



کارایی ژئولیت طبیعی اصلاح شده در حذف ۶،۴،۲ تری کلروفلنل از محلول‌های آبی

نویسندگان: کاظم ندافی^۱، نوشین راستکاری^۲، رامین نبی زاده^۳، مریم غلامی^۴، مریم سرخوش^۵

۱. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران

۲. استادیار مرکز تحقیقات آلودگی هوا، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران

۳. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران

۴. نویسنده مسئول: دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران

تلفن: ۰۹۱۷۱۲۶۲۲۰۴ Email: mgholami@alumnus.tums.ac.ir

۵. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران

چکیده

مقدمه: صنایع متعددی از قبیل سازندگان آفت‌کش‌ها، رنگ و دارو مقادیر زیادی ۶،۴،۲- تری کلروفلنل (TCP) تولید می‌نمایند. این ترکیب به دلیل سمیت بالا و آلودگی محیط زیست در گروه آلاینده‌های دارای تقدم طبقه‌بندی شده است. این مطالعه با هدف بررسی کارایی ژئولیت (کلینوپتیلولایت) اصلاح شده با سورفکتانت در حذف TCP از محلول‌های آبی انجام شد.

روش بررسی: در این مطالعه تجربی، پس از دانه‌بندی و اصلاح ژئولیت با سورفکتانت هگزادسیل‌تری‌متیل-آمونوم کلراید، اثر پارامترهای pH (۳، ۵، ۷ و ۹)، زمان تماس (۵ تا ۲۴۰ دقیقه)، غلظت اولیه تری کلروفلنل (۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، غلظت جاذب (۱۰ تا ۶۰ گرم بر لیتر) در مقیاس آزمایشگاهی بصورت ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. غلظت TCP در نمونه‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۱۷ نانومتر اندازه‌گیری شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که، میزان جذب TCP پس از ۴۵ دقیقه به تعادل می‌رسد و با افزایش غلظت از ۵۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان جذب از ۴/۰۴ میلی‌گرم در گرم به ۱۲/۲۲ میلی‌گرم در گرم افزایش می‌یابد. طبق نتایج حاصل شده، میزان ظرفیت جذب TCP در pH ۳، ۵، ۷ و ۹ به ترتیب برابر ۷/۰۲، ۷، ۴/۷۶ و ۴/۱۶ میلی‌گرم در گرم می‌باشد. افزایش دوز جاذب از ۱۰ به ۶۰ گرم بر لیتر در غلظت ثابت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر TCP نیز باعث افزایش کارایی حذف از ۴۱/۶۰ درصد به ۸۷/۲۹ درصد و همچنین کاهش ظرفیت جذب از ۱۲/۷۸ میلی‌گرم در گرم به ۲/۸۵ میلی‌گرم در گرم می‌شود. به علاوه نتایج نشان داد که داده‌های حاصل، از ایزوترم جذب لانگمیر ($R^2 = 0.989$) و سینتیک درجه دوم کاذب ($R^2 > 0.99$) تبعیت می‌کنند.

نتیجه‌گیری: نتایج این مطالعه نشان می‌دهد ژئولیت ایرانی اصلاح شده در مقایسه با ژئولیت‌های دیگر نقاط دنیا، قابلیت خوبی در حذف TCP دارد. با توجه به ارزان، در دسترس بودن و سادگی اصلاح، می‌توان این ژئولیت را جهت حذف کلروفلنل‌ها از آب و فاضلاب بکار برد.

واژه‌های کلیدی: ۶،۴،۲ تری کلروفلنل، کلینوپتیلولایت، اصلاح با سورفکتانت، جذب سطحی

این مقاله حاصل از پایان نامه کارشناسی ارشد دانشگاه علوم پزشکی تهران می‌باشد.

طلوع بهداشت

فصلنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال دوازدهم

شماره: چهارم

زمستان ۱۳۹۲

شماره مسلسل: ۴۱

تاریخ وصول: ۹۱/۲/۲۷

تاریخ پذیرش: ۹۱/۶/۱۹



مقدمه

تری کلروفلنل‌ها (TCP) گروهی از مواد شیمیایی هستند که به علت تجمع زیستی، سمیت، سرطانزا و جهش‌زا بودن، در گروه آلاینده‌های دارای تقدم طبقه‌بندی شده‌اند (۱،۲،۳،۴). ظرفیت تولید جهانی TCP بیش از ۳۰۰ هزار تن در سال ۲۰۰۸ گزارش شده است. تری کلروفلنل‌ها به وفور در فاضلاب صنایع نفت، پتروشیمی، رنگ، دارو، چوب، کاغذ و آفت‌کش‌ها وجود دارند. همچنین ورود فاضلاب‌های حاوی فنل به منابع آبی که با ترکیبات کلره گندزدایی می‌شوند، تولید TCP می‌کند (۵،۶،۷). این ترکیبات باعث آلودگی خاک، رسوبات، آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شوند. با توجه به این عوامل حذف تری کلروفلنل‌ها از محیط زیست به خصوص محیط‌های آبی، بسیار مهم و حیاتی است (۸،۷،۲). روش‌های حذف ترکیبات فنولیک شامل تجزیه بیولوژیکی، تصفیه شیمیایی و روش‌های فیزیکی مانند جذب و تبادل یون می‌باشد (۹،۱۰). روش‌های بیولوژیکی به دلیل زمان ماند طولانی، سمیت کلروفلنل‌ها و ناتوانی در مقابل شوک بار، مورد مقبولیت واقع نگردیده است. روش‌های شیمیایی به سرمایه‌گذاری بالایی نیاز دارند، به علاوه بار جامدات محلول پساب را نیز افزایش می‌دهند. در روش جذب، کربن فعال بهترین کارایی را در حذف این ترکیبات دارد، اما به دلیل هزینه بالا، کاربرد آن متأسفانه محدود شده است (۱۱،۴،۱). بنابراین با توجه به ناکارآمدی و گران بودن روش‌های معمول تصفیه، اغلب محققین به دنبال جاذب‌های جدید و ارزان‌قیمت بوده و تحقیقات زیادی در توسعه کاربرد این جاذب‌ها انجام شده است. یکی از بهترین و پرکاربردترین جاذب‌های طبیعی و ارزان‌قیمت، زئولیت کلینویتی لولایت است. این زئولیت ظرفیت تبادل یون و

سطوح داخلی و خارجی زیادی دارد. ویژگی مهم دیگر این زئولیت، امکان احیاء آن با حفظ خواص اولیه است (۹،۱۲،۱۳). با توجه به تمایل کم زئولیت‌های خام به جذب آنیون‌ها و مواد آلی، می‌توان از سورفکتانت‌هایی مانند هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم کلراید (HDTMA-CL) برای اصلاح (Modification) و بهبود ویژگی‌های سطح زئولیت استفاده کرد (۱۴،۱۵،۱۶). اصلاح با این سورفکتانت سطح زئولیت را تغییر داده و در نتیجه می‌تواند آنیون‌ها و املاح آلی قطبی و غیر قطبی را جذب کند (۸). مطالعات زیادی در جهان در مورد حذف آلاینده‌های آلی به وسیله زئولیت‌ها انجام شده است از جمله مطالعه Diaz Nava و همکاران که از زئولیت مکزیکی اصلاح شده برای حذف فنل استفاده کردند. نتایج تحقیق آنها نشان داد که، کارایی جذب به مقدار و نوع سورفکتانت، شرایط اصلاح و pH محلول بستگی دارد (۱۷). همچنین بررسی جذب فنل و تراکلروفلنل با زئولیت اصلاح شده ترکیه توسط کولین نشان داد که متغیرهای محیطی مانند زمان تماس، غلظت اولیه و دوز جاذب در میزان جذب مؤثرند (۹). نتایج مطالعه Ersoy و همکاران در جذب آنیلین و نیتروبنزن بر روی زئولیت‌های اصلاح شده با هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم نیز نشان داد که، در سیستم ناپیوسته ظرفیت جذب آنیلین و نیتروبنزن بر روی زئولیت‌های طبیعی بسیار کم و ناچیز بوده ولی بر روی زئولیت‌های اصلاح شده به صورت چشم‌گیری بهبود می‌یابد (۱۸). از آنجایی که زئولیت مکان‌های مختلف با وجود منشأ و ناخالصی‌های متفاوت، رفتار جذب یکسانی ندارند و به دلیل فراوان بودن مخازن عظیم زئولیت در کشورمان و ظرفیت بالای تبادل یون کلینویتی-لولایت و نیز با توجه به اینکه تاکنون مطالعه‌ای جهت بررسی جذب این ماده توسط زئولیت گزارش نشده است، در این مطالعه کارایی



شده با سورفکتانت SMZ : Surfactant Modified Zeolit تهیه گردید.

برای تعیین ترکیب شیمیایی و ویژگیهای کریستالی زئولیت طبیعی خام به ترتیب از آنالیز فلورسانس و پراکنش پرتو ایکس (XRF, XRD) دستگاه PW ۲۴۰۴ و X'Pert MPD کمپانی فیلیپس هلند استفاده گردید. به منظور انجام آزمایشها، محلول استوک TCP ساخت شرکت مرک آلمان با غلظت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر تهیه گردید. غلظت TCP در نمونه‌های استاندارد و مجهول با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (Perkin Elmer Lambda UV/Vis) ساخت کشور آمریکا و مطابق دستورالعمل کتاب روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب سنجش شد و منحنی کالیبراسیون در طول موج ۵۱۷ nm رسم گردید (۲۲).

در این مطالعه، ابتدا غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر TCP تهیه گردید، سپس به مدت ۲۴ ساعت در تماس با دوز ثابتی از زئولیت‌های خام و اصلاح شده (SMZ) قرار گرفته و پس از تعیین مقدار TCP باقی مانده، از زئولیت با ظرفیت جذب بالاتر برای مراحل بعدی استفاده شد. آزمایش‌های جذب بصورت ناپیوسته و با در نظر گرفتن پارامترهای مورد بررسی که شامل زمان تماس (۵ تا ۲۴۰ دقیقه)، غلظت اولیه TCP (۵۰ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر)، pH (۳ تا ۹) و دوز جاذب (۱۰ تا ۶۰ گرم بر لیتر) می‌باشد، انجام گردید. در همه آزمایش‌ها، حجم محلول-های مورد استفاده ۵۰ میلی لیتر در نظر گرفته شد. نمونه‌ها در دمای ۲۰ سانتی‌گراد و با استفاده از دستگاه شیکر (مدل Heidolph) با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه در تماس با جاذب قرار داده شدند و پس از طی زمان ماند لازم و فیلتراسیون

زئولیت ایرانی اصلاح شده با سورفکتانت هگزادسیل‌تری‌متیل-آمونیم کلراید در حذف ۶،۴،۲- تری کلروفل (TCP) مورد بررسی قرار گرفته است.

روش بررسی

این مطالعه یک پژوهش کاربردی است که بصورت تجربی، در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. پس از تهیه زئولیت از معادن شهرستان سمنان و دانه‌بندی با الک‌های استاندارد ASTM مش ۷۰-۵۰ (۰/۲ تا ۰/۳ میلی متر)، به منظور زدودن گل ولای چندین بار با آب شستشو و به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر اشباع شدند. سپس نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردیدند (۱۲، ۱۹، ۲۰). در مرحله بعد، اصلاح اولیه زئولیت با استفاده از کلرید سدیم ۱ مولار با مدت زمان تماس ۴۸ ساعت انجام شد. نمونه‌ها تا منفی شدن تست نترات نقره با آب مقطر شسته و در دمای ۵۰ درجه به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. بدین صورت زئولیت به فرم سدیمی، برای افزایش تبادلات کاتیونی تبدیل شد (۹، ۲۱).

سطح خارجی زئولیت مشابه روش پیشنهادی کولین اصلاح شد (۹). برای اصلاح زئولیت کلینوپتیلولایت از HDTMA-CL شرکت مرک آلمان که یک نوع سورفکتانت کاتیونی است استفاده شد. زئولیت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۷۰ دور در دقیقه در تماس با سورفکتانت قرار داده شد. پس از شستشو با آب مقطر، زئولیت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. نمونه‌ها، تا انتهای کار در دسیکاتور نگهداری شدند (۱۹). بدین ترتیب زئولیت اصلاح



در این معادلات q_t ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم)، C_0 غلظت اولیه TCP (میلی‌گرم بر لیتر)، C_t غلظت TCP در زمان، C_e غلظت باقی‌مانده پس از جذب (میلی‌گرم بر لیتر)، V حجم محلول (لیتر)، W جرم جاذب (گرم) می‌باشد.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e)V}{w}$$

TCP، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. به طوری که با افزایش غلظت از ۵۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان جذب پس از زمان تعادل ۴۵ دقیقه، از ۴/۰۴ میلی‌گرم در گرم (کارایی ۸۰/۵ درصد) به ۱۲/۲۲ میلی‌گرم در گرم (کارایی ۶۱ درصد) افزایش یافته است.

یکی از مهمترین پارامترهای مؤثر بر بار سطحی جاذب و یونیزاسیون آلانیده، pH محیط می‌باشد. جهت بررسی این پارامتر از غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر TCP با دوز جاذب ۱۰ گرم بر لیتر استفاده شد و pH در محدوده ۳ تا ۹ تنظیم گردید. نمودار شماره ۲ نشان می‌دهد در $pH = 3$ بیشترین میزان ظرفیت جذب ایجاد می‌گردد. در واقع میزان ظرفیت جذب TCP در pH ۳، ۵، ۷ و ۹ به ترتیب برابر ۷/۰۲، ۷/۰۷، ۴/۷۶ و ۴/۱۶ میلی‌گرم در گرم می‌باشد.

نتایج حاصل از بررسی تأثیر دوز جاذب نشان می‌دهند که با افزایش دوز جاذب از ۱۰ تا ۶۰ گرم بر لیتر در غلظت ثابت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر TCP، میزان حذف از ۶۰/۴۱ درصد به ۸۷/۲۹ درصد افزایش یافته است. هر چند با افزایش مقدار جاذب، راندمان حذف افزایش می‌یابد، اما مقدار آلانیده جذب شده در واحد جرم جاذب از ۱۲/۷۸ میلی‌گرم در گرم به ۲/۸۵ میلی‌گرم در گرم کاهش یافته است (نمودار ۳).

مخلوط، میزان TCP باقی‌مانده در نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. در کنار نمونه‌های اصلی، نمونه‌های شاهد با شرایط یکسان مورد بررسی قرار گرفتند. برای رسم نمودارها از نرم افزار Excel استفاده شد. ظرفیت جذب و کارایی حذف نیز با استفاده از روابط زیر محاسبه گردید (۶).

$$\text{کارایی حذف} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_{in}} \times 100$$

یافته‌ها

آنالیز ترکیب شیمیایی زئولیت با استفاده از تکنیک XRF نشان می‌دهد که بیشترین ترکیبات تشکیل دهنده زئولیت طبیعی خام SiO_2 و Al_2O_3 می‌باشد (جدول ۱). با توجه به الگوی XRD، اصلی‌ترین فاز کریستالی نمونه مورد بررسی، کلینوپتیلولایت می‌باشد (شکل ۱).

نتایج مقایسه کارایی زئولیت خام و اصلاح شده با سورفکتانت در حذف TCP نشان داد که ظرفیت جذب زئولیت اصلاح شده تقریباً ۱۱ بار بیشتر از زئولیت خام است. با توجه به ظرفیت جذب بالای زئولیت اصلاح شده در مقایسه با زئولیت خام، برای ادامه آزمایش‌ها از این جاذب استفاده شد.

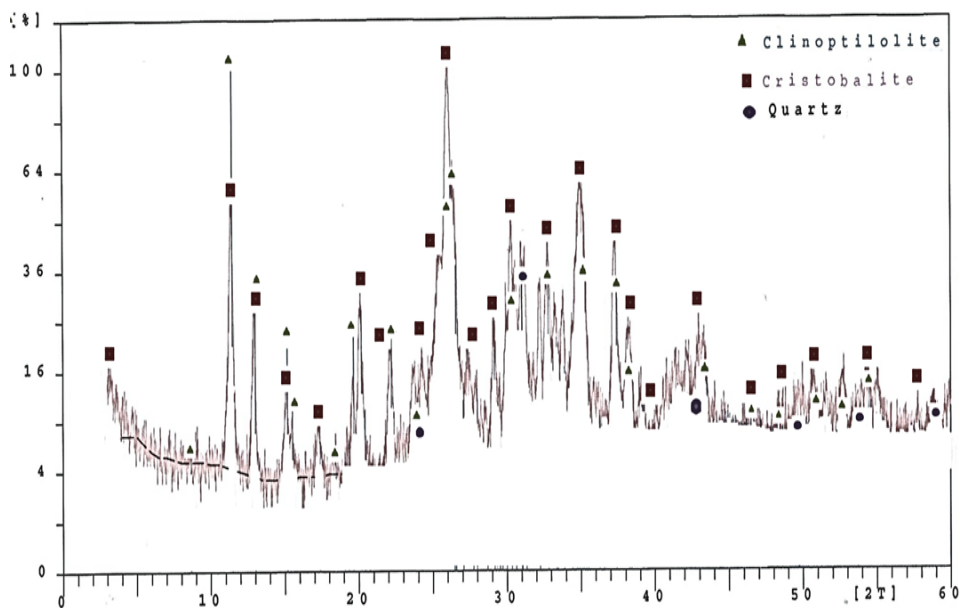
زمان واکنش از پارامترهای مؤثر در طراحی و بهره‌برداری فرایندهای جذب می‌باشد. جهت تعیین زمان تعادل، نمونه-برداری در زمانهای مختلف ۵ تا ۲۴۰ دقیقه انجام شد. نتایج این مرحله نشان می‌دهند هر چند با افزایش زمان تماس، میزان جذب افزایش می‌یابد اما بیشترین جذب TCP بر روی زئولیت اصلاح شده مربوط به ۴۵ دقیقه اول فرآیند است و پس از آن تقریباً ثابت می‌باشد. بنابراین جهت بررسی سایر پارامترهای مورد مطالعه از زمان تعادل استفاده گردید (نمودار ۱). همچنین این نمودار نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه



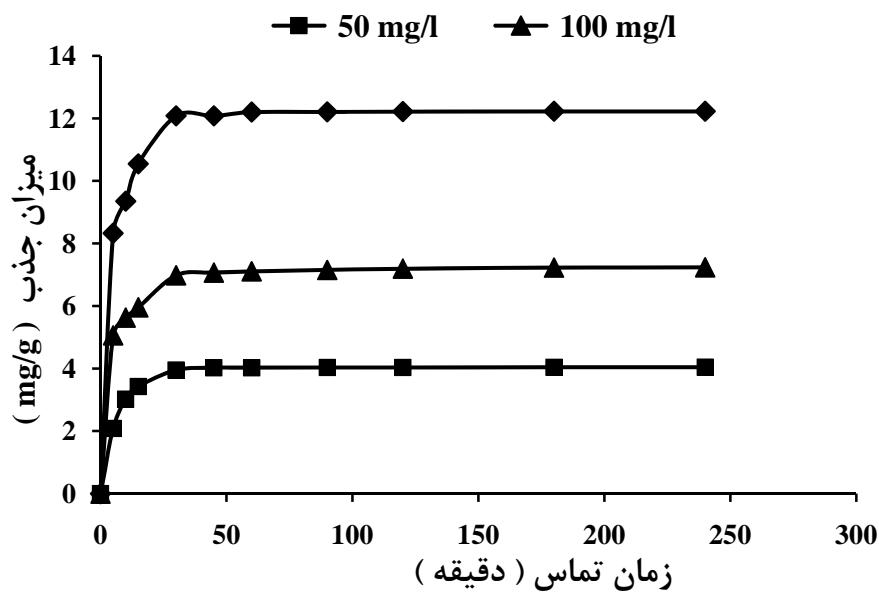
جدول ۱: نتیجه تست XRF نمونه زئولیت طبیعی خام

ترکیب	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	$\frac{\text{K}}{\text{O}}$	$\frac{\text{Mg}}{\text{O}}$	Na_2O	L.O.I*
مقدار (%)	۱۰/۴۹	۶۹/۳۳	۰/۶۸	۰/۲۰	۱/۳۰	۴/۰۵	۰/۴۲	۲/۲۵	۱۱/۲۸

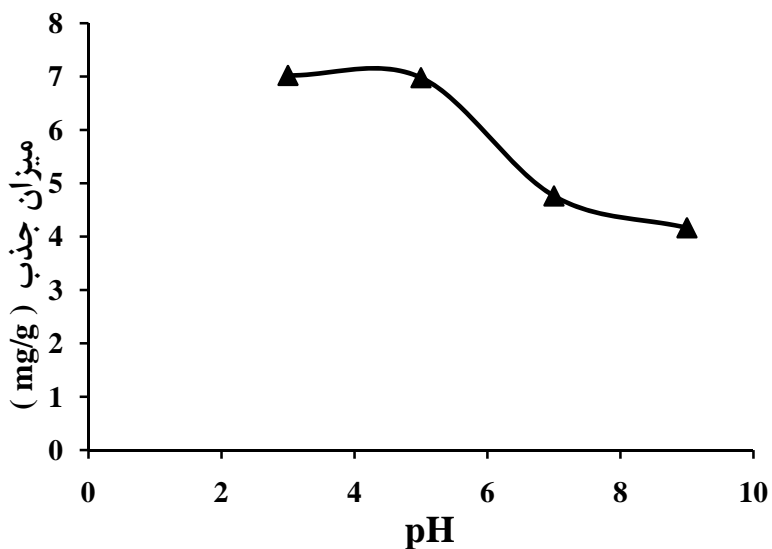
* اتلاف در اثر گرما



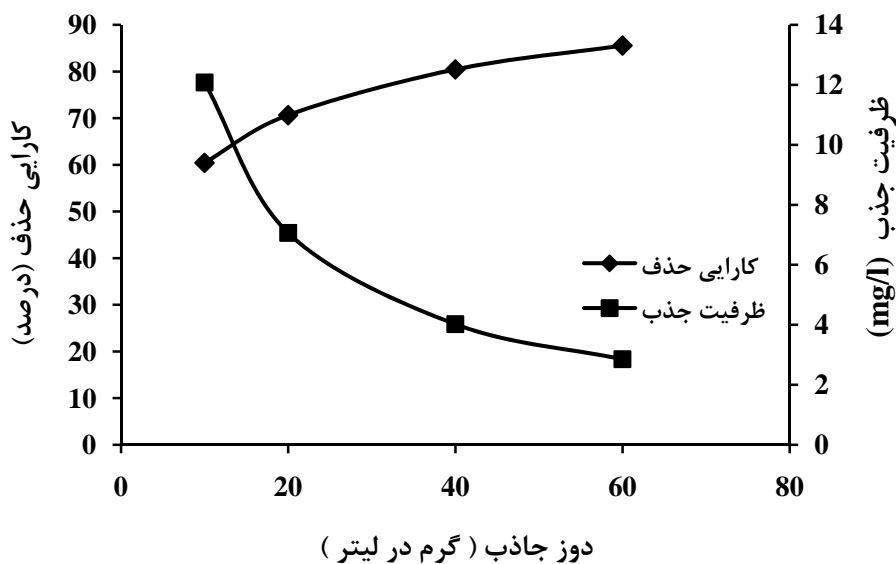
شکل ۱: الگوی پراش پرتو X زئولیت طبیعی خام



نمودار ۱: تأثیر زمان تماس بر میزان جذب TCP توسط SMZ (pH= ۵، دوز جذب ۱۰ گرم در لیتر)



نمودار ۲: تأثیر pH بر فرایند جذب TCP توسط SMZ (غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۴۵ دقیقه، دوز جاذب ۱۰ گرم در لیتر)

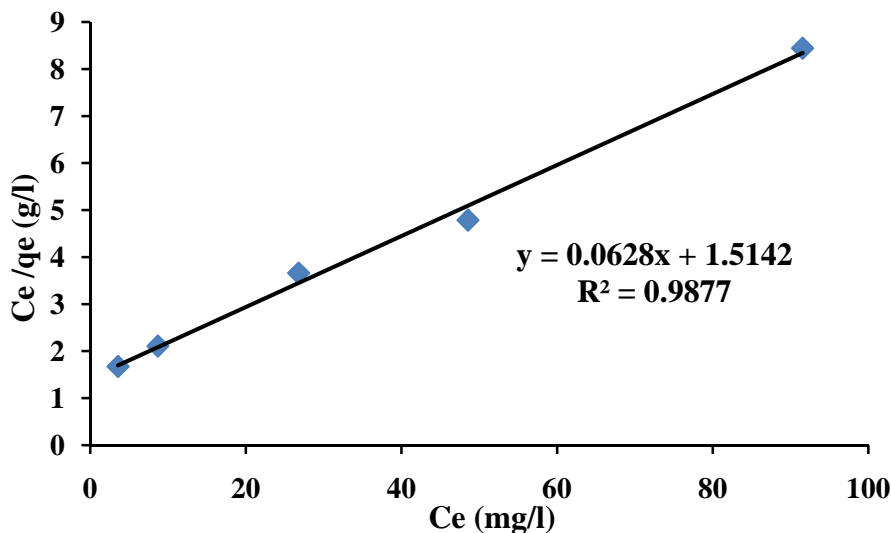


نمودار ۳: تأثیر دوز SMZ بر جذب TCP (غلظت اولیه ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۴۵ دقیقه، pH=۵)



سینتیک جذب درجه اول و دوم کاذب با استفاده از داده‌های آزمایش نشان داد که جذب TCP بر روی زئولیت اصلاح شده از سینتیک درجه دوم کاذب ($R^2 > 0.99$) تبعیت می‌کند. ثابت‌های سینتیک جذب برای غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب 0.05 g/mg.min ، 0.0608 g/mg.min و 0.0465 g/mg.min بوده است.

ایزوترم جذب با استفاده از معادلات خطی ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ تعیین شد (معادله ۱ و ۲) (۲۱). بررسی ضرایب همبستگی این دو مدل نشان می‌دهند که جذب TCP بر روی زئولیت اصلاح شده از مدل جذب لانگمیر تبعیت می‌کند. مقادیر ضریب ثابت b و Q_0 به ترتیب معادل 0.0415 و $15/92$ بدست آمد (نمودار ۴). برای محاسبه ضریب جداسازی یا فاکتور بدون بعد (R_L) از معادله ۳ استفاده شد (۲۱). مطالعه



نمودار ۴: ایزوترم جذب لانگمیر در حذف TCP به وسیله SMZ

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_0} + \frac{1}{b Q_0 c_e} \quad \text{معادله ۱}$$

$$q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log c_e \quad \text{معادله ۲}$$

$$R_L = \frac{1}{1 + bc_0} \quad \text{معادله ۳}$$

بیشتر از ۴، از نوع کلینوپتیلولایت است (۲۳). این داده‌ها، نتایج آنالیز XRD را نیز تایید می‌کند که این زئولیت بطور عمده از کلینوپتیلولایت تشکیل شده است. همچنین نتایج XRF نشان می‌دهد، این زئولیت عمدتاً از اکسیدهای مختلف فلزی تشکیل

بحث و نتیجه‌گیری

در فرایندهای جذب، تعیین ترکیبات موجود در ساختار جاذب از نکات مهم و مورد توجه می‌باشد. آنالیز XRF زئولیت طبیعی نشان می‌دهد که زئولیت مطالعه ما به دلیل داشتن نسبت Si/Al



گرم در گرم افزایش یافته است که می‌تواند به دلیل افزایش نیروی محرکه انتقال جرم و اثر متقابل جاذب و جذب‌شونده باشد که منجر به جذب بیشتر TCP می‌گردد. Hameed و همکاران، Ghadiri و همکاران و Kuleyin نیز این نتیجه را گزارش داده‌اند (۲۷، ۹، ۷).

pH از فاکتورهای مهمی است که می‌تواند از طریق تأثیر بر ساختار TCP و بار سطحی زئولیت، در فرایند جذب مؤثر باشد. همان طوری که نتایج نشان می‌دهند با کاهش pH اولیه محلول از ۹ به ۳ میزان جذب بطور قابل توجهی افزایش می‌یابد. یونیزاسیون TCP در pH های بیشتر از $pK_a(6-7/4)$ ، سبب ایجاد دافعه الکترواستاتیک بین بارهای منفی سطح و آنیون‌های کلروفنولیت و نیز بین آنیون‌های کلروفنولیت- کلروفنولیت در محلول شده، در نتیجه میزان جذب کاهش می‌یابد. همچنین رقابت بین یون‌های کلروفنولیت و هیدروکسید نیز ممکن است باعث کاهش جذب شود. نتایج حاصل از این مرحله با مطالعات Hameed و Tan مطابقت دارد. این محققین علت جذب بیشتر TCP را در pH اسیدی به یونیزه نشدن این ترکیب در محیط اسیدی پایین‌تر از pK_a نسبت داده‌اند (۶، ۷). عسگری و همکاران نیز گزارش کردند که با کاهش pH میزان جذب فنل بر روی زئولیت اصلاح شده با کلرید آهن، افزایش می‌یابد (۲۴).

تعیین دوز بهینه جاذب به دلایل اقتصادی از پارامترهای مورد توجه در فرآیندهای جذب است. همان طوری که در نمودار شماره ۳ نشان داده شده است با افزایش دوز SMZ، میزان TCP جذب شده در واحد جرم SMZ کاهش و درصد حذف TCP افزایش می‌یابد. افزایش دوز جاذب و ثابت نگهداشتن غلظت

شده که گروه‌های عاملی را در سطح زئولیت ایجاد می‌کنند. با اصلاح زئولیت، گروه‌های عاملی تغییر یافته و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد (۲۴).

طبق نتایج، همان طور که انتظار می‌رفت زئولیت طبیعی خام تقریباً تمایلی به جذب ۶،۴،۲-تری کلروفنل نداشت و اصلاح این زئولیت با سورفکتانت سبب افزایش قابل توجه در ظرفیت جذب این جاذب شد. Kuleyin، Sprynsky و همکاران همین گزارش را در مورد زئولیت‌های ترکیه و اکراین داشتند (۲۵، ۹).

نمودار ۱ نشان می‌دهد با افزایش زمان تماس، ظرفیت جذب TCP افزایش می‌یابد تا به تعادل برسد. بر اساس یافته‌های این مرحله با افزایش زمان تماس، جذب TCP افزایش می‌یابد اما در مراحل اولیه از زمان، جذب سریع‌تر بوده و سپس آهسته می‌گردد تا به تعادل می‌رسد، به این دلیل که در مراحل اولیه سایت‌های خالی در دسترس بیشتر بوده و با گذشت زمان، اشغال سایت‌های خالی باقی‌مانده به دلیل نیروی دافعه بین مولکول‌های ماده حل‌شونده در فاز جامد و محلول، مشکل می‌گردد (۶). در مطالعات Kuleyin که حذف ۴ کلروفنل را به وسیله زئولیت کلینوپتیلولایت ترکیه بررسی کرده است، بعد از گذشت ۳۰ دقیقه مقدار جذب را ثابت گزارش کرده است (۹). Hameed نیز جذب TCP را با رس فعال شده بررسی کرد و گزارش داد بعد از ۷ ساعت مقدار جذب به تعادل می‌رسد (۲۶). تفاوت در نتایج مطالعات احتمالاً به تفاوت ساختاری جاذب‌های مورد استفاده ارتباط دارد.

در مورد تأثیر غلظت TCP بر عملکرد جذب مشاهده شد با افزایش غلظت اولیه از ۵۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، ظرفیت جذب در زمان تعادل از ۴/۰۲ میلی‌گرم در گرم به ۱۲/۲ میلی-



شده است (۲۵، ۱۷). همچنین حداکثر ظرفیت جذب تتراکلروفلن در زئولیت رومانی اصلاح شده با HDTMA-CL ۴/۱۰۸ میلی-گرم در گرم و در زئولیت ترکیه اصلاح شده با HDTMA-Br ۱۲/۷۰۶۵ میلی گرم در گرم بدست آمده است (۸، ۹). این نتایج مبین توانایی مناسب زئولیت ایرانی (سمنانی) اصلاح شده نسبت به زئولیت‌های سایر نقاط دنیا است. جذب TCP توسط زئولیت اصلاح شده نشان می‌دهد که میزان جذب/ حذف TCP با افزایش غلظت اولیه TCP، زمان واکنش، دوز جاذب و کاهش pH، افزایش می‌یابد. بنابراین با توجه به منابع عظیم زئولیت در ایران و سادگی اصلاح، می‌توان این منابع ارزان و در دسترس را بطور گسترده در حذف آلاینده‌های فنولیک از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار داد. به دلیل تأثیر پارامترهایی نظیر درجه حرارت و حضور سایر آنیون‌ها و کاتیون‌ها در فرایند جذب، پیشنهاد می‌گردد مطالعات تکمیلی جهت توسعه کاربرد زئولیت-های اصلاح شده توسط دیگر محققین انجام گیرد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان لازم می‌دانند از تمام کسانی که ما را در انجام این پژوهش یاری نمودند به ویژه پرسنل محترم آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران صمیمانه تشکر و قدردانی نمایند. لازم به ذکر است که این مقاله حاصل پایان‌نامه دانشجویی می‌باشد.

References

- 1-Vinita M, Praveena Juliya Dorathi R, Palanivelu K. Degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol by photo Fenton's like method using nano heterogeneous catalytic ferric ion. *Solar Energy* 2010; 84(9): 1613-8.
- 2-Baker HM, Ghanem R. Evaluation of treated natural zeolite for the removal of o-chlorophenol from aqueous solution. *Desalination* 2009; 249(3): 1265-72.

اولیه TCP، باعث افزایش تعداد فضاهای در دسترس و افزایش راندمان حذف می‌گردد. از طرفی، افزایش دوز جاذب و ثابت نگهداشتن غلظت اولیه TCP، می‌تواند باعث کاهش نیروی محرکه مولکول‌های TCP و یا غیر اشباع ماندن برخی از نقاط فعال موجود در سطح جاذب و نهایتاً کاهش ظرفیت جذب شود. Teodosiu و همکاران نیز به این نتیجه رسیدند که با افزایش مقدار زئولیت کلینوپتیلولایت رمانی از ۲۰ به ۱۰۰ گرم در لیتر، میزان حذف ۴ کلروفلن از ۸۲ درصد به ۹۸ درصد افزایش می‌یابد (۸).

بر اساس مدل‌های ایزوترمی، داده‌های بدست آمده از این مطالعه از ایزوترم جذب لانگمیر تبعیت می‌کند. ضریب جداسازی (R_L) برای همه غلظت‌های اولیه بین صفر و یک تعیین گردید که نشان دهنده جذب مناسب TCP در زئولیت اصلاح شده بود. بررسی سینتیک جذب نیز نشان داد که مدل سینتیکی درجه دوم کاذب هم‌پوشانی بهتری با داده‌های حاصل از این مطالعه دارد. طبق نتایج بدست آمده از این تحقیق، حداکثر ظرفیت جذب زئولیت ایرانی اصلاح شده با سورفکتانت HDTMA-CL در شرایط مورد مطالعه برابر ۱۵/۹۲ میلی گرم در گرم می‌باشد. حداکثر ظرفیت جذب در مطالعات ایزوترم تعادلی جذب فنل در زئولیت ایرانی اصلاح شده با سورفکتانت HDTMA-CL ۱۲/۱۹ میلی گرم در گرم و در زئولیت مکزیکی اصلاح شده با HDTMA-Br ۵/۸۹ میلی گرم در گرم گزارش



- 3-Chen GC, Shan XQ, Wang YS, et al. Adsorption of 2, 4, 6-trichlorophenol by multi-walled carbon nanotubes as affected by Cu (II). *Water Research* 2009; 43(9): 2409-18.
- 4-Chaliha S, Bhattacharyya KG. Catalytic wet oxidation of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol in water with Mn(II)-MCM41. *Chemical Engineering Journal* 2008; 139(3): 575-88.
- 5-Chin Wang C, Mei Lee C, Jen Lu C, et al. Biodegradation of 2, 4, 6-trichlorophenol in the presence of primary substrate by immobilized pure culture bacteria. *Chemosphere* 2000; 41(12): 1873-9.
- 6-Tan IAW, Ahmad AL, Hameed BH. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 164(2-3): 473-82.
- 7-Hameed B, Tan I, Ahmad A. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 2008; 144(2): 235-44.
- 8-Teodosiu C, Catrinescu C, Elena Apreutesei R. Studies regarding phenol and 4-chlorophenol sorption by surfactant modified zeolites. *Environmental Engineering and Management Journal* 2009; 8(4): 651-6.
- 9-Kuleyin A. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 144(1-2): 307-15.
- 10-Eker S, Kargi F. COD, 2, 4, 6-trichlorophenol (TCP) and toxicity removal from synthetic wastewater in a rotating perforated-tubes biofilm reactor. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 159(2-3): 306-12.
- 11-Tan IAW, Ahmad AL, Hameed BH. Fixed-bed adsorption performance of oil palm shell-based activated carbon for removal of 2,4,6-trichlorophenol. *Bioresource Technology* 2009; 100(3): 1494-6.
- 12-Ghadiri S, Nabizadeh R, Mahvi A, et al. Methyl Tert-Butyl Ether Adsorption On Surfactant Modified Natural Zeolites. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering* 2010; 7(3): 241-52.
[Persian]
- 13-Damjanovic L, Rakic V, Rac V, et al. The investigation of phenol removal from aqueous solutions by zeolites as solid adsorbents. *Journal of Hazardous Materials* 2010; 184(1-3): 477-84.
- 14-Wang S, Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 2010; 156(1): 11-24.
- 15-Bilici Baskan M, Pala A. Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite. *Desalination* 2011; 281: 396-403



- 16-Widiastuti N, Wu H, Ang M, et al. The potential application of natural zeolite for greywater treatment. *Desalination* 2008; 218(1-3): 271-80.
- 17-Díaz-Nava C, Olguín MT, Solache-Ríos M, et al. Phenol sorption on surfactant-modified Mexican zeolitic-rich tuff in batch and continuous systems. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 167(1-3): 1063-9.
- 18-Ersoy B, Celik M. Uptake of aniline and nitrobenzene from aqueous solution by organo-zeolite. *Environmental technology* 2004; 25(3): 341-8.
- 19-Yousef RI, El-Eswed B. The effect of pH on the adsorption of phenol and chlorophenols onto natural zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2009; 334(1-3): 92-9.
- 20-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.
- 21-Warchol J, Misaelides P, Petrus R, et al. Preparation and application of organo-modified zeolitic material in the removal of chromates and iodides. *Journal of Hazardous Materials* 2006; 137(3): 1410-6.
- 22- Eaton AD, AWWA, Clesceri CL. Standard methods for the examination of water & wastewater. 21nd ed. Washington: publication office American Public Health Association 2005:543-7.
- 23-Torabian A, Kazemian H, Seifi L, et al. Removal of Petroleum Aromatic Hydrocarbons by Surfactant-modified Natural Zeolite: The Effect of Surfactant Clean 2010; 38(1): 77 – 83. [Persian]
- 24-Asgari Gh, Sidmohammadi A, Ebrahimi A, et al. Study on phenol removing by using modified zolite (Clinoptilolite) with FeCl₃ from aqueous solutions. *Journal of Health System Research* 2011; (4): 848-57. [Persian]
- 25-Sprynskyy M, Ligor T, Lebedynets M, et al. Kinetic and equilibrium studies of phenol adsorption by natural and modified forms of the clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 169(1-3): 847-54.
- 26-Hameed B. Equilibrium and kinetics studies of 2, 4, 6-trichlorophenol adsorption onto activated clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2007; 307(1-3): 45-52
- 27-Ghadiri S, Nabizadeh R, Mahvi A, et al. Methyl Tert-Butyl Ether Adsorption On Surfactant Modified Natural Zeolites. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering* 2010; 7(3): 241-52. [Persian]



Performance of Modified Natural Zeolite for Removal of 2,4,6-Trichlorophenol From Aqueous Solutions

Nadafi K(Ph.D)¹ Rastkari N(Ph.D)² Nabizadeh R (Ph.D)³ Gholami M (MS.c)⁴ Sarkhosh M(MS.c)⁵

1.Associated professor, Department of Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

2. Assistant professor, Air Pollution Research Center (CAPR), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3.Associated professor, Department of Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

4.Corresponding Author: M.Sc Student in Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

5.M.Sc Student in Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Abstract

Introduction: Many industries such as manufacturers of pesticides, paints and pharmaceuticals produce large amounts of 2,4,6-Trichlorophenol (TCP). Due to its high toxicity and environmental pollution TCP is classified as a leading hazardous compound. The aim of this study was to investigate the TCP removal by using zeolite (clinoptilolite) modified with surfactants from the aqueous solutions.

Methods: In this study, the granulated and modified zeolite with surfactant Hexadecyltrimethyl Ammonium Chloride were investigated through the impact of the parameters such as pH (3, 5, 7 and 9), time (5 to 240 min), initial concentration of TCP (50 to 200 mg/L), and adsorbent dose (10 to 60 grams per liter) in a batch laboratory scale. The concentration of TCP was measured using a UV-vis Spectrophotometer at the wavelength of 517 nm.

Results: Results showed that TCP uptake reaches equilibrium after 45 minutes and with increasing concentrations of 50 to 200 mg/L, the absorption rate of 4.04 mg/g to 12.22 mg/g can be increased. According to the results, the amount of TCP adsorption capacity at pH 3, 5, 7 and 9 was 7.02, 7, 4.76 and 4.16 mg per gram, respectively. Increasing the dose absorption of 10 to 60 g/L at constant TCP concentration 200 mg/L also increased the removal efficiency of 60.41% to 87.29% and reduced the absorption capacity of 12.78 mg/g to 2.85 mg/g. Data also showed that the Langmuir isotherm ($R^2=0.989$) and pseudo second-order kinetic ($R^2>0.99$) are compliance.

Conclusion: The results of the study showed that the Iranian modified zeolites can be used effectively in removal of TCP in comparison with other parts of the world. Considering the cost, availability and ease of modification, it can be used to remove TCP in water and wastewater.

Keywords: 2,4,6-Trichlorophenol, Clinoptilolite, Modified Zeolites, Adsorption.