

Journal of Water and Wastewater, Vol. 32, No.1, pp: 53-68

Investigation of Adsorption Isotherm of Modified Graphene Oxide by Organic Dendrimers to Remove Butachlor Pesticides from Aqueous Solution

S. Nozhat¹, A. H. Hassani², H. Ahmadpanahi³, E. Moniri⁴, M. Monavari⁵

1. PhD. Student, Dept. of Environmental Science, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Prof., Dept. of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran (Corresponding Author) ahh1346@gmail.com
3. Prof., Dept. of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Islamic Azad University, Central Tehran Branch, Tehran, Iran
4. Assoc. Prof., Dept. of Chemistry and Chemistry Engineering, Faculty of Basic Sciences, Islamic Azad University of Varamin-Pishva, Varamin, Iran
5. Assoc. Prof., Dept. of Environmental Science, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

(Received Oct. 24, 2019 Accepted July 19, 2020)

To cite this article:

Nozhat, S., Hassani, A. H., Ahmadpanahi, H., Moniri, E., Monavari, M. 2021. "Investigation of adsorption isotherm of modified graphene oxide by organic dendrimers to remove butachlor pesticides from aqueous solution" Journal of Water and Wastewater, 32(1), 53-68. Doi: 10.22093/wwj.2020.206398.2941. (In Persian)

Abstract

The entry of herbicides into drinking water supply sources can have devastating effects on human health and the environment. Therefore, removal of them from the aquatic environment is essential, in order to preserve the environment. Therefore, this study was conducted with the aim to investigate the isotherm absorption of graphene oxide modified by organic dendrimers to remove Butachlor toxin from the aquatic environment. In the present study, operating magnetic graphene oxide was produced by absorption of covalent bonds and used as adsorbent. Synthetic adsorbent properties were analyzed by FTIR, XRD, SEM, TEM, TGA, VSM and EDS. Also, the effects of pH parameters, contact time, contaminant concentration, adsorbent amount, temperature and reusability on adsorption absorption capacity were investigated and optimal conditions were determined. The absorption results were described by Langmuir, Freundlich, Temkin and kinetic adsorption models by first-order and quasi-second-order models and thermodynamic equations. The results indicated that functionalized graphene oxide effectively



absorbs Butachlor and absorption percentage is significantly affected by the examined parameters. By increasing the time to 45 minutes, increasing the pH to 5, increasing the amount of adsorbent to 3 g/L and the concentration of Butachlor toxin to 10 mg/L and increasing the temperature to 25 °C, the rate of absorption of Butachlor toxin has increased to 95.4%. Toxin absorption increased from 37 to 50 °C, and after ten re-uses of the adsorbent, the absorption rate decreased by only 6.5%. Under optimal conditions, the adsorbent was able to remove 86.3% of Butachlor toxin in the real sample with a standard deviation of 6.06%. The Langmuir isotherm described the absorption process well ($R^2 = 0.99$). Synthesized nano-adsorbent is an efficient, powerful and heat-sensitive adsorbent for removing Butachlor from the aquatic environment.

Keywords: Graphene Oxide, Magnetic Nanoparticles, Dendrimer, Butachlor.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۲، شماره ۱، صفحه: ۶۸-۵۳

بررسی ایزوترم جذب گرافن اکساید اصلاح شده توسط دندریمرهای آلی برای حذف سم بوتاکلر از محیط آبی

سها نزهت^۱، امیر حسام حسنی^۲، همایون احمد پناهی^۳، الهام منیری^۴، مسعود منوری^۵

- ۱- دانشجوی دکتر، گروه علوم محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
- ۲- استاده، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
(نویسنده مسئول) ahh1346@gmail.com
- ۳- استاده، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکزی، تهران، ایران
- ۴- دانشیار، گروه شیمی و مهندسی شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین-پیشوا، ورامین، ایران
- ۵- دانشیار، گروه علوم محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

پذیرش ۹۹/۴/۲۹

دریافت ۹۸/۸/۲

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

نزهت، س.، حسنی، ا.ح.، احمدپناهی، ه.، منیری، ا.، منوری، م.، ۱۴۰۰، " بررسی ایزوترم جذب گرافن اکساید اصلاح شده توسط دندریمرهای آلی برای حذف سم بوتاکلر از محیط آبی " مجله آب و فاضلاب، ۳۲(۱)، ۶۸-۵۳. Doi: 10.22093/wwj.2020.206398.2941

چکیده

ورود علف‌کش‌ها به منابع تأمین آب شرب می‌تواند اثرات مخربی بر سلامت انسان و محیط‌زیست داشته باشد. بنابراین برای حفظ محیط‌زیست حذف آنها از محیط آبی امری ضروری است. بنابراین این پژوهش با هدف بررسی ایزوترم جذب گرافن اکساید اصلاح شده توسط دندریمرهای آلی برای حذف سم بوتاکلر از محیط آبی انجام شد. در این پژوهش گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده به روش جذب پیوندهای کووالانسی تولید و به‌عنوان جاذب استفاده شد. مشخصات جاذب سنتز شده توسط SEM، XRD، FTIR و TEM آنالیز شد. همچنین تأثیر پارامترهای pH، زمان تماس، غلظت آلاینده، مقدار جاذب، دما و قابلیت استفاده مجدد بر ظرفیت جذب جاذب بررسی شد و شرایط بهینه تعیین شد. یافته‌های جذب به‌وسیله مدل‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ شرح داده شدند. نتایج نشان داد که گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده به‌طور مؤثر سم بوتاکلر را جذب می‌کند و درصد جذب به‌طور قابل توجهی تحت تأثیر پارامترهای بررسی شده است. با افزایش زمان تا ۴۵ دقیقه، افزایش pH تا مقدار ۵، افزایش مقدار جاذب تا ۳ گرم بر لیتر و غلظت سم بوتاکلر تا ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و افزایش دما تا ۲۵ درجه سلسیوس، مقدار جذب سم بوتاکلر تا ۹۵/۴ درصد افزایش یافته است. و جذب سم از دمای ۳۷ تا ۵۰ درجه سلسیوس افزایش یافته است و بعد از ۱۰ بار استفاده مجدد از جاذب، مقدار جذب تنها ۶/۵ درصد کاهش یافت. جاذب در شرایط بهینه قادر به حذف ۸۶/۳ درصد از سم بوتاکلر در نمونه واقعی با انحراف استاندارد ۶/۰۶ درصد شد. ایزوترم لانگمیر فرایند جذب را به‌خوبی توصیف کرد ($R^2=0/99$). نانوجاذب سنتز شده، یک جاذب کارآمد و توانمند و حساس به گرما برای حذف سم بوتاکلر از محیط آبی است.

واژه‌های کلیدی: گرافن اکساید، نانوذرات مغناطیسی، دندریمر، بوتاکلر



۱- مقدمه

دلیل استفاده از فرایند جذب سطحی، کارایی زیاد این فرایند برای حذف آلاینده‌ها بدون تغییر کیفیت آب و بر جا گذاشتن محصول سمی تخریب شده و مقرون به صرفه بودن آن از لحاظ اقتصادی است (Givianrad et al., 2020).

لی و همکاران از نانوذرات گرافن اکساید مغناطیسی برای حذف علف‌کش کلرواستانیلید (بوتاکلر) از نمونه آبی به وسیله GC-ECD استفاده کردند و قادر به حذف بوتاکلر در pH بهینه برابر ۵، زمان تماس بهینه ۴۰ دقیقه، غلظت بهینه آلاینده برابر با ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر و مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم بر لیتر شدند و در نمونه واقعی آب قادر به حذف ۸۰/۷ تا ۱۰۵/۳ درصد از بوتاکلر با انحراف استاندارد بین ۳/۲ تا ۵/۲ درصد است (Li et al., 2013). راثو و همکاران برای حذف کلروفنول از محیط آبی توسط نانوکامپوزیت گرافن اکساید اصلاح شده با زیرکونیوم، به این نتیجه رسیدند که بیشترین جذب در pH برابر با ۱ اتفاق افتاد. مطالعه سینتیکی از مدل شبه‌درجه دوم تبعیت می‌کند و جاذب بیش از ۹۰ درصد قادر به بازیافت ۴-کلروفنول است (Rao et al., 2018).

کوشک‌باغی و همکاران از غشای نانوفیبر کربن PET/PAN/GO/Fe₃O₄ برای حذف سرب و کروم استفاده کردند و نتایج حاکی از آزمایش‌ها نشان داد که بیشترین درصد حذف سرب و کروم در pH برابر با ۶ و ۳ است. مطالعات سینتیکی و ایزوترم جذبی از مدل شبه‌درجه دوم و ایزوترم ردلیچ-پترسون تبعیت می‌کنند و جاذب، بعد از پنج مرتبه با ظرفیت جذب زیاد قادر به حذف سرب و کروم است (Koushkbaghi et al., 2016).

غنی‌زاده و همکاران در سال ۱۳۹۴ به بررسی بهینه‌سازی جذب نیترات از آب توسط گرافن شیت مغناطیسی با روش طراحی آزمایش‌ها تاگوچی پرداخته و مشاهده کردند که در شرایط بهینه جذب pH برابر ۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دز جاذب ۲ گرم در لیتر، غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و دمای ۵۰ درجه سلسیوس، کارایی حذف نیترات به ۸۶/۴ درصد و حداکثر ظرفیت جذب به ۳۹/۳۷ میلی‌گرم در گرم می‌رسد. مطالعه ایزوترم و سینتیک جذب نشان داد که جذب نیترات از ایزوترم لانگمیر و مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم تبعیت می‌کند (Ghanizade et al., 2016).

در پژوهش‌های پیشین اثر دما بر مقدار جذب جاذب عامل‌دار شده پلیمری در نظر گرفته نشده است. در این پژوهش، افزایش کارایی گرافن اکساید مغناطیسی برای اولین بار با عمل پیوند زدن

امروزه استفاده فراوان از آفت‌کش‌ها باعث بروز آلودگی‌های سیستم‌های آبی شده است. در گروه علف‌کش‌ها با وجود بیش از ۹۵ علف‌کش ثبت شده در کشور، بوتاکلر با ۱۲۶۶ تن، بیش از ۱۵ درصد مصرف علف‌کش‌ها را به خود اختصاص داده است. بوتاکلر یکی از مهمترین آفت‌کش‌هایی است که در آفریقا و کشورهای آسیای جنوب شرقی و از جمله ایران استفاده می‌شود (Heidari et al., 2015).

بوتاکلر جزو علف‌هرزکش‌های کلرواستانیلید است که برای کنترل سریع هنگام رویش غیرمنتظره علف‌های یک‌ساله و علف‌های هرز پهن‌برگ در مزارع برنج و جو استفاده می‌شود که در زمین‌های کشاورزی بالادست منطقه سد درودزن استان فارس حدود ۴ تا ۵ لیتر در هکتار در روز مصرف می‌شود (Nafisi Bahabadi et al., 2016).

در هند سالانه نزدیک به ۶۷۵۰ تن بوتاکلر به‌عنوان اولین علف‌کش برنج معرفی شده مصرف می‌شود (Verma et al., 2014) و تنها حدود ۱۴ میلیون پوند از علف‌کش بوتاکلر در کشورهای عضو اتحادیه اروپا مصرف می‌شود. نیمه عمر بوتاکلر از ۱/۶۵ تا ۲/۴۸ روز در آب مزارع و ۲/۶۷ تا ۵/۳۳ روز در خاک است (Abigail et al., 2015).

طبق اندازه‌گیری‌های انجام شده میانگین سالانه اندازه‌گیری شده برای سم بوتاکلر در رودخانه اشک ۲/۷۹ ppb است، در حالی که در رودخانه کاجی ناشی ژاپن مقدار این سم بین ۴/۶ تا ۲۲/۴ میلی‌گرم در لیتر گزارش شده است (Khara et al., 2008).

بهترین روش پیشگیری از بروز خطرات بهداشتی و محیط‌زیستی ناشی از آفت‌کش‌ها، ممانعت از ورود آنها به منابع آب است. استفاده از فرایندهایی از جمله فرابنفش و اکسید روی یا اکسید تیتانیوم یا پراکسید هیدروژن، اولتراسونیک، تجزیه بیولوژیکی، تجزیه نوری، ازوناسیون، نانوذرات آهن صفر و دو ظرفیتی، گرافن اکساید مغناطیسی در بسیاری از کشورهای دنیا برای حذف آفت‌کش‌ها از جمله بوتاکلر رشد چشمگیری کرده است (Fadaei and Sadeghi, 2013, Jafarzade et al., 2017).

در بین روش‌های فیزیکی - شیمیایی مختلف، فرایند جذب مؤثرترین فرایند شناخته شده است (Ayazi and Monsefkhoshesab, 2017).



(9-00، آزوبیزیزوبوتیرونیتریل^۱ (CAS Number: 78-67-1) از سیگما آلدریج^۲ خریداری شدند، متانول (CAS Number: 67-56-1) (1، اتانول (CAS Number: 64-17-5)، متیل متاکریلات (CAS Number: 80-62-6)، اتیلن دی آمین-15-107 (CAS Number: 107-15-6) (3) از مرک^۳ تهیه شدند.

۲-۳- مراحل سنتز جاذب

برای مغناطیسی شدن گرافن اکساید، ۶/۸ گرم از کلراید آهن (III) ۶ آبه و ۳/۵ گرم کلراید آهن (II) ۴ آبه با ۱ گرم گرافن اکساید در ۲۵۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر با دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه همزن فراصوت قرار گرفت. پس از یکنواخت شدن، مخلوط به یک بالون ته گرد دو دهانه منتقل شد. سپس مقدار ۱۰ میلی لیتر آمونیاک ۲۵ درصد به تدریج طی ۱۵ دقیقه در شرایط رفلاکس با دمای ۸۰ درجه سلسیوس و هم زدن مداوم و سریع به محتویات بالون ته گرد اضافه شد. با اتمام آمونیاک، رفلاکس ۶۰ دقیقه دیگر در همان دما ادامه یافت. سپس دهانه بالون کاملاً بسته و محلول ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. در پایان، نانوکامپوزیت تولیدی چند بار با آب دوبار تقطیر و اتانول شسته و با میدان مغناطیسی حاصل از یک آهن ربای مکعبی شکل ۱/۴ تسلا جداسازی و در ارلن تحت دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک و برای استفاده های بعدی داخل دسیکاتور نگهداری شد. به نانوی مرحله قبل ۲۰ میلی لیتر دی متیل فرمامید^۴ و ۸ میلی لیتر آلایل آمین در شرایط رفلاکس در دمای ۵۰ درجه سلسیوس اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. در نهایت با ۱۰ میلی لیتر دی متیل فرمامید شسته شد. یک محلول ۱۰۰ میلی لیتری حاوی ۵۰ میلی لیتر دی اکسان و ۵۰ میلی لیتر پترولیوم اتر ساخته شد. ۵۰ میلی لیتر از آن را برداشته به همراه ۰/۵ گرم سیانوریک کلراید در مقدار نانوی مرحله قبل حل شد و در دمای اتاق به مدت ۲ روز کاری در شرایط رفلاکس هم زده شد. سپس با ۲۰ میلی لیتر از محلول بالا نمونه شستشو داده شد.

ماده مرحله قبل را با ۲۰ میلی لیتر اتانول، ۱ گرم ان-وینیل کاپرولاکتام و ۱۰ میلی لیتر آلایل آمین به مدت ۱۰ دقیقه با گاز

پلیمری انجام شده است، که باعث ایجاد حساسیت به دما در جاذب شده و مقدار ظرفیت جذب جاذب حساس به دما در کنار سایر پارامترها در نظر گرفته شده است. بنابراین در این پژوهش، گرافن اکساید اصلاح شده توسط دندریمرهای آلی برای حذف سم بوتاکلر از محیط آبی بررسی شد و اثر عواملی مانند مقدار اسیدیته، زمان تماس، غلظت اولیه سم بوتاکلر، مقدار جاذب، دمای جذب و واجذب بر کارایی جذب سم بررسی شد.

۲- مواد و روش ها

در این پژوهش، اسپکتروفتومتری حذف بوتاکلر در محلول های آبی با استفاده از گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده بررسی شد. متغیرهای بررسی شده در این آزمایش عبارت اند از: pH، زمان تماس، غلظت آلاینده، مقدار جاذب، دمای جذب و واجذب و کارایی حذف به واسطه املاح موجود در پساب کشاورزی که در طی آزمایش ها طبق کتاب استاندارد متد (Rice al., 2012) اندازه گیری و بررسی شدند و نتایج از طریق نرم افزار اکسل تجزیه و تحلیل شد.

۲-۱- دستگاه های آزمایشگاهی استفاده شده در پژوهش

دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Hatch DR5000 ساخت آلمان، دستگاه pH-meter آزمایشگاهی مدل pH-meter Basic20 ساخت سوئیس، دستگاه ترازو مدل Sartorius Secura ساخت آلمان و دستگاه HPLC مدل 510 شرکت Waters آمریکا استفاده شد.

۲-۲- مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده در پژوهش

نانوذره گرافن اکساید استفاده شده در این پژوهش دارای درجه آزمایشگاهی و ساخت شرکت US-Research آمریکا بوده و از شرکت پیشگامان نانو در ایران خریداری شد. سایر مواد استفاده شده عبارت اند از: سم بوتاکلر با درجه خلوص ۹۵ درصد تولید ایران که از شرکت آریا شیمی خریداری شد. کلراید آهن (III) ۶ آبه (CAS Number: 10025-77-1)، کلراید آهن (II) ۴ آبه (CAS Number: 13478-10-9)، دی متیل فرمامید (CAS Number: 17880-10-1)، ۱ و ۴- دی اکسان (CAS Number: 123-91-1)، پترولیوم اتر (CAS Number: 101316-46-5)، ان-وینیل کاپرولاکتام-2235 (CAS Number: 2235-101316-46-5)

¹ AIBN

² Aldrich

³ Merck

⁴ DMF



۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه، غلظت سم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۳ گرم در لیتر، مرحله سوم: غلظت سم در محدوده ۰،۳، ۰،۵، ۱،۰، ۱،۵، ۲،۰ و ۵،۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۳ گرم در لیتر، pH برابر ۵، زمان تماس ۴۵ دقیقه، مرحله چهارم: دما در محدوده ۱۵، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۳۷، ۴۰، ۴۵ و ۵۰ درجه سلسیوس، غلظت سم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۳ گرم در لیتر، pH برابر ۵، مرحله پنجم: واجذب دما در محدوده ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۷، ۴۰، ۴۵ و ۵۰ درجه سلسیوس، غلظت سم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۳ گرم در لیتر، pH برابر ۵، مرحله ششم: ۱۰ بار تکرار در تمامی متغیرهای بهینه، غلظت سم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۳ گرم در لیتر، pH برابر ۵، زمان تماس ۴۵ دقیقه، دما ۲۵ درجه سلسیوس، مرحله هفتم: آنالیز نمونه واقعی pH برابر ۵، زمان تماس ۴۵ دقیقه، غلظت سم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۳ گرم در لیتر، دما ۲۵ درجه سلسیوس.

۲-۶- بهینه کردن شرایط برای جذب سم بوتاکلر توسط جاذب

پس از سنتز جاذب و آماده‌سازی محلول استوک، یک محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در بالن ۲۵۰ سی‌سی ساخته و به مقدار pH بهینه رسانده شده است. سپس ۱۰ سی‌سی از هر کدام برداشته شد و بر روی ۰/۳ گرم جاذب ریخته شد و هر یک از نمونه‌ها را بر روی شیکر با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد، مابقی ۱۵۰ سی‌سی به‌عنوان محلول استاندارد در نظر گرفته شد و پس از سپری شدن مدت زمان ۳۰ دقیقه، هر یک از نمونه‌ها را پس از سانتریفیوژ کردن در دور ۱۰۰۰ دقیقه به‌مدت ۱۰ دقیقه، از فیلترهای سرسرنگی سایز ۰/۲۲ میکرومتر به‌کمک آهن‌ربای ۱/۴ تسلا عبور داده شد به اندازه‌گیری اعداد جذب در طول موج ۲۱۲ نانومتر به‌منظور یافتن متغیرهای بهینه در دستگاه اسپکتروفتومتر پرداخته شد (Nozhat et al., 2018).

پارامترهای مختلف شامل pH ۳ تا ۸، زمان تماس ۱، ۳، ۵، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه، غلظت سم بوتاکلر ۰،۳، ۰،۵، ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۷ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۷ گرم در لیتر، دمای جذب ۱۵، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۳۷، ۴۰، ۴۵ و ۵۰ درجه سلسیوس و دمای واجذب ۲۰، ۲۵، ۳۷، ۴۰، ۴۵ و ۵۰ درجه سلسیوس و قابلیت استفاده مجدد جاذب ۱۰ بار و همچنین

نیترژن پرچ شده و بعد به آن ۰/۱ گرم AIBN اضافه کرده و در دمای ۶۰ تا ۷۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۷ ساعت تحت اتمسفر نیترژن قرار داده شد. در نهایت با ۲۰ میلی‌لیتر اتانول شستشو داده شده است. در این مرحله در واقع عمل پلیمریزاسیون اتفاق افتاد.

مرحله دندریمریزاسیون: در ۱۵۰ میلی‌لیتر متانول شامل جاذب قبلی، ۱۵ میلی‌لیتر متیل متاکریلات به‌مدت ۲۴ ساعت تحت گاز نیترژن در دمای ۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. سپس در همان ۱۵۰ میلی‌لیتر متانول، ۳۰ میلی‌لیتر اتیلن دی‌آمین در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۲۴ ساعت در شرایط رفلاکس قرار داده شد. این دو مرحله به تعداد ۱۰ بار تکرار شد. تعداد شاخه‌های متصل به گرافن اکساید مغناطیسی ۱۰ عدد است (Nozhat et al., 2018). سپس مشخصات جاذب سنتز شده از همان مرحله ابتدای سنتز تا مرحله آخر توسط FTIR^۱، XRD^۲، TGA^۳، SEM^۴، TEM^۵ و VSM^۶ آنالیز عنصری تعیین می‌شود.

۲-۴- روش به‌دست آوردن طول موج حداکثر سم بوتاکلر و تعیین منحنی کالیبراسیون سم بوتاکلر

ابتدا محلول ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر سم بوتاکلر به‌عنوان نمونه استوک ساخته شد و با استفاده از فرمول $C_1V_1=C_2V_2$ به رقیق‌سازی آن پرداخته شد. به ترتیب محلول‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر از محلول استوک ساخته شد و در طول موج‌های ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر به دستگاه اسپکتروفتومتر داده شد و اعداد جذب ماکسیمم توسط دستگاه اسپکتروفتومتر قرائت شد. سپس با نتایج به‌دست آمده نمودار درصد هم‌پوشانی و معادله خط سم بوتاکلر در اکسل رسم شد (Nozhat et al., 2018).

۲-۵- مراحل طراحی آزمایش‌ها

مراحل طراحی آزمایش‌ها شامل این هفت مرحله است: مرحله اول: متغیر pH در محدوده ۰،۳، ۰،۴، ۰،۵، ۰،۶، ۰،۷ و ۰،۸، غلظت سم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۳ گرم در لیتر، زمان تماس ۳۰ دقیقه، مرحله دوم: pH برابر ۵، متغیر زمان در محدوده ۰،۱، ۰،۳، ۰،۵، ۱،۰، ۱،۵، ۳،۰،

^۱ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

^۲ X-Ray Diffraction (XRD)

^۳ Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

^۴ Scanning Electron Microscope (SEM)

^۵ Transmission Electron Microscopy (TEM)

^۶ Vibrating Sample Magnetometer (VSM)



۲-۹- ایزوترم جذب فروندلیچ

این ایزوترم بر پایه جذب فیزیکوشیمیایی روی یک سطح غیریکنواخت به صورت چند لایه استوار است و مقدار جذب ماده جذب شده با افزایش در غلظت بیشتر می شود. شکل خطی ایزوترم فروندلیچ به این شکل است

$$q_e = \log k_f \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

که در آن

q_e و C_e مشابه موارد لانگمیر هستند. مقدار k_f و n ثابت های تجربی هستند که به ترتیب با حداکثر ظرفیت پیوند و قدرت پیوند مرتبط هستند (Vadi et al., 2013).

۲-۱۰- آنالیز نمونه واقعی به کمک جاذب توسط دستگاه

HPLC

یک استوک ۱۰۰ میلی گرم در لیتر سم بوتاکلر توسط نمونه واقعی (پساب کشاورزی) تهیه شد. ابتدا یک محلول ۵ میلی گرم در لیتر از استوک در بالن ۲۵ سی سی ساخته شد و به pH بهینه رسید و از آن دو محلول با غلظت های ۱ و ۳ میلی گرم در لیتر تهیه شد. سپس ۱۰ سی سی از هر کدام از محلول های ۱، ۳ و ۵ میلی گرم در لیتر بر روی ۳/۰ گرم جاذب ریخته شد و بر روی شیکر به مدت زمان تماس بهینه با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد. پس از ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شدن و عبور از فیلتر سرسرنگی ۰/۲۲ میکرومتر با کمک آهن ربای ۱/۴ تسلا، برای اندازه گیری اعداد جذب به همراه فاز متحرک مربوطه به دستگاه HPLC داده شد. فاز متحرک شامل ۳۷ درصد متانول و ۶۳ درصد آب مقطر با سرعت جریان ۱ میلی لیتر در دقیقه است (Nozhat et al., 2018).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی طیف های FTIR مراحل مختلف

برای اطمینان از مغناطیسی شدن و تشکیل پلیمر و وجود گروه های عاملی مورد نظر، جاذب سنتز شده توسط طیف سنجی اسپکتروسکوپی مادون قرمز بررسی شد. مطابق شکل ۱، در طیف

پژوهش های مربوط به آنالیز نمونه واقعی توسط HPLC، ایزوترم های جذب سطحی و سینتیک واکنش به طور جداگانه بررسی شد.

۲-۷- معادلات ایزوترم های جذب سطحی

به منظور تحلیل نتایج مقدار جذب جاذب، از ایزوترم های جذب استفاده می شود. در این پژوهش از سه ایزوترم جذب لانگمیر، فروندلیچ و تمکین برای توصیف رفتار جاذب استفاده شد.

۲-۸- ایزوترم جذب لانگمیر

ایزوترم های جذب لانگمیر، مقدار کمی جذب یک لایه از مولکول ها را بر روی جاذب به صورت تابعی از غلظت ماده جذب شده در محلولی که حاوی آن است به دست می دهد و در معادلات بهینه شده، حتی جاذب های دو لایه ای را می تواند به دست آورد. از جمله فرض های ایزوترم لانگمیر این است که جذب فقط به صورت تک لایه اتفاق می افتد و گرمای جذب مستقل از سطح پوشیده شده است. همچنین فرایند جذب برگشت پذیر است

$$q = \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \left(\frac{1}{bq_{max}}\right)\left(\frac{1}{C_e}\right) \quad (1)$$

که در آن

q_e مقدار میلی گرم جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در شرایط تعادل، C_e غلظت تعادلی آلاینده بر حسب میلی گرم در لیتر، q_{max} مقدار میلی گرم ماده جذب شده مورد نیاز برای ظرفیت تک لایه به ازای واحد جرم جاذب و b بر حسب میلی گرم بر لیتر ضریب لانگمیر که مربوط به انرژی اتصال است می باشد.

در معادله لانگمیر با محاسبه کمیت R_L (پارامتر تعادلی)

می توان مقدار مطلوب یا نامطلوب بودن جذب را محاسبه کرد

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_e} \quad (2)$$

اگر $R_L > 1$ باشد جذب نامطلوب است، اگر $0 < R_L < 1$ جذب مطلوب است و اگر $R_L = 0$ جذب برگشت ناپذیر است (Givianrad et al., 2020).



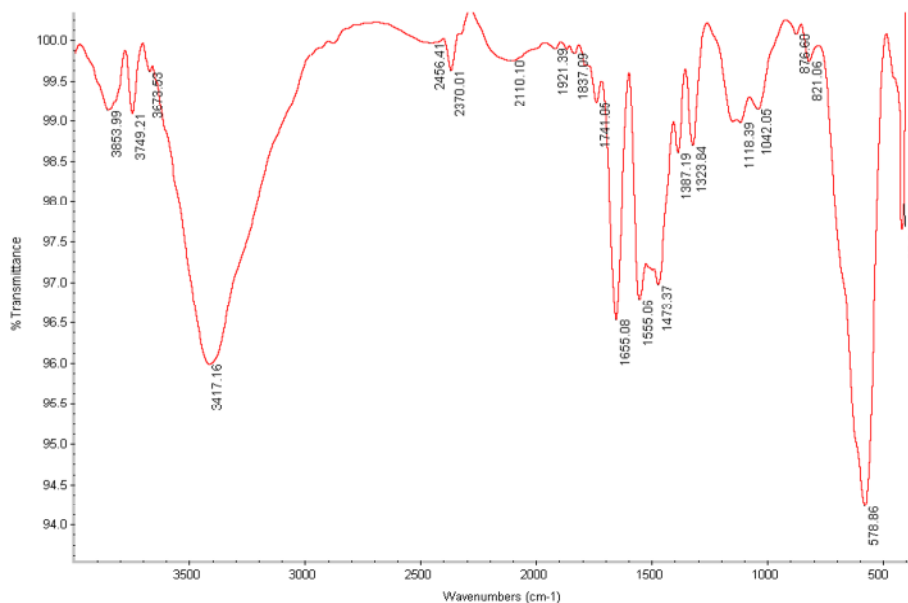


Fig. 1. FTIR of GO/Fe₃O₄/TSP/Den

شکل ۱- آنالیز FTIR مربوط به گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده

دارد و نشان از آمورف شدن گرافن اکساید دارد و اینکه جاذب به درستی سنتز شده است.

در شکل ۳، مورفولوژی از سطح نمونه ارائه شده و ذرات به صورت آگلومره هستند که در طول به صورت ماکرو دیده می شوند. همچنین از نظر شکل ظاهری لایه ها به شکل کاغذ مچاله شده و دارای خلل و فرج زیاد هستند که به جذب بالا کمک خواهند کرد.

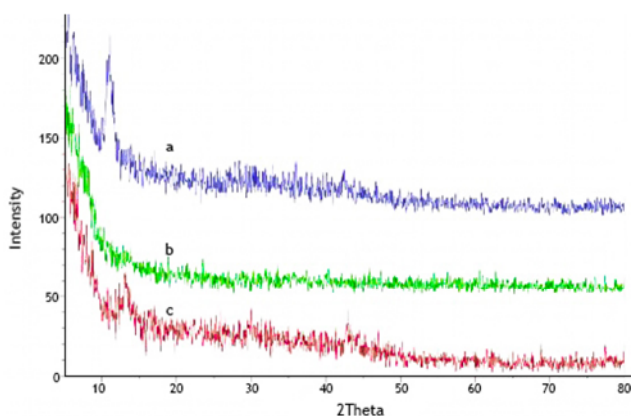


Fig. 2. XRD patterns of a) GO, b) GO/Fe₃O₄ and c) GO/Fe₃O₄/TSP/Den

شکل ۲- الگوی طیف XRD مربوط به (a) گرافن اکساید، (b) گرافن اکساید مغناطیسی و (c) گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده

مربوط به گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده، ارتعاشات کششی مربوط به پیوند C=O استری در ناحیه 1741 cm^{-1} ظاهر شده است. این پیوند موید اضافه شدن عامل آلیلی در ساختار گرافن اکساید است. همچنین پیک ظاهر شده در ناحیه 1655 cm^{-1} مربوط به OH خارج صفحه ای است. پیک 1323 cm^{-1} مربوط به پیوند C-N در ساختار آغازگر AIBN است. پیک ظاهر شده در 1042 cm^{-1} نشانگر پیوند Si-O و تأیید اضافه شدن ان - وینیل کاپرولاکتام روی گرافن اکساید مغناطیسی است. با حضور گروه های عاملی جدید که مربوط به اضافه شدن عوامل کیلیت کننده ضمن فرایند پیوند زدن پلیمری هستند، می توان اظهار کرد پیوند بین گرافن اکساید با عوامل و فرایند عامل دار کردن با موفقیت انجام شد.

۳-۲- آزمون XRD

مطابق شکل ۲، گرافن اکساید در زاویه $12^\circ \sim 20^\circ$ متناظر با نقطه $0/02$ ، الگوی پراش واضحی مربوط به وجود گرافن اکساید را نشان می دهد. همچنین در نمودار مربوط به گرافن اکساید عامل دار شده، پیک پهن نسبتاً کوچک در ناحیه $20^\circ \sim 2\theta$ قابل مشاهده است که این پیک شدت بسیار کمتری نسبت به گرافن اکساید خالص



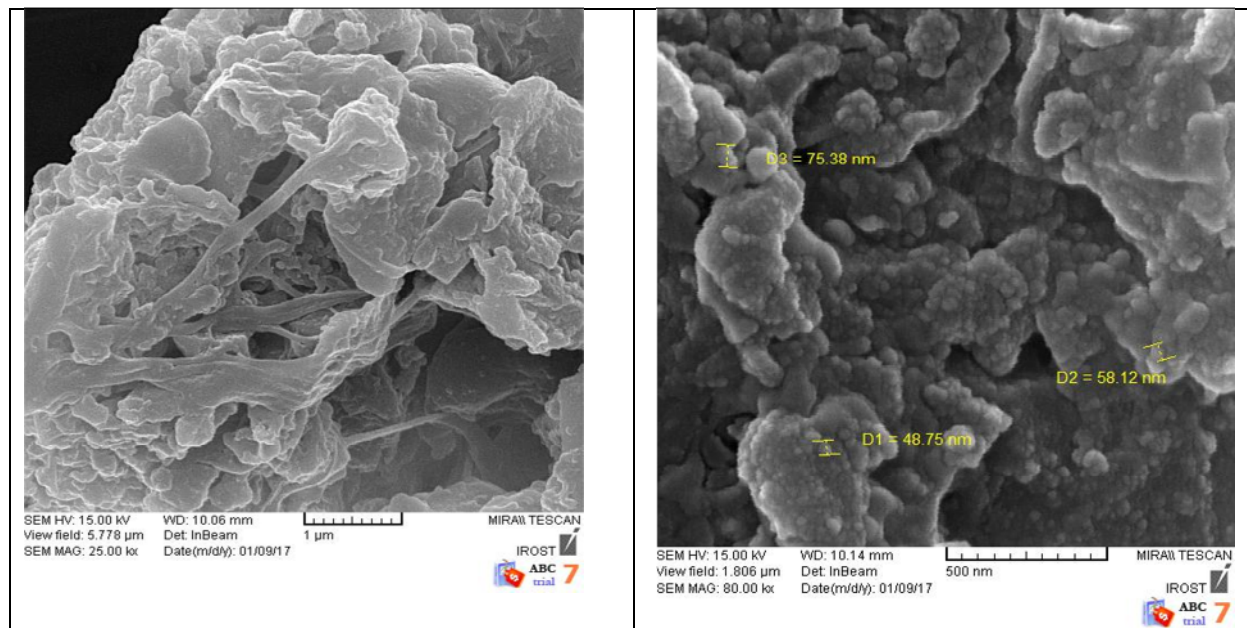


Fig. 3. SEM image of GO/Fe₃O₄/TSP/Den

شکل ۳- تصویر SEM گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده

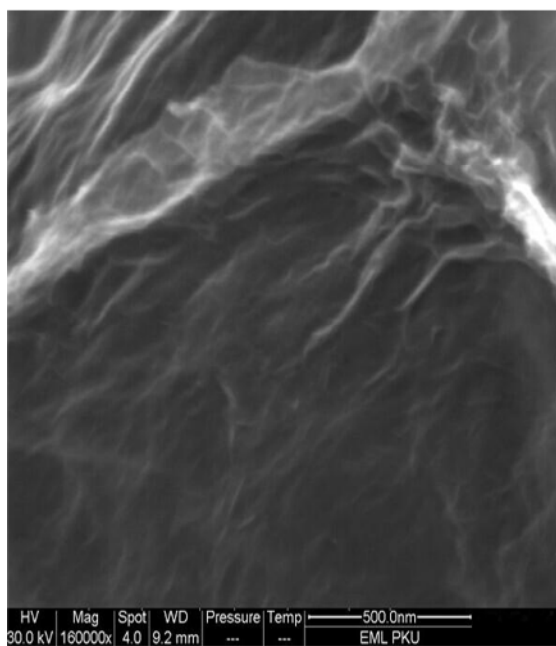


Fig. 4. TEM image of GO/Fe₃O₄/TSP/Den

شکل ۴- تصویر TEM از گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده

پس از اعمال یافته‌ها در اکسل نتایج به صورت زیر به دست آمد:
حدود اندازه‌گیری سم بوتاکلر در این پژوهش از ۰/۵ میلی‌گرم
بر لیتر تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با ضریب تعیین ۰/۹۹۰۳ خطی
است (شکل ۵).

طول صفحات بین ۱۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر هستند. اندازه نانوذرات
مغناطیسی قرار گرفته بر روی صفحات گرافن اکساید بین ۳۰ تا
۶۰ نانومتر است.

۳-۳- آنالیز TEM

در شکل ۴، تصویر شفاف از لایه‌ها به دست آمده است که نشانگر
تورق بسیار خوب از گرافن اکساید بعد از عامل دار شدن است.
اندازه ذرات نیز ریزتر خواهد شد. هم‌زمان با نتایج به دست آمده از
آنالیز می‌توان اظهار داشت، سایز ذرات نسبت به نمونه گرافن
اکساید خالص کاهش پیدا کرده و در حد نانو هستند.

هر قدر اندازه ذرات کوچکتر باشد به جذب بهتر و بیشتر
کمک خواهد کرد. همچنین هر قدر تعداد لایه‌ها کمتر باشد،
که به دلیل ممانعت فضایی ایجاد شده توسط گروه‌های عاملی
اضافه شده روی گرافن اکساید است، فضای کافی برای انجام
عمل جذب سم بوتاکلر توسط عوامل کیلیت‌کننده گروه‌های
عاملی به وجود خواهد آمد، در نتیجه توان جذبی جاذب برای
جذب سم افزایش پیدا خواهد کرد.

۴-۳- بررسی منحنی کالیبراسیون و حدود اندازه‌گیری روش

طول موج ماکسیمم سم بوتاکلر برابر ۲۱۲ نانومتر به دست آمد که



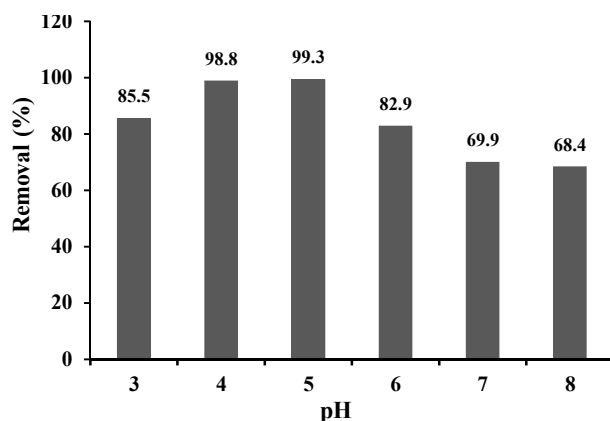


Fig. 6. The influence of initial pH on the removal of Butachlor (Lab conditions: Butachlor: 10 mg/L, Absorbent: 3 mg/L, Contact time: 30 min)

شکل ۶- درصد حذف سم بوتاکلر با گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده در مقدار pH های گوناگون (شرایط آزمایش: غلظت سم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۳ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۳۰ دقیقه) بهترین pH برای جذب حداکثری از یون سم توسط جاذب سنتزی در محیط شبه خنثی با pH بهینه ۵ است.

۳-۶- بررسی اثر زمان بر مقدار جذب سم بوتاکلر توسط جاذب

از جمله موارد بسیار مهم در فرایند حذف آلاینده‌ها به روش جذب سطحی، صرف زمان کمتر است. طبق شکل ۷، در ۱۵ دقیقه نخست واکنش بیش از ۸۳/۴ درصد از سم بوتاکلر توسط جاذب جذب شده است. پس از آن درصد جذب افزایش پیدا کرده تا به زمان ۴۵ دقیقه می‌رسد که برابر با ۹۳ درصد است. از این زمان به بعد تغییرات درصد جذب روند ثابتی را طی می‌کند. دلیل این امر این است که در نهایت جاذب به تقریب اشباع می‌شود و افزایش زمان بیش از ۴۵ دقیقه تأثیر چندانی بر افزایش بازده جذب ندارد. مقدار جذب سم بوتاکلر توسط جاذب از زمان ۱ دقیقه تا ۱۸۰ دقیقه روند افزایشی داشته است و از ۱۱ درصد به ۹۳ درصد رسیده است.

۳-۷- بررسی ظرفیت جذب جاذب برای جذب سم بوتاکلر در شکل ۸ مشاهده می‌شود که در غلظت‌های مختلف سم بوتاکلر ۳، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر از غلظت ۳ تا ۱۰ میلی‌گرم در

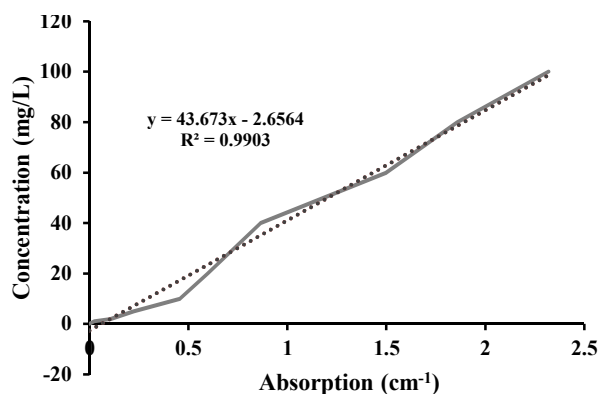


Fig. 5. Butachlor calibration curve

شکل ۵- منحنی کالیبراسیون بوتاکلر

۳-۵- بررسی اثر pH بر مقدار جذب سم بوتاکلر توسط جاذب

در این پژوهش جاذب سنتز شده، با سم بوتاکلر در pH های مختلف ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ بررسی شد (شکل ۶). مقدار pH محلول برحسب نوع جاذب، گروه‌های عاملی، بار سطحی تأثیر متفاوتی در روند جذب خواهد گذاشت.

مقدار حذف از pH ۳ تا ۵ روند افزایشی داشته و از ۸۵/۵ درصد به ۹۹/۳ درصد رسید. در محیط‌های اسیدی، جاذبه الکتروستاتیک بین جاذب و سم بوتاکلر، به دلیل تشکیل کمپلکس بین یون موجود در سم و رادیکال‌های آزاد موجود در گروه‌های عاملی سطح جاذب بیشتر می‌شود و در نتیجه سم به راحتی با عوامل کیلیت‌کننده موجود در سطح جاذب پیوند برقرار کرده و در چنگال‌های لیگاندها به دام می‌افتد. بنابراین مقدار جذب در محدوده pH شبه خنثی افزایش می‌یابد. از pH ۶ تا ۸ مقدار حذف روند کاهشی داشته و از ۸۲/۹ درصد به ۶۸/۴ درصد رسیده است. در pH برابر ۸ حداقل مقدار جذب از سم بوتاکلر اتفاق افتاده است، زیرا در pH های قلیایی یون به شکل هیدروکسید خود در آمده و در محیط رسوب می‌کند.

سم در شکل هیدروکسیدی خود، دور از دسترس عوامل کیلیت‌کننده پیوند زده شده بر روی گرافن اکساید قرار می‌گیرد. همچنین رسوب ایجاد شده بر سطح جاذب به نوعی افزایش حذف غیرواقعی ایجاد می‌کند. این رسوب سطح فعال جاذب را انتخاب می‌کند و از جذب یون توسط گروه‌های عاملی جلوگیری می‌کند. در نتیجه مقدار جذب سم توسط جاذب کاهش می‌یابد. بنابراین



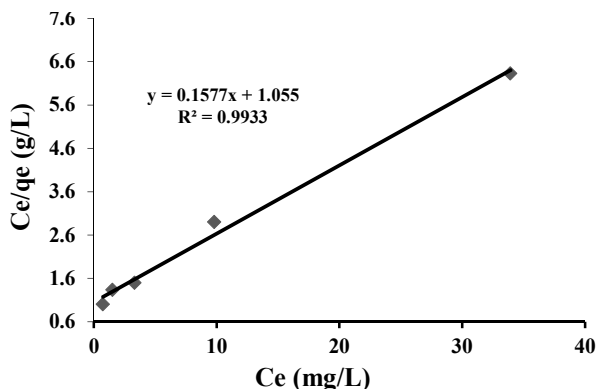


Fig. 9. Langmuir temperature graph

شکل ۹- همدمای لانگمیر

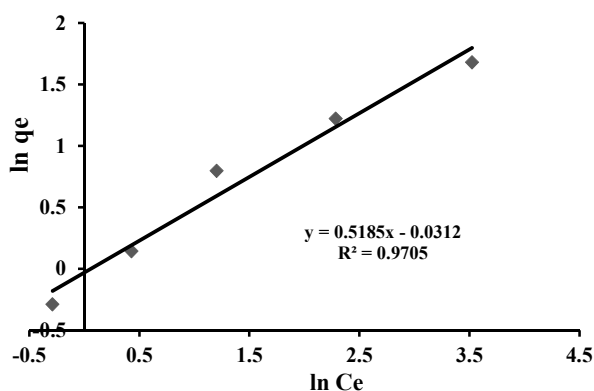


Fig. 10. Freundlich temperature graph

شکل ۱۰- همدمای فروندلیچ

Table 1. Isotherm parameters for the adsorption of BUT with GO/Fe₃O₄/TSP/Den

جدول ۱- پارامترهای ایزوترم برای جذب بوتاکلر توسط جاذب سنتزی

Model	Parameter	Parameter value
Langmuir	q _m (mg/g)	6.4
	b (L/mg)	0.15
	R ²	0.99
Freundlich	1/n	0.52
	b (L/mg)	-0.03
	K (mg/g)	0.97
	R ²	0.97

۶/۳۴ میلی‌گرم بر گرم و فاکتور R_L برابر ۰/۴ محاسبه شد. طبق نتایج به‌دست آمده از بررسی مدل جذبی فروندلیچ در جذب سم بوتاکلر توسط جاذب سنتزی، مقدار محاسبه شده برای فاکتور R² برابر ۰/۹۷، همچنین فاکتور 1/n برابر با ۰/۵۱ به‌دست آمد. به‌طور کلی، ایزوترم لانگمیر برای سیستم‌های جذب تک لایه و همگن، و

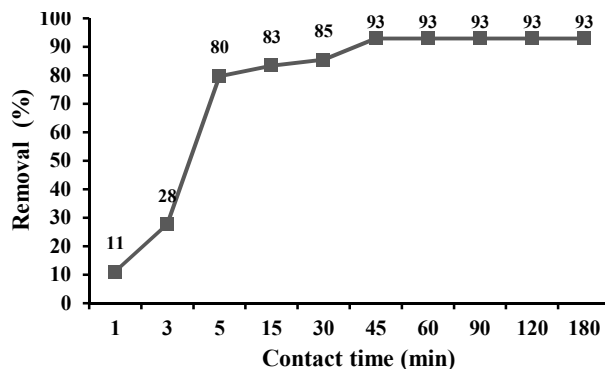


Fig. 7. The influence of contact time on the removal of Butachlor (Lab conditions: Butachlor:10 mg/L, Absorbent: 3 mg/L, pH=5)

شکل ۷- اثر زمان تماس بر جذب سم بوتاکلر روی گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده (شرایط آزمایش: غلظت سم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۳ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۵)

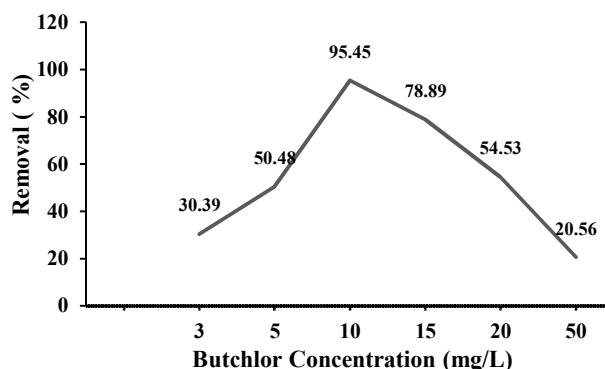


Fig. 8. The effect of Butachlor on the removal of BUT (Lab Conditions: Butachlor:10 mg/L, Absorbent: 3 mg/L, pH= 5, Contact time: 45 min)

شکل ۸- اثر غلظت سم بوتاکلر در جذب توسط گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده (شرایط آزمایش: غلظت سم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۳ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۵، زمان تماس ۴۵ دقیقه)

لیتر، مقدار حذف به‌ترتیب از ۳۰/۳۹ درصد به ۹۵/۴۵ درصد افزایش یافته است و از غلظت ۱۵ تا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر مقدار حذف کاهش یافته است. بیشترین مقدار درصد حذف مربوط به غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر سم بوتاکلر است.

نتایج جذب توسط مدل‌های جذبی لانگمیر و فروندلیچ بررسی شد. طبق شکل‌های ۹ و ۱۰ و جدول ۱، بر اساس نتایج به‌دست آمده از مدل لانگمیر، فاکتور R² برای این مدل برابر ۰/۹۹، ظرفیت جذب (Q_{max}) جاذب برای سم بوتاکلر برابر



پایین، دمای ۱۵ درجه سلسیوس گروه‌های عاملی سطح جاذب غالب است و در دمای زیاد برعکس و برخورد با کیلت‌ها شدید و اتصال برقرار نمی‌شود. در نتیجه مقدار بوتاکلر جذب شده توسط گروه‌های عاملی سطح جاذب نیز افزایش می‌یابد.

از طرفی در دماهای زیاد ۴۵ درجه سلسیوس، جنبش مولکولی بسیار زیاد است. در اثر این تحرک بالا امکان در دسترس بودن سم برای چنگک‌های کیلت‌کننده جاذب کاهش می‌یابد. بنابراین جذب در دماهای زیادتر نیز کم می‌شود. بنابراین بهترین دما برای جذب حداکثری از سم بوتاکلر توسط جاذب سنتزی، دمای محیط و حدود

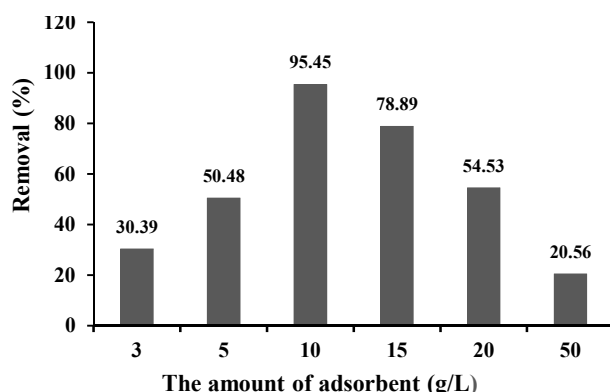


Fig. 12. Removal percentage of the amount of adsorbent (Lab conditions: Butachlor: 10 mg/L, Adsorbent: 3 mg/L, pH= 5, Contact time: 45 min)

شکل ۱۲- درصد حذف سم بوتاکلر در مقادیر مختلف جاذب (شرایط آزمایش: غلظت سم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۵، زمان تماس ۴۵ دقیقه)

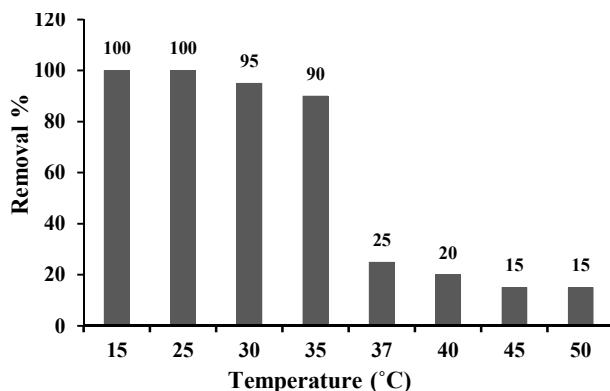


Fig. 13. Removal percentage of absorption temperature (Lab conditions: Butachlor: 10 mg/L, Adsorbent: 3 mg/L, pH= 5, Contact time: 45 min)

شکل ۱۳- اثر دما در مقدار جذب سم بوتاکلر توسط جاذب سنتزی (شرایط آزمایش: غلظت سم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۳ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۵، زمان تماس ۴۵ دقیقه)

ایزوترم فروندلیچ در مورد سیستم‌های ناهمگن و جذب چند لایه پاسخ مطلوب می‌دهد. در نتیجه می‌توان در جذب سم توسط جاذب، تا اندازه‌ای فرضیه جذب همگن و جذب مطلوب را مطرح کرد.

۳-۸- بررسی مقدار جاذب در جذب سم بوتاکلر

شکل ۱۲ بیانگر درصد حذف سم بوتاکلر با گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده در مقادیر مختلف ۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۵ و ۷ گرم در لیتر است که با توجه به شواهد موجود در این نمودار با افزایش مقدار جاذب از ۰/۵ تا ۳ گرم در لیتر، مقدار حذف سم افزایش می‌یابد که به دلیل زیاد بودن تعداد جایگاه‌های فعال در دسترس جاذب در اثر افزایش مقدار آن است که این امر به دلیل سطح فعال جاذب و عوامل دینامیکی مانند افزایش برخورد و افزایش باندهای آزاد بر روی جاذب است. به طور کلی، جذب یون از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب، به دو نوع برهم‌کنش الکتروستاتیک و واندروالسی نسبت داده می‌شود. برهم‌کنش الکتروستاتیک، به بارهای سطحی ایجاد شده روی سطح جاذب و برهم‌کنش واندروالسی به کوئوردینه شدن گروه‌های عاملی با یون‌ها مربوط است.

در گرافن اکساید، شبکه کربنی گرافیت با هیبریداسیون ۲sp به شدت برهم خورده و گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسی روی صفحه کربنی و گروه‌های کربوکسیل روی لبه‌ها قرار می‌گیرند. وجود گروه‌های عاملی OH و COOH در گرافن اکساید، کوئوردینه شدن به یون را ممکن می‌کنند. لازم به ذکر است که یون‌ها در ایجاد این برهم‌کنش‌ها با یکدیگر در رقابت هستند و در مقدار ۵ و ۷ گرم در لیتر، روند جذب کاهشی بوده است. بیشترین مقدار جذب سم در مقدار جاذب ۳ گرم در لیتر برابر با ۹۱ درصد است.

۳-۹- بررسی اثر دما در مقدار سم بوتاکلر جذب شده توسط جاذب

در مرحله بررسی اثر دما، جذب سم بوتاکلر توسط جاذب در دماهای مختلف ۱۵، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۳۷، ۴۰، ۴۵ و ۵۰ درجه سلسیوس و در pH و زمان تماس و مقدار جاذب بهینه بررسی شد. همان طور که در شکل ۱۳ نشان داد. جذب حداکثری در دمای حدود ۱۵ تا ۲۵ درجه سلسیوس و حداقل جذب در دماهای ۴۵ و ۵۰ درجه سلسیوس اتفاق افتاد. به این دلیل که در دماهای

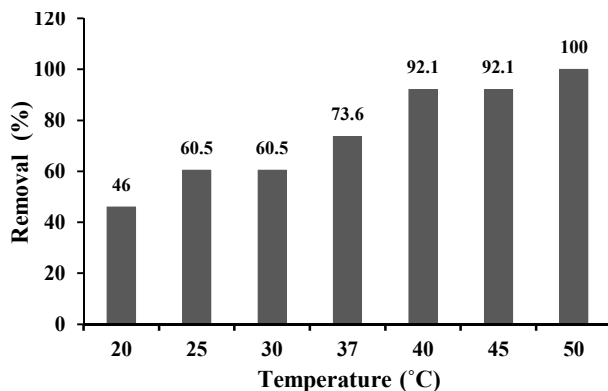


Fig. 14. Removal percentage of desorption temperature (Lab Conditions: Butachlor: 10 mg/L, Absorbent: 3 mg/L, pH= 5, Contact time: 45 min)

شکل ۱۴- اثر دمای واجذب در مقدار سم بوتاکلر جذب شده توسط واجذب سنتزی (شرایط آزمایش: غلظت سم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار واجذب ۳ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۵، زمان تماس ۴۵ دقیقه)

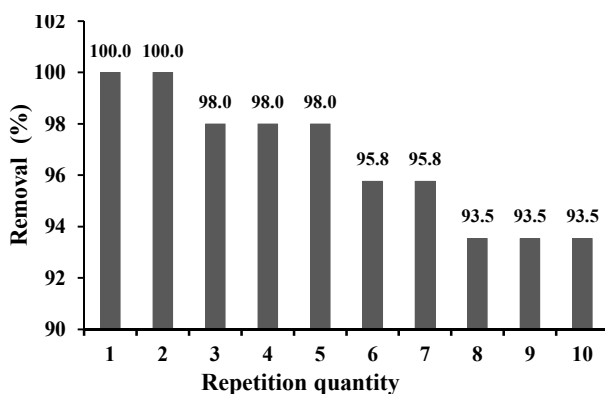


Fig. 15. Reusability of Butachlor

(Lab conditions: Butachlor: 10 mg/L, Absorbent: 3 mg/L, pH= 5, Contact time: 45 min)

شکل ۱۵- قابلیت استفاده مجدد واجذب در جذب سم بوتاکلر (شرایط آزمایش: غلظت سم بوتاکلر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار واجذب ۳ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۵، زمان تماس ۴۵ دقیقه)

بوتاکلر، تحت شرایط بهینه به دست آمد و بررسی و آزمایش شد. از نتایج آزمایش مشخص شد که با وجود کودها و سایر سموم، حذف سم بوتاکلر از پساب کشاورزی برابر با ۸۶/۳ درصد است و انحراف استاندارد برابر با ۶/۰۶ درصد است.

مقایسه پژوهش‌های پیشین بر اساس نتایج به دست آمده از این پژوهش به صورت زیر است:
رائو و همکاران در سال ۲۰۱۴ برای حذف کلروفنول از محیط

۱۵ تا ۲۵ درجه سلسیوس است. به دلیل اینکه جاذب حساس به گرما است و در این دماها جمع شده است و دیگر نمی‌توانسته است جذب خوبی داشته باشد.

۳-۱۰- بررسی اثر دمای واجذب در مقدار سم بوتاکلر جذب شده توسط جاذب

طبق شکل ۱۴، با بررسی اثر دمای واجذب بر کارایی جاذب سنتز شده، مشخص شد که از دمای ۳۷ به ۴۰ درجه سلسیوس، افزایش واجذب سم وجود دارد. زیرا در دمای ۳۷ درجه سلسیوس، جاذب به دلیل حساس بودن به گرما خود را جمع کرده و همه سم‌ها را به بیرون پس داده است. در دماهای ۴۰ تا ۵۰ درجه سلسیوس، واجذب آن قدر زیاد می‌شود تا به ۱۰۰ درصد می‌رسد.

۳-۱۱- بررسی قابلیت استفاده مجدد از جاذب

یکی از ویژگی‌های حائز اهمیت جاذب سنتزی، قابلیت بازیابی استفاده مجدد از آن در حذف سم بوتاکلر است. برای بررسی این قابلیت، احیا و بازیابی جاذب پس از انجام فرایند جذب توسط محلول متانول به عنوان شوینده انجام شد. در هر مرحله پس از استفاده مجدد از جاذب، مقدار سم بوتاکلر جذب شده اندازه‌گیری شد. همان طور که در شکل ۱۵ قابل ملاحظه است، درصد جذب سم، پس از ۷ بار بازیابی توسط محلول متانول و استفاده مجدد، از بار اول تا هفتم به ترتیب برابر با ۱۰۰، ۱۰۰، ۹۸، ۹۸، ۹۸، ۹۵/۸ و ۹۵/۸ درصد بود که در واقع کاهش بسیار جزئی در مقدار جذب ملاحظه می‌شود ولی در دفعه هشتم تا دهم مقدار جذب ثابت شده و به ۹۳/۵ درصد کاهش می‌یابد. بنابراین جاذب سنتزی توانایی بازیافت و استفاده مجدد به دفعات را در حذف سم بوتاکلر دارد. مقدار سم بوتاکلر جذب شده تنها ۶/۵ درصد نسبت به حالت اولیه (۱۰۰ درصد) پس از ده بار استفاده، کاهش یافته است و تا مرحله ۵ شستشو به میزان ۲ درصد افت جذب مشاهده می‌شود.

۳-۱۲- آنالیز نمونه واقعی

به منظور بررسی و اثبات کارایی روش پیشنهاد شده، آنالیز سم بوتاکلر بر روی نمونه‌های پساب کشاورزی بالادست سد درودزن استان فارس با غلظت‌های اولیه ۰.۱، ۳ و ۵ میلی‌گرم در لیتر از سم



جداسازی کاربامات ۱۵ میلی‌گرم در ۰/۰۷۵ میلی‌گرم در میلی‌لیتر به‌دست آمد. جذب می‌تواند تا حدود ۱۲ بار بدون کاهش معنی‌دار ظرفیت جذب مجدداً استفاده شود (Wu et al., 2011).
اقدام و همکاران در سال ۲۰۱۶ با استفاده از گرافن اکساید اصلاح شده با زیرکونیوم موفق به حذف کادمیم در کمتر از دو دقیقه شدند (Aghdam et al., 2016).

۴- نتیجه‌گیری

به‌طور کلی می‌توان گفت در این پژوهش، یکی از خصوصیات منحصربه‌فرد یک جاذب مناسب جذب سریع یون‌ها است. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که بهترین کارایی جذب سم در pH برابر ۵، زمان تماس برابر با ۴۵ دقیقه، مقدار جاذب برابر با ۳ گرم در لیتر و غلظت اولیه سم برابر با ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در دمای محیط ۲۵ درجه سلسیوس حاصل شده است.

ظرفیت جاذب در حذف سم بوتاکلر برطبق ایزوترم جذبی لانگمیر با ضریب هم‌بستگی ۰/۹۹ برابر با ۶/۳۴ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد که تصدیق‌کننده ظرفیت زیاد و مطلوب از جاذب بوده است.

برتری شایان توجه جاذب از جمله ظرفیت زیاد در جذب سم بوتاکلر، قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از جاذب در دفعات متوالی است که توسط متانول بازیافت و مجدداً استفاده شد. بعد از ۵ بار شستشو، کاهش کمتر از ۲ درصدی از حذف را شاهد بودیم که می‌تواند در کاهش هزینه‌ها مثر ثمر واقع شود. همچنین حفظ پایداری و دوام در برابر تغییرات شیمیایی، یکی از خصوصیات منحصربه‌فرد یک جاذب مناسب برای جذب سریع سم است. جذب در مدت زمان کوتاه از ویژگی‌های جاذب است. تهیه و اصلاح جاذب به روش نوین، همچنین به‌دست آوردن نتایج بسیار مطلوب از جذب سم بوتاکلر از نمونه‌های آبی واقعی محیط‌زیستی نشانگر مناسب بودن جاذب سنتزی در حذف سم بوتاکلر از محیط‌های آبی است.

۵- قدردانی

نویسندگان پژوهش مراتب قدردانی خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران به‌دلیل حمایت‌های مادی و معنوی اعلام می‌دارند.

آبی توسط نانوکامپوزیت گرافن اکساید اصلاح شده با زیرکونیوم در pH برابر ۱، زمان تماس بهینه وابسته به غلظت اولیه کلروفنول و اینکه با افزایش غلظت کلروفنول، ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد و واکنش از مدل فروندلیچ با R^2 برابر با ۹۹ درصد تبعیت می‌کند دست یافتند (Rao et al., 2018).

لی و همکاران در سال ۲۰۱۳ از نانوذرات گرافن اکساید مغناطیسی برای حذف علف‌کش کلرواستانیلید (بوتاکلر) از نمونه آبی به‌وسیله GC-ECD استفاده کردند و مقدار pH بهینه و زمان تماس بهینه را مانند این پژوهش به ترتیب ۵ و ۴۰ دقیقه، غلظت آلاینده بهینه را برابر ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر و مقدار جاذب بهینه را ۰/۰۵ گرم در لیتر به‌دست آوردند و نشان دادند که قادر به حذف ۸۰/۷ تا ۱۰۵/۳ درصد از علف‌کش‌ها با انحراف استاندارد بین ۳/۲ و ۵/۲ درصد است (Li et al., 2013).

ژائو و همکاران در سال ۲۰۱۱ به بررسی حذف علف‌کش تریازین از نمونه‌های آبی به‌وسیله HPLC با استفاده از نانوذرات گرافن اکساید مغناطیسی پرداختند و به این نتیجه رسیدند که نمونه در pH طبیعی خودش برابر ۶ و ۷ به خوبی جواب می‌دهد و نیازی به تنظیم pH نیست. در زمان تماس ۲۰ دقیقه بیشترین مقدار حذف برابر با ۶۰ درصد را دارد، غلظت بهینه آلاینده برابر با ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر است، مقدار جاذب بهینه برای حذف، ۰/۰۸ گرم در لیتر است و گرافن اکساید مغناطیسی در نمونه واقعی آب دریا یا آب انبار قادر به حذف ۸۹ تا ۹۶/۲ درصد از تریازین با انحراف استاندارد بین ۲/۲ و ۵/۶ درصد است (Zhao et al., 2011).

اسلامی و همکاران در سال ۱۳۹۴ به حذف ۴-کلروفنول از محیط‌های آبی با استفاده از جاذب نانوساختار اکسید گرافن پرداخته‌اند و مقدار pH بهینه را برابر ۸، زمان تماس بهینه را برابر ۵ دقیقه، غلظت بهینه آلاینده ۱۰ میلی‌گرم در لیتر مشابه غلظت بهینه سم بوتاکلر در این پژوهش به‌دست آمد و مشخص شد که ایزوترم لانگمیر فرایند جذب را به خوبی توصیف می‌کند و قادر به حذف ۹۰ درصدی در مقدار جاذب ۰/۴ گرم در لیتر شدند (Eslami et al., 2017).

وو و همکاران برای حذف آفت‌کش‌های کاربامات از محیط‌های آبی از گرافن اکساید مغناطیسی استفاده کرده و زمان بهینه برای جداسازی ۱۵ دقیقه بود. حداکثر مقدار جاذب برای



References

- Abigail, M. E. A., Samuel, S. M. & Ramalingam, C. 2015. Addressing the environmental impacts of butachlor and the available remediation strategies: a systematic review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(12), 4025-4036.
- Aghdam, E., Ahmadpanahi, H., Alaei, A., Hassani, A. & Moniri, E. 2016. Synthesis and modification of graphene oxide by chelating ligands to remove cadmium ions from aqueous media. *Journal of Marine Science and Technology Research*, 10(4), 1-15. (In Persian)
- Ayazi, Z. & Monsefkhoshsab, Z. 2017. Preparation and use of graphene oxide to remove reactive red dye 195 and reactive blue 19 from aqueous media. *Journal of Applied Research in Chemistry*, 10(4), 93-104. (In Persian)
- Eslami, A. Moheb, A. Mehalian, M. & Khashij, M. 2017. Removal of 4-chlorophenol from synthetic wastewater using graphene oxide nanoparticles. *Journal Tollo-E- Behdasht*, 15(3), 209-220. (In Persian)
- Fadaei, A. M. & Sadeghi, M. 2013. Efficacy study on advanced oxidation processes application for pesticides removal from water with emphasis on their cost aspects. *Journal of Shahrekord University of Medical Sciences*, 15, 80-89. (In Persian)
- Ghanizade, Gh. Azari, A., Akbari H. & Rezaei Kalantari, R. 2017. Evaluation of the effect of magnetic graphene sheet magnetic nanocomposite on nitrate removal from water by Taguchi method. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 25(127), 49-64. (In Persian)
- Givianrad, M. H., Soleimani, F. & Haghighati, F. 2020. Application of nano-gamma alumina adsorbent for nickel and cobalt removal from mining industry wastewater. *Journal of Environmental Science and Technology*, 21(12), 41-56. (In Persian)
- Heidari, A., Tabrizian, M., Ramezani, M. K., Mahdavi, V., Heidari Alizadeh, B. & Faravardeh, L. 2015. *Introduction, registration, formulation, techniques of application of chemical pesticides and determination of their allowable limits*. Pub. Agricultural Research, Education & Extension Organization (AREEO), Terhan, Iran. (In Persian)
- Jafarzade, N., Javanshir Khoei, A., Poorbagher, H. & Rezaei, K. 2017. Using physical and biological treatment methods to remove toxins agriculture diazinon and malathion in water. *Iranian Journal of Natural Resources*, 70, 327-336. (In Persian)
- Khara, H., Salar Amoli, J., Mazloomi, H., Nezami, S. & Zolfi Nejad, K. 2008. Seasonal inspection and measurement of agricultural pesticides) hinozan, machetti and diazinon (in Ashmak river water-east of Gilan). *Journal of Biological Sciences, Lahijan Branch*, 2, 29-42. (In Persian)
- Koushkbaghi, S., Jafari, P., Rabiei, J., Irani, M. & Aliabadi, M. 2016. Fabrication of PET/PAN/GO/Fe₃O₄ nanofibrous membrane for the removal of Pb(II) and Cr(VI) ions. *Journal of Chemical Engineering*, 301, 42-50.
- Li, Z., Bai, S., Hou, M., Wang, C. & Wang, Z. 2013. Magnetic graphene nanoparticles for the preconcentration of chloroacetanilide herbicides from water samples prior to determination by GC-ECD. *Journal of Analytical Letters*, 46(6), 1012-1024.
- Nafisi bahabadi, M., Dadgar, S., Lakzaei, F., Mohajeri Borazjani, Z. & Abdollahi, R. 2016. Effect of subacute concentrations of botox herbicide on some fish blood parameters (*Oncorhynchus mykiss*). *Iranian Fisheries Scientific Journal*, 25, 151-161. (In Persian)



- Nozhat, S., Hassani, A., Ahmadpanahi, H., Moniri, E. & Monavari, M. 2018. Elimination and absorption of butachlor from water aqueous containing herbicide by modified magnetic graphene oxide. *Journal of Desalination and Water Treatment*, 136, 273-281.
- Rice, E. W., Baird, R. B. & Eaton, A. D. 2012. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Pub. American public health association. USA.
- Rao, R. A. K., Sing, S., Sing, B. R., Khan, W. & Naqvi, A. H. 2014. Synthesis and characterization of surface modified graphene-zirconium oxide nanocomposite and its possible use for the removal of chlorophenol from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 199-210.
- Vadi, M., Mansoorabad, A. O., Mohammadi, M. & Rostami, N. 2013. Investigation of Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherm of tramadol by multi-wall carbon nanotube. *Asian Journal of Chemistry*, 25(10), 5467.
- Verma, J. P., Jaiswal, D. K. & Sagar, R. 2014. Pesticide relevance and their microbial degradation: a-state-of-art. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 13(4), 429-466.
- Wu, Q., Zhao, G., Feng, C., Wang, C. & Wang, Z. 2011. Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the extraction of carbamate pesticides from environmental water samples. *Journal of Chromatography A*, 1218(44), 7936-7942.
- Zhao, G., Song, S., Wang, C. Wu, Q. & Wang, Z. 2011. Determination of triazine herbicides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography using graphene-coated magnetic nanoparticles as adsorbent. *Analytica Chimica Acta*, 708(1-2), 155-159.

