



Research Paper

Removal of Diazinon Insecticide from Aqueous Solutions by Polypyrrole onto Polyvinyl Alcohol Composite

Hossein Esfandian^{1*} and Seyed Navid Motevalian²

¹Assist. Professor, Department of Nano Technologies, Faculty of Engineering Technologies, Amol University of Special Modern Technologies, Amol, Iran

²M.Sc., Department of Water, Waste and Environmental Engineering, Faculty of Civil and Environmental Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Paper Information

Received: February 01, 2022

Revised: March 04, 2022

Accepted: March 04, 2022

Keywords:

Adsorption

Diazinon Insecticide

Isotherms

Polymer Composite

*Corresponding author:

h.esfandian@ausmt.ac.ir



Abstract

Organophosphorus compounds are extensively used worldwide as pesticides which cause great hazards to human health and the environment. The aim of this study was to investigate the removal of diazinon insecticide from aqueous solution by using polypyrrole (PPy) onto polyvinyl alcohol (PVA) adsorbent in a batch system. Investigation of the adsorbent structure was performed by SEM and FTIR analyses. The effect of experimental parameters on adsorption such as pH, contact time, initial diazinon concentration, and initial adsorbent mass was studied. According to the experiments, the optimal pH of diazinon adsorption by PPy/PVA adsorbent at 20 °C was 6. As the contact time increased, the adsorption efficiency increased and reached equilibrium (98%) after 10 min. The adsorption capacity of diazinon increased with increasing adsorbent mass and reached its highest value in the adsorbent mass of 0.025 g in 10 ml of aqueous diazinon solution. The kinetics study showed that the data followed by Morris–Weber and pseudo-second-order equations. The equilibrium data also show good agreement with the Freundlich isotherm. Based on the results of the present study, PPy/PVA adsorbent has a high potential for diazinon pesticide removal and it can be suggested as a cheap, efficient and available adsorbent for diazinon pesticide removal from aqueous solutions. The maximum adsorption capacity of mercury by polymer composite was 23.37 mg/g.

© Authors, Published by **Environment and Water Engineering** journal. This is an open-access paper distributed under the CC BY (license <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Introduction

Organophosphate pesticides are among insecticides with widespread application to control pests in the many agricultural areas. Pesticides are widely used throughout the developing world to develop the quantity and quality of food commodities and to

safeguard the society through better health and higher living standards. Therefore, pesticides and their post-degradation products are mainly nonbiodegradable environmental pollution and are carcinogenic in nature. Diazinon pesticide is an organophosphate insecticide that, classified by the World Health Organization (WHO) as “moderately hazardous”



Class II. Diazinon applies to control of pests in fruits, vegetables, and field crops, and this pesticides discharge to environment after application in agricultural field. The excessive concentration of this insecticide has detrimental effect on organisms and blood and the main problem of diazinon toxicity is its inhibition of the enzyme acetylcholinesterase. The purpose of this study, was devoted to the application of synthesized PPy/PVA composite for the treatment of diazinon pesticide from aqueous solutions. the effect of different parameters such as pH, contact time, initial concentration and amount of adsorbent were investigated on the removal efficiency of diazinon from aqueous solution using PPy/PVA and present isotherm and kinetic parameters.

Material and Methods

In this study, the removal efficiency (%) of diazinon pesticide was investigated onto PPy/PVA according to the batch method at room temperature. The effect of various parameters such as pH (in the range of 2–9), contact time (in the range of 4–20 min), the amount of adsorbent (at a dose between 10 g and 40 mg), and initial diazinon concentration (at concentrations ranging from 20 to 60 mg/l) was evaluated in 10 ml aqueous solution. The adsorption tests were conducted in magnetic mixer. At the end of predetermined time intervals, the suspension was centrifuged and the filtrate was analyzed for any residual diazinon.

Results

In this study, increasing pH leads to an increase in the diazinon adsorption and it later reaches a maximum value at pH 6 and then decreases (fig.1a). It can be deduced that an increase in the aqueous solution pH leads to an increase in the negative charge density of the adsorbent. Thus, the uptake of the diazinon might be ascribed to increasing negative charge on the adsorbent surface. The effect of contact time on the diazinon sorption was investigated by PPy/PVA with initial diazinon concentration of 20 mg/L, pH 6 and room temperature (Fig. 1b).

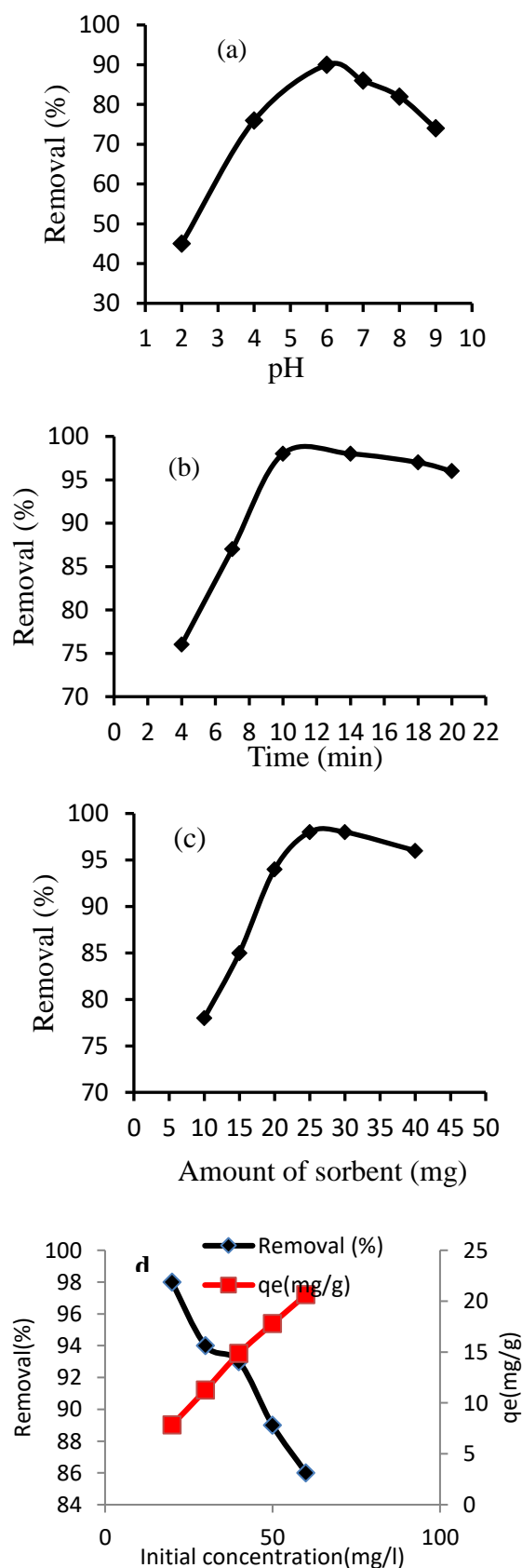


Fig. 1 Effect of parameters on the diazinon removal efficiency a) pH, b) contact time, c) amount of adsorbent dosage, and d) initial concentration of diazinon

As can be expected, the amount of diazinon sorption is increased by an increase in contact time. Therefore, almost all of the diazinon (c.a. 98%) is removed after 10 min. To assess the effect of PPy/PVA composite dose, it was studied on the different amounts of adsorbents (10–40 mg), in different experiments with the initial concentration, pH and optimum contact time of 20 mg/L, 6 and 10 min respectively were used. The results are illustrated in Fig. 1c. It was observed that with increasing adsorbent, the removal efficiency increases. Hence, 25 mg of composite was selected as the optimum amount of adsorbent, and the same amount of adsorbent was used in the next experiments. It is readily understood that the availability of larger surface area and more sorption sites increase upon every increase in the adsorbent dose. At higher concentrations of sorbate, the equilibrium uptake did not increase significantly with the increase in PPy/PVA composite. To investigate the effect of initial concentration on the adsorption process, various concentrations of aqueous diazinon solution were prepared and the adsorption process was performed under optimal conditions for the uptake of diazinon onto PPy/PVA at a concentrations range of 20 to 60 mg/L (Fig. 1d). As it is seen, by increasing the concentration of diazinon in

the solution, the sorption capacity has been reduced. To justify this, these active sites on the surface of the adsorbent have a constant value, and when the concentration increases, these sites are occupied and the absorption capacity decreases.

Conclusions

Results suggested that the PPy/PVA composite considerable potential for the removal of diazinon from aqueous solutions. The optimum conditions of diazinon sorption were found to be a sorbent dose of 25 mg in 10 mL of solution, contact time and pH, 10 min and 6, respectively. The kinetic data indicated that the removal process was controlled by the Morris–Weber and Pseudo-second order. The results obtained from this study were well described by the theoretical Freundlich.

Acknowledgment

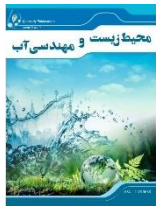
The authors would like to acknowledge Amol University of Special Modern Technologies for support and facilitation of this study

Data Availability

The data used in this research are presented in the paper.

Conflicts of interest

The authors of this paper declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط زیست و مهندسی آب

Homepage: www.jewe.ir

مقاله پژوهشی

حذف حشره کش دیازینون از محلول های آبی به وسیله کامپوزیت پلی پیرول بر روی پلی ونیل الکل

حسین اسفندیان^۱ و سیدنوید متولیان^۲

استادیار، گروه فناوری های نانو، دانشکده مهندسی فناوری های نوین، دانشگاه تخصصی فناوری های نوین آمل، آمل، ایران
 کارشناس ارشد، گروه مهندسی آب، فاضلاب و محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده

تاریخ دریافت: [۱۴۰۰/۱۱/۱۲]
 تاریخ بازنگری: [۱۴۰۰/۱۲/۱۳]
 تاریخ پذیرش: [۱۴۰۰/۱۲/۱۳]

واژه های کلیدی:

ایزوترم
 حشره کش دیازینون
 جذب
 کامپوزیت پلیمری

*نویسنده مسئول:

h.esfandian@ausmt.ac.ir



ترکیبات اورگانوفسفره به طور گسترده در سراسر جهان به عنوان آفت کش استفاده می شوند که خطرات زیادی برای سلامت انسان و محیط زیست ایجاد می کنند. این پژوهش باهدف حذف حشره کش دیازینون از محلول آبی به کمک جاذب پلی پیرول (PPy) بر روی پلی ونیل الکل (PVA) در سیستم ناپیوسته انجام شد. شناسایی ساختار جاذب از طریق آنالیزهای SEM و FTIR انجام گرفت. اثر پارامترهای تجربی pH، زمان تماس، غلظت اولیه دیازینون و جرم اولیه جاذب بر جذب سطحی مطالعه شد. بنابر آزمایش ها انجام شده، pH بهینه جذب دیازینون به کمک جاذب PPy/PVA در دمای ۲۰،۶ °C بود. با افزایش زمان تماس کارایی جذب افزایش یافت و بعد از گذشت ۱۰ min به حالت تعادل (۹۸٪) رسید. ظرفیت جذب دیازینون با افزایش جرم جاذب افزایش یافت و به بالاترین مقدار خود در جرم جاذب ۰/۰۲۵ g در ۱۰ ml محلول آبی دیازینون رسید. بررسی سینتیک واکنش نشان داد که داده ها از معادلات موریس-وبر و شبه درجه دوم پیروی کردند. هم چنین داده های تعادلی با ایزوترم فرندلیچ تطابق خوبی نشان دادند. بر اساس نتایج به دست آمده در مطالعه حاضر، جاذب PPy/PVA از قابلیت بالایی برای حذف آفت کش دیازینون برخوردار بوده و می توان آن را به عنوان یک جاذب ارزان قیمت، کارآمد و در دسترس برای حذف آفت کش دیازینون از محلول های آبی پیشنهاد کرد. بیشترین ظرفیت جذب دیازینون توسط کامپوزیت پلیمری ۲۳/۳۷ mg/g بود.

۱- مقدمه

آفت کش ها هستند که به علت رشد روزافزون جمعیت و افزایش نیاز به تولیدات کشاورزی و مواد غذایی استفاده از آن ها در بخش کشاورزی در حال افزایش است. طی ۵۰ سال گذشته، آفت کش ها جزو ضروری دنیای کشاورزی بوده اند.

آب یکی از اجزای مهم چرخه زندگی محسوب می شود. اهمیت کیفیت، نگهداری و توسعه آن همواره در حال افزایش است. این سرچشمه حیات در اثر کاربرد مستقیم و غیرمستقیم آلاینده ها آلوده می شود. یکی از این آلاینده ها



جای گذارد. کاهش وزن در اندام‌های جنسی، کاهش حرکت، افزایش ناهنجاری و مرگ اسپرم نیز از اثرات منفی آن بوده و ممکن است باعث صدمات سلولی، ژنتیکی و محیطی گردد. این آفت‌کش بر روی تخمدان نیز مؤثر واقع شده و باعث نکروزه شدن آن می‌گردد. همچنین فولیکول‌ها را آسیب رسانده و اووسیت‌ها نیز در مراحل بلوغ خود دچار مشکل می‌شوند و با کاهش سطح استرادیول در خون، احتمال آسیب به اووسیت‌ها افزایش پیدا می‌کند (Fatahi et al. 2007). همچنین کاهش سطح تستوسترون پلازما و کاهش میزان باروری از جمله مواردی است که در بعضی از مطالعات به آن‌ها اشاره شده است. حتی کشاورزانی که در معرض دیازینون قرار می‌گیرند، آنپلوئیدی کروموزومی در آن‌ها افزایش یافته و می‌تواند یک عامل تغییردهنده ساختار کروموزوم باشد (Fatahi et al. 2007). روش‌های مختلفی مانند روش تجزیه فوتوکاتالیستی (Daneshvar et al. 2007)، روش اکسیداسیون پیشرفته، روش بیولوژیکی (Lafi and Al-Qodah 2006)، روش فیلتراسیون غشایی (Ahmad et al. 2008) و روش تبادل یونی (Chang et al. 2008) برای حذف دیازینون استفاده شده‌اند. هرکدام از این روش‌ها مزایایی مانند سرعت بالا و کاربرد در محدوده وسیعی از غلظت و معایب مخصوص به خود مانند هزینه عملیاتی بالا، رادارند. در میان روش‌های ذکر شده در مورد حذف دیازینون، فرآیند جذب سطحی روش ارزان و مؤثر است و به‌عنوان یک روش آسان و اقتصادی مورد توجه پژوهش‌گران قرار گرفته است (Esfandian et al. 2016). امروزه از پلیمرها و کامپوزیت پلیمری سنتزی در زمینه‌های گوناگونی نظیر عایق‌کاری کابل‌های انتقال الکتریسیته، روکش باتری‌ها، چسب‌های رسانا، تایرهای لاستیکی استفاده می‌شود. این مواد به دلیل استحکام مکانیکی، مساحت سطح و ظرفیت برجذب بالا و قابلیت بازیافت تحت شرایط ملایم اسیدی یا قلیایی کاربرد فراوانی در زمینه حذف آلاینده‌ها از آب و پساب‌های صنعتی داشته‌اند (Ansari and Mosayebzadeh 2011). پلی پیرول و کامپوزیت‌های مربوط به آن یکی از مهم‌ترین پلیمرهای رسانا است. این پلیمر به دلیل سنتز ساده و ارزان و پایداری، در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته و برای مصارف مختلف از قبیل جذب سطحی استفاده شده است (Ghorbani et al. 2011, Omraei et al. 2010). در استفاده از ژئولیت طبیعی اسیدشویی شده برای حذف دیازینون از محلول آبی،

گرچه تقاضا برای تولید و توزیع آفت‌کش‌ها که باعث افزایش بهبود کیفیت و کار آبی کشاورزی می‌شوند محرز است ولی احتمال به‌کارگیری نابجا و غیرمعمول آن بسیار زیاد است. آلودگی منابع آب به‌وسیله آفت‌کش یکی از معضلات محیط زیستی محسوب می‌گردد که به لحاظ توسعه کشاورزی و تنوع آفات گیاهی، استفاده از آن‌ها گسترش روزافزونی یافته است. سموم آفت‌کش با غلظت قابل توجهی (بالتر از غلظت-های مجاز مشخص شده توسط سازمان‌های مسئول کنترل خطرات محیطی) از طریق پساب‌های صنعتی و زهکش‌های کشاورزی وارد محیط‌زیست می‌گردد (Khazayi 2009). سموم آفت‌کشی که در کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرند، می‌توانند از طریق شستشوی مستقیم و یا آبیاری از محل‌های مصرف وارد منابع آب گردند. همچنین ریزش باران بر روی مناطق سم‌پاشی شده، قبل از تجزیه آن‌ها می‌تواند سبب ورود سموم به منابع آب سطحی گردد. علاوه بر آن آفت‌کش‌ها می‌توانند از طریق لایه‌های خاک و در حین نفوذ آب به سفره‌های زیرزمینی راه پیدا کنند. در مواردی نیز برخی آفت‌کش‌ها می‌توانند وارد هوا شده و در نتیجه از طریق بارندگی، منابع آب سطحی و خاک را آلوده سازند. ورود این مواد آلاینده به منابع تأمین آب شرب به لحاظ مقاومت شدید در برابر عوامل محیطی، محلول بودن در آب و سمیت برای موجودات زنده، می‌تواند اثرات سوء بر سلامتی انسان و محیط‌زیست داشته باشد (Khoadadi 2009). میزان بروز اثرات سوء آن‌ها به ماهیت ماده شیمیایی، زمان در معرض قرارگیری، غلظت سم ورودی و میزان سمیت آن برای انسان بستگی دارد. آفت‌کش‌های اورگانوفسفره به‌علت اثر بر طیف وسیعی از آفات و همچنین قیمت ارزان آن‌ها بیش‌تر از سایر آفت‌کش‌ها توسط کشاورزان مورد استفاده قرار می‌گیرند. ترکیبات اورگانوفسفره در حدود ۴۰٪ از آفت‌کش‌های ثبت‌شده در جهان را تشکیل می‌دهند. لازم به ذکر است حدود ۷۰٪ حشره‌کش‌هایی که فعلاً در آمریکا استفاده می‌شوند ترکیبات اورگانوفسفره هستند و در این میان از جمله سموم پرمصرف اورگانوفسفره می‌توان به آفت‌کش دیازینون اشاره کرد (Bagheri et al. 2011). آفت‌کش دیازینون در دنیا در مزارع کشاورزی و باغ‌ها به‌صورت گسترده برای از بین بردن کرم ساقه‌خوار و آفات درختان مورد استفاده قرار می‌گیرند. این احتمال وجود دارد که دیازینون در انواع جانوران ایجاد سمیت کرده (Manal et al. 2008) و طیف وسیعی از اثر بیوشیمیایی خود را در غلظت‌های غیرکشنده بر

از طی زمان ۱۰ min محلول ابتدا با سرعت ۱۵۰۰ rpm و به مدت ۲ min سانتریفیوژ شده و سپس محلول رویی برای اندازه‌گیری توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مورد بررسی قرار گرفت. کارایی جداسازی برای این سری از آزمایش‌ها از رابطه (۱) به دست آمد.

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

که، C_i ، غلظت اولیه دیازینون و C_f غلظت نهایی مواد جذب شده است. q_t نیز از رابطه (۲) محاسبه شد.

$$q_t = (C_i - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

که، C_i و C_t غلظت اولیه و غلظت در زمان t است. V ، حجم محلول و m جرم جاذب است. q_e که ظرفیت جذب در حالت تعادلی است از رابطه (۳) محاسبه شد.

$$q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (3)$$

که، C_i و C_e غلظت اولیه و غلظت در حالت تعادل است و V و m بر اساس تعریف بالا استفاده می‌شوند.

۳-۲- اندازه‌گیری غلظت آفت‌کش دیازینون

به منظور اندازه‌گیری غلظت آفت‌کش از دستگاه طیف‌سنج UV-vis مدل (T90+ UV/VIS Spectrophotometer PG Instruments Ltd) ساخت کشور چین استفاده شد، برای این کار ابتدا طول موج ماکزیمم آفت‌کش (λ_{max}) اندازه‌گیری شد تا جذب تمامی نمونه‌ها در این طول موج اندازه‌گیری شود. این طول موج برای آفت‌کش مورد استفاده برابر با ۲۴۷ nm به دست آمد (Esfandian et al. 2016) در تمامی آزمایش‌ها از سل کوارتز (۱ cm) استفاده گردید.

۳-۲-۱- محاسبه طول موج بیشینه جذب برای آفت‌کش دیازینون

به منظور دستیابی به طول موج بیشینه (λ_{max}) محلول‌هایی از دیازینون با غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ mg/l تهیه شد و طیف جذبی آن‌ها در محدوده طول موج ۲۰۰-۴۰۰ nm توسط دستگاه اسپکتروفتومتر رسم شد. شکل (۱) نشانگر طیف جذبی محلول دیازینون است. طیف حاصل از اسپکتروفتومتری نشان داد که دیازینون پیک جذب بیشینه در طول موج ۲۴۷ nm است که مطابق با نتایج گزارش شده بوده است (Esfandian et al. 2016).

اثر عوامل مختلفی نظیر pH، زمان تماس، غلظت اولیه و اثر دما بر روی ظرفیت جذب مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان دادند ماکزیمم ظرفیت جذب در شرایط بهینه (زمان تماس ۶۰ min، pH ۵/۲ و دمای ۲۰°C) ۵/۵۶ mg/g، همچنین آزمایش‌ها نشان دادند افزایش دما تأثیر منفی در حذف دیازینون دارد. داده‌های تجربی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و مدل ایزوترم فرنلچ تطابق مناسبی داشته‌اند (Ouznadj et al. 2016b). در مطالعه‌ای بررسی امکان استفاده از خاکستر بادی و خاک لس، به‌عنوان جایگزین کربن فعال، برای جذب آفت‌کش دیازینون در آب نشان داد که خاکستر بادی برای جذب آفت‌کش مؤثر نیست. همچنین بررسی ایزوترم‌ها برای جذب دیازینون توسط خاک لس و کربن فعال، نتایج تطبیقی بسیار خوبی را با معادله فرنلچ نشان دادند (Ryoo et al. 2013). از این رو، این مطالعه باهدف سنتز کامپوزیت پلی‌پیرول بر روی پلی‌ونیل الکل به‌عنوان جاذب مؤثر و اقتصادی جهت حذف حشره‌کش دیازینون از محلول آبی انجام شد از طرفی، اثرات pH، زمان تماس، جرم جاذب و غلظت اولیه حشره‌کش دیازینون بر روی فرآیند جذب بررسی و سینتیک و ایزوترم جذب نیز مطالعه شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد مورد نیاز

برای تهیه محلول آفت‌کش دیازینون در غلظت‌های مختلف، ابتدا با استفاده از نمونه حاوی آفت‌کش دیازینون با درصد خلوص ۹۶ (کیمیا کاوش کرمان)، یک محلول با غلظت ۴۰ mg/l تهیه شد، سپس غلظت‌های مختلف دیگر با استفاده از این محلول اولیه، رقیق‌سازی شد. برای تنظیم pH محلول در هر آزمایش نیز از محلول‌های ۰/۱ M هیدروکلریک اسید (HCl) و سود (NaOH) استفاده شد. برای سنتز کامپوزیت PPy/PVA از مونومر پیرول (مرک)، پلی‌ونیل الکل (مرک)، آهن کلرید ۳ (مرک) و آب مقطر استفاده شد.

۲-۲- روش انجام آزمایش‌ها

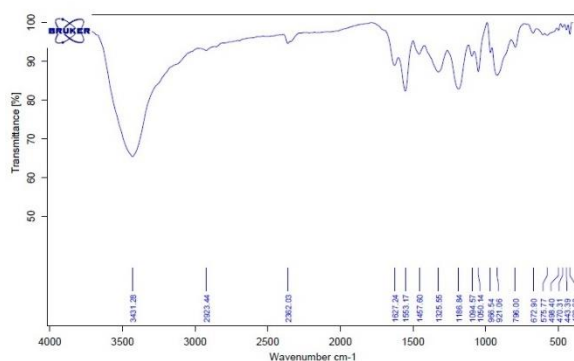
۱۰ ml محلول حاوی دیازینون از محلول مادر (محلول ۴۰ mg/l) توسط رقیق‌سازی آماده شد. pH محلول با سدیم هیدروکسید ۰/۱ M و هیدروکلریک اسید ۰/۱ M تنظیم شد. سپس، مقدار ۲۵ mg جاذب به محلول افزوده و محلول روی یک گرماساز هم‌زن و در سرعت ۳۰۰ rpm هم زده شد. پس

همچنین ضخامت مواد کت شده 30 nm بود. شناسایی گروه‌های عاملی نیز، توسط دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز (FTIR) انجام شد. برای آماده‌سازی نمونه برای آزمون، ۱ mg از جاذب را با ۱۰۰۰ mg از KBr به صورت یکنواخت مخلوط کرده، سپس آن‌ها را روی یک لوح که شفاف بوده، تحت فشار 20 kgf/cm^2 به مدت ۵ min پرس شد. بعد از این عملیات نمونه آماده برای گرفتن آزمون FTIR شد. گستره‌ی اسکن برای نمونه‌ها بین $4000\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ بود.

۳- یافته‌ها و بحث

۳-۱- بررسی ویژگی‌های کامپوزیت پلیمری

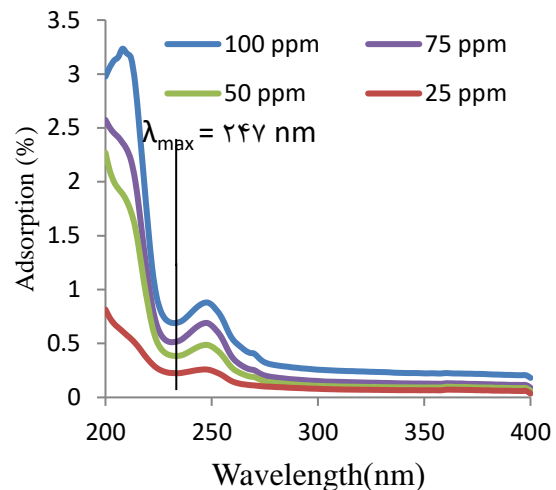
تصویر FTIR از جاذب پلی پیرول بر روی پلی ونیل الکل در شکل (۲) نشان داده شده است. پیک‌های موجود در FTIR به وضوح نشان می‌دهد که ماده کت شده بر روی پلی ونیل الکل، پلی پیرول است. پیک موجود در 1547 cm^{-1} ، نشان‌دهنده پیوند C=C و C-C است. همچنین پیک موجود در 1450 cm^{-1} نشان‌دهنده پیوند C-N است. پیوند C-H در 1292 cm^{-1} و پیوند N-H، در 1037 cm^{-1} دارای پیک است. همچنین پیک‌های 781 cm^{-1} و 632 cm^{-1} نشان دهنده پیوندهای بیرونی C-H است. همه این موارد نشان‌دهنده وجود PPy در کامپوزیت است (Katal et al., 2012).



شکل ۲- تصویر FTIR از جاذب پلی پیرول بر روی پلی ونیل الکل

Fig. 2 FTIR image of polypyrrole adsorbent onto polyvinyl alcohol

تصویر SEM از جاذب پلی پیرول بر روی پلی ونیل الکل در شکل (۳) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۳)



شکل ۱- طیف جذبی محلول دیازینون

Fig. 1 Absorption spectrum diazinon solution

۳-۲- آماده‌سازی جاذب PPy/PVA

برای ساخت کامپوزیت پلی پیرول بر روی پلی ونیل الکل ابتدا ۱۰۰ ml آب مقطر داخل بشر ریخته بر روی همزن مغناطیسی گذاشته و در حین هم خوردن ۵ g آهن کلرید (III) بدان اضافه کرده تا به مدت ۱۰ min هم بخورد و نارنجی‌رنگ شود. سپس مقدار ۰/۱ g پلی ونیل الکل اضافه کرده تا مدت ۱۵ min هم بخورد. سرانجام ۱ ml مونومر پیرول به آن اضافه شد و تا ۵ h روی همزن مغناطیسی هم زده شد. محلول حاصل شده با کاغذ صافی صاف شده و رسوب به جامانده روی کاغذ صافی چندین بار با آب مقطر شسته شد. سپس رسوب تشکیل شده را روی شیشه ساعت گذاشته تا در دمای اتاق خشک گردد. در نتیجه این سنتز حدوداً ۱ تا ۲ g پودر جاذب سیاه‌رنگ حاصل شد (Katal et al., 2010, Ghorbani et al., 2012). پلی پیرول با دو روش الکتروشیمیایی و شیمیایی سنتز می‌شود. در روش اکسایش شیمیایی، پلیمر شدن در محیط آب و اکسند آهن کلرید انجام می‌گیرد که پلیمر به صورت پودر بسیار ریزدانه و با رسانندگی الکتریکی بالا حاصل می‌شود.

۳-۳- آنالیز جاذب

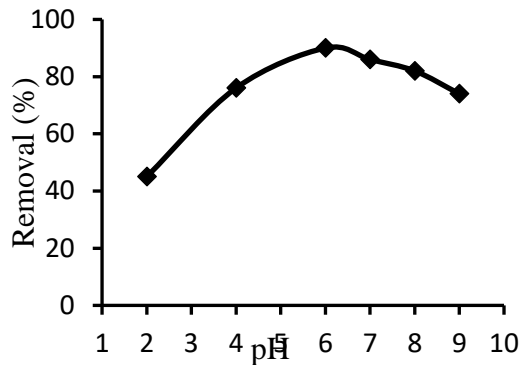
در این پژوهش از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای شناسایی سطح جاذب استفاده شده است. قبل از گرفتن عکس‌های SEM، سطح آن‌ها به وسیله یک اسپاتر^۲ طلاکوب شده تا هدایت این مواد بهبود یافته، که در نهایت نیز منجر به گرفتن عکس با کیفیت بالاتر می‌شود

¹Scanning Electron Microscopy

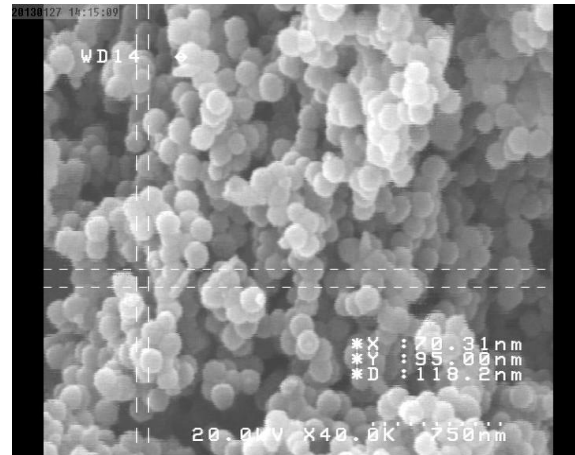
²Sputter

مشاهده می‌شود پلیمر کت شده بر روی پلی‌ونیل الکل به‌خوبی نمایان است و ذرات کت شده در سایز نانو است.

مشاهده می‌شود پلیمر کت شده بر روی پلی‌ونیل الکل به‌خوبی نمایان است و ذرات کت شده در سایز نانو است.



شکل ۴- اثر pH روی میزان حذف دیازینون
Fig.4 Effect of pH on diazinon removal rate



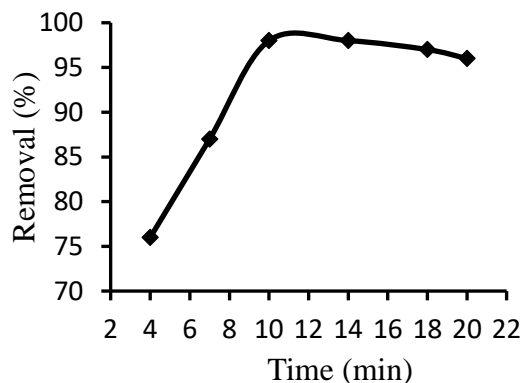
شکل ۳- تصویر SEM برای جاذب پلی پیرول بر روی پلی وونیل الکل

Fig. 3 SEM image for polypyrrole adsorbent onto polyvinyl alcohol

۲-۳- بررسی اثر پارامترهای مختلف در حذف دیازینون

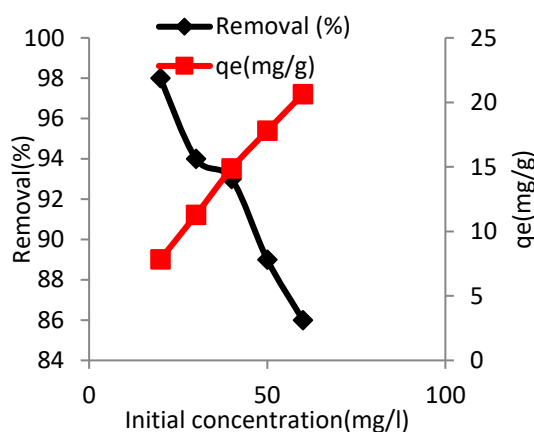
۳-۲-۱- اثر pH

یکی از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار، pH محلول است. در این پژوهش تأثیر pH روی میزان حذف دیازینون بر روی جاذب PPy/PVA بین گستره ۲ تا ۹ بررسی شد (Esfandian et al. 2016, Ouznadji et al. 2016a). درحالی‌که بقیه پارامترها (زمان حذف، مقدار جاذب و غلظت دیازینون) ثابت نگه‌داشته شدند. همان‌طور که در شکل (۴) نشان داده شده است، بیش‌ترین میزان حذف (۹۰٪) در pH برابر ۶ به‌دست آمد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود عمل جذب دیازینون توسط جاذب به‌شدت به میزان pH بستگی دارد. با افزایش pH به ۶، کارایی حذف افزایش یافته و به حداکثر میزان خود رسیده است و در $pH \geq 7$ ، کارایی حذف دیازینون کاهش می‌یابد. می‌توان گفت افزایش pH محلول آبی، سبب افزایش در تراکم بار منفی بر روی سطح جاذب می‌شود. بنابراین، جذب دیازینون را می‌توان به افزایش بار منفی بر روی سطح جاذب نسبت داد. با توجه به اینکه مقدار pH_{PZC} برای جاذب برابر با ۶/۶ است و در pH پایین‌تر از pH_{PZC} سطح جاذب دارای بار مثبت می‌شود و به‌این ترتیب یون‌های با بار مخالف (آفت‌کش دیازینون) به‌آسانی جذب می‌شوند. همچنین نتایج نشان دادند که بیش‌ترین کارایی جذب در pH حدود خنثی (با $pH \sim 6$) صورت می‌گیرد، این امر را می‌توان به تشکیل π -کمپلکس بین گروه گوگرد و



شکل ۵- اثر زمان تماس روی میزان حذف دیازینون
Fig. 5 Effect of contact time on diazinon removal rate

این سطح و سایت‌ها میزان ثابتی دارد و زمانی که غلظت افزایش می‌یابد این سطح و سایت‌ها پر می‌شود و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. در نهایت افزایش غلظت بیشتر، تا زمانی که سطح و سایت‌ها توسط مواد جذب‌شونده اشغال نشود باعث افزایش ظرفیت جذب می‌شود، ولی زمانی که تمام این سایت‌ها پر می‌شود، دیگر افزایش غلظت تأثیری بر ظرفیت جذب ندارد (Esfandian & 2021, Esfandian et al. 2016). از نتایج شکل (۷) به منظور محاسبات ایزوترم تا استفاده شده است.



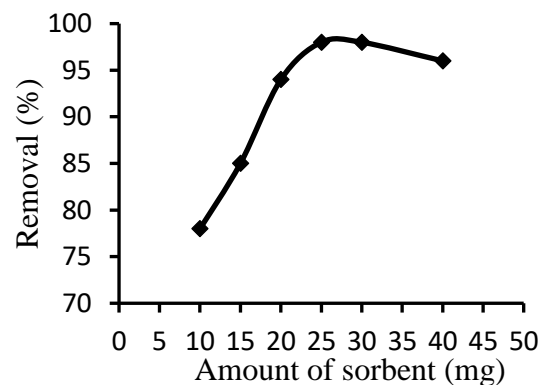
شکل ۷- اثر غلظت اولیه دیازینون بر روی ظرفیت جذب
Fig. 7 Effect of initial diazinon concentration on adsorption capacity

۳-۳- بررسی سینتیک جذب

بسیاری از پدیده‌های جذب با جاذب‌های مختلف به زمان وابسته است. برای درک دینامیک واکنش و پیش‌بینی وضعیت جذب با زمان، اطلاع از سینتیک این فرآیندها بسیار مهم است. چندین مدل سینتیکی برای عمل جذب در فرآیندهای ناپیوسته به کار می‌رود ولی به دلیل پیچیدگی ریاضیاتی این مدل‌ها، نمی‌توان آن‌ها را به راحتی به کار برد. در این رابطه، واکنش‌هایی را که در آن Q_t بر اساس زمان تغییر می‌کند، راحت‌تر و ساده‌تر می‌توان برای بررسی سینتیک جذب به کار برد. مدل‌های مورد استفاده در این زمینه، مدل‌های سینتیکی شبه موریس-وبر، درجه اول و شبه درجه دوم است. البته در معادلات شبه درجه اول و دوم فرض بر آن است که تفاوت بین Q_e و Q_t نیرو محرکه اصلی برای عمل جذب است که میزان جذب نیز متناسب با این نیرو است. برای بررسی اثر نفوذ در سینتیک فرآیند از معادله‌ی موریس-وبر استفاده می‌شود. فرآیند جذب ذرات از محلول آبی بر روی جاذب در چندین مرحله اتفاق می‌افتد که فرآیند کلی جذب ممکن است با یکی و یا چندین مورد از

۳-۲-۳- بررسی اثر مقدار جاذب

برای بررسی اثر میزان جاذب بر کارایی حذف دیازینون توسط PPy/PVA، مقادیر مختلف از جاذب PPy/PVA (۱۰ تا ۴۰ mg)، در آزمایش‌ها جداگانه، در ۱۰ ml محلول آبی دیازینون با غلظت اولیه ۲۰ mg/l از دیازینون در pH و زمان تماس بهینه استفاده شد. نتایج حاصل در شکل (۶) آورده شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است، با افزایش مقدار جاذب کارایی حذف افزایش می‌یابد. افزایش کارایی جذب با افزایش مقدار جاذب را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که با افزایش جاذب، مکان‌های بیش‌تری (برای مقدار معین جذب‌شونده) فراهم می‌گردد بنابراین انتظار می‌رود کارایی جذب بیش‌تر گردد. در عین حال پس از افزایش مقدار معینی از جاذب، چون مقدار جذب‌شونده ثابت است (۲۰ mg/l) بنابراین اگرچه مکان‌های جاذب بیش‌تر شده است. اما به‌طور کلی میزان جذب به دلیل ثابت بودن ترکیب جذب‌شونده (دیازینون) افزایش نمی‌یابد. مقدار بهینه جاذب ۲۵ mg به دست آمد.



شکل ۶- اثر مقدار جاذب روی میزان حذف دیازینون
Fig. 6 Effect of adsorbent dosage on diazinon removal rate

۳-۲-۴- اثر غلظت اولیه دیازینون

برای بررسی اثر غلظت اولیه بر روی فرآیند جذب، غلظت‌های مختلف از محلول آبی دیازینون تهیه شد و فرآیند جذب در شرایط بهینه برای جذب دیازینون بر روی جاذب PPy/PVA انجام شد. محدوده غلظت اولیه بین ۲۰-۶۰ mg/l انتخاب شد. نتایج را در شکل (۷) می‌توان مشاهده کرد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت دیازینون در محلول ظرفیت جذب افزایش یافته است. در توجیه این موضوع می‌توان گفت که زمانی که غلظت افزایش می‌یابد فقدان سطح و سایت‌های فعال برای عمل جذب در غلظت بالا، باعث می‌شود که جذب کم‌تری انجام شود و به نوعی می‌توان گفت

در معادله شبه درجه یک، شدت پرشدن محل‌های جاذب متناسب با تعداد سایت‌های خالی و نیروی محرکه، خطی در نظر گرفته می‌شود. پارامترهای K_1 و q_e با استفاده از رسم نمودار خطی $\log(q_e - q_t)$ برحسب t به دست می‌آید. معادله شبه درجه دو بر اساس میزان ظرفیت تعادلی است و در آن شدت پر شدن محل‌های جاذب متناسب با مربع تعداد محل‌های خالی جاذب فرض می‌شود. معادله شبه درجه دو به صورت رابطه (۷) است (Bhattacharya et al. 2008):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (7)$$

پس از انتگرال‌گیری، معادله شبه درجه دو را می‌توان به صورت رابطه (۸) بازنویسی کرد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

که، t (min) زمان، K_2 ($\text{gmg}^{-1} \text{min}^{-1}$) ثابت معادله درجه دو است. پارامترهای K_2 و q_e با استفاده از رسم نمودار خطی $\frac{t}{q_t}$ برحسب t به دست می‌آید. معادلات شبه درجه یک و شبه درجه دو، قابلیت تنظیم درجه واکنش را دارند اما به هر حال درجه واکنش شیمیایی باید با استفاده از آزمایش‌ها مشخص شود. مقادیر محاسبه شده ثوابت معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به علاوه ضریب همبستگی R^2 برای جذب دیازینون توسط جاذب PPy/PVA در جدول (۱) ارائه شده است. با بررسی این سه مدل سینتیکی مشخص شد که داده‌های آزمایشگاهی تطابق خوبی با معادله شبه درجه دو دارند. این موضوع نشان می‌دهد که فرضیه مدل سینتیکی شبه درجه دوم در مورد جذب دیازینون بر روی جاذب PPy/PVA حاکم بوده و مرحله محدودکننده سرعت در این فرآیند، واکنش جذب شیمیایی است که شامل تبادل الکترون‌ها بین جاذب و جذب‌شونده است. در فرآیندهای جذب از محلول آبی توسط جاذب، زمانی معادله شبه درجه یک حاکم است که غلظت ماده جذب‌شونده در محلول آبی زیاد باشد و در غلظت‌های کم، فرآیند جذب منطبق بر معادله شبه درجه دوم است (Katal et al. 2012). همچنین با توجه به ضریب همبستگی بالا برای مدل سینتیکی موریس - وبر، داده‌های تجربی تطابق خوبی با مدل سینتیکی مذکور نیز داشته‌اند که این موضوع نشان‌دهنده این است که یکی دیگر از مراحل محدودکننده سرعت در این واکنش، مرحله نفوذ درون‌ذره‌ای است.

این مراحل کنترل شود. اولین مرحله شامل نفوذ ماده جذب‌شونده از محلول به سطح خارجی جاذب است. نفوذ در حفره، دومین مرحله است که اگر این مرحله کنترل‌کننده باشد می‌توان با استفاده از معادله موریس - وبر این پدیده را مورد بررسی قرارداد. مرحله سوم نفوذ در سطح جاذب است. مرحله سوم به‌طور کلی این موضوع را بیان می‌کند که تعادل نهایی بر اساس غلظت بسیار پایین ماده جذب‌شونده در محلول و کم شدن مکان‌های فعال در جاذب حاصل می‌شود.

۳-۳-۱- مدل سینتیکی موریس - وبر

وجه تمایز بین یک فرایند کنترل‌شده توسط مقاومت در برابر نفوذ یا کنترل‌شده توسط واکنش شیمیایی عموماً مشکل است. یکی از روش‌های تشخیص این‌که فرایند توسط مقاومت در برابر نفوذ کنترل می‌شود یا نه، استفاده از معادله‌ای است که توسط موریس و وبر ارائه شده است (Weber and Morris 1964).

$$q_t = K_{id} t^{0.5} + C \quad (4)$$

که، q_t (mg/g) میزان جذب در زمان t (min)، K_{id} ($\text{g. (min)}^{0.5}$) ثابت شدت نفوذ داخلی و C (mg/g) ثابتی است که مشخص‌کننده ضخامت لایه مرزی است. مقادیر محاسبه شده این ثابت‌ها به علاوه ضریب همبستگی R^2 برای جذب حشره‌کش دیازینون توسط جاذب PPy/PVA در جدول (۱) ارائه شده است.

۳-۳-۲- مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم

مدل‌های سینتیکی شبه درجه یک و شبه درجه دو از انواع مدل‌هایی هستند که در آن‌ها مرحله چهارم (واکنش شیمیایی) کنترل‌کننده عملیات جذب‌اند. در بسیاری از مطالعات این دو معادله به صورت موازی استفاده می‌شوند که یکی از آن‌ها با اطلاعات تجربی هم‌خوانی بیش‌تری نشان می‌دهد (Bhattacharya et al. 2008). معادله شبه درجه یک به صورت رابطه (۵) است.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_{eq} - q_t) \quad (5)$$

که، t (min) زمان، q_t (mg/g) میزان جذب در زمان t و K_1 ($\frac{1}{\text{min}}$) ثابت معادله درجه یک است پس از انتگرال‌گیری رابطه (۵) را می‌توان به صورت رابطه (۶) بازنویسی کرد.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (6)$$

جدول ۱- مقادیر ثابت سینتیکی برای جذب دیازینون بر روی کامپوزیت

Table 1 Constant values of Kinetics for diazinon adsorption on composites

Kinetic Model	Related Equations	Calculated Constants		
Pseudo-First-Order	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303}$	k_1 (min ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2
		0.7851	71.5814	0.8563
Pseudo-Second-Order	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	k_2 (g/mg h)	q_e (mg/g)	R^2
		0.04085	9.7182	0.9947
Weber-Morris	$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$	k_{id} (mg/g min ^{1/2})	C (mg/g)	R^2
		1.5081	3.035	0.9959

مقادیر محاسبه شده ثابت‌های q_0 و K_L به علاوه ضریب همبستگی R^2 ، برای جاذب در جدول (۲) ارائه شده است. همان‌طور که از نتایج مشخص است، داده‌های آزمایشگاهی به خوبی و با ضریب همبستگی بالایی بر نمودار خطی لانگمویر منطبق شده‌اند، بنابراین می‌توان گفت که ایزوترم لانگمویر، مدلی مناسب برای توصیف مکانیسم فرآیند جذب دیازینون بر روی جاذب PPy/PVA است. این موضوع می‌تواند نشان‌دهنده حاکم بودن فرضیه لانگمویر مبنی بر توزیع همگن مکان‌های فعال بر روی سطح جاذب و پوشش تک لایه دیازینون بر روی سطح آن‌ها باشد (Rao et al. 2006).

۳-۴-۲- ایزوترم مدل فرندلیچ

مدل لانگمویر با فرض یکنواخت بودن سایت‌های موجود، بر روی سطح جسم جاذب و یکسان بودن انرژی جذب در این جایگاه‌ها معرفی می‌شوند؛ اما در واقع انرژی جذب در سایت‌های مختلف می‌تواند تغییر کند؛ زیرا سطوح واقعی ناهم‌بند هستند. در ایزوترم جذب فرندلیچ^۲ با در نظر گرفتن این امر فرض شده است که نواحی موجود بر روی سطح جسم جاذب یکنواخت نبوده و قدرت جذب و انرژی‌های جذب متفاوتی دارند. معادله فرندلیچ پایه تئوری نداشته و بر اساس انطباق با اطلاعات تجربی استوار است. این ایزوترم دارای کاربرد گسترده‌ای در توجیه پدیده‌های جذب مورد استفاده در مهندسی محیط‌زیست است. این معادله تجربی به صورت رابطه (۱۱) تعریف می‌شود (Freundlich 1932).

$$q_e = k_F (C_e)^{1/n} \quad (11)$$

که، q_e و C_e همان تعاریف قبلی را دارند اما K_F و n ثابت‌های رابطه هستند که در آن K_F ثابت معادله است که به ظرفیت

۳-۴-۳- بررسی ایزوترم‌های جذب

۳-۴-۱- ایزوترم مدل لانگمویر

ایزوترم جذب سطحی لانگمویر^۱ که بر اساس ملاحظات استدلالی حاصل شده بر مبنای فرضیات ذیل معرفی شده است: الف) مناطق جذب واقع بر سطح جسم جاذب، یکنواخت بوده و همگی دارای قدرت جذب یکسانی هستند. به بیان دیگر انرژی جذب یکسان بوده و بستگی به مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب ندارد و قابلیت جذب همه سایت‌های موجود در سطح یکسان و حضور ماده جذب شده در هر جایگاه تأثیری بر دیگری نخواهد داشت. ب) اتصالات و پیوندهای جذب سطحی برگشت پذیر هستند. ج) ماده جذب شده، لایه‌ای به ضخامت یک مولکول است. یعنی جذب به صورت تک لایه انجام می‌شود (Reynolds 1977). بنابراین صورت کلی رابطه لانگمویر به شکل رابطه (۹) بیان می‌شود (Langmuir 1918).

$$q_e = \frac{q_0 k_L C_e}{(1 + k_L C_e)} \quad (9)$$

که، q_e مقدار ماده جذب شونده بر میزان جاذب (mg/g) است C_e میزان غلظت تعادلی و q_0 حداکثر میزان ماده جذب شونده بر حسب میزان جاذب است. معادله را می‌توان به صورت خطی نیز درآورد که با استفاده از آن می‌توان ثابت معادله لانگمویر (K_L) و q_0 را به دست آورد، شکل خطی شده آن به صورت رابطه (۱۰) است.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 k_L} + \frac{1}{q_0} C_e \quad (10)$$

با رسم نمودار خطی C_e/q_e بر حسب C_e می‌توان مقادیر q_0 و K_L را به این ترتیب از شیب و عرض از مبدأ آن به دست آورد.

²Freundlich

¹Langmuir

که، $B = RT/A_T$ و K_T ثابت تمکین است. A_T (J/mol) تغییر انرژی جذب تمکین بین دو سایت جذب مجاور هم است. T (K) دمای جذب و R (kJ/mol K) ثابت ثابتی گازها است. فرم خطی شده معادله برای رسم بهتر نمودار و به دست آوردن ثابت تمکین، به صورت رابطه (۱۴) بیان می‌شود.

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (14)$$

که، مقادیر K_T و B را می‌توان از روی نمودار خطی q_e برحسب $\ln(C_e)$ به دست آورد. مقادیر محاسبه شده ثابت‌های B و K_T به علاوه ضریب همبستگی R^2 ، در جدول (۲) برای کامپوزیت ارائه شده است.

۳-۴-۴- ایزوترم مدل دابنین- رادشکوویچ

مدل دابنین- رادشکوویچ^۲ (Dubinin and Radushkevich 1947) معمولاً برای برآورد تخلخل و انرژی آزاد جذب استفاده می‌شود. در این مدل فرض می‌شود که منحنی‌های تخلخل جذب با تخلخل جاذب مرتبط باشند. معادله این مدل به صورت رابطه (۱۵) است:

$$q_e = q_m e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (15)$$

شکل خطی سازی رابطه (۱۵) به صورت رابطه (۱۶) است:

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2 \quad (16)$$

که، q_m ظرفیت جذب تک لایه و β (ثابت معادله) فاکتور تخلخل است ε نیز پتانسیل پولانی نامیده می‌شود که به صورت رابطه (۱۷) تعریف می‌شود.

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \left(\frac{1}{C_e} \right) \right] \quad (17)$$

که، R ثابت جهانی گازها و T دما است همچنین C_e مطابق تعاریف بالا است. مقادیر محاسبه شده ثوابت β و q_0 به علاوه ضریب همبستگی R^2 ، در جدول (۲) برای کامپوزیت PPy/PVA ارائه شده‌اند. همان‌طور که مشخص است، داده‌های آزمایشگاهی با ضریب همبستگی کمی بر نمودار منطبق شده‌اند. بنابراین می‌توان گفت که مدل ایزوترم دابنین- رادشکوویچ، برای توصیف سازوکار جذب دیازینون بر روی این جاذب ضعیف عمل می‌کند.

جذب بستگی دارد و n نیز نشان‌دهنده شدت جذب است. فرم خطی شده این ایزوترم در رابطه (۱۲) آمده است.

$$\text{Log}(q_e) = \text{Log}(K_F) + \frac{1}{n} \text{Log}(C_e) \quad (12)$$

با رسم نمودار خطی $\log(q_e)$ برحسب $\log(C_e)$ می‌توان مقادیر n و K_F را به این ترتیب از شیب و عرض از مبدأ آن به دست آورد. مقادیر محاسبه شده ثابت‌های n و K_F به علاوه ضریب همبستگی R^2 ، برای جذب توسط جاذب در جدول (۲) ارائه شده است. همان‌طور که مشخص است، داده‌های آزمایشگاهی به خوبی و با ضریب همبستگی بالایی (بالاتر از ایزوترم لانگمویر) بر نمودار خطی فرندلیچ منطبق شده‌اند. بنابراین می‌توان گفت که ایزوترم فرندلیچ هم برای توصیف سازوکار واکنش جذب دیازینون بر روی جاذب، مدل مناسبی است. همچنین مقدار محاسبه شده ثابت n که در جدول (۲) آورده شده است که مقدار آن بین ۲ و ۱۰ هستند که این مقادیر طبق تعریف، نشان‌دهنده خواص جذب سطحی خوب و مطلوب بودن فرآیند جذب دیازینون از محلول آبی توسط جاذب است (Li et al. 2002).

۳-۴-۳- ایزوترم مدل تمکین

مدل تمکین^۱ شامل فاکتوری است که به طور کامل برهم‌کنش‌های بین جاذب و جذب‌شونده را توضیح می‌دهد. این مدل بر مبنای فرضیات و شرایط زیر است: الف) گرمای جذب تمام مولکول‌هایی که در یک لایه وجود دارند، به طور هم‌زمان با پوشش لایه توسط مولکول‌ها، به طور خطی کاهش می‌یابد که این پدیده به دلیل برهم‌کنش بین جاذب و جذب‌شونده است. ب) در این مدل یک توزیع یکنواخت از انرژی‌های پیوند تا ماکزیمم انرژی پیوند، برای تعیین و تفسیر فرآیند جذب استفاده می‌شود. بر طبق ایزوترم مدل تمکین، گرمای جذب بیش‌تر از این‌که لگاریتمی باشد، خطی است. ایزوترم مدل تمکین معمولاً به فرم رابطه (۱۳) مورد استفاده قرار می‌گیرد (Street 2011; Temkin and Pyzhev 1940).

$$q_e = B \ln(K_T C_e) \quad (13)$$

²Dubinin-Radushkevich

¹Temkin

جدول ۲- مقادیر ثوابت ایزوترمها برای جذب دیازینون بر روی کامپوزیت

Table 2 Constant values of isotherms for diazinon adsorption on composites

Isotherm Model	Related Equations	Calculated Constants		
Langmuir	$C_e/q_e = 1/q_0 K_L + C_e/q_0$ Plot: C_e/q_e vs. C_e	q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
		23.365	0.7005	0.97
Freundlich	$\text{Log}(q_e) = \text{log}(K_F) + 1/n \text{log}(C_e)$ Plot: $\text{log}(q_e)$ vs. $\text{log}(C_e)$	n	K_F	R^2
		3.095	10.2235	0.98
Temkin	$q_e = B \ln(K_T) + B \ln(C_e)$ Plot: $\text{log}(q_e)$ vs. $\text{log}(C_e)$	B	K_T	R^2
		4.1925	12.7917	0.94
Dubinin-Radushkevich	$\text{Ln}(q_e) = \text{ln}(q_0) - \beta \epsilon^2$ Plot: $\text{ln}(q_e)$ vs. ϵ^2	q_0 (mg/g)	$((\text{mol}^2/\text{kJ}^2))$	R^2
		17.297	0.00000008	0.75

خاکستر فرار و زئولیت طبیعی بنتونیت اسید شویی شده است و از کربن فعال اصلاح شده با NH_4Cl ، خاک لس و زئولیت مونت مورونوئیت اصلاح شده با آهن کم تر است. می توان نتیجه گرفت جذب تهیه شده در این پژوهش برای حذف دیازینون از محلول آبی شرایط مناسبی دارد.

جدول ۳- مقایسه ماکزیمم ظرفیت جذب (q_m) دیازینون بر روی جاذب های سنتزی در این پژوهش با جاذب های دیگر.

Table 3 Comparison of maximum adsorption capacity (q_m) of diazinon on polymer composite with other adsorbents

Sl. No.	Adsorbent	q_m (mg/g)	Optimum conditions (pH, Contact time, Adsorbent mass, and initial concentration)	Reference
1	Iron Modified Montmorillonite	394.7	(4, 24 hr, 1.6 g/l, and 40 mg/l)	Kabwadza-Corner et al. (2014)
2	NH_4Cl -induced activated carbon	250	(7, 30 min, 0.3 g/l, and 20 mg/l)	Moussavi et al. (2013)
3	Loess	24.69	(7.2, 4 hr, 1 g/l, and 50 mg/l)	Ryoo et al. (2013)
4	bentonite acid treated	6.1	(5.2, 15 min, 4 g/l, and 10 mg/l)	Ouznadji et al. (2016b)
5	Fly ash	0.8	(9.8, 4 hr, 1 g/l, and 50 mg/l)	Ryoo et al. (2013)
6	GAC	15.53	(6, 50 min, 3 g/l, and 50 mg/l)	Pirsaheb et al. (2014)
7	PPy/PVA	23.37	(6, 10 min, 0.025 g/l, and 20 mg/l)	Present Study

۴- سه مدل ایزوترم لانگمیر، فرنلیچ، دابنین-رادشکوچ برای بررسی مکانیسم واکنش جذب دیازینون بر روی کامپوزیت پلیمری مورد مطالعه قرار گرفتند و مشاهده شد که مدل فرنلیچ، تطابق خوبی با داده های آزمایشگاهی داشت. بیشترین ظرفیت جذب دیازینون توسط کامپوزیت پلیمری $23/37 \text{ mg/g}$ است.

سپاسگزاری

بدین وسیله از دانشگاه تخصصی فناوری های نوین آمل و همه دوستانی که انجام این پژوهش یاری کردند تشکر و قدردانی می شود.

دسترسی به داده ها

تمامی داده های به دست آمده در این پژوهش در متن مقاله نوشته شده است.

۳-۵- مقایسه با جاذب های دیگر

در جدول (۳) مقایسه بیشینه ظرفیت جذب جاذب PPy/PVA با جاذب های دیگر انجام شده است. همان طور که در جدول (۳) مشاهده می کنید جاذب PPy/PVA در حذف دیازینون دارای جذب بالاتری نسبت به کربن فعال پودری،

جدول ۳- مقایسه ماکزیمم ظرفیت جذب (q_m) دیازینون بر روی جاذب های سنتزی در این پژوهش با جاذب های دیگر.

Table 3 Comparison of maximum adsorption capacity (q_m) of diazinon on polymer composite with other adsorbents

Sl. No.	Adsorbent	q_m (mg/g)	Optimum conditions (pH, Contact time, Adsorbent mass, and initial concentration)	Reference
1	Iron Modified Montmorillonite	394.7	(4, 24 hr, 1.6 g/l, and 40 mg/l)	Kabwadza-Corner et al. (2014)
2	NH_4Cl -induced activated carbon	250	(7, 30 min, 0.3 g/l, and 20 mg/l)	Moussavi et al. (2013)
3	Loess	24.69	(7.2, 4 hr, 1 g/l, and 50 mg/l)	Ryoo et al. (2013)
4	bentonite acid treated	6.1	(5.2, 15 min, 4 g/l, and 10 mg/l)	Ouznadji et al. (2016b)
5	Fly ash	0.8	(9.8, 4 hr, 1 g/l, and 50 mg/l)	Ryoo et al. (2013)
6	GAC	15.53	(6, 50 min, 3 g/l, and 50 mg/l)	Pirsaheb et al. (2014)
7	PPy/PVA	23.37	(6, 10 min, 0.025 g/l, and 20 mg/l)	Present Study

۴- نتیجه گیری

با توجه به مطالعات و نتایج آنالیزهای آزمایشگاهی در این پژوهش نتایج زیر قابل بیان است:

۱- شناسایی ساختار کامپوزیت سنتز شده توسط دستگاه های SEM، FTIR انجام شد. نتایج حاکی از آن بود که عمل کت کردن و هم چنین تشکیل پلیمر به خوبی انجام شد.

۲- حداکثر کارایی حذف حشره کش دیازینون (۰.۹۸) در مقادیر بهینه $\text{pH} = 6$ ، زمان تماس 10 min و مقدار جرم جاذب 0.25 g در 10 ml محلول به دست آمد.

۳- داده های سینتیکی فرایند جذب دیازینون توسط جاذب کامپوزیت پلیمری تطابق خوبی را با معادلات موریس- وبر و شبه درجه دوم نشان دادند.

تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که، هیچ‌گونه تضاد منافی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

References

- Ahmad, A., Tan, L. and Shukor, S. A. (2008). Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes. *J. Hazard. Mater.* 151, 71-77. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2007.05.047](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.047)
- Ansari, R. and Mosayebzadeh, Z. (2011). Application of polyaniline as an efficient and novel adsorbent for azo dyes removal from textile wastewaters. *Chem. Paper.*, 65, 1-8. DOI: [0.2478/s11696-010-0083-x](https://doi.org/10.2478/s11696-010-0083-x)
- Bagheri, H., Ayazi, Z. and Aghakhani, A. (2011). A novel needle trap sorbent based on carbon nanotube-sol-gel for microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from aquatic media. *Anal. Chim. Acta.*, 683, 212-220. DOI: [10.1016/j.aca.2010.10.026](https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.10.026)
- Bhattacharya, A., Naiya, T., Mandal, S. and Das, S. (2008). Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. *Chem. Eng. J.*, 137, 529-541 DOI: [10.1016/j.cej.2007.05.021](https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.05.021)
- Chang, C.-F., Chang, C.-Y., Hsu, K.-E., Lee, S.-C. and Höll, W. (2008). Adsorptive removal of the pesticide methomyl using hypercrosslinked polymers. *J. Hazard. Mater.*, 155, 295-304. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2007.11.057](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.057)
- Daneshvar, N., Aber, S., Dorraji, M. S., Khataee, A. and Rasoulifard, M. (2007). Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. *Sep. Purif. Technol.*, 58, 91-98 DOI: [10.1016/j.seppur.2007.07.016](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.016)
- Dubinin, M. and Radushkevich, L. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chem. Zentr.*, 1, 875
- Esfandian, H., Parvini, M., Khoshandam, B. and Samadi-Maybodi, A. (2015). Removal of diazinon from aqueous solutions in batch systems using Cu-modified sodalite zeolite: an application of response surface methodology. *Int. J. Eng.*, 28, 1552-1563. DOI: [10.5829/idosi.ije.2015.28.11b.02](https://doi.org/10.5829/idosi.ije.2015.28.11b.02)
- Esfandian, H., Samadi-Maybodi, A., Parvini, M. and Khoshandam, B. (2016). Development of a novel method for the removal of diazinon pesticide from aqueous solution and modeling by artificial neural networks (ANN). *J. Indust. Eng. Chem.*, 35, 295-308 DOI: [10.1016/j.jiec.2016.01.011](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.01.011)
- Esfandian, H., Samadi-Maybodi, A., Khoshandam, B. and Parvini, M. (2017). Experimental and CFD modeling of diazinon pesticide removal using fixed bed column with Cu-modified zeolite nanoparticle. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 75, 164-173. DOI: [10.1016/j.jtice.2017.03.024](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.03.024)
- Esfandian, H., (2021). Fenitrothion pesticide adsorption from aqueous solution using copper nanoparticles modified 13X zeolite. *Desal. Water Treat.*, 230, 400-410. DOI: [10.5004/dwt](https://doi.org/10.5004/dwt)
- Fatahi, E., Parivar, K., Horsaraei, S. G. and Moghadamnia, A. (2007). The effect of diazinon on Leydig cells and sex hormone levels in mice. *J. Babol Univ. Medical Sci.*, 9, 15-22. DOI: [20.1001.1.15614107.1386.9.4.2.9](https://doi.org/20.1001.1.15614107.1386.9.4.2.9)
- Freundlich, H. (1932). Of the adsorption of gases. Section II. Kinetics and energetics of gas adsorption. Introductory paper to section II. *Trans. Faraday Soc.*, 28, 195-201. DOI: [10.1039/TF9322800195](https://doi.org/10.1039/TF9322800195)
- Ghorbani, M., Esfandian, H., Taghipour, N. and Katal, R. (2010). Application of polyaniline and polypyrrole composites for paper mill wastewater treatment. *Desal.*, 263, 279-284 DOI: [10.1016/j.desal.2010.06.072](https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.072)
- Kabwadza-Corner, P., Matsue, N., Johan, E. and Henmi, T. (2014). Mechanism of diazinon adsorption on iron modified montmorillonite. *Am. J. Analyt. Chem.*, 2014, DOI: [10.4236/ajac.2014.52011](https://doi.org/10.4236/ajac.2014.52011)
- Katal, R., Hasani, E., Farnam, M., Baei, M. S. and Ghayyem, M. A. (2012). Charcoal ash as an adsorbent for Ni(II) adsorption and its application for wastewater treatment. *J. Chem. Eng. Data.*, 57, 374-383 DOI: [10.1021/je200953h](https://doi.org/10.1021/je200953h)

- Khazayi, S. (2009): Assess the health status and quality of groundwater in the Mazandaran province of the insecticide diazinon (Mahmoud Abad city case study), 12th National Conference on Environmental Health, Shahid Beheshti University, Tehran, pp. 128-140
- Khoadadi, M. (2009): Determination of residual concentrations of phosphorus and carbamate pesticides and organophosphate pesticides in drinking water sources in Hamedan, 12th National Conference of Environmental Health Iran <http://ijhe.tums.ac.ir/article-1-143-en.html>
- Lafi, W. K. and Al-Qodah, Z. (2006). Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 137, 489-497. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2006.02.027](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.027)
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403. DOI: [10.1021/ja02242a004](https://doi.org/10.1021/ja02242a004)
- Li, Z., Sun, X., Luo, J., Hwang, J. and Crittenden, J. (2002). Unburned carbon from fly ash for mercury adsorption: II. Adsorption isotherms and mechanisms. *JMMCE*. 1, 79-96. DOI: [10.4236/jmmce.2002.12006](https://doi.org/10.4236/jmmce.2002.12006)
- Manal, M. M., Nevein, S. A. and Mahmoud, A. (2008). Field and experimental acute toxicity study of diazinon and its breakdown products. *Egypt. J. Egypt. Com. Path. & Clinic. Path.*, 21,
- Moussavi, G., Hosseini, H. and Alahabadi, A. (2013). The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄Cl-induced activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 214, 172-179. DOI: [10.1016/j.cej.2012.10.034](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.034)
- Nikzad, S., Amooey, A. A. and Alinejad-Mir, A. (2021). High effective removal of diazinon from aqueous solutions using the magnetic tragacanth-montmorillonite nanocomposite: isotherm, kinetic, and mechanism study. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 28, 20426-20439. DOI: [10.1007/s11356-020-12238-1](https://doi.org/10.1007/s11356-020-12238-1)
- Omraei, M., Esfandian, H., Katal, R. and Ghorbani, M. (2011). Study of the removal of Zn (II) from aqueous solution using polypyrrole nanocomposite. *Desal.*, 271, 248-256. DOI: [10.1016/j.desal.2010.12.038](https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.038)
- Ouznadji, Z. B., Sahmoune, M. N. and Mezener, N. Y. (2016). Adsorptive removal of diazinon: kinetic and equilibrium study. *Desal. Water Treat.*, 57, 1880-1889. DOI: [10.1080/19443994.2014.978386](https://doi.org/10.1080/19443994.2014.978386)
- Pirsaheb, M., Dargahi, A., Hazrati, S. and Fazlzadehdavil, M. (2014). Removal of diazinon and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) from aqueous solutions by granular-activated carbon. *Desal. Water Treat.*, 52, 4350-4355. DOI: [10.1080/19443994.2013.801787](https://doi.org/10.1080/19443994.2013.801787)
- Rao, G. P. C., Satyaveni, S., Ramesh, A., Seshaiiah, K., Murthy, K. and Choudary, N. (2006). Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. *J. Environ. Manage.*, 81, 265-272. DOI: [10.1016/j.jenvman.2005.11.003](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.11.003)
- Reynolds, T. D. (1977): Unit operations and processes in environmental engineering. PWS Pub. Co., Boston.
- Ryoo, K. S., Jung, S. Y., Sim, H. and Choi, J.-H. (2013). Comparative study on adsorptive characteristics of diazinon in water by various adsorbents. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 34, 2753-2759. DOI: [10.1155/2016/8329650](https://doi.org/10.1155/2016/8329650)
- Street, A.-I. A. (2011). Removal of zinc from aqueous phase by charcoal ash. *World Appl. Sci. J.*, 13, 331-340
- Temkin, M. and Pyzhev, V. (1940). Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physiochim. URSS*, 12, 217- 225.
- Weber, W. J. and Morris, J. C. (1964). Equilibria and capacities for adsorption on carbon. *J. Sanit. Eng. Div.*, 90, 79-108. DOI: [10.1061/JSEDAI.0000496](https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000496)

How to cite this paper:

Esfandian, H. and Motevalian, S. N. (2023). Removal of diazinon insecticide from aqueous solutions by polypyrrole onto polyvinyl alcohol composite. *Environ. Water Eng.*, 9(1), 153-167. DOI: [10.22034/JEWE.2022.327614.1721](https://doi.org/10.22034/JEWE.2022.327614.1721)