

Efficiency of Modified Zeolite with Cationic Surfactant Hexadecyltrimethylammonium Bromide in Removal of Diazinon from Aqueous Solutions

Ramzanali Dianati Tilaki¹,
Jamshid Yazdani Charati²,
Sahebeh Bavandi³

¹ Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences Sari, Iran

² Associate Professor, Department of Biostatistics, Health Sciences Research Center, Addiction Institute, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

³ MSc Student in Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Received November 9, 2019 ; Accepted September 18, 2019)

Abstract

Background and purpose: Diazinon is one of the most widely used pesticides in agricultural pest control that pollutes water resources. The aim of this study was to evaluate the adsorption of diazinon from water by zeolite modified with cationic surfactant hexadecyltrimethyl ammonium bromide (HDTMA).

Materials and methods: The amount of HDTMA surfactant used to modify the zeolite was one-fold External Cation Exchange Capacity (ECEC) of zeolite (0.53 mmol/g). Modification was performed by contacting zeolite and surfactant for 24h on the shaker. Unmodified and modified zeolite were tested as adsorbent. Experiments were conducted in batch mode in acidic (pH=3), natural (pH=7), and alkaline conditions (pH=11).

Results: The optimal contact times for adsorption of diazinon were 10 and 5 minutes on unmodified zeolite and HDTMA-modified zeolite (HMZ), respectively. According to the Freundlich model, the amount of diazinon absorbed by the HMZ was about 8 times more than that of the unmodified zeolite. By using 1g l⁻¹ of HMZ at pH= 3, the maximum adsorption was 97.6%. Pseudo second order kinetics and Freundlich isotherm model well describes the absorption of diazinon on HMZ.

Conclusion: Modified zeolite has high capacity, so, the method used here, can be used to increase the efficiency of diazinon adsorption in wastewater treatment plants.

Keywords: zeolite, cationic surfactant, adsorption, diazinon

J Mazandaran Univ Med Sci 2019; 29 (182): 50-61 (Persian).

* Corresponding Author: Sahebeh Bavandi – Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran
(E-mail: zfotoukian@gmail.com)

کارایی زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم بر مایه در حذف دیازینون از محلول های آبی

رمضانعلی دیبانی تیلکی¹

جمشید یزدانی چراتی²

صاحبه باوندی³

چکیده

سابقه و هدف: دیازینون یکی از سموم پر کاربرد برای کنترل آفات کشاورزی است که موجب آلوده شدن منابع آب می شود. هدف از این مطالعه تعیین میزان جذب دیازینون از محلول های آبی به وسیله زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم بر مایه (HDTMA) بود.

مواد و روش ها: این پژوهش یک مطالعه تجربی آزمایشگاهی بود که به صورت آزمایشات ناپیوسته انجام شد. مقدار سورفاکتانت HDTMA برای اصلاح زئولیت معادل یک برابر ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی (ECEC) زئولیت (0/53 میلی مول بر گرم) مورد استفاده قرار گرفت. بارگذاری سورفاکتانت بر روی زئولیت به روش آغشته نمودن و تماس در زمان 24 ساعت بر روی شیکر انجام شد. زئولیت های اصلاح نشده و اصلاح شده با سورفاکتانت به عنوان جاذب دیازینون، مورد آزمایش قرار گرفتند. آزمایشات به صورت ناپیوسته در شرایط محیط اسیدی ($pH=3$)، خنثی ($pH=7$) و قلیایی ($pH=11$) انجام شد.

یافته ها: زمان بهینه جذب دیازینون برای زئولیت اصلاح نشده (SZ) 10 دقیقه و برای زئولیت اصلاح شده (HMZ) 5 دقیقه به دست آمد. بر اساس مدل فروندلیچ میزان جذب دیازینون به وسیله زئولیت اصلاح شده حدود 8 برابر زئولیت اصلاح نشده بود. نتایج نشان داد که حداکثر جذب 97/6 درصدی بر روی 1 گرم بر لیتر HMZ در $pH=3$ و غلظت 5 میلی گرم بر لیتر دیازینون به دست آمده است. سینتیک جذب درجه 2 و مدل ایزوترمی فروندلیچ، جذب دیازینون بر روی HMZ و SZ را به خوبی توصیف می کند.

استنتاج: با توجه به ظرفیت بالای زئولیت اصلاح شده، از این روش می توان برای افزایش کارایی جذب دیازینون در پساب کارخانجات تولید و بسته بندی سموم استفاده نمود.

واژه های کلیدی: زئولیت، سورفاکتانت کاتیونی، جذب سطحی، دیازینون

مقدمه

دیازینون یک حشره کش فسفره آلی است که در طیف گسترده ای برای کنترل آفات در کشاورزی و محیط منازل به کار می رود (1). این آلاینده از طریق فعالیت های کشاورزی و صنایع تولید کننده آفت کش وارد منابع آب

E-mail: sahebeh.saeed@gmail.com

مؤلف مسئول: صاحبه باوندی - ساری: دانشگاه علوم پزشکی مازندران، دانشکده بهداشت

1. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

2. دانشیار، گروه آمار زیستی، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، پژوهشکده اعتیاد، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

3. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

تاریخ دریافت: 1398/6/27 تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: 1398/6/27 تاریخ تصویب: 1398/11/1

می‌شود (2). فاضلاب این صنعت علی‌رغم شباهتی که به فاضلاب صنایع دیگر دارد، به دلیل حضور عامل‌های فعال آفت‌کش مشکلات ناگواری را ایجاد می‌کند که باید هنگام دفع و تصفیه مورد توجه قرار بگیرد (3). به‌طوری که حداکثر مجاز سم دیازینون در پساب کارخانجات تولید و بسته‌بندی سموم $2/82$ گرم به ازای هر تن محصول می‌باشد (4). دیازینون تا حدودی در آب محلول (40 میلی گرم بر لیتر در دمای 25 درجه سانتی گراد)، غیرقطبی و در خاک مقاوم به تجزیه و متحرک است. فشار بخار دیازینون در 20 درجه سانتی گراد $1/4 \times 10^{-4}$ میلی متر جیوه است که نشان می‌دهد به راحتی از سطح آب یا خاک بخار نمی‌شود (5). از این رو یکی از نگرانی‌ها ورود این سم به سفره آب‌های زیرزمینی است (6). طی پژوهشی جهت ارزیابی حضور و توزیع آفت‌کش‌ها در آب‌های سطحی بابلرود استان مازندران نتایج نشان داد که میزان متوسط دیازینون $77/6-101/6$ و مالاتیون $55/7-75/9$ میکروگرم بر لیتر می‌باشد که بیش‌تر از حد مجاز بوده است (7). همچنین در مطالعه بررسی آلودگی آب‌های زیرزمینی ناشی از مصرف حشره‌کش دیازینون در استان مازندران غلظت سم در فصل تابستان و پاییز در محدوده $0/572-0/002$ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است که در بعضی از چاه‌های منطقه بیش از استاندارد تعریف شده از سوی سازمان بهداشت جهانی یعنی $0/1$ میکروگرم بر لیتر می‌باشد (8). دیازینون از نظر WHO جزو مواد با خطر متوسط می‌باشد که در کلاس 2 طبقه‌بندی می‌شود (9). تحقیقات نشان داد که دیازینون مانند دیگر سموم ارگانوفسفره آلی بر روی استیل کولین استراز اثر گذاشته (10) و همچنین از طریق تماس پوستی، خوردن، آشامیدن و تنفس جذب شده و به سرعت در زمان کوتاهی در کبد به دیازوکسون متابولیزه می‌شود (11). روش‌های متداول فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی به منظور حذف دیازینون از آب و فاضلاب گزارش شده است که می‌توان فرایندهای بیولوژیکی (12)، اکسیداسیون پیشرفته (13)، فنتون (14)، روش‌های فتوکاتالیست (9) و ازناسیون (15) را

نام برد، که هر کدام از این روش‌ها مزایا و معایبی مانند مشکل دفع لجن، هزینه بالا، سرعت کم، پیچیدگی فرایند و مصرف بالای مواد شیمیایی دارند (16،6). جذب سطحی به دلیل مزایای متعدد از جمله هزینه پایین، انعطاف پذیری بالا، طراحی و راهبری ساده، غیرحساس بودن، قابلیت بالای حذف مواد سمی و خطرناک و در نهایت قابلیت استفاده مجدد از جاذب و بازیافت آلاینده‌های با ارزش به عنوان یک روش قابل قبول در تصفیه آب و فاضلاب است (17). در میان جاذب‌های تجاری کربن فعال بیش‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرد اما دارای قیمت بالایی است و مشکلاتی در زمینه احیا دارد. لذا تقاضا به سمت جاذب‌های نسبتاً کارآمد، کم هزینه و در دسترس برای جذب آفت‌کش‌ها است (18). ژئولیت‌ها با توجه به ایجاد سطح تماس زیاد، دارا بودن خاصیت تبادل کاتیونی، مقاومت مکانیکی و ارزان بودن به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفتند (19). ظرفیت جذب ژئولیت برای آلاینده‌های آلی و آبگریز پایین است. تلاش جهت طراحی جاذب‌های جدید برای حذف این آلاینده‌ها منجر شده تا محققان کاتیون‌های موجود در سطح ژئولیت را با سورفاکتانت‌ها جایگزین کنند. بخش کاتیونی سورفاکتانت روی ژئولیت جذب شده و بخش هیدروفوب آن می‌تواند آلاینده‌های آلی را جذب کند (19،20). مطالعات متعددی در رابطه با اصلاح انواع خاک‌های معدنی (ژئولیت، کائولینیت، بنتونیت) با سورفاکتانت کاتیونی برای افزایش کارایی در حذف ترکیباتی مانند آفت‌کش‌ها (21)، هیومیک اسید (22)، فلزات سنگین (24) و مواد آلی محلول طبیعی آب (19) انجام شده است. بسیاری از محققان جذب آفت‌کش‌ها را در انواع خاک‌های معدنی (کائولینیت، ژئولیت طبیعی و مونت موری لونیت) اصلاح شده با سورفاکتانت‌های کاتیونی بررسی کردند. سورفاکتانت‌های مورد استفاده برای اصلاح این خاک‌ها استاریل دی متیل بنزیل آمونیوم کلراید (21)، ستیل پیریمیدیوم کلراید، تترادسیل تری متیل آمونیوم برماید، دودسیل تری متیل

مورد استفاده قرار گرفت. محاسبه مقدار مورد نیاز سورفاکتانت در زیر نشان داده شده است:

$$364.5 \text{ mg} \cdot \text{nmol}^{-1} \times 53 \times 10^{-2} \text{ nmol} \cdot \text{g}^{-1} \times 10 \text{ g} - 1931.85 \text{ mg} - 1.93185 \text{ g}$$

مقدار معینی از زئولیت (10 گرم) در 100 میلی لیتر از محلول حاوی 1/93 گرم سورفاکتانت بر روی شیکر به مدت 24 ساعت با سرعت 150 دور در دقیقه قرار گرفت. سپس شست و شو با آب مقطر به وسیله دستگاه پمپ خلا انجام گردید. زئولیت اصلاح شده در دمای 70 درجه سانتی گراد خشک شد (26، 27). زئولیت سنتزی اصلاح نشده و اصلاح شده با سورفاکتانت به ترتیب به صورت SZ (Synthetic Zeolite) و HMZ (HDTMA-modified zeolite) نمایش داده می شوند. برای مشخص نمودن مولکول های سورفاکتانت روی سطح زئولیت و تعیین تغییرات ایجاد شده طی فرایند اصلاح، طیف FTIR گرفته شد.

ساخت محلول استاندارد دیازینون

محلول استوک (1000 میلی گرم بر لیتر) با استفاده از دیازینون 95 درصد در حلال استونیتریل تهیه شده و تا زمان استفاده در یخچال در دمای 4 درجه سانتی گراد نگهداری شد. سپس از این محلول، محلول های استاندارد با غلظت های مختلف تهیه و مورد آزمایش قرار گرفت. با توجه به این که در پساب صنایع تولید و بسته بندی سموم غلظت های زیادی از سم وجود دارد و همچنین در تمامی مطالعاتی که در مجلات معتبر دنیا چاپ شده به منظور تعیین سینتیک و ایزوترم جذب سموم، از غلظت های بالاتر این سموم استفاده می شود، لذا غلظت های 5 تا 100 میلی گرم بر لیتر انتخاب شد. دلیل دیگر انتخاب این غلظت ها ظرفیت جذب بالای این جاذب ها است، در صورتی که غلظت های بسیار کم از این سموم مورد آزمایش جذب قرار گیرند مقادیر کم جاذب قادر به جذب تمام سم موجود در محلول شده لذا غلظت ثانویه به صفر خواهد رسید که نمی توان روابط ایزوترم و سینتیک را تعیین نمود.

آمونیم برماید (20) و تری متیل آمونیوم برماید (25) می باشند. اما با توجه به بررسی های به عمل آمده مطالعه ای درباره حذف دیازینون با استفاده از زئولیت سنتزی اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برماید یافت نشد. لذا با توجه به خلا اطلاعاتی در این زمینه و اهمیت یافتن جاذب مناسب برای جذب دیازینون، این مطالعه صورت گرفت. بنابراین هدف از مطالعه حاضر ارزیابی عملکرد زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برماید در حذف دیازینون از محلول های آبی، تعیین سینتیک و ایزوترم جذب، تعیین اثر عوامل موثر از جمله pH، غلظت اولیه، دوز جاذب و زمان تماس بر میزان حذف دیازینون به صورت آزمایشات ناپیوسته می باشد.

مواد و روش ها

این پژوهش یک مطالعه تجربی آزمایشگاهی بود که به صورت آزمایشات ناپیوسته انجام شد.

مواد مصرفی

در این پژوهش دیازینون 95 درصد از شرکت سیگما آلدریج و زئولیت سنتزی گرانولی (CBV100) با نسبت مولی $6:1 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ و درصد وزن Na_2O معادل 2/01 درصد توسط Zeoyst International تهیه شد. ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی (ECEC) زئولیت 53 میلی اکای والان بر 100 گرم بود. برای اصلاح زئولیت از سورفاکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برماید (HDTMA) با وزن مولکولی 364/5 گرم بر مول ساخت شرکت مرک CAS-NO:57-09-0 استفاده شد.

اصلاح زئولیت با سورفاکتانت

زئولیت اصلاح شده از واکنش زئولیت با سورفاکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برماید در محلول آبی آماده شد. مقدار سورفاکتانت اضافه شده معادل یک برابر ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی زئولیت می باشد. به این ترتیب 1/93 گرم سورفاکتانت برای 10 گرم زئولیت

تعیین سینتیک و ایزوترم جذب

تعیین سینتیک و ایزوترم جذب دیازینون به وسیله جاذب در آزمایش ناپیوسته انجام شد. سینتیک جذب با اضافه کردن 0/1 گرم از جاذب (SZ یا HMZ) در ارلن 250 میلی لیتری حاوی 100 میلی لیتر محلول دیازینون با غلظت مشخص 10 میلی گرم بر لیتر و $\text{pH} = 7$ بر روی شیکر به مدت 60 دقیقه با سرعت 200 دور در دقیقه به منظور به دست آوردن زمان بهینه حذف انجام شد. ایزوترم جذب برای SZ به وسیله اختلاط 0/5 گرم از جاذب در $\text{pH} = 3$ و زمان تماس 10 دقیقه و در HMZ به وسیله اختلاط 0/1 گرم از جاذب در $\text{pH} = 3$ و زمان تماس 5 دقیقه در 100 میلی لیتر از محلول دیازینون با غلظت (5-100 میلی گرم بر لیتر) انجام گرفت.

آزمایشات ناپیوسته

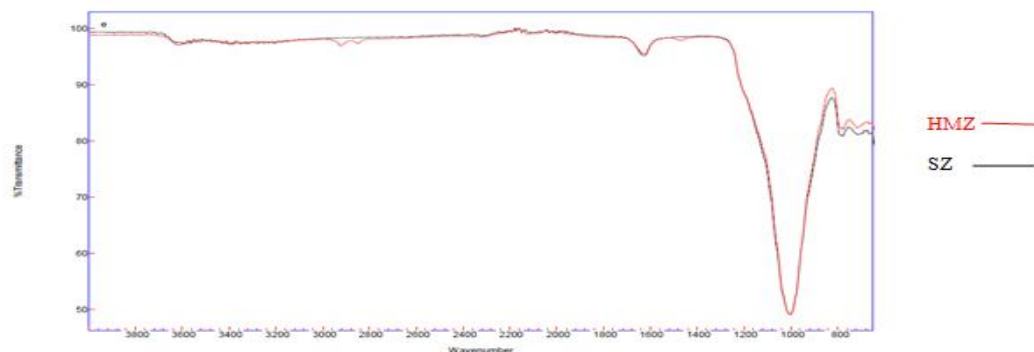
برای انجام آزمایش در شرایط منقطع پارامترهای مختلف از قبیل تاثیر غلظت اولیه (50-10-5 میلی گرم بر لیتر)، pH (11-7-3) و دوز جاذب (5-1-0/1 گرم بر لیتر) در زمان بهینه مورد بررسی قرار گرفتند. در تمامی مراحل آزمایش، نمونه بر روی شیکر با سرعت 200 دور در دقیقه قرار گرفت و بعد از آن به مدت 10 دقیقه با سرعت 4000 دور در دقیقه سانتریفیوژ شد و پس از عبور از فیلترهای 0/45 میکرومتری برای تعیین غلظت باقی مانده به دستگاه HPLC تزریق شد (1). شرایط گروماتوگرافی برای آنالیز دیازینون عبارتند از فاز

متحرک استونیتریل و آب (75:25)، ستون فاز معکوس C18, ODS با دکتور UV در طول موج 247 نانومتر و جریان 1 میلی لیتر بر دقیقه (28). تمامی آزمایشات در دمای اتاق انجام شد. برای تنظیم اسیدیته محلول از اسید کلریدریک و سود 0/1 نرمال استفاده شد. راندمان و ظرفیت جذب به ترتیب توسط فرمول های زیر محاسبه گردید (19)، معادله (1) $q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$ و معادله (2) $E = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$ که در این روابط E راندمان جذب دیازینون بر حسب (درصد)، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی (پس از جذب) دیازینون بر حسب میلی گرم بر لیتر، q ظرفیت جذب دیازینون بر حسب میلی گرم دیازینون بر هر گرم جاذب، m مقدار جاذب بر حسب گرم و V حجم محلول بر حسب لیتر می باشد.

یافته ها

مشخصات جاذب

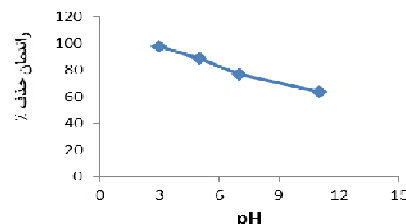
طیف FTIR از ژئولیت اصلاح نشده و اصلاح شده با سورفاکتانت انجام شد که در تصویر شماره 1 ارائه شده است. جایگاه اکثر باندهای موجود در ساختار ژئولیت بعد از اصلاح با سورفاکتانت بدون تغییر ماند که حاکی از پایداری این ماده است. در ژئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت سه پیک در محدوده 2810، 2900 و 1465 مشاهده شده است که در طیف FTIR از ژئولیت اصلاح نشده وجود ندارد. بنابراین پیوست موفقیت آمیز مولکول های سورفاکتانت را روی سطح ژئولیت نشان می دهد.



تصویر شماره 1: طیف های FTIR از ژئولیت اصلاح نشده (SZ) و ژئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت (HMZ).

تأثیر pH محلول

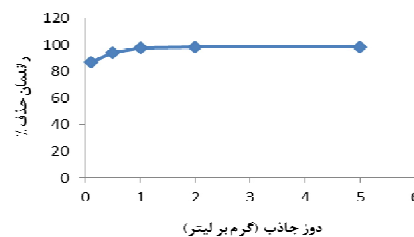
همان‌طور که در نمودار شماره 1 مشاهده می‌شود با افزایش pH راندمان حذف کاهش می‌یابد. بالاترین میزان جذب در pH=3 به دست آمد.



نمودار شماره 1: تأثیر تغییرات pH بر کارایی حذف دیازینون، زمان تماس 5 دقیقه، غلظت 5 میلی گرم بر لیتر، دوز 1 گرم بر لیتر

تأثیر دوز جاذب

همان‌طور که در نمودار شماره 2 مشاهده شده است راندمان حذف دیازینون با افزایش دوز جاذب HMZ به میزان بیش از 1 گرم بر لیتر تقریباً ثابت ماند، بنابراین دز بهینه 1 گرم بر لیتر می‌باشد.



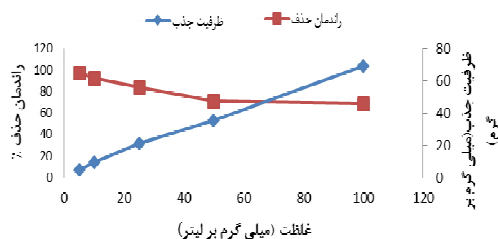
نمودار شماره 2: تأثیر تغییرات دوز جاذب بر کارایی حذف دیازینون، زمان تماس 5 دقیقه، pH=3 و غلظت 5 میلی گرم بر لیتر

تأثیر غلظت اولیه دیازینون

با توجه به نمودار شماره 3 با افزایش غلظت دیازینون راندمان حذف کاهش می‌یابد و بالاترین میزان جذب در غلظت 5 میلی گرم بر لیتر مشاهده شد.

سینتیک جذب

برای تعیین مدل‌های سینتیکی جذب دیازینون بر روی زئولیت اصلاح نشده و اصلاح شده از مدل‌های سینتیکی درجه یک و دو استفاده شد.



نمودار شماره 3: تأثیر تغییرات غلظت اولیه دیازینون بر کارایی و ظرفیت جذب دیازینون، زمان تماس 5 دقیقه، pH=3 و دوز جاذب 1 گرم بر لیتر

مدل سینتیکی درجه اول

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3)$$

مدل سینتیکی درجه دو:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

که در آن t (min) زمان، q_t و q_e (mg/g) به ترتیب میزان جذب دیازینون در زمان t و تعادل، k_1 (1/min) و k_2 (g/mg min) ثابت سینتیکی جذب هر دو مدل هستند. همان‌طور که در نمودار شماره 4 (الف و ب) مشاهده می‌شود، جهت تعیین ضرایب سینتیکی داده‌های به دست آمده با استفاده از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم توصیف شدند. پارامترهای مدل‌های سینتیک جذب در جدول شماره 1 خلاصه شده است. ضریب همبستگی (R^2) این دو مدل جذب با هم مقایسه شد. داده‌ها نشان می‌دهد که جذب دیازینون بر روی جاذب به دلیل ضریب همبستگی بالاتر از سینتیک درجه دو تبعیت می‌کند.

ایزوترم جذب

بعد از تعیین زمان تماس بهینه، دوز جاذب و pH جذب، مشخصه‌های مرتبط با ایزوترم جذب آلاینده بر روی SZ و HMZ تعیین گردید. نتایج مربوط به حالت تعادل جذب دیازینون بر روی HMZ در نمودار شماره 5 نشان داده شده است. جهت تعیین ضرایب ایزوترمی از مدل‌های ایزوترم لانگ مویر و فروندلیچ استفاده شد.

جدول شماره 1: پارامترهای مدل سینتیکی و ایزوترمی

نوع جاذب	سینتیک درجه 1			سینتیک درجه 2				ایزوترم لانگ مویر				ایزوترم فروندلیچ			
	K1	qe	R2	K2	R2	qe	qm	Kf	R2	N	1/n	Kf	R2		
SZ	0/033	5/1	0/575	10/86	0/999	4/8	11/36	0/09	0/884	2/07	0/483	1/43	0/992		
HMZ	0/025	6/8	0/363	1	0/999	6/7	76/92	0/31	0/823	2/14	0/467	11/53	0/986		

ایزوترم جذب لانگ مویر

$$q_e = q_{max} \left(\frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \right) \quad \text{معادله (5):}$$

که در آن q_e مقدار جز جذب شونده در واحد جرم جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم، q_{max} حداکثر ظرفیت جذب با یکای میلی گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شدنی بر حسب میلی گرم بر لیتر و K_L ثابت تعادلی لانگ مویر بر حسب میلی گرم بر لیتر می باشد.

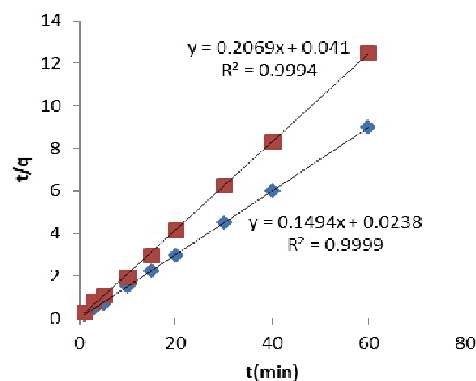
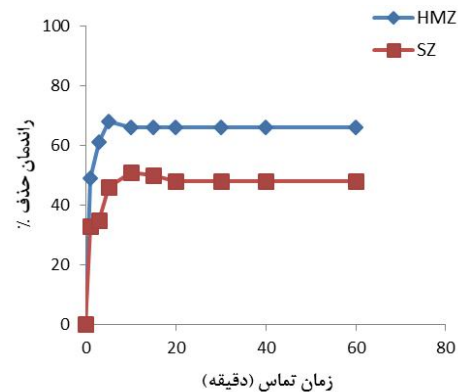
ایزوترم جذب فروندلیچ

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad \text{معادله (6):}$$

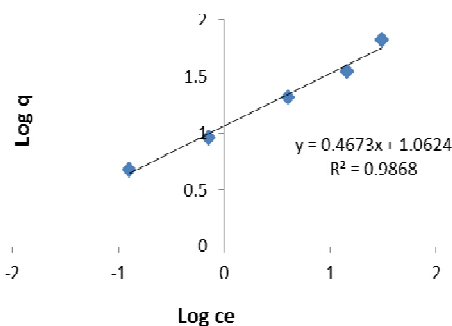
که در آن q_e مقدار جز جذب شده در واحد جرم جاذب در حالت تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شدنی بر حسب میلی گرم بر لیتر و k_F و n_F ثابت های فروندلیچ و به ترتیب نشان دهنده ظرفیت جذب و شدت جذب است. پارامترهای مدل ایزوترمی جذب در جدول شماره 1 آورده شده است. ضریب هم بستگی این دو مدل جذب (R^2) باهم مقایسه شد. بررسی ها نشان می دهد که جذب دیازینون بر روی جاذب از مدل ایزوترمی فروندلیچ تبعیت می کند.

بحث

ایجاد باندهای جدید در نوار موجی 2810، 2900 و 1465 به ترتیب مربوط به CH_2 متقارن انبساطی، غیر متقارن انبساطی و ارتعاش برشی مولکول های سورفاکتانت می باشد. پیدایش این پیک ها نشان از متصل شدن مولکول های سورفاکتانت دارای زنجیره هیدروکربنی به سطح ژئولیت می باشد. از سوی دیگر نشان داد که ساختار ژئولیت بعد از اصلاح تغییر نکرده و سورفاکتانت تنها در سطح ژئولیت وجود دارد. مشابه این نتیجه در مقاله دیگری نیز گزارش شده است (27).



نمودار شماره 4: الف) سینتیک جذب دیازینون بر روی ژئولیت اصلاح نشده و اصلاح شده، pH=7، دوز جاذب 1 گرم بر لیتر، غلظت 10 میلی گرم بر لیتر. ب) مدل سینتیک شبه درجه دو برای جذب دیازینون بر روی ژئولیت اصلاح نشده و اصلاح شده



نمودار شماره 5: ایزوترم جذب فروندلیچ برای ژئولیت اصلاح شده (غلظت اولیه ی 100-5 میلی گرم بر لیتر)

نتایج حاصل از تاثیر pH نشان می‌دهد که مقدار pH یک پارامتر مهم در کنترل فرایند جذب می‌باشد و بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون آلاینده‌ها، تفکیک گروه‌های کاربردی بر روی سایت‌های فعال جاذب، شیمی محیط آبی و پیوندهای سطح جاذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد. همان‌طور که در نمودار شماره 1 مشاهده شد راندمان حذف دیازینون با افزایش pH اولیه محلول از 3 به 11 کاهش می‌یابد و بیش‌ترین میزان حذف 97/6 درصد در pH=3 مشاهده می‌شود و با افزایش pH به 11 راندمان حذف به 63/4 درصد کاهش یافت. لذا در pH اسیدی پروتون‌های بیش‌تری در دسترس بوده و در نتیجه افزایش جاذبه الکترواستاتیک بین آنیون‌های دیازینون و جاذب مثبت منجر به افزایش جذب می‌شود. چنان‌چه pH محلول افزایش یابد بار مثبت روی سطح جاذب کاهش یافته و تعداد سایت‌های دارای بار منفی افزایش می‌یابد و در نتیجه باعث کاهش درصد حذف می‌شود. نتایج نشان داد که pKa دیازینون برابر 2/6 می‌باشد و در pH های بالاتر از 2/6، دیازینون به گونه‌های آنیونی جدا می‌شود. این گونه‌های آنیونی به صورت الکترواستاتیک بر روی جاذب که مثبت است جذب می‌شوند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که جاذبه الکترواستاتیک بین مولکول‌های دیازینون آنیونی و سطح مثبت جاذب و تشکیل پیوند یونی بین آن‌ها مکانیزم اصلی در روند جذب بود. نتایج این مطالعه با نتایج مطالعه حسنی و همکاران بر روی حذف دیازینون با استفاده از مونت موری لونیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی مطابقت دارد (25). همچنین در مطالعه بهینه‌سازی حذف دیازینون توسط فرایند انعقاد الکتریکی نتایج نشان داد که افزایش pH علی‌رغم افزایش ولتاژ اثر منفی‌تری در کارایی حذف دارد (29). همان‌طور که در نمودار شماره 2 مشخص شده است با افزایش دوز جاذب تا 1 گرم بر لیتر میزان جذب تا 97/6 درصد افزایش یافته است و پس از افزایش دوز جاذب تا 5 گرم در لیتر تاثیری در حذف دیازینون مشاهده نشده است.

بنابراین دوز مناسب برای حذف دیازینون 1 گرم بر لیتر می‌باشد. به راحتی قابل دریافت می‌باشد که سایت‌های فعال جاذب با افزایش دوز جاذب در محلول افزایش می‌یابد. اما از طرف دیگر همین افزایش دوز جاذب باعث افزایش مخرج کسر فرمول مربوط به محاسبه مقدار دیازینون جذب شده در واحد جرم می‌شود. زیرا سایت‌های فعال اشباع نشده زیادی در محلول باقی مانده و تمام ظرفیت جاذب جهت جذب مورد استفاده قرار نمی‌گیرد.

در مطالعه‌ای تحت عنوان حذف دیازینون از محلول‌های آبی به وسیله بتونیت اصلاح شده با اسید توسط Ouznadgi و همکاران نتایج نشان داد که با افزایش دوز جاذب راندمان حذف افزایش یافته و از میزان ظرفیت جذب کاسته می‌شود (30). نتایج آزمایش نشان داد که با افزایش غلظت دیازینون از 5 به 100 میلی گرم بر لیتر راندمان حذف از 97/6 به 69 درصد کاهش یافته است. افزایش غلظت آلاینده سبب کاهش کارایی جذب شده، این در حالی است که تاثیر افزایش غلظت آلاینده بر روند ظرفیت جذب متفاوت بوده است. زیرا در غلظت‌های کم آلودگی سایت‌های جذب فعال وجود دارد اما با افزایش غلظت آلاینده به دلیل اشباع، تعداد این سایت‌های فعال کاهش یافته که در نهایت منجر به کاهش بهره وری حذف می‌شود. نتایج این پژوهش با مطالعه El-Geundi و همکاران در بررسی حذف حشره کش متومیل از محلول‌های آبی به وسیله خاک رس طبیعی مطابقت دارد. در این مطالعه با افزایش غلظت اولیه محلول از 19/99 به 43/71 میلی گرم بر لیتر راندمان حذف حشره کش از 32/9 به 27/6 درصد رسیده است (31). مطالعات سینتیکی یکی از مطالعات مهم در فرایند جذب است که در آن تاثیر زمان تماس با مقدار جذب بررسی می‌شود. نتایج داده‌های سینتیکی نشان داد که فرایند جذب از مدل سینتیکی درجه دوم پیروی می‌کند.

در مطالعه‌ای، Kuleyin در بررسی حذف فنل و 4- کلروفنل به وسیله ژئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت

گزارش کرد که فرایند جذب از مدل سینتیک شبه درجه دوم پیروی می کند (32). در مطالعه ای دیگر توسط Chang و همکاران در بررسی جذب پلی اتیلن گلیکول از محلول های آبی بر روی ژئولیت هیدروفوب نتایج نشان می دهد که فرایند جذب با مدل سینتیکی درجه 2 مطابقت دارد (33). با توجه به نمودار شماره 4 زمان تماس بهینه برای HMZ، 5 دقیقه می باشد و حدود 68 درصد جذب در 5 دقیقه اول رخ می دهد. پس از 10 دقیقه کمی کاهش پیدا کرده و بعد از آن ثابت شده است. در ابتدای آزمایش راندمان حذف به دلیل وجود مکان های فعال زیاد و اشباع نشده افزایش یافته است. با گذشت زمان تعداد این محل ها کاهش می یابد و با اشغال تدریجی این محل ها، نیروی دافعه بین مولکول های ماده جذب شونده بیش تر می شود و میزان جذب کاهش می یابد. در مطالعه حذف حشره کش بنتازون توسط مونت موری لونیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم بر مایه توسط شیرزاد و همکاران، نتایج نشان داد که حذف بنتازون در مراحل اولیه زمان تماس بسیار سریع بوده است، سپس به تدریج آهسته شد، تا این که در زمان 90 دقیقه به تعادل رسید (34). در حضور سورفاکتانت هگزادسیل تری متیل آمونیوم بر مایه میزان جذب دیازینون برای ژئولیت سنتزی از 10/86 به 1 کاهش یافت. در حالی که ظرفیت جذب دیازینون از 4/8 میلی گرم بر گرم برای SZ به 6/7 میلی گرم بر گرم برای HMZ افزایش یافته است. دلیل این تناقض را می توان اینگونه بیان کرد که در رابطه با ژئولیت اصلاح نشده فقط سطح خارجی جذب به عنوان محل های جذب مورد استفاده قرار می گیرد به همین دلیل سرعت جذب نیز افزایش می یابد. اما در رابطه با ژئولیت اصلاح شده علاوه بر سطح خارجی قسمت های داخلی جذب نیز در جذب شرکت نمودند. لذا ظرفیت جذب افزایش یافته است.

ایزوترم جذب یکی از عوامل مهم در طراحی سیستم های جذب می باشد. همواره به عنوان یک عامل اساسی جهت تعیین ظرفیت یک جذب و بهینه نمودن

مصرف جاذب در نظر گرفته می شود. نتایج حاصل از این مطالعه مشخص می نماید که جذب دیازینون بر روی HMZ و SZ از ایزوترم جذب فروندلیچ پیروی می کند. این بدان معناست که جذب به صورت چند لایه ای صورت می گیرد و در مکان های ناهمگون با توزیع سطح انرژی غیر یکنواخت اتفاق می افتد. در مطالعه ای جهت مقایسه جذب تری فلورالین و فیتروتیون بر روی ژئولیت آلی و کربن فعال، Lule و همکاران گزارش کردند که ایزوترم فروندلیچ برای توصیف جذب این آفت کش ها بر روی جاذب های مورد نظر مناسب تر است (35).

در مطالعه ای دیگر تحت عنوان حذف آفت کش ها از محلول های آبی به وسیله ژئولیت توسط DeSmedt و همکاران نتایج نشان داد که ایزوترم جذب فروندلیچ می تواند به خوبی ویژگی های جذب را بر روی سطح ناهمگن ژئولیت توصیف کند (36). با توجه به پارامترهای مدل ایزوترم فروندلیچ در جدول شماره 1، K_F (میلی گرم بر گرم) به ظرفیت جذب جاذب و $1/n$ به ناهمگونی سطح مربوط می شود. مقدار $1/n$ در SZ و HMZ کوچک تر از 1 می باشد، که بیانگر جذب غیر خطی است. یعنی مقدار جذب در غلظت های بالاتر دیازینون کاهش پیدا کرده است. همچنین در SZ و HMZ مقدار K_F به ترتیب 1/43 و 11/53 می باشد. همان طور که مشاهده می شود مقدار K_F برای ژئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی در مقایسه با ژئولیت اصلاح نشده بیش تر است. مقادیر بالای ثابت فروندلیچ (K_F) نشان دهنده میل ترکیبی و کشش بیش تر دیازینون با جاذب و در نتیجه تعاملات هیدروفوبیکی بین آن ها می باشد. نتایج این پژوهش با مطالعه حذف ترکیبی از آفت کش ها از محلول های آبی به وسیله مونت موری لونیت اصلاح شده با سورفاکتانت های کاتیونی توسط Saha و همکاران مطابقت دارد (37).

در پایان می توان نتیجه گرفت که هر یک از متغیرهای مستقل pH، دوز جاذب و غلظت به طور قابل ملاحظه ای بر بازده حذف تاثیر گذار هستند. همچنین اصلاح ژئولیت

سپاسگزاری

این مقاله حاصل بخشی از نتایج طرح تحقیقاتی مصوب با کد اخلاق ir masums.rec.1397.2290 و کد طرح 2290 در معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی مازندران است. که بدین وسیله از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه، تقدیر و تشکر می گردد.

به وسیله سورفاکتانت با تغییر سطح جاذب از آبدوست به آبگریز محیطی را برای آلاینده های غیر یونی ایجاد می کند و کارایی حذف را افزایش می دهد. بدین ترتیب جذب سموم تحت تاثیر تعاملات هیدروفوبیک است. مطالعات تعادل و سینتیک جذب نشان می دهد که جذب دیازینون از مدل ایزوترمی فروندلیچ و سینتیک جذب درجه دو پیروی می کند.

References

1. Akbarlou Z, Alipour V, Heidari M, Dindarloo K. Adsorption of diazinon from aqueous solutions onto an activated carbon sample produced in Iran. *Environ Health Engin Manag J* 2017; 4(2): 93-99 (Persian).
2. PIRSAHEB M, DARGAHI A. Performance of granular activated carbon to diazinon removal from aqueous solutions. *J Environ Sci Tech* 2016; 18(3): 117-126 (Persian).
3. Atkins PR. The Pesticide Manufacturing Industry--Current Waste Treatment and Disposal Practices. US Environmental Protection Agency (EPA); 1972.
4. Prothro M, O'Farrell T, Rubin M, Fielding T. development document for effluent limitations guidelines, pretreatment standards, and new source performance standards for the pesticide chemicals manufacturing category. US Environmental Protection Agency (EPA); 1993.
5. Daneshvar N, Aber S, Dorraji MS, Khataee AR, Rasoulifard MH. Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. *SEP Purif Technol* 2007; 58(1): 91-98.
6. Rezaei kalantari R, Dadban shahamat Y, Farzadkia M, Esrafiy A. Investigation of photocatalytic degradation of Diazinon in synthetic wastewater using nano-TiO₂/UV. *J Guilan Univ Med Sci* 2014; 22(Supplement): 32-41 (Persian).
7. Fadaei A, Dehghani MH, Nasser S, Mahvi AH, Rastkari N, Shayeghi M. Organophosphorous pesticides in surface water of Iran. *Bull Environ Contam Toxicol* 2012; 88(6): 867-869.
8. Khazaei S, Khorasani N, Talebi KH, Ehteshami M. Investigation of the groundwater contamination due to the use of diazinon insecticide in Mazandaran Province (Case study: Mahmoud Abad City). *Natural Environ* 2010; 63(1): 23-32 (Persian).
9. Mirmasoomi SR, Mehdipour Ghazi M, Galedari M. Photocatalytic degradation of diazinon under visible light using TiO₂/Fe₂O₃ nanocomposite synthesized by ultrasonic-assisted impregnation method. *Sep Purif Technol* 2017; 175: 418-427.
10. Kabwadza-Corner P, Matsue N, Johan E, Henmi T. Mechanism of Diazinon adsorption on iron modified montmorillonite. *Am J Analyt Chem* 2014; 5(2).
11. Khalijian A, Sobhanardakani S, Cheraghi M. Investigation of Diazinon Residue in Groundwater Resources of Hamedan-Bahar Plain in 2014. *J Res Environ Health* 2016; 2(3): 203-211 (Persian).

12. Sethunathan N, MacRae IC. Persistence and biodegradation of diazinon in submerged soils. *J Agric Food Chem* 1969; 17(2): 221-225.
13. Real FJ, Benitez FJ, Acero JL, Gonzalez M. Removal of diazinon by various advanced oxidation processes. *J Chem Technol Biotechnol* 2007; 82(6): 566-574.
14. Kermani M, Hajizade A, Farzadkia M, Esrafil A. Evaluation of the efficiency of advanced Fenton and Fenton-like oxidation processes in the removal of diazinon toxin from aqueous solutions. 16th National Conference on Environmental Health. Government-Ministry of Health and Medical Education and Tabriz university of medical sciences, Iran; 2013. (Persian).
15. Ku Y, Chang J-L, Shen Y-S, Lin S-Y. Decomposition of diazinon in aqueous solution by ozonation. *Water Res* 1998; 32(6): 1957-1963.
16. Fadaei AM, Sadeghi M. Efficacy study on Advanced Oxidation Processes (AOPs) application for pesticides removal from water with emphasis on their cost aspects. *J Shahrekord Univ Med Sci (JSKUMS)* 2013; 15(5):80-89 (Persian).
17. Mohammadi A, Rahmani AR, Asgari GH, Bajalan S, Shabanloo A. Comparison performance of raw and cationic surfactant modified nanoclay in removal of 4-chlorophenol from aqueous solutions. *Iran J Health Environ* 2017; 10(1): 1-14 (Persian).
18. Rojas R, Morillo J, Usero J, Vanderlinden E, El Bakouri H. Adsorption study of low-cost and locally available organic substances and a soil to remove pesticides from aqueous solutions. *J Hydrology* 2015; 520: 461-472.
19. Dianati Tilaki RA, Ashrafi S. Efficiency of natural and cationic surfactant modified zeolite on adsorption of dissolved organic carbon from polluted water. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 24(122): 179-188 (Persian).
20. Pal OR, Vanjara AK. Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clays and organoclays. *Sep Purif Technol* 2001; 24(1-2): 167-172.
21. Lemić J, Kovačević D, Tomašević-Čanović M, Kovačević D, Stanić T, Pfend R. Removal of atrazine, lindane and diazinone from water by organo-zeolites. *Water Res* 2006; 40(5): 1079-1085.
22. Li C, Dong Y, Wu D, Peng L, Kong H. Surfactant modified zeolite as adsorbent for removal of humic acid from water. *Appl clay Sci* 2011; 52(4): 353-357.
23. Alkaram UF, Mukhlis AA, Al-Dujaili AH. The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. *J Hazard Mater* 2009; 169(1-3): 324-332.
24. Jin X, Jiang M, Du J, Chen Z. Removal of Cr (VI) from aqueous solution by surfactant-modified kaolinite. *J Indust Engin Chem* 2014; 20(5): 3025-3032.
25. Hassani A, Khataee A, Karaca S, Shirzad-Siboni M. Surfactant-modified montmorillonite as a nanosized adsorbent for removal of an insecticide: kinetic and isotherm studies. *Environ Technol* 2015; 36(24): 3125-3235.
26. Kalankesha L, Zazouli MA, Dianatib Tilaki RA, Eslamifar M. Comparison of the efficiency of natural and synthetic zeolites modified with cationic surfactants as a disinfectant against *Escherichia coli*, *Enterobacter*, and *Enterococcus*. *Desalin Water Treat* 2018; 119: 1-8.
27. Mad Salim M, Ahmad Nizam Nik Malek N, Ramli NI, Mohd Hanim SA, Hamdan S. Antibacterial activity of CTAB-modified

- zeolite NaY with different CTAB loading. Malaysian J Fundament Appl Sci 2014; 10(3).
28. Darbandi Z, Zazouli Ma, Shokrzadeh M, Mousavinasab N, Ehsan R. Photocatalytic degradation of diazinon using ZnO/TiO₂ nano-photocatalysts. Koomesh 2016; 18(3): 343-349 (Persian).
29. Bazrafshan E, Mohammadi L, Balarak D, Keikhaei S, Mahvi AH. Optimization of diazinon removal from aqueous environments by electrocoagulation process using response surface methodology. J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(138): 118-130 (Persian).
30. Ouznadji ZB, Sahmoune MN, Mezenner NY. Adsorptive removal of diazinon: kinetic and equilibrium study. Desalin Water Treat 2016; 57(4): 1880-1889.
31. El-Geundi M, Nassar M, Farrag T, Ahmed M. Removal of an insecticide (methomyl) from aqueous solutions using natural clay. Alexandria Engin J 2012; 51(1): 11-18.
32. Kuleyin A. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. J Hazard Mater 2007; 144(1-2): 307-315.
33. Chang CY, Tsai WT, Ing CH, Chang CF. Adsorption of polyethylene glycol (PEG) from aqueous solution onto hydrophobic zeolite. J Colloid Interf Sci 2003; 260(2): 273-279.
34. Shirzad-Siboni M, Khataee A, Hassani A, Karaca S. Preparation, characterization and application of a CTAB-modified nanoclay for the adsorption of an herbicide from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium studies. Comptes Rendus Chimie (CR CHIM) 2015; 18(2): 204-214.
35. Lule GM, Atalay MU. Comparison of Fenitrothion and Trifluralin Adsorption on Organo-Zeolites and Activated Carbon. Part I: Pesticides Adsorption Isotherms on Adsorbents. Particulate Science and Technology 2014; 32(4): 418-425.
36. De Smedt C, Ferrer F, Leus K, Spanoghe P. Removal of pesticides from aqueous solutions by adsorption on zeolites as solid adsorbents. Adsorpt Sci Technol 2015; 33(5): 457-485.
37. Saha A, Ahammed Shabeer Tp, Gajbhiye VT, Gupta S, Kumar R. Removal of mixed pesticides from aqueous solutions using organoclays: evaluation of equilibrium and kinetic model. Bull Environ Contam Toxicol 2013; 91(1): 111-116.