ORIGINAL ARTICLE

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

Ramzanali Dianati Tilaki[1],
Jamshid Yazdani Charati[2],
Sahebeh Bavandi[3]

[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 $1gl^{-1}$ 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)

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-18]

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و نهم شماره 182 اسفند سال 1398 (61-50)

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

رمضانعلی دیانتی تیلکی[1]
جمشید یزدانی چراتی[2]
صاحبه باوندی[3]

چکیده

سابقه و هدف: دیازینون یکی از سموم پرکاربرد برای کنترل آفات کشاورزی است که موجب آلوده شدن منابع آب می‌شود. هدف ازاین مطالعه تعیین میزان جذب دیازینون ازمحلول‌های آبی به وسیله زئولیت اصلاح شده باسورفاکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برماید (HDTMA) بود.

مواد و روش‌ها: 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 میلی‌مول 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. زئولیت‌های 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.

یافته‌ها: 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 میلی‌گرم 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 می‌کند.

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

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

مقدمه

دیازینون یک حشره کش فسفره آلی است که در طیف گسترده‌ای برای کنترل آفات در کشاورزی و محیط منازل به‌کار می‌رود(1). این آلاینده از طریق فعالیت‌های کشاورزی و صنایع تولیدکننده آفت‌کش وارد منابع آب

مولف مسئول: صاحبه باوندی - ساری: دانشگاه علوم پزشکی مازندران، دانشکده بهداشت E-mail: sahebeh.saeed@gmail.com
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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-18]

می‌شود(2). فاضلاب این صنعت علی‌رغم شباهتی که به فاضلاب صنایع دیگر دارد، به‌دلیل 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 میلی‌گرم بر لیتر در دمای 25 درجه سانتی‌گراد)، غیرقطبی و در خاک مقاوم به تجزیه و متحرک است. فشار بخار دیازینون در 20درجه سانتی‌گراد $1/4\times10^{-4}$ میلی‌مترجیوه 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 101/6-77/6 و مالاتیون 75/9-55/7 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 استیل‌کولین 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 نسبتا کارآمد، کم هزینه و در دسترس برای جذب آفت‌کش‌ها است(18). زئولیت‌ها 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 زئولیت برای آلاینده‌های آلی و آبگریز پایین است. تلاش جهت طراحی جاذب‌های جدید برای حذف این آلاینده‌ها منجر شده تا محققان کاتیون‌های موجود در سطح زئولیت را با سورفاکتانت‌ها جایگزین کنند. بخش کاتیونی سورفاکتانت روی زئولیت جذب شده و بخش هیدروفوب آن می‌تواند آلاینده‌های آلی را جذب کند(19،20). مطالعات متعددی در رابطه با اصلاح انواع خاک‌های معدنی (زئولیت،کائولینیت، بنتونیت) با سورفاکتانت کاتیونی برای افزایش کارایی در حذف ترکیباتی مانند آفت‌کش‌ها(21)، هیومیک اسید(22)، فنل(23)، فلزات سنگین(24) و مواد آلی محلول طبیعی آب(19) انجام شده است. بسیاری از محققان جذب آفت‌کش‌ها را در انواع خاک‌های معدنی (کائولینیت، زئولیت 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 تری‌متیل آمونیوم برماید، دودسیل تری‌متیل

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-18]

آمونیوم برماید(20) و تری متیل آمونیوم برماید(25) می‌باشند. اما با توجه به بررسی‌های به‌عمل آمده مطالعه‌ای 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 تری‌متیل آمونیوم برماید در حذف دیازینون از محلول‌های 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 می‌باشد.

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 آلدریچ و زئولیت سنتزی گرانولی (CBV100) با نسبت مولی SiO_2/Al_2O_3 6:1 و درصد وزن Na_2O معادل 2/01 درصد توسط ZeoiystInternational تهیه شد. ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی (ECEC) زئولیت 53 میلی اکی والان بر 100 گرم بود. برای اصلاح زئولیت از سورفاکتانت کاتیونی هگزادسیل تری‌متیل 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 هگزادسیل تری متیل آمونیوم برماید در محلول آبی آماده شد. مقدار سورفاکتانت اضافه شده معادل یک برابر ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی زئولیت می‌باشد. به این ترتیب 1/93 گرم سورفاکتانت برای 10 گرم زئولیت مورد استفاده قرار گرفت. محاسبه مقدار مورد نیاز سورفاکتانت در زیر نشان داده شده است:

$$364.5\ mg.mmol^{-1} \times 53 \times 10^{-2}\ mmol.g^{-1} \times 10g - 1931.85\ mg = 1.93185\ g$$

مقدار معینی از زئولیت (10 گرم) در 100 میلی‌لیتر 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 سانتی‌گراد خشک شد(27،26). زئولیت سنتزی اصلاح نشده و اصلاح شده با سورفاکتانت به ترتیب به صورت SZ (Synthetic Zeolite) و HMZ (HDTMA-modified zeolite) نمایش داده می‌شوند. برای مشخص نمودن مولکول‌های سورفاکتانت روی سطح زئولیت و تعیین تغییرات ایجاد شده طی فرایند اصلاح، طیف FTIR گرفته شد.

ساخت محلول استاندارد دیازینون

محلول استوک (1000 میلی‌گرم بر لیتر) با استفاده از دیازینون 95 درصد در حلال استونیتریل تهیه شده و تا زمان استفاده در یخچال در دمای 4 درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. سپس از این محلول، محلول‌های استاندارد با غلظت‌های مختلف تهیه و مورد آزمایش قرار گرفت. با توجه به این‌که در پساب صنایع تولید و بسته‌بندی سموم غلظت‌های 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 غلظت‌های بالاتر این سموم استفاده می‌شود، لذا غلظت‌های 5 تا 100 میلی‌گرم بر لیتر انتخاب شد. دلیل دیگر انتخاب این غلظت‌ها ظرفیت جذب بالای این جاذب‌ها است، در صورتی که غلظت‌های 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 نمی‌توان روابط ایزوترم و سینتیک را تعیین نمود.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-18]

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 (SZیا HMZ) در ارلن 250 میلی‌لیتری حاوی 100 میلی‌لیتر محلول دیازینون با غلظت مشخص 10 میلی‌گرم بر لیتر و pH = 7 بر روی شیکر به مدت 60 دقیقه با سرعت 200 دور در دقیقه به منظور به‌دست آوردن زمان بهینه حذف انجام شد. ایزوترم جذب برای SZ به وسیله اختلاط 0/5 گرم از جاذب در pH=3 و زمان تماس 10 دقیقه و در HMZ به وسیله اختلاط 0/1 گرم از جاذب در pH =3 و زمان تماس 5 دقیقه در 100 میلی‌لیتر از محلول دیازینون با غلظت (100-5 میلی‌گرم بر لیتر) انجام گرفت.

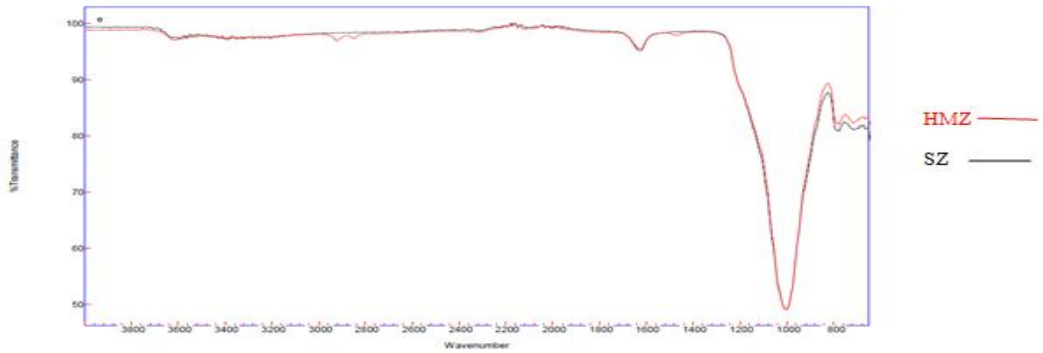
آزمایشات ناپیوسته

برای انجام آزمایش در شرایط منقطع پارامترهای مختلف از قبیل تاثیر غلظت اولیه (50-10-5 میلی‌گرم 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 دتکتور UVدر طول موج 247 نانومتر و جریان 1 میلی‌لیتر بر دقیقه(28). تمامی آزمایشات در دمای اتاق انجام شد. برای تنظیم اسیدیته محلول از اسیدکلریدریک و سود 0/1 نرمال استفاده شد. راندمان و ظرفیت جذب به ترتیب توسط فرمول‌های زیر محاسبه گردید(19). معادله(1) $E = \frac{(C_0 - C_e)}{(C_0)} \times 100$ معادله(2) $q = \frac{(C_0 - C_e) \times v}{m}$ 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 میلی‌گرم بر لیتر، q ظرفیت جذب دیازینون بر حسب میلی‌گرم دیازینون بر هر گرم جاذب، m مقدار جاذب بر حسب گرم و v حجم محلول بر حسب لیتر می‌باشد.

یافته ها

مشخصات جاذب

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

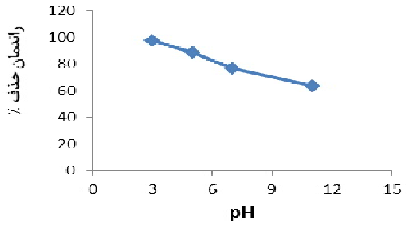


تصویر شماره 1 : طیف های FTIRاز زئولیت اصلاح نشده (SZ) و زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت (HMZ).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-18]

تاثیر pH محلول

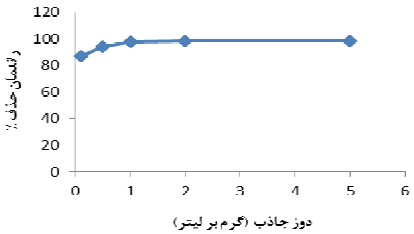
همان‌طور که در نمودار شماره 1 مشاهده می‌شود با افزایش pH راندمان حذف کاهش می‌یابد. بالاترین میزان جذب در pH =3 به دست آمد.



نمودار شماره1: تاثیر تغییرات pH بر کارایی حذف دیازینون ، زمان تماس 5 دقیقه ، غلظت 5 میلی گرم بر لیتر ، دوز 1 گرم بر لیتر

تاثیر دوز جاذب

همان‌طورکه 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.



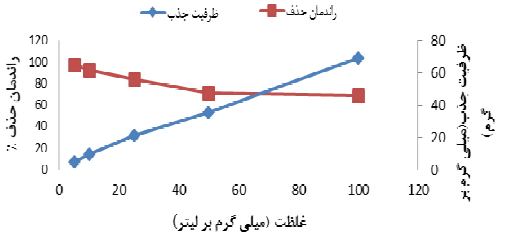
نمودار شماره 2: تاثیر تغییرات دوز جاذب بر کارایی حذف دیازینون، زمان تماس 5 دقیقه، pH=3 و غلظت 5 میلی گرم بر لیتر

تاثیر غلظت اولیه دیازینون

با توجه به نمودار شماره 3 با افزایش غلظت دیازینون راندمان حذف کاهش می‌یابد و بالاترین میزان جذب در غلظت 5 میلی‌گرم 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: تاثیر 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

معادله (3) : $\mathrm{Log\ (qe - qt) = log\ (qe) - \frac{k_1 t}{2.303}}$

مدل سینتیکی درجه دو:

معادله (4) : $\frac{t}{qt} = \frac{1}{K2qe^2} + \frac{t}{qe}$

که در آن t (min) زمان، qt و qe (mg/g) به ترتیب میزان جذب دیازینون در زمان t و تعادل، k1(1/min) و k2 (g/mg min) ثابت سینتیکی جذب هر دو مدل هستند. همان‌طورکه در نمودار شماره4 (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 می کند.

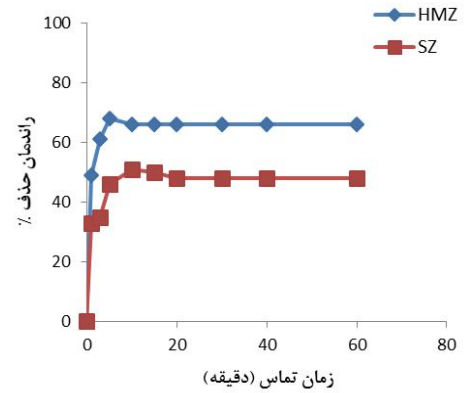
ایزوترم جذب

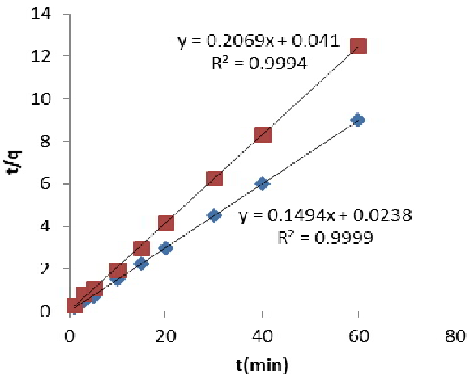
بعد از تعیین زمان تماس بهینه، دوز جاذب و pH جذب، مشخصه‌های مرتبط با ایزوترم جذب آلاینده بر روی SZ و HMZ تعیین گردید. نتایج مربوط به حالت تعادل جذب دیازینون بر روی HMZ در نمودار شماره 5 نشان داده شده است. جهت تعیین ضرایب ایزوترمی از مدل‌های ایزوترم لانگ مویر و فروندلیچ استفاده شد.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-18]

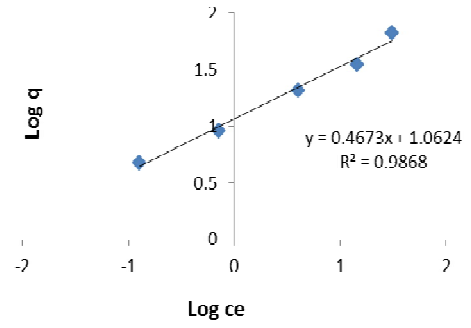
جدول شماره 1: پارامتر های مدل سینتیکی و ایزوترمی

نوع جاذب	سینتیک درجه 1			سینتیک درجه 2			ایزوترم لانگ مویر				ایزوترم فروندلیچ			
	K1	q_e	R^2	K2	R^2	q_e	q_m	K_f	R^2	N	1/n	K_f	R^2
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





نمودار شماره 4: الف) سینتیک جذب دیازینون بر روی زئولیت 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 زئولیت اصلاح نشده و اصلاح شده



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

ایزوترم جذب لانگ مویر

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

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

ایزوترم جذب فروندلیچ

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

که در آن q_e مقدار جز جذب شده در واحد جرم جاذب در حالت تعادل برحسب میلی‌گرم بر گرم، Ce غلظت تعادلی ماده جذب شدنی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر و n_Fوk_F ثابت‌های فروندلیچ و به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت جذب و شدت جذب است. پارامترهای مدل ایزوترمی جذب در جدول شماره1 آورد شده است. ضریب هم بستگی این دو مدل جذب (R^2) باهم مقایسه شد. بررسی‌ها نشان می‌دهد 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 مولکول‌های سورفاکتانت می‌باشد. پیدایش این پیک‌ها نشان از متصل شدن مولکول‌های سورفاکتانت دارای زنجیره هیدروکربنی به سطح زئولیت می‌باشد. از سوی دیگر نشان داد که ساختار زئولیت بعد از اصلاح تغییر نکرده و سورفاکتانت تنها در سطح زئولیت وجود دارد. مشابه این نتیجه در مقاله دیگری نیز گزارش شده است(27).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-18]

نتایج حاصل از تاثیر pH نشان می‌دهد که مقدار pH یک پارامتر مهم در کنترل فرایند جذب می باشد 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. همان‌طورکه در نمودار شماره 1 مشاهده شد راندمان حذف دیازینون با افزایش pH اولیه محلول از 3 به 11کاهش 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 برروی 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). همان‌طورکه در نمودار شماره 2 مشخص شده است با افزایش دوز جاذب تا 1گرم 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 جذب با افزایش دوز جاذب در محلول افزایش می‌یابد. اما از طرف دیگر همین افزایش دوز جاذب باعث افزایش مخرج‌کسر فرمول مربوط به‌محاسبه 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 بنتونیت 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 میلی‌گرم 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 حشره‌کش متومیل از محلول‌های آبی به‌وسیله خاک رس طبیعی مطابقت دارد. در این مطالعه با افزایش غلظت اولیه محلول از 19/99 به 43/71 میلی‌گرم 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 زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-18]

گزارش کرد که فرایند جذب از مدل سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند(32). در مطالعه‌ای دیگر توسط Chang و همکاران در بررسی جذب پلی‌اتیلن گلیکول از محلول‌های آبی بر روی زئولیت هیدروفوب نتایج نشان می‌دهد که فرایند جذب با مدل سینتیکی درجه 2 مطابقت دارد(33). با توجه به نمودار شماره 4 زمان تماس بهینه برای HMZ، 5 دقیقه می‌باشد و حدود 68 درصد جذب در 5 دقیقه اول رخ می‌دهد. پس از 10 دقیقه کمی کاهش پیدا کرده و بعد از آن ثابت شده است. در ابتدای آزمایش راندمان حذف به دلیل وجود مکان‌های فعال زیاد و اشباع نشده افزایش یافته است. با گذشت زمان تعداد این محل‌ها کاهش می‌یابد و با اشغال تدریجی این محل‌ها، نیروی دافعه بین مولکول‌های ماده جذب شونده بیش‌تر می‌شود و میزان جذب کاهش می‌یابد. در مطالعه حذف حشره‌کش بنتازون توسط مونت موری لونیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم برماید 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 این‌که در زمان 90 دقیقه به تعادل رسید(34). درحضور سورفاکتانت هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم برماید میزان جذب دیازینون برای زئولیت سنتزی از 10/86 به 1 کاهش یافت. در حالی که ظرفیت جذب دیازینون از 4/8 میلی‌گرم بر گرم برای SZ به 6/7 میلی‌گرم بر گرم برای HMZ افزایش یافته است. دلیل این تناقض را می‌توان اینگونه بیان کرد که در رابطه با زئولیت اصلاح نشده فقط سطح خارجی جاذب به عنوان محل‌های جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد به همین دلیل سرعت جذب نیز افزایش می‌یابد. اما در رابطه با زئولیت اصلاح شده علاوه بر سطح خارجی قسمت‌های داخلی جاذب نیز در جذب شرکت نمودند. لذا ظرفیت جذب افزایش یافته است.

ایزوترم جذب یکی از عوامل مهم در طراحی سیستم‌های جذب می‌باشد. همواره به عنوان یک عامل اساسی جهت تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه نمودن مصرف جاذب در نظر گرفته می‌شود. نتایج حاصل از این مطالعه مشخص می‌نماید که جذب دیازینون بر روی HMZ و SZ از ایزوترم جذب فروندلیچ پیروی می‌کند. این بدان معناست که جذب به صورت چند لایه‌ای صورت می‌گیرد و در مکان‌های ناهمگون با توزیع سطح انرژی غیر یکنواخت اتفاق می‌افتد. در مطالعه‌ای جهت مقایسه جذب تری‌فلورالین و فنیتروتیون بر روی زئولیت آلی و کربن فعال، Lule و همکاران گزارش کردند که ایزوترم فروندلیچ برای توصیف جذب این آفت‌کش‌ها بر روی جاذب‌های مورد نظر مناسب‌تر است(35).

در مطالعه‌ای دیگر تحت عنوان حذف آفت‌کش‌ها از محلول‌های آبی به وسیله زئولیت توسط DeSmedt و همکاران نتایج نشان داد که ایزوترم جذب فروندلیچ می تواند به خوبی ویژگی‌های جذب را بر روی سطح ناهمگن زئولیت توصیف کند(36). با توجه به پارامترهای مدل ایزوترم فروندلیچ در جدول شماره 1، K_f (میلی‌گرم بر گرم) به ظرفیت جذب جاذب و 1/n به ناهمگونی سطح مربوط می‌شود. مقدار 1/n در SZ و HMZ کوچک‌تر از 1 می‌باشد، که بیانگر جذب غیرخطی است. یعنی مقدار جذب در غلظت‌های بالاتر دیازینون کاهش پیدا کرده است. همچنین در SZ و HMZ مقدار K_f به ترتیب 1/43 و 11/53 می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار K_f برای زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی در مقایسه با زئولیت اصلاح نشده بیش‌تر است. مقادیر بالای ثابت فروندلیچ (K_f) نشان‌دهنده میل ترکیبی و کشش بیش‌تر دیازینون با جاذب و در نتیجه تعاملات هیدروفوبیکی بین آن‌ها می‌باشد. نتایج این پژوهش با مطالعه حذف ترکیبی از آفت‌کش‌ها از محلول‌های آبی به‌وسیله مونت موری لونیت اصلاح شده با سورفاکتانت‌های کاتیونی توسط Saha و همکاران مطابقت دارد(37).

در پایان می‌توان نتیجه گرفت که هر یک از متغیرهای مستقل pH، دوز جاذب وغلظت به طور قابل ملاحظه‌ای بر بازده حذف تاثیرگذار هستند. همچنین اصلاح زئولیت

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-18]

به وسیله سورفاکتانت با تغییر سطح جاذب از آبدوست به آبگریز محیطی را برای آلاینده‌های غیر یونی ایجاد می‌کند و کارایی حذف را افزایش می‌دهد. بدین‌ترتیب جذب سموم تحت تاثیر تعاملات هیدروفوبیکی است. مطالعات تعادل و سینتیک جذب نشان می‌دهد که جذب دیازینون از مدل ایزوترمی فروندلیچ و سینتیک جذب درجه دو پیروی می‌کند.

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 بدین‌وسیله از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه، تقدیر و تشکر می‌گردد.

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, Esrafily 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, Nasseri 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).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-18]

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, Esrafili 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 Tabtiz 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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-18]

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.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-18]