامپوزیت

برای سنتز کامپوزیت پلی پیرول بر روی پرلیت از موادی همچون مونومر پیرول (مرک)، پرلیت (شرکت افرازند)، FeCl₃، سولفوریک اسید (H₂SO₄) استفاده شد. آفت کش ادیفنوس از شرکت کیمیا کاوش کرمان با درصد خلوص ۹۰ تهیه شد. تمامی حلال های مورد استفاده از شرکت مرک خریداری شد.

۲-۱-۱- آماده سازی پرلیت

برای آماده سازی پرلیت، ابتدا پرلیت با آب مقطر دوبار تقطیر ۳ مرتبه شستشو داده شد سپس پرلیت شستشو داده شده در آون در دمای °C ۱۱۰ به مدت ۲۴ h خشک شد. سپس دانه های پرلیت را آسیاب کرده و پرلیت آسیاب شده با الک

۲-۱-۲- تهیه PPy/perlite

ابتدا ۵ g از FeCl₃ در ۱۰۰ ml آب مقطر حل و این محلول تا یکنواخت شدن کامل هم زده شد. سپس ۱ g پرلیت آماده- سازی شده به همراه ۱ ml مونومر پیرول قطره قطره به این مخلوط اضافه شد. مخلوط حاضر به مدت ۴ h با استفاده از همزن در دمای اتاق هم زده شد. در ادامه با استفاده از کاغذ صافی مخلوط از محلول آن جدا شده و جهت از بین بردن آلودگی ۳ مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد. در نهایت رسوب تشکیل شده در دمای اتاق خشک و برای استفاده های بعدی دور از رطوبت نگه داری شد. در نتیجه این سنتز در حدود ۱ تا ۲ g پودر جاذب سیاه رنگ به دست آمد (Omraei et al. 2011).

۲-۱-۳- تعیین ویژگی های کامپوزیت سنتز شده

برای تعیین ساختار کریستالی و درجه بلورینگی^۱ پرلیت و همچنین برای تشخیص فازها آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) مورد استفاده قرار گرفت. در مطالعه حاضر، این

^۲ Sputter^۱Crystallinity degree

ادیفنفوس جذب شده توسط جاذب در زمان تعادل، از رابطه (۲) استفاده شد.

$$q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

که، q_e (mg/g) مقدار قارچ کش ادیفنفوس جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در زمان تعادل و C_e (mg/l) غلظت قارچ کش ادیفنفوس در محلول آبی در زمان تعادل می‌باشد. V (l) حجم محلول و m (g) جرم جاذب می‌باشد.

۲-۲-۳- اندازه‌گیری غلظت قارچ کش ادیفنفوس

به‌منظور اندازه‌گیری غلظت قارچ کش ادیفنفوس از دستگاه طیف سنج UV-vis استفاده شد. برای این کار ابتدا طول موج ماکزیمم قارچ کش (λ_{max}) اندازه‌گیری شد تا جذب تمامی نمونه‌ها در این طول موج اندازه‌گیری شود. این طول موج برای قارچ کش ادیفنفوس مورد استفاده برابر با ۲۵۸ nm به دست آمد. در تمامی آزمایش‌ها از سل کوارتز (۱ cm) استفاده شد.

۲-۲-۳-۱- محاسبه طول موج بیشینه جذب برای قارچ کش ادیفنفوس

به‌منظور دستیابی به طول موج بیشینه (λ_{max}) محلول‌هایی از قارچ کش با غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ mg/l تهیه شد و طیف جذبی آنها در محدوده طول موج ۲۰۰-۳۰۰ nm توسط دستگاه اسپکتروفتومتر رسم شد. شکل (۱) نشانگر طیف جذبی محلول قارچ کش ادیفنفوس است. طیف حاصل از اسپکتروفتومتری نشان داد که قارچ کش ادیفنفوس پیک جذبی بیشینه در طول موج ۲۵۸ nm می‌باشد.

۲-۲- آزمایش‌های جذب با استفاده از کامپوزیت سنتز شده

۲-۲-۱- مواد و تجهیزات مورد نیاز

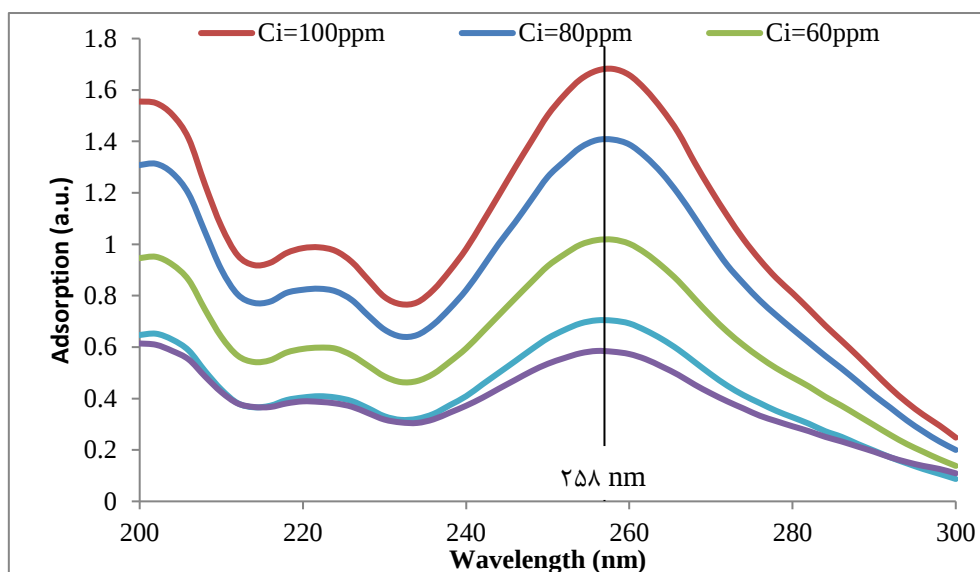
برای تهیه محلول قارچ کش اورگانوفسفره ادیفنفوس در غلظت‌های مختلف یک محلول با غلظت ۵۰۰ mg/l تهیه شد. سپس سایر غلظت‌ها با استفاده از این محلول اولیه، رقیق‌سازی شد. برای تنظیم pH محلول در هر آزمایش نیز از محلول‌های ۰/۱ M سولفوریک اسید و سود استفاده شد.

۲-۲-۲- روش انجام آزمایشات جذب ناپیوسته

آزمایش‌های جذب با استفاده از هم‌زن و به صورت ناپیوسته انجام شد. حجم تمامی محلول‌های مورد استفاده در این آزمایش‌ها ۱۰۰ ml در نظر گرفته شد. بعد از اتمام هر آزمایش با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ محلول و جاذب جدا شده و نمونه برای آنالیز آماده‌سازی می‌شود. در هر آزمایش، pH محلول به‌وسیله دستگاه pH متر و با استفاده از محلول‌های توضیح‌داده‌شده تنظیم شد. هر آزمایش برای عدم بروز اشتباه حداقل دو بار تکرار شده و نتایج آنها با یکدیگر مورد مقایسه قرار گرفت. میزان خطای آزمایش‌ها زیر ۴٪ گزارش شد. راندمان جذب قارچ کش ادیفنفوس در هر آزمایش با استفاده از رابطه (۱) تعیین شد.

$$\% \text{ قارچ کش دی‌ازینون} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

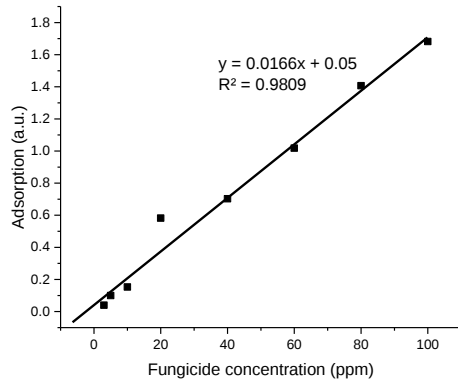
که، C_i (mg/l) غلظت اولیه و C_f (mg/l) غلظت نهایی قارچ کش ادیفنفوس است. برای محاسبه مقدار قارچ کش



شکل ۱- طیف جذبی محلول حاوی قارچ کش ادیفنفوس

Fig. 1 Absorption spectra of a solution containing edifenphos fungicide

مجهول پس از انجام آزمایش استفاده کرد. با قرار دادن میزان جذب اندازه گیری شده به وسیله اسپکتروفتومتر در معادله خط نمودار به جای کمیت y ، می توان کمیت x که همان غلظت نمونه مجهول است را به دست آورد.



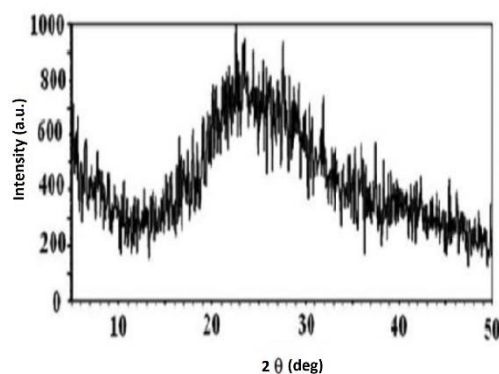
شکل ۲- منحنی کالیبراسیون غلظت سنجی قارچ کش ادیفنفوس

Fig. 3 Calibration curve of edifenphos fungicide concentration

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ساختار جاذب توسط XRD

در شکل (۳) نمودار XRD مربوط به پرلیت نشان داده شده است. تمام پیک های موجود در الگوی XRD مربوط به ژئولیت پرلیت با نمونه مرجع یکسان می باشد. همانطور که در شکل (۳) مشاهده می شود فاز کریستالی مشخصی، در پرلیت مشاهده نمی شود. از نظر ریخت-شناسی پرلیت به طور کامل آمورف و بی شکل می باشد (Azizi et al. 2012).



شکل ۳- الگوی XRD پرلیت

Fig. 3 XRD pattern of perlite

۳-۲- بررسی ساختار کامپوزیت پلیمری

ریخت شناسی کامپوزیت پلیمری در شکل (۴) نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۴) مشاهده می کنید

۲-۲-۳-۲- منحنی کالیبراسیون غلظت سنجی قارچ کش ادیفنفوس

از اسپکتروفتومتر مدل (T90+ UV/VIS Spectrophotometer PG Instruments Ltd کشور چین) جهت بررسی مقدار حذف قارچ کش ادیفنفوس استفاده شد. بر اساس قانون بیر-لامبرت^۳ (رابطه ۳)، مقدار نور جذب شده در یک طول موج مشخص، با غلظت گونه شیمیایی و عرض سلول (قطر کوت) متناسب است.

$$A = \varepsilon LC \quad (3)$$

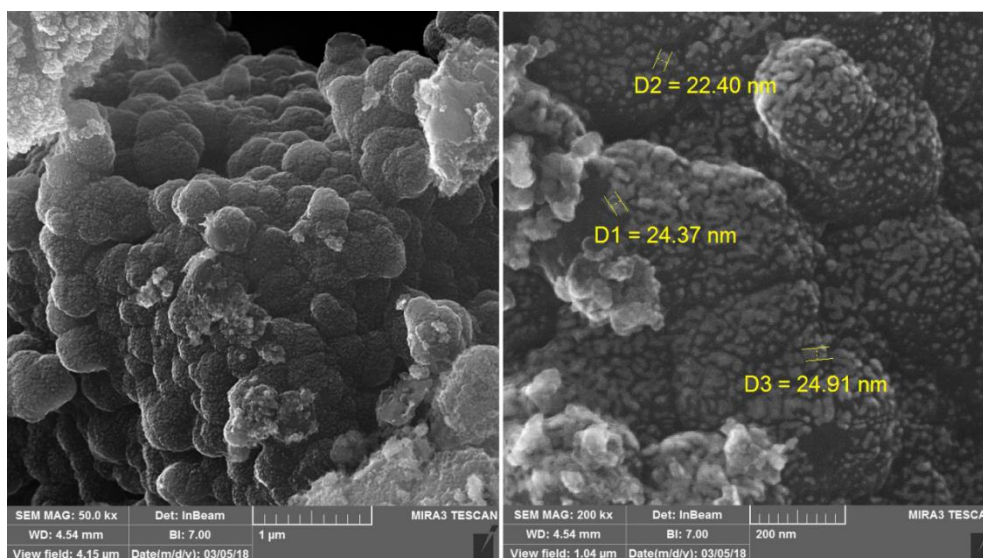
که، ε ضریب جذب مولی/ ضریب خاموشی، L مسافتی که نور در محلول طی می کند (قطر سلول حاوی محلول) و C غلظت ماده مورد نظر است. در دستگاه اسپکتروفتومتر در واقع انرژی امواج الکترومغناطیسی (کل خاموشی^۴ نور) پس از عبور از محلول از طریق جذب و فرآیند پراکندگی کاهش می یابد. با توجه به این که قارچ کش ادیفنفوس مانند نمک در آب حل نمی شود و دیسپرس می شود، در دستگاه اسپکتروفتومتر، نور تابیده شده توسط مولکول ها جذب نمی شود بلکه مقداری از نور تابیده شده توسط مولکول های قارچ کش موجود در محلول آبی منحرف می-شوند و میزان این انحراف با غلظت قارچ کش متناسب است. بنابراین، قسمتی از اشعه نورانی توسط محلول پراکنده گردیده و شدت نور خروجی از نور ورودی کمتر خواهد بود. به منظور اندازه گیری میزان غلظت نمونه ها پس از انجام فرآیندهای جذب، نیاز به یک رابطه بین غلظت قارچ کش ادیفنفوس و میزان جذب به دست آمده از اسپکتروفتومتر است. بدین منظور محلول قارچ کش ادیفنفوس در غلظت های ۳، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ mg/l تهیه شد و میزان جذب آن در طول موج بیشینه ۲۵۸ nm توسط دستگاه اسپکتروفتومتر به دست آمد. اتصال این نقاط به یکدیگر منجر به ایجاد یک رابطه خطی بین غلظت و میزان جذب شد. نمودار استاندارد ترسیم شده در شکل (۲) نشان داده شده است. با توجه به این که معادله خط حاصل از این نمودار دارای ضریب همبستگی بالای ۰/۹۸۰۹ در محدوده معین است از این رو می توان از این نمودار به منظور دستیابی غلظت نمونه

³Beer-Lambert law

⁴Extinction

یعنی ذرات پرلیت بر روی پلیمر کت می‌شود. همچنین اگر غلظت منومر نیز بیش از حد لزوم باشد این پدیده دوباره تکرار می‌شود، بنابراین، سایز ذرات پرلیت و غلظت منومر نیز باید در عمل کت‌کردن مورد توجه قرارداد (Ghorbani et al. 2010; Omraei et al. 2011).

ذرات کت‌شده در قالب پلیمر، به‌طور کامل کروی و در سایز نانو است. در مورد کت‌شدن پلیمر این مورد قابل ذکر است که دو نکته اساسی وجود دارد: یکی سایز ذرات پرلیت و دیگری غلظت منومر. اگر سایز ذرات پرلیت بسیار کوچک باشد عمل کت‌شدن در حالت عکس پیش می‌آید



شکل ۴- تصویر SEM از کامپوزیت پلیمری

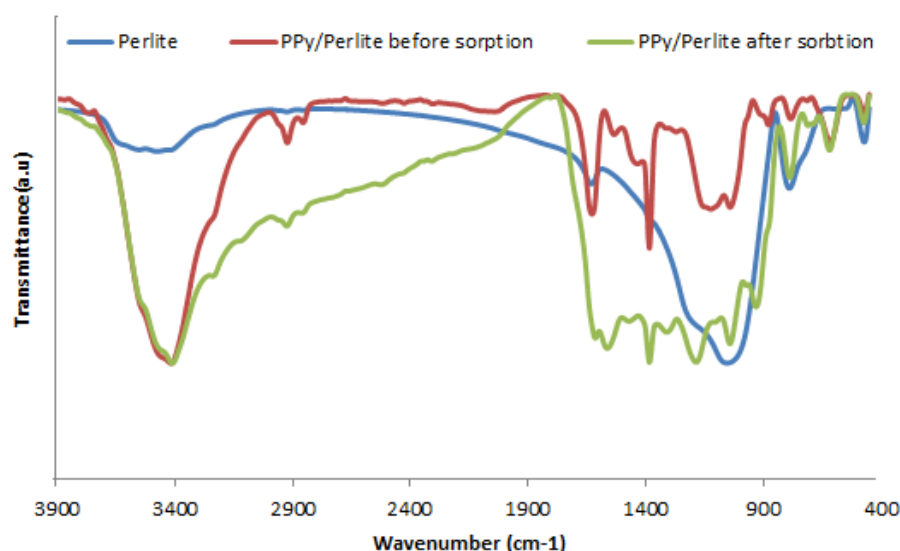
Fig. 4 SEM image of polymer composite

۳-۴- اثر pH روی میزان حذف ادیفنفوس

اثر pH بر روی جذب ادیفنفوس از محلول آبی کامپوزیت پلیمری در محدوده pH ۱۰-۲ بررسی شد (شکل ۶). آزمایش‌ها در غلظت اولیه ۵۰ mg/l در دمای ۲۰ °C انجام شد. همچنین مقدار جاذب در ۱۰۰ ml محلول آبی قارچ کش ادیفنفوس، ۰/۵ g جاذب بوده است. همانطور که در شکل (۶) مشاهده می‌شود، بیش‌ترین میزان حذف (۹۳٪) در pH برابر ۶ به‌دست آمد. عمل جذب قارچ کش ادیفنفوس توسط جاذب کامپوزیتی به‌شدت به میزان pH وابسته است. با افزایش pH به ۶، راندمان حذف افزایش یافته و به حداکثر میزان خود می‌رسد و در $pH \geq 7$ ، راندمان حذف ادیفنفوس کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان گفت افزایش pH محلول آبی، سبب افزایش در تراکم بار منفی بر روی سطح جاذب می‌شود. در نتیجه، جذب ادیفنفوس را می‌توان به افزایش بار منفی بر روی سطح جاذب نسبت داد. همچنین نتایج نشان می‌دهند که بیش‌ترین راندمان جذب در pH حدود ۶ صورت می‌گیرد. این امر را می‌توان به تشکیل π -کمپلکس بین گروه گوگرد و سطح جاذب نسبت داد. بنابراین مطالعات بعدی در pH برابر ۶ انجام شد.

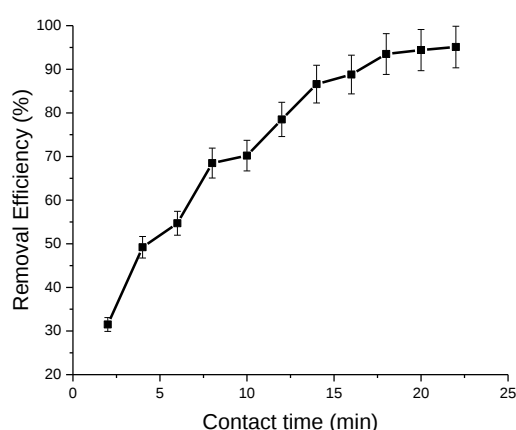
۳-۳- بررسی گروه‌های عاملی کامپوزیت پلیمری

ساختار پرلیت، PPy/Perlite قبل و بعد از فرآیند جذب قارچ کش ادیفنفوس با استفاده از FTIR (شکل ۵) بررسی شد. پیک‌های موجود در FTIR به‌وضوح نشان می‌دهد که ماده کت شده بر روی پرلیت، پلی پیرول است. پیک موجود در 1627 cm^{-1} نشان دهنده پیوند C=C و C-C است. همچنین پیک موجود در 1384 cm^{-1} نشان دهنده پیوند C-N است. پیوند C-H در 1123 cm^{-1} و پیوند N-H در 1040 cm^{-1} دارای پیک است. همچنین پیوندهای $\text{C}-\text{N}$ و 783 cm^{-1} و 615 cm^{-1} نشان‌دهنده پیوندهای بیرونی C-H است. همه این موارد نشان‌دهنده وجود PPy در کامپوزیت است (Ghorbani et al. 2010) و (Omraei et al. 2011). نوار جذبی واقع در 1040 cm^{-1} را می‌توان به گروه‌های هیدروکسی ساختاری (OH^-) نسبت داد. همانطور که مشاهده می‌شود ساختار جاذب قبل و بعد از جذب دچار تغییر شده است که این خود بدان معناست که فرآیند جذب از نوع شیمیایی است.



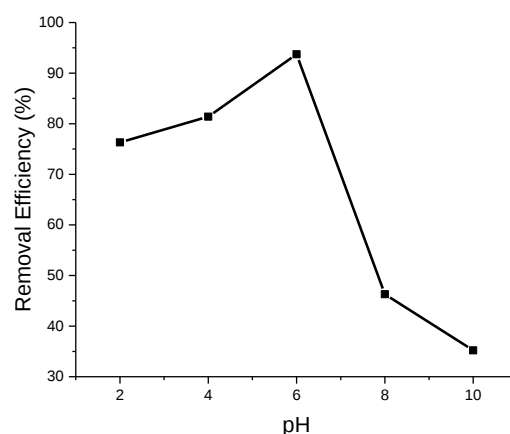
شکل ۵ طیف‌های FTIR

Fig. 5 FTIR spectrum



شکل ۷- اثر زمان تماس روی میزان حذف ادیفنفوس

Fig. 7 Effect of contact time on the rate of removal of edifenphos



شکل ۶- اثر pH روی میزان حذف ادیفنفوس

Fig. 6 The effect of pH on the removal rate of edifenphos

۳-۶- بررسی اثر مقدار جاذب بر راندمان حذف ادیفنفوس

به منظور بررسی اثر میزان جاذب بر راندمان حذف ادیفنفوس توسط کامپوزیت پلیمری، مقادیر مختلف از جاذب کامپوزیت پلیمری (۰/۰۵ تا ۰/۳۵ mg)، در آزمایش‌های جداگانه‌ای، در ۱۰۰ ml محلول آبی ادیفنفوس با غلظت اولیه ۵۰ mg/l از ادیفنفوس در pH و زمان تماس بهینه محاسبه شده مورد استفاده قرار گرفت. اثر میزان جاذب بر راندمان حذف ادیفنفوس توسط کامپوزیت پلیمری در شکل (۸) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار جاذب راندمان حذف افزایش می‌یابد. افزایش راندمان جذب با افزایش مقدار جاذب را می‌توان اینگونه توجیه کرد که با

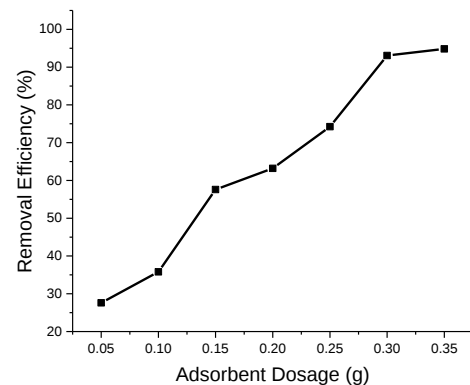
۳-۵- اثر زمان تماس بر میزان حذف

اثر زمان تماس بر میزان حذف قارچ کش ادیفنفوس در گستره ۲ تا ۲۲ min مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل (۷) نشان داده شده است، راندمان جذب با افزایش مدت زمان تماس افزایش می‌یابد تا زمانی که فرآیند به تعادل برسد. در توجیه این پدیده می‌توان گفت که در ابتدای واکنش، با افزایش مدت زمان تماس، ذرات جذب شونده فرصت بیش‌تری برای نفوذ و اشغال سایت‌های فعال جاذب را دارند اما زمانی که فرآیند به تعادل می‌رسد، جاذب اشباع شده و افزایش مدت زمان تماس تأثیری بر راندمان جذب ندارد. با توجه به شکل، تقریباً تمامی ادیفنفوس (۹۳٪) در مدت ۱۸ min توسط جاذب کامپوزیت پلیمری حذف شده است از این‌رو زمان ۱۸ min به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

۳-۷- اثر غلظت اولیه ادیفنفوس بر میزان حذف

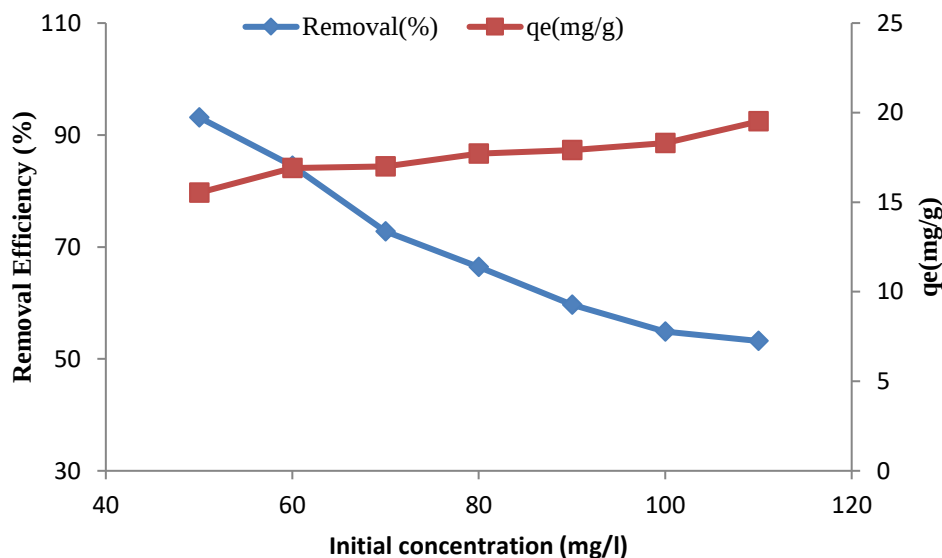
برای بررسی اثر غلظت اولیه بر روی فرآیند جذب، غلظت‌های مختلف از محلول آبی ادیفنفوس تهیه شد و فرآیند جذب در شرایط بهینه برای جذب ادیفنفوس توسط کامپوزیت پلیمری انجام شد. محدوده غلظت اولیه بین ۵۰ - ۱۱۰ mg/l انتخاب شد. تأثیر غلظت اولیه ادیفنفوس بر میزان حذف در شکل (۹) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت ادیفنفوس در محلول ظرفیت جذب افزایش یافته است. در توجیه این موضوع می‌توان گفت که زمانی که غلظت افزایش می‌یابد فقدان سطح و سایت‌های فعال برای عمل جذب در غلظت بالا، باعث می‌شود که جذب کم‌تری انجام شود. در نهایت افزایش غلظت بیش‌تر، تا زمانی که سطح و سایت‌ها توسط مواد جذب شونده اشغال نشود باعث افزایش ظرفیت جذب می‌شود، ولی زمانی که تمام این سایت‌ها پر می‌شود، دیگر افزایش غلظت تأثیری بر ظرفیت جذب نخواهد داشت.

افزایش جاذب، مکان‌های بیش‌تری (برای مقدار معین جذب شونده) فراهم می‌گردد بنابراین انتظار می‌رود راندمان جذب بیش‌تر گردد. در عین حال پس از افزایش مقدار معینی از جاذب، چون مقدار جذب شونده ثابت است (۵۰ mg/l) بنابراین اگر چه مکان‌های جاذب بیش‌تر شده است، اما درکل میزان جذب به دلیل ثابت بودن ترکیب جذب شونده (ادیفنفوس) افزایش نخواهد داشت.



شکل ۸- اثر مقدار جاذب روی میزان حذف ادیفنفوس

Fig. 8 The effect of the amount of adsorbent on the removal rate of edifenphos



شکل ۹- اثر غلظت ادیفنفوس روی میزان حذف

Fig. 9 Effect of edifenphos concentration on removal rate

است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش دما باعث افزایش راندمان حذف ادیفنفوس از محلول آبی شده است، هرچند این میزان، مقدار چشم‌گیری نیست. در توجیه این موضوع می‌توان گفت که افزایش دما، باعث تحرک بیش‌تر مولکولی شده و در نتیجه اثر متقابل بین جذب شونده و جاذب بیش‌تر می‌گردد، در نتیجه راندمان افزایش می‌یابد. اثر

۳-۹- بررسی اثر دما بر راندمان حذف

اثر درجه حرارت بر راندمان حذف ادیفنفوس از محلول آبی، در چهار دمای ۲۹۸ °C تا ۳۲۸ °C در بازه‌های دمایی ۱۰ °C توسط کامپوزیت پلی پیرول بر روی پرلیت مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در شرایط بهینه به‌دست آمده در مراحل قبل، انجام شد. نتایج حاصل در جدول (۲) نشان داده شده

مثبت دما بر راندمان حذف، نشان دهنده گرماگیر بودن واکنش جذب ادیفنفوس نیز می باشد (Rao et al. 2006 و Cheng et al. 2012).

جدول ۲- اثر دما بر راندمان جذب ادیفنفوس بر روی جاذب کامپوزیت پلیمری

Table 2 Effect of temperature on the adsorption efficiency of edifenphos on the polymer composite adsorbent

Temperature (°C)	Removal Efficiency (%)
298	93.44
308	95.8
318	96.21
328	98.56

۳-۹- بررسی ترمودینامیک فرآیند

با استفاده از داده های موجود در جدول (۲)، ترمودینامیک فرآیندهای جذب مورد بحث قرار گرفته و پارامترهای تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) بر اساس روابط (۴)، (۵) و (۶) محاسبه شد.

جدول ۲- اثر دما بر راندمان جذب ادیفنفوس بر روی جاذب کامپوزیت پلیمری

Table 2 Effect of temperature on the adsorption efficiency of edifenphos on the polymer composite adsorbent

Temperature (°C)	Removal Efficiency (%)
298	93.44
308	95.8
318	96.21
328	98.56

۳-۹- بررسی ترمودینامیک فرآیند

با استفاده از داده های موجود در جدول (۲)، ترمودینامیک فرآیندهای جذب مورد بحث قرار گرفته و پارامترهای تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) بر اساس روابط (۴)، (۵) و (۶) محاسبه شد.

$$K_c = \frac{F_e}{1-F_e} \quad (4)$$

$$\log K_c = \frac{1}{2.303R} \left(\frac{-\Delta H}{T} + \Delta S \right) \quad (5)$$

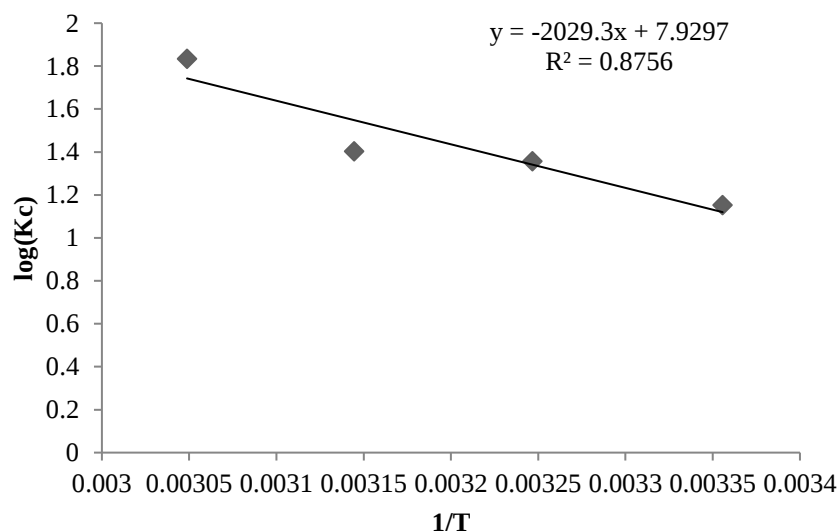
$$\Delta G = -RT \ln(K_c) \quad (6)$$

که، F_e کسری از ادیفنفوس است که در حالت تعادل جذب شده است. R (J/k.mol) ثابت جهانی گازها و

جدول ۳- مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب ادیفنفوس بر روی کامپوزیت پلیمری.

Table 3 Values of thermodynamic parameters for adsorption of edifenphos on polymer composite

$\Delta H \left(\frac{KJ}{mol} \right)$	$\Delta S \left(\frac{KJ}{mol.k} \right)$	$T(^{\circ}C)$	$\Delta G \left(\frac{KJ}{mol} \right)$	R^2
38.855	0.152	298	-11.477	0.8756
		308	-8.01	
		318	-8.55	
		328	-11.524	



شکل ۱۰- نمودار بررسی ترمودینامیکی واکنش جذب

Fig. 10 Diagram of the thermodynamic study of the adsorption reaction

۴- نتیجه گیری

۴- بررسی اثر دما بر فرآیند حذف قارچ کش ادیفنفوس از محلول آبی توسط جاذب کامپوزیت پلیمری، در محدوده $^{\circ}\text{C}$ ۵۵-۲۵ نشان داد که افزایش دما تأثیر مثبتی بر میزان راندمان حذف ادیفنفوس دارد.

۵- مقادیر محاسبه شده پارامترهای ترمودینامیکی در واکنش جذب نشان می‌دهند که واکنش جذب ادیفنفوس بر روی کامپوزیت پلیمری، واکنشی امکان‌پذیر، خودبه‌خودی و گرماگیر می‌باشد.

نحوه دسترسی به داده‌ها

داده‌های استفاده شده و یا تولید شده در این پژوهش در متن مقاله ارائه شده است.

۱- نتایج به‌دست آمده از FTIR و SEM عمل‌کند و همچنین تشکیل پلیمر را تایید می‌نماید.

۲- طبق نتایج به‌دست آمده pH ۶ به‌عنوان pH بهینه و زمان ۱۸ min به‌عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

۳- راندمان جذب در زمان بهینه برابر با ۹۳/۵٪ و میزان ادیفنفوس جذب شده در زمان تعادل $q_e = 14/8 \text{ mg/g}$ و ماکزیم ظرفیت جذب در حدود $q_m = 19/80 \text{ mg/g}$ مشاهده شد.

References

- Ahmed, F. E. (2001). Analyses of pesticides and their metabolites in foods and drinks. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 20(11), 649-661.
- Azizi, S. N. and Asemi, N. (2012). A Box-Behnken design for determining the optimum experimental condition of the fungicide (Vapam) sorption onto soil modified with perlite. *J. Environ. Sci. Health., Part B*, 47(7), 692-699.
- Bagheri, H., Ayazi, Z. and Aghakhani, A. (2011). A novel needle trap sorbent based on carbon nanotube-sol-gel for microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from aquatic media. *Anal. Chim. Acta*, 683(2), 212-220.
- Cheng, Z., Gao, Z., Ma, W., Sun, Q., Wang, B. and Wang, X. (2012). Preparation of magnetic Fe_3O_4 particles modified sawdust as the adsorbent to remove strontium ions. *Chem. Eng. J.*, 209, 451-457.
- Eskandari, T., Ali Ashrafi-pour, R., Yadollahi A. A. and Tohidi, F. (2008). Statistical study of the use of agricultural pesticides in the cities of Mazandaran province. The second conference and specialized exhibition of environmental engineering, Tehran [in Persian]
- Ghorbani, M., Esfandian, H., Taghipour, N. and Katal, R. (2010). Application of polyaniline and polypyrrole composites for paper mill wastewater treatment. *Desal.*, 263(1-3), 279-284.
- Katal, R., Hasani, E., Farnam, M., Baei, M. S. and Ghayyem, M. A. (2012). Charcoal ash as an adsorbent for Ni (II) adsorption and its application for wastewater treatment. *J. Chem. Eng. Data*, 57(2), 374-383.
- Omraei, M., Esfandian, H., Katal, R. and Ghorbani, M. (2011). Study of the removal of Zn(II) from aqueous solution using polypyrrole nanocomposite. *Desal.*, 271(1-3), 248-256.
- Ouznadji, Z. B., Sahmoune, M. N. and Mezenner, N. Y. (2016). Adsorptive removal of diazinon: kinetic and equilibrium study. *Desal. Water Treat.*, 57(4), 1880-1889.
- Rao, G. P. C., Satyaveni, S., Ramesh, A., Seshiah, K., Murthy, K. S. N. and Choudary, N. V. (2006). Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. *J. Environ. Manag.*, 81(3), 265-272.
- Raudsepp, T., Marandi, M., Tamm, T., Sammelselg, V. and Tamm, J. (2014). Influence of ion-exchange on the electrochemical properties of polypyrrole films. *Electroch. Acta*, 122, 79-86.
- Reynolds, J. R., Thompson, B. C. and Skotheim, T. A. (Eds.). (2019). *Handbook of Conducting Polymers*, -2 Volume Set. CRC Press.
- Yao, Z. W., Jiang, G. B., Liu, J. M. and Cheng, W. (2001). Application of solid-phase microextraction for the determination of organophosphorous pesticides in aqueous samples by gas chromatography with flame photometric detector. *Talanta*, 55(4), 807-814.



- Kabwadza-Corner, P., Matsue, N., Johan, E. and Henmi, T. (2014). Mechanism of Diazinon adsorption on iron modified montmorillonite. *Am. J. Anal. Chem.*, 5(2), 70-76. doi: [10.4236/ajac.2014.52011](https://doi.org/10.4236/ajac.2014.52011).
- Kausaite-Minkstiniene, A., Mazeiko, V., Ramanaviciene, A. and Ramanavicius, A. (2015). Evaluation of chemical synthesis of polypyrrole particles. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect.*, 483, 224-231.
- Valtera, S., Prokeš, J., Kopecká, J., Vršata, M., Trchová, M., Varga, M. and Kopecký, D. (2017). Dye-stimulated control of conducting polypyrrole morphology. *RSC Adv.*, 7(81), 51495-51505.
- Valičková, M., Derco, J. and Šimovičová, K. (2013). Removal of selected pesticides by adsorption. *Acta Chim. Slovaca*, 6(1), 25-28.

Research Paper

Adsorption of Edifenphos Pesticide Using Polypyrrole Modified Zeolite Composite**Fatemeh Samiei¹, Arezoo Ghadi^{2*} and Mojtaba Masomi¹**¹M.Sc. Alumni, Department of Chemical Engineering, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Iran²Assist. Professor, Department of Chemical Engineering, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Iran***Corresponding author:** a.ghadi@iauamol.ac.ir**Received:** November 14, 2020**Revised:** January 09, 2021**Accepted:** February 14, 2021**Abstract**

Today, due to the growing population and increasing agricultural and food production, the use of toxins and organophosphate and organochlorine pesticides, especially Edifenphos, is increasing in the agricultural sector. One of the most effective ways to remove such toxins is to use the adsorption method. Therefore, the present study investigated the removal of Edifenphos fungicide from aqueous solution using polypyrrole composite on natural perlite zeolite. It is noteworthy that each experiment was performed in a discontinuous system. For this purpose, after removing possible impurities in perlite through heating at 550 °C and then activating perlite with 0.06 N sulfuric acid, PPy/perlite nanocomposite was prepared. The structure of the adsorbents synthesized was identified using X-ray diffraction (XRD) analysis, scanning electron microscopy (SEM), and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Then, the effect of experimental parameters of pH, contact time, adsorbent mass, and temperature on adsorption was studied. The results showed that the optimal conditions for adsorption of Edifenphos by PPy/Perlite were pH 6, contact time 18 min, and adsorbent amount of 0.3 g/100 ml. Examination of the effect of temperature also showed that increasing the temperature has a positive effect on the removal efficiency. Finally, the study of the process thermodynamics showed a spontaneous and endothermic process.

Keywords: Adsorption; Edifenphos Fungicide; Polymer Composite; Thermodynamics.