



مقایسه میزان ظرفیت جذب زایلن در دو نوع جاذب دیاتومیت دارای نانو ذرات دی اکسید روی و بدون آن

زهرا رحمانی^۱، حسن اصیلیان مهابادی^{۲*}، علی خوانین^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده علوم پزشکی- دانشگاه تربیت مدرس- تهران- ایران.

۲- دانشیار- گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای- دانشکده علوم پزشکی- دانشگاه تربیت مدرس- تهران- ایران.

۳- دانشیار- گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای- دانشکده علوم پزشکی- دانشگاه تربیت مدرس- تهران- ایران.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۱۸

چکیده

مقدمه: به دلیل رشد سریع صنایع، تماس‌های شغلی با ترکیبات آلی فرار روز به روز در حال افزایش است که به جهت داشتن اثرات سوء بر روی انسان می‌بایست جهت کنترل آنها اقدام نمود. بنابراین هدف از این مطالعه مقایسه میزان ظرفیت جذب زایلن در دو نوع جاذب دیاتومیت دارای نانو ذرات دی اکسید روی و بدون آن می‌باشد.

مواد و روش‌ها: بعد از اصلاح شیمیایی و حرارتی دیاتومیت توسط هیدروکلریک اسید ۱ مولار آزمایشات جذب بر روی دو نوع دیاتومیت تثبیت شده با نانو ذرات دی اکسید روی و بدون نانو ذرات انجام شد. ایزوترم‌های جذب برای بررسی ظرفیت جذب زایلن و مطابقت داشتن آنها با الگوی آیوپاک مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه و تحلیل داده‌ها با دستگاه phocheck tiger انجام گرفت.

نتایج: بوسیله آنالیز BET مشخص شد که جاذب دیاتومیت دارای نانو ذرات نسبت به جاذب دیاتومیت بدون آن مساحت سطح ویژه کمتری دارد. آزمون SEM و تجزیه و تحلیل EDX حاکی از این است که ذرات ZnO بر روی جاذب تثبیت شده‌اند. میزان ظرفیت جذب زایلن بعد از اصلاح با نانو ذرات از ۱/۶۴ به ۲/۶ میلی گرم به گرم افزایش داشت و زمان نقطه شکست بعد از اصلاح با نانو ذرات از ۱۸ به ۱۴ دقیقه کاهش یافت.

نتیجه‌گیری: اصلاح دیاتومیت با نانو ذرات ZnO باعث افزایش میزان ظرفیت جذب شده و به عنوان کاتالیستی مناسب جهت حذف آلاینده‌های آلی فرار پیشنهاد می‌شود.

واژه‌های کلیدی: ترکیبات آلی فرار، جاذب دیاتومیت، ظرفیت جذب زایلن، نانوذرات اکسید روی.

*نویسنده مسئول: تهران، بزرگراه چمران، گیشا، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پزشکی ۵، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، تلفن: ۰۹۱۲۳۸۷۳۹۳۲، نمابر:

Email: asilia_h@modares.ac.ir ، ۸۲۸۸۳۸۲۵

ارجاع: رحمانی زهرا، اصیلیان مهابادی حسن، خوانین علی. مقایسه میزان ظرفیت جذب زایلن در دو نوع جاذب دیاتومیت دارای نانو ذرات دی اکسید روی و بدون آن. مجله دانش و تندرستی در علوم پایه پزشکی ۱۳:۱۳۹۷ (۴): ۴۷-۵۵.

مقدمه

دارد. لذا در میان این روش‌ها جذب به دلیل داشتن راندمان بالا و راهبری ساده و هزینه بیشتر مورد توجه قرار گرفته است (۱۱). در این میان می‌توان از دیاتومیت به دلیل ارزان تر و طبیعی بودن جهت جایگزینی با کربن فعال یا سایر جاذب‌های دیگر استفاده کرد (۱۲) و (۱۳). دیاتومیت به دلیل داشتن ویژگی‌های فیزیکی مناسبی نظیر تخلخل بالا ۶۵-۲۵ درصد (فضاهای خالی) ۸۰ تا ۹۰ درصد (اندازه کوچک ذرات، هدایت حرارتی پایین، مساحت سطح ویژه مناسب (۲۰۰-۵۰ متر مربع بر گرم) و وزن سبک (۱۴) سبب استفاده از آن به‌عنوان فیلتر، پایه کاتالیست و جاذب در صنایع مختلف شده است (۱۵). فعالیت دیاتومیت به‌طور ذاتی مربوط به حضور مکان‌های فعال از جمله گروه‌های هیدروکسیلی، خاصیت اسیدی و آب دوست بودن آن می‌باشد (۱۶). با توجه به مطالعات، روند تحقیقات بدین صورت است که در بیشتر موارد از دیاتومیت جهت حذف آلاینده‌ها در فاز آبی استفاده شده و مطالعات اندکی استفاده از مواد طبیعی متخلخل مانند دیاتومیت را به‌عنوان جاذب گزارش کرده اند و در صورت استفاده از مواد طبیعی بیشتر از سایر خاک‌های معدنی به‌عنوان جاذب استفاده کرده‌اند (۱۷) و (۱۸). برای مثال aivalioti در سال ۲۰۱۰ برای اولین بار به جذب BTEX و MTBE با دیاتومیت اصلاح شده در فاز آبی پرداخت (۱۹). همچنین Huttenloch برای اولین بار به جذب آلاینده‌های آروماتیک غیرقطبی (o-xylene و تولوئن) به‌وسیله اصلاح دیاتومیت با کلروسیکلان پرداخت که نتایج امیدوارکننده‌ای داشته است اما یکی از ایرادهای آن قیمت گران کلروسیکلان است (۲۰). بنابراین هدف از این مطالعه مقایسه میزان ظرفیت جذب زایلین در دو نوع جاذب دیاتومیت دارای نانو ذرات دی‌اکسید روی و بدون آن (که هم نانوکاتالیست ارزان و غیر سمی است) می‌باشد.

مواد و روش‌ها

این مطالعه نوعی پژوهش بنیادی کاربردی است که به بررسی اثر تثبیت نانوذرات دی‌اکسید روی بر پایه دیاتومیت می‌پردازد. در این تحقیق از زایلین خریداری شده از شرکت مرک آلمان (cas number = 1330-20-7) به‌صورت مخلوطی از ایزومرها و اسید کلریدریک ۳۷ درصد با درجه خلوص ۹۹/۸ درصد، دیاتومیت اسفراز بیرجند در مش ۲۰-۴۰ الک ASTM (این مش برای ترکیبات آلی فرار طبق استاندارد OSHA مناسب می‌باشد) استفاده شد. سیستم آزمایشی مورد استفاده شامل راکتور، پمپ تزریق هوا، محفظه اختلاط، روماتر، لوله‌های رابط و سایر متعلقات می‌باشد. برای انجام آزمایشات جذب راکتوری از جنس شیشه پیرکس طراحی و ساخته شد که شکل آن استوانه با جریان مداوم از پایین به بالا طول ۲۲ سانتی‌متر، قطر خارجی ۲۲ میلی‌متر و قطر داخلی ۲۰ میلی‌متر دارای یک ورودی از قسمت پایین و یک خروجی در جهت عکس از قسمت بالای آن

ترکیبات آلی فرار (Volatile Organic Compound) به دلیل داشتن کاربرد فراوان در فعالیت‌های خانگی و صنعتی، به میزان قابل توجهی انتشار می‌یابند و منجر به آلودگی آب و هوا و همچنین ایجاد تأثیرات مخرب بر محیط زیست و سلامت انسان می‌شوند (۱). لذا در پروتکل گوتنبرگ مقرر شد که مقدار VOCS منتشر شده در سال ۲۰۲۰ به نصف میزان انتشار آن در سال ۲۰۰۰ برسد (۲ و ۳). در این میان ترکیبات بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلین (BTEX) گروه مهمی از VOCS هستند که در مقایسه با سایر ترکیبات آلی فرار به طور وسیعی در صنایع استفاده می‌شوند (۴). تماس با غلظت‌های حتی کم این ترکیبات باعث گیجی، خستگی، استفراغ، کم اشتها و تماس با غلظت‌های بالا باعث عدم هوشیاری و حتی مرگ می‌شود (۶ و ۵). در این بین زایلین یکی از VOC‌هایی است که به دلیل داشتن کاربرد فراوان در صنعت و همچنین اثرات نامطلوب بر روی سلامتی انسان بر اساس قانون لایحه‌ی هوای پاک (CAA) (Clean Air Act) از انس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده آمریکا سال ۱۹۹۰ جزء ۱۸۹ آلاینده خطرناک و سمی هوا، طبقه‌بندی شد (۷). همچنین این ماده به‌عنوان حلال در صنایع مختلف از جمله لاستیک‌سازی و چاپ، آفت کش‌ها و ساخت اپوکسی، پوشش‌ها، عطرها، دافع حشرات و به‌عنوان رقیق‌کننده در رنگ، لاک، جوهر، روغن جلا، گازوئیل و در ساخت فیبرهای مصنوعی و سوخت هواپیما کاربرد دارد. در سال ۲۰۰۲ تولید زایلین در ایالات متحده بیش از ۴ میلیون تن برآورد شده است. این ماده به طور طبیعی در محیط وجود ندارد و وجود آن در نتیجه آزاد شدن از منابع صنعتی، آگزوز خودروها، تصفیه نفت خام، استفاده‌های تجاری و فرار حلال‌های معمولی می‌باشد. دود تنباکو نیز حاوی زایلین است که در خون سیگاری‌ها دیده می‌شود. این ماده از دو منبع اصلی تولید می‌شود که یک روش آن تبدیل کاتالیزوری بنزن و معطر سازی هیدروکربن‌های زنجیری و راه دیگر در کوره‌های کک سازی است که به‌عنوان یک محصول فرعی تولید می‌شود (۸). به‌طور کلی انتشار زایلین در محیط در کلیه مراحل (تولید، بسته بندی و ارسال محصولات حاوی زایلین و استفاده از ماده خام و مکمل آن صورت می‌گیرد. نشت زیست محیطی در مراحل انبار و تولید و دفن زباله‌ها می‌تواند باعث ورود زایلین به خاک و آب شود؛ بنابراین جهت ارتقاء سطح سلامت کارگران حذف این آلاینده از هوای محیط کار حائز اهمیت می‌باشد. تکنولوژی‌های مختلفی از قبیل جذب (۹)، بیوفیلتراسیون (۱۰) و (۹) و ... جهت حذف آلاینده‌های آلی فرار از جمله زایلین استفاده می‌شود که هر یک دارای اشکالاتی هستند. مثلاً در روش پلازما جرقه‌های تولیدی احتمالی در هنگام حذف حلال‌های آلی قابل انفجار است و یا در روش‌های بیولوژیک معمولاً مشکلات نگهداری وجود

انکیپاتور تحت دمای ۷۰ درجه سانتی گراد طی دو مرحله ۶ ساعته قرار گرفت و بعد از آن نمونه فیلتر شده در آون جهت تبخیر شدن آب اضافی آن تحت دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۸ ساعت قرار داده شد.

برای بارگذاری نانوذرات دی اکسید روی به روش تلقیح مرطوب، جرم مشخصی از ZNO بر روی جاذب دیاتومیت، به وسیله ترازو آزمایشگاهی وزن و در داخل ارلن ریخته و جهت ایجاد سوسپانسیون یکنواخت به مدت ۳۰ دقیقه در داخل دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد. سپس جرم مشخصی از دیاتومیت اصلاح شده توسط فرآیند بالا به سوسپانسیون حاوی نانوذرات اضافه و در دستگاه شیکر تحت دمای ۳۷ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت در سرعت ۱۲۰ دور بر دقیقه قرار داده شد تا نانوذرات بر روی سطح دیاتومیت به آرامی تثبیت گردند. پس از گذشت این زمان با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۲ و قیف بوختر سوسپانسیون بستر و نانوذرات را صاف کرده و با آب مقطر شستشو داده شد. سپس بستر آماده شده در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد خشک و به مدت ۳ ساعت با دمای ۵۳۰ درجه سانتی گراد کلسینه شد (۲۳). در هر آزمایش از ۱ گرم جاذب استفاده گردید.

جهت تعیین مورفولوژی جاذب از میکروسکوپ الکترونی روبشی دانشگاه علم و صنعت (مدل TeScan - Mira IIISEM) استفاده شد. از آزمون عنصری نمونه و از آزمون BET جهت تعیین مساحت سطح ویژه و حجم کلی منافذ استفاده شد.

جهت اندازه گیری ظرفیت جذب از معادله ۱ (۲۴ و ۲۵) استفاده شد:

$$BC = (Cin \times Tbk \times Q) / Gadsorbent \quad (1)$$

که در آن، Cin غلظت ورودی (mg/m³)، BC ظرفیت جذب بر حسب (mg) آلاینده جذب شده تا زمان نقطه شکست به ازای واحد جرم جاذب (mg/g)، TB زمان نقطه شکست بر حسب دقیقه، Q فلوی هوای ورودی به راکتور (M³/min) و Gadsorbent مقدار جاذب مورد استفاده (g) است. جهت طبیعی بودن داده‌ها از آزمون کولموگروف-اسمیرنوف و برای مقایسه وجود یا عدم وجود ارتباط معنادار نتایج دو جاذب از آزمون آماری تی-استیودنت مستقل Independent samples t-test مستقل در محیط SPSS25 استفاده شد.

نتایج

جدول ۱ نتایج تعیین مساحت سطح ویژه نمونه‌های دیاتومیت به شیوه Barrett-Joyner-Brunauer-Emmet-Teller (BET) و Halenda (BJH) با روش جذب-واجذب گاز نیتروژن در دستگاه Quanta Chrome Nova 2200 در طی ۲۶ ساعت در دمای ۷۷ درجه کلوین و فشار بخار اشباع ۹۱/۲۲۶ Kpa را نشان می‌دهد. بر این اساس مساحت سطح ویژه بعد از هر فرآیند اصلاح تغییرات چشمگیری داشته است.

و دارای یک صفحه مشبک از جنس PTFE در فاصله ۱۰ سانتی متری از انتهای راکتور برای قرار دادن جاذب می‌باشد. دو طرف راکتور به وسیله PTFE (با بررسی‌های به عمل آمده، این ماده در برابر مواد شیمیایی (زایلن) مقاوم بوده و واکنش نمی‌دهد) آب بند شده است.

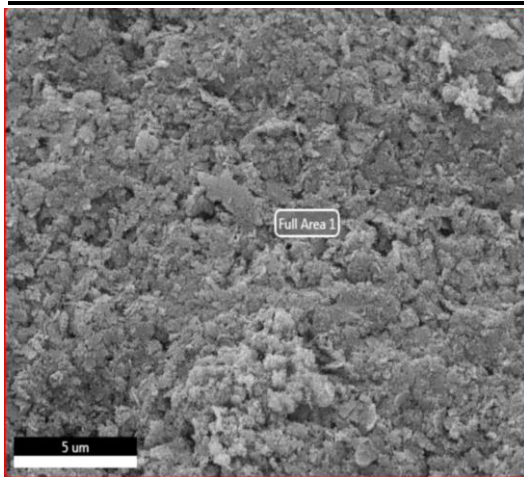
جهت بررسی میزان ظرفیت جذب بخارات زایلن غلظت ثابت ۲۰ ppm توسط سیستم غلظت‌سازی دینامیک تولید شد که در این سیستم هوای محیط توسط پمپ مکشی-دمشی ۵۱ (Hitachi Ltd) جهت حذف ناخالصی‌ها و رطوبت وارد ستون‌هایی که حاوی زغال فعال و سیلیکاژل می‌باشد دمش و سپس توسط روتامتر تعبیه شده در مسیر جریان هوا فلوی هوای ورودی بر روی ۱ لیتر بر دقیقه تنظیم شد و بعد از تقسیم شدن به سه مسیر جداگانه، یک مسیر به ایمپینجر حاوی زایلن به عنوان آلاینده، مسیر دوم به ایمپینجر حاوی رطوبت جهت تنظیم رطوبت مورد نظر جریان یافت و در نهایت هوای حاوی آلاینده وارد یک محفظه اختلاط شد. ایمپینجر حاوی تولوئن و آب جهت تنظیم دما در یک محفظه که حاوی سیستم کنترل دما (ترموستات) می‌باشد قرار گرفتند.

پس از قرار دادن جاذب مورد آزمایش در راکتور و تنظیم شرایط سیستم برای تعیین غلظت ورودی به راکتور و نیز پایش مداوم غلظت زایلن خروجی از راکتور، کنترل آلاینده خروجی با استفاده از دستگاه خوانش مستقیم phocheck tiger با حد تشخیص ۱ ppb انجام شد. آشکارساز دستگاه فوچک از نوع PID (photo ionization detector) بوده که به صورت همزمان نمونه برداری و اندازه‌گیری را انجام می‌دهد. جهت کالیبراسیون دستگاه ابتدا غلظت‌های استاندارد از زایلن ساخته و مقدار مشخصی از آن توسط سرنگ تزریق مایع (ساخت شرکت هامیلتون کشور Switzerland) به کیسه‌های تدارک ۱۰ لیتری تزریق شد (مطابق روش پیشنهادی NOISH) (۲۲). سپس توسط سرنگ تزریق گاز (ساخت کشور آلمان) مقدار ۳ میکرولیتر به دستگاه GC مدل Varian 3800 دارای ستون مویی با طول ۲۵ متر و قطر ۰/۲۵ میلی متر تزریق گردید و با استفاده از منحنی کالیبراسیون غلظت زایلن مشخص شد که ضریب خطای دستگاه فوچک ۰/۲۵ می‌باشد.

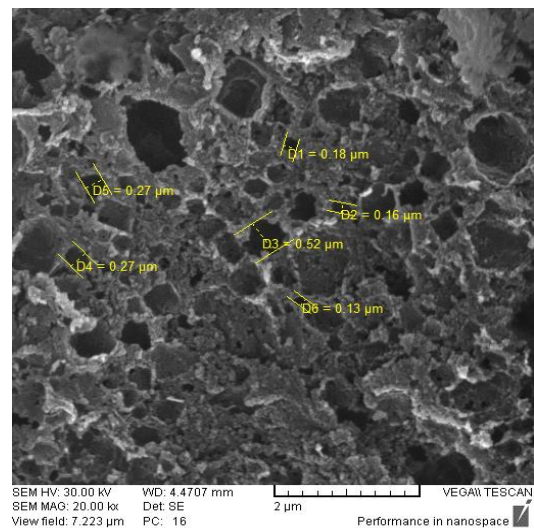
نمونه دیاتومیت از معدنی در منطقه اسفراز بیرجند تهیه و در مش ۲۰-۴۰ توسط دستگاه سنگ خرد کن فکی و الک‌های استاندارد ASTM دانه بندی شد. سپس نمونه دیاتومیت دانه بندی شده توسط آب مقطر و تحت دمای ۷۰ درجه سانتی گراد در شیکر انکیپاتور (مدل ۴۰۰۰KS) در سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه طی دو مرحله ۶ ساعته شسته شد و در پایان هر مرحله با استفاده از صافی واتمن ۴۲ از طریق پمپ خلاء و قیف بوختر فیلتر و نمونه فیلتر شده در فور تحت دمای ۱۱۰ درجه به مدت ۱۸ ساعت جهت خشک شدن قرار داده شد. سپس مقدار مشخصی از دیاتومیت شسته شده با آب مقطر جهت اصلاح شیمیایی، با اسید کلریدریک ۱ مولار در شیکر

جدول ۱- تعیین مشخصه‌های جاذب با آنالیز BET

نوع جاذب	مساحت سطح ویژه (m ² /g)	حجم کلی منافذ (cm ³ /g)	متوسط شعاع منافذ (A)
D-H ₂ O	۲۰۱/۷۷	۰/۳۹۷۶	۷۸/۸۲
D-HCL-530	۱۵۲/۸۴	۰/۳۳۹۷	۸۶/۳۱
D-HCL-530-zno	۱۵۲/۳۰	۰/۳۶۷۷	۹۵/۵۷



جهت تعیین ویژگی‌های ریخت‌شناسی سطح جاذب از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. (شکل ۱- الف) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی دیاتومیت خام است. در این شکل مشخص است که دیاتومیت دارای ساختار متخلخل است و اندازه حفرات آن در حد منافذ میکرونی می‌باشد. (شکل ۱- ب) حاکی از تثبیت یکنواخت نانوذرات دی‌اکسید روی بر سطح جاذب می‌باشد.



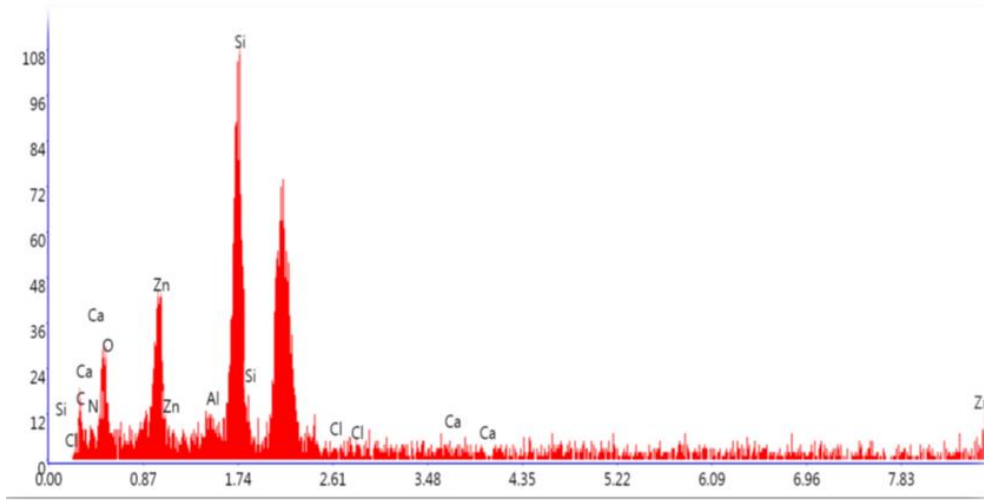
شکل ۱- ب- تصویر SEM نمونه دیاتومیت دارای نانوذرات zno

از تجزیه و تحلیل EDX (دستگاه دانشکده فنی دانشگاه تهران) جهت تعیین طیف نمونه و تعیین عناصر موجود در آن استفاده شد (شکل ۲). تجزیه و تحلیل XRF یا فلورئورسانس اشعه ایکس از رایج‌ترین آزمون‌های تجزیه و تحلیل مواد بدون اثر تخریبی می‌باشد که ترکیب عناصر موجود در ماده را از نظر کیفی و کمی شناسایی می‌کند (جدول ۲).

شکل ۱- الف- تصویر SEM نمونه دیاتومیت بدون نانوذرات zno

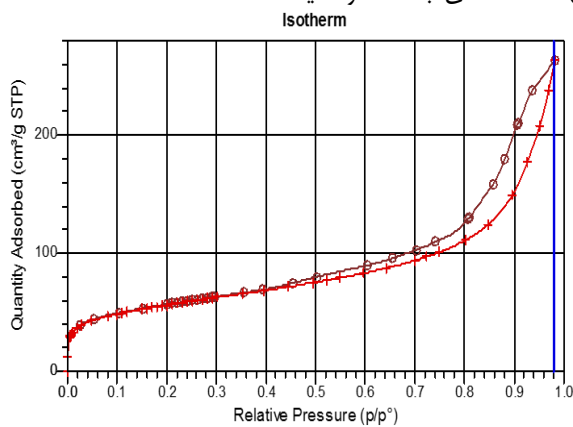
جدول ۲- تجزیه و تحلیل عنصری دیاتومیت

MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
0.012	0.047	1.88	3.54	81.56

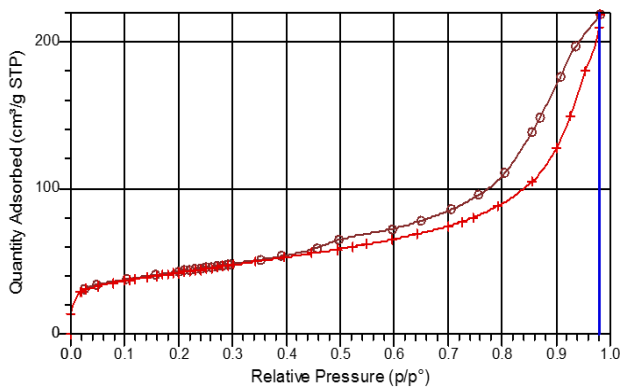


شکل ۲- تجزیه و تحلیل EDX

و سپس ایزوترم‌های به‌دست آمده (شکل‌های ۴ و ۵) با الگو آیوپاک جهت سامانه‌های جامد / گاز مقایسه شد.

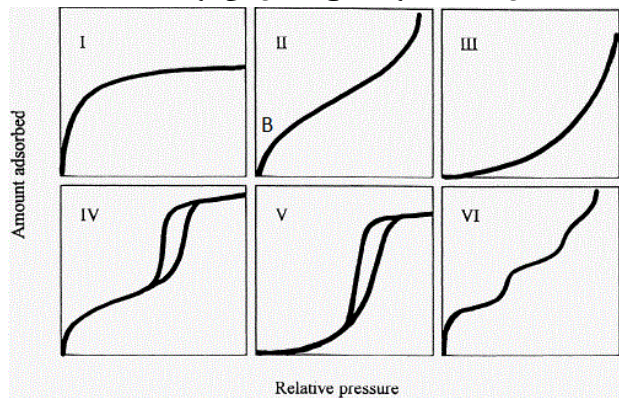


شکل ۴- ایزوترم جذب-وا جذب DE-HCL-530



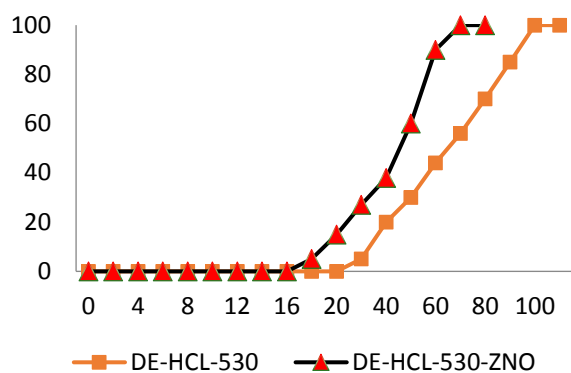
شکل ۵- ایزوترم جذب-وا جذب DE-HCL-530-ZnO

براساس گزارش داده‌های جذب فیزیکی برای سامانه‌های جامد/گاز آیوپاک (IUPAC)، شکل ایزوترم جذب یک ماده طبق شکل ۳ به شش گروه طبقه‌بندی می‌شود. بخش ابتدایی ایزوترم نوع IV مربوط به فرآیند جذب تک لایه- چند لایه است که مسیری مشابه ایزوترم نوع II را دنبال می‌کند. ایزوترم نوع II برای مواد غیر متخلخل به کار می‌رود و در نقطه‌ای که بر روی منحنی مربوطه با حرف B مشخص شده است؛ با تشکیل تک لایه روی سطح تکمیل می‌شود.

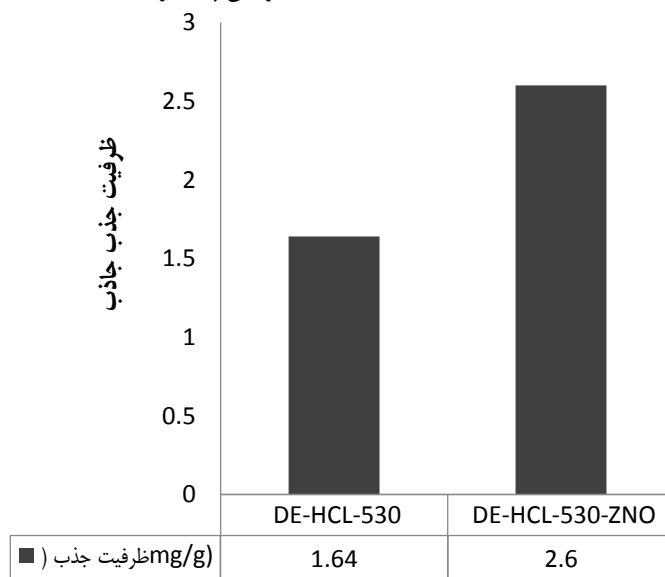


شکل ۳- ایزوترم‌های جذب طبق الگوی آیوپاک

در ایزوترم نوع IV اگر نسبت p/p_0 کم باشد شبیه ایزوترم نوع II عمل می‌کند ولی هنگامی که نسبت p/p_0 خیلی بزرگ باشد؛ ماده دارای منافذ بسیار باریک مویین است که در این حالت میزان جذب به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد و ماده جذب شونده روی سطح متراکم می‌شود. در این مطالعه از آزمون BJH برای تعیین نوع ایزوترم جذب وا جذب دو نوع دیاتومیت دارای نانو ذره و بدون آن، استفاده شد



شکل ۶- اثر تثبیت نانو ذرات ZnO در زمان نقطه شکست طبق شکل ۷ علی‌رغم کاهش نقطه شکست در دیاتومیت دارای نانو ذرات اکسید روی، میزان ظرفیت جذب نسبت به حالت بدون نانوذرات افزایش پیدا کرده است.



شکل ۷- اثر تثبیت نانو ذرات ZnO بر میزان ظرفیت جذب زایلین

نتایج با نتایج سایر محققین از جمله ایولیوتی و همکاران (۲۰ و ۲۶) همخوانی دارد. در مطالعه عظیمی پیرسرای و همکاران مساحت سطح ویژه بعد از اصلاح شیمیایی توسط محلول ۳ مولار سولفوریک اسید از $m^2/g29$ به $m^2/g43.13$ افزایش داشت و بعد از کلسینه کردن در دمای $550^\circ C$ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت، به $16/18$ کاهش یافت (۲۷). همچنین با مقایسه دو جاذب در دو حالت قبل و بعد از تثبیت نانو ذرات دی‌اکسید روی کاهش اندکی در میزان مساحت سطح ویژه کاتالیست مشاهده می‌شود که نتایج آن با مطالعات سایر محققین (۳۰-۲۸) مطابقت دارد.

بحث

در بررسی خصوصیات ساختاری دیاتومیت (جدول ۱) نتایج حاصل از آزمون BET نشان می‌دهد دیاتومیت طبیعی (DE-H2O) دارای مساحت سطح ویژه $201/77$ می‌باشد اما هنگامی که نمونه با اسید کلریدریک ۱ مولار پالایش شده و سپس تحت دمای $530^\circ C$ درجه سانتی‌گراد (DE-HCL-530) در کوره به مدت ۴ ساعت کلسینه می‌شود مساحت سطح ویژه آن کاهش پیدا کرده و به $152/14$ می‌رسد که ممکن است به این دلیل باشد که اصلاح حرارتی باعث تخریب دیواره منافذ بسیار ریز (microspores) می‌شود و در نتیجه از میزان این گونه منافذ کاسته شود و به منافذ میانی (mesoporous) افزوده شود. این

خواص ذاتی آن شود و به‌عنوان جاذبی مناسب جهت جذب آلاینده‌های آلی فرار استفاده شود.

تشکر و قدردانی

این مطالعه در قالب پایان‌نامه کارشناسی ارشد در سال ۱۳۹۷ و تحت حمایت مالی دانشگاه تربیت مدرس انجام شده است و نویسنده کمال تقدیر و تشکر را دارد.

References

- Kim SB, Hwang HT, Hong SC. Photocatalytic degradation of volatile organic compounds at the gas-solid interface of a TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere* 2002;48:437-44. doi:10.1016/S0045-6535(02)00101-7
- Yu J, Wang S, Low J, Xiao W. Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air. *Phys Chem Chem Phys* 2013;15:16883-90. doi:10.1039/c3cp53131g
- Deng XQ, Liu JL, Li X, Zhu B, Zhu X, Zhu AM. Kinetic study on visible-light photocatalytic removal of formaldehyde from air over plasmonic Au/TiO₂. *Catal Today* 2016;281:630-5. doi:10.1016/j.cattod.2016.05.014
- Baltrėnas P, Baltrėnaitė E, Šerevičiienė V, Pereira P. Atmospheric BTEX concentrations in the vicinity of the crude oil refinery of the Baltic region. *Environ Monit Assess* 2011;182:115-27. doi:10.1007/s10661-010-1862-0
- Suib SL. New and future developments in catalysis: Catalysis for remediation and environmental concerns. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2013.
- Kim SC. The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide. *J Hazard Mater* 2002;91:285-99. doi:10.1016/S0304-3894(01)00396-X
- Original list of hazardous air pollutants. Environmental Protection Agency. 2012: P.1-12
- Agency For Toxic Substance and Disease Registry. Public Health Statement: Xylene [online] 1996. Available / www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp71-cl-b.pdf.
- Hofstetter TB, Spain JC, Nishino SF, Bolotin J, Schwarzenbach RP. Identifying competing aerobic nitrobenzene biodegradation pathways by compound-specific isotope analysis. *Environ Sci Technol* 2008;42:4764-70
- Arena F, Negro J, Parmaliana A, Spadaro L, Trunfio G. Improved MnCeO_x systems for the catalytic wet oxidation (CWO) of phenol in wastewater streams. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2007;46:6724-31. doi:10.1021/ie0701118
- Khalighi Sheshdeh R, Khosravi Nikou MR, Badii K, Mohammadzadeh S. Evaluation of adsorption kinetics and equilibrium for the removal of benzene by modified diatomite. *Chemical engineering & technology* 2013;36:1713-20. doi:10.1002/ceat.201300041
- Ridha A, Aderdour H, Zineddine H, Benabdallah MZ, El Morabit M, Nadiri A. Aqueous silver (i) adsorption on a low density moroccan silicate Etude de l'adsorption de l'argent (i) en solution aqueuse sur un silicate naturel marocain de faible densité. *Annales de Chimie Science des Matériaux* 1998;23:161-4. doi:10.1016/S0151-9107(98)80046-9
- Agdi K, Bouaid A, Esteban AM, Hernando PF, Azmani A, Camara C. Removal of atrazine and four organophosphorus pesticides from environmental waters by diatomaceous earth-remediation method. *J Environ Monit* 2000;2:420-3

بررسی ایزوترم‌های جذب- واجذب دیاتومیت (شکل ۴ و ۵) با استفاده از نمودار ایزوترم حاصل از تجزیه و تحلیل BJH نشان داد که با افزایش فشار گاز نیتروژن از ۰/۷ به بالا میزان جذب در دیاتومیت به دلیل وجود منافذ بسیار ریز موئین در دیاتومیت افزایش یافت. در همه ۶ گروه ایزوترمی که توسط آیوپاک طبقه‌بندی شده است با افزایش فشار جزئی مقدار ماده‌ای که جذب می‌شود با تشکیل ۱ تا ۲ لایه بر روی جاذب میزان جذب افزایش می‌یابد. با مقایسه ایزوترم به‌دست آمده با الگوهای آیوپاک مشخص می‌شود که ایزوترم جذب-واجذب دیاتومیت از الگوی IV آیوپاک پیروی می‌کند زیرا همانند این الگو در ابتدا میزان جذب پایین بوده اما با افزایش فشار میزان آن افزایش پیدا می‌کند. عظیمی پیرسرایی و همکاران نیز الگوی جذب-واجذب دیاتومیت را مانند نوع IV آیوپاک معرفی کردند (۲۷). البته در مطالعه ژانگ و همکاران دیاتومیت خام و اصلاح شده دارای ایزوترم نوع II آیوپاک می‌باشد که ناشی از حضور منافذ در حدود اندازه درشت می‌باشد (۳۱).

تجزیه و تحلیل عنصری دیاتومیت (جدول ۲) به‌وسیله تست XRF نشان می‌دهد که بیشترین ترکیب دیاتومیت SiO₂ می‌باشد و بعد از آن اکسیدهای فلزی، عناصر اصلی این جاذب می‌باشند.

تجزیه و تحلیل DX (شکل ۲) نشان می‌دهد که به‌دلیل ظاهر شدن طیف‌های ZnO در این نمودار می‌توان نتیجه گرفت که این نانو کاتالیست بر روی پایه دیاتومیت به میزان ۱/۱ درصد تثبیت شده است. باتوجه به شکل ۶ مشخص می‌شود که تثبیت نانو ذره باعث کاهش زمان نقطه شکست می‌شود همچنین براساس نتایج BET نیز مشخص است که مساحت ویژه بعد از پوشش‌دهی با نانو ذره دچار کاهش اندکی شده است که می‌تواند به‌دلیل پر شدن منافذ میکروپوروس توسط نانو جاذب باشد و در نتیجه آن، آلاینده در زمان کمتری ظهور پیدا می‌کند. اما از شکل ۷ مشخص می‌شود که میزان ظرفیت جذب در دیاتومیت تثبیت شده با نانو ذره ۱/۶ برابر میزان ظرفیت جذب در دیاتومیت بدون نانو ذره می‌باشد. اگرچه تثبیت نانو ذره باعث کاهش نقطه ظهور آلاینده شده است ولی به دلیل افزایش میزان سطح در دسترس و تثبیت شدن یکنواخت ذرات نانو در سطح جاذب میزان آلاینده بیشتری به دام می‌افتد و در واقع مکان‌های فعال سطح جاذب افزایش پیدا می‌کند. این نتایج با نتایج مطالعه خرایشه و همکاران در سال ۲۰۰۴ و الدگر در سال ۲۰۰۱ نیز مطابقت دارد (۳۲ و ۳۳). همچنین در مطالعه ژانگ و همکاران نیز مشخص شد که بعد از تثبیت نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم علی‌رغم کاهش مساحت سطح ویژه، میزان جذب افزایش پیدا کرده است (۳۴).

نتایج این مطالعه بیانگر آن است که با تثبیت نانو ذرات دی‌اکسید روی میزان ظرفیت جذب زایلین نسبت به دیاتومیت بدون نانو ذره افزایش پیدا می‌کند؛ بنابراین اصلاح دیاتومیت می‌تواند باعث بهبود

14. Yu-xiang Y, Chen R, Dai A. A study on structure of local diatomites. *Acta Chimica Sinica-Chinese Edition* 1996;54:57-64
15. Jia Y, Han W, Xiong G, Yang W. Diatomite as high performance and environmental friendly catalysts for phenol hydroxylation with H₂O₂. *Science and Technology of Advanced Materials* 2007;8:106-9. doi:10.1016/j.stam.2006.10.003
16. Yuan P, Wu D, He H, Lin Z. The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study. *Applied Surface Science* 2004;227:30-9. doi:10.1016/j.apsusc.2003.10.031
17. Deng L, Yuan P, Liu D, Annabi-Bergaya F, Zhou J, Chen F, et al. Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors. *Applied Clay Science* 2017;143:184-91. doi:10.1016/j.clay.2017.03.035
18. Ryu CY, Yeo SD. Vapor phase adsorption of trichloroethane using organically modified montmorillonite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2010;16:441-7. doi:10.1016/j.jiec.2010.01.043
19. Aivalioti M, Vamvasakis I, Gidarakos E. BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite. *Journal of Hazardous Materials* 2010;178:136-43. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.01.053
20. Huttenloch P, Roehl KE, Czurda K. Sorption of nonpolar aromatic contaminants by chlorosilane surface modified natural minerals. *Environmental science & technology* 2001;35:4260-4. doi:10.1021/es010131f
21. Huttenloch P, Roehl KE, Czurda K. Sorption of nonpolar aromatic contaminants by chlorosilane surface modified natural minerals. *Environ. Sci. Technol* 2001;35:4260-4. doi:10.1021/es010131f
22. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition. Chapter PS. April 2016.
23. Dehestaniathar S, Khajelakzay M, Ramezani-Farani M, Ijadpanah-Saravi H. Modified diatomite-supported CuO-TiO₂ composite: Preparation, characterization and catalytic CO oxidation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2016;58:252-58. doi:10.1016/j.jtice.2015.05.030
24. Moussavi G, Rashidi R, Khavanin A. The efficacy of GAC/MgO composite for destructive adsorption of benzene from waste air stream. *Chemical Engineering Journal* 2013;228:741-7. doi:10.1016/j.cej.2013.05.032
25. Saqer SM, Kondarides DI, Verykios XE. Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on γ -Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011;103:275-86. doi:10.1016/j.apcatb.2011.01.001
26. Aivalioti M, Papoulias P, Kousaiti A, Gidarakos E. Adsorption of BTEX, MTBE and TAME on natural and modified diatomite. *Journal of hazardous materials* 2012;207-208:117-27. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.040
27. Azimi Pirsaraei SR, Asilian MH, Jonidi JA, Farahmandkia Z, Taran J. The effect of acid and thermal treatment on a natural diatomite. *Chemistry Journal* 2015;1:144-50. [Persian].
28. Li W, Du D, Yan T, Kong D, You J, Li D. Relationship between surface hydroxyl groups and liquid-phase photocatalytic activity of titanium dioxide. *Journal of colloid and interface science* 2015;444:42-8. doi:10.1016/j.jcis.2014.12.052
29. Wang J, Liu X, Li R, Qiao P, Xiao L, Fan J. TiO₂ nanoparticles with increased surface hydroxyl groups and their improved photocatalytic activity. *Catalysis Communications* 2012;19:96-9. doi:10.1016/j.catcom.2011.12.028
30. Kim JH, Lee HI. Effect of surface hydroxyl groups of pure TiO₂ and modified TiO₂ on the photocatalytic oxidation of aqueous cyanide. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2004;21:116-22. doi:10.1007/BF02705388
31. Zhang G, Liu Y, Zheng S, Hashisho Z. Adsorption of volatile organic compounds onto natural porous minerals. *Journal of hazardous materials* 2019;364:317-24. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.10.031
32. Khraisheh MA, Al-degs YS, Mcminn WA. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. *Chemical Engineering Journal* 2004;99:177-84. doi:10.1016/j.cej.2003.11.029
33. Al-Degs Y, Khraisheh MA, Tutunji MF. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. *Water Res* 2001;35:3724-8
34. Zhang G, Sun Z, Duan Y, Ma R, Zheng S. Synthesis of nano-TiO₂/diatomite composite and its photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde. *Applied Surface Science* 2017;412:105-12. doi:10.1016/j.apsusc.2017.03.198



Studding the Effect of Immobilization of Zinc Dioxide Nanoparticles Based on Diatomite Adsorbent on the Xylene Adsorption Capacity

Zahra Rahmani (M.Sc.)¹, Hasan Asiliyan Mahabadi (Ph.D.)^{2*}, Ali Khavnin (Ph.D.)³

1- Dept. of Occupational Health Engineering, School of Medical Science, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

2- Dept. of Occupational Health Engineering, School of Medical Science, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

3- Dept. of Occupational Health Engineering, School of Medical Science, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Received: 9 December 2018, Accepted: 9 January 2019

Abstract:

Introduction: Rapid growth of industries-has led to increase in occupational exposures to volatile organic compounds, so because of having adverse effects on humans, controlling of these compounds are essential. The aim of study was to compare the xylene adsorption capacity in two types of diatomite adsorbent with and without zinc oxide nanoparticles.

Methods: After chemical and thermal modifying the diatomite by 1 M hydrochloric acid, absorption experiments were performed on two types of diatomite with nanoparticles zinc dioxide and without nanoparticles. Adsorption isotherms were investigated to evaluate the xylene adsorption capacity and to match them with the IUPAC model. Data analysis was performed by phocheck tiger device

Results: By the BET analysis, it was found that diatomite with nanoparticle had less Special surface area than diatomite without it. SEM and EDX analysis indicate that ZnO particles are immobilized on the adsorbent. Xylene absorption capacity after modifying with nanoparticles increased from 1.64 to 2.6 mg / g, and breakthrough time after modification with nanoparticles decreased from 18 to 14 minutes.

Conclusion: The modification of diatomite with ZnO nanoparticles increases the absorbance capacity and it can be used as an appropriate catalyst for the removal of volatile organic pollutants.

Keywords: Volatile organic compounds, Diatomite adsorbent, Xylene capacity, Zinc oxide nanoparticles

Conflict of Interest: No

*Corresponding author: H. Asiliyan Mahabadi, Email: Asilia_h@modares.ac.ir

Citation: Rahmani Z, Asiliyan Mahabadi H, Khavnin A. Studding the effect of immobilization of Zinc dioxide nanoparticles based on diatomite adsorbent on the xylene adsorption capacity. Journal of Knowledge & Health in Basic Medical Sciences 2019;13 (4):47-55.