

Journal of Water and Wastewater, Vol. 32, No. 6, pp: 67-83

A Comparative Study of Modified Magnetic Nano-Particles Grafted to β -cyclodextrin/Thermosensitive Polymer for Removal of Diazinon and Fenitrothion from Aqueous Solution

N. Tizro¹, K. Saeb², E. Moniri³, H. Ahmad Panahi⁴, S. Sobhan Ardakani⁵

1. PhD, Dept. of the Environment, College of Environment and Energy, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Assoc. Prof., Dept. of the Environment, Tonekabon Branch, Islamic Azad University, Tonekabon, Iran
(Corresponding Author) keivansaeb@gmail.com
3. Assoc. Prof., Dept. of Chemistry, Varamin (Pishva) Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
4. Prof., Dept. of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
5. Prof., Dept. of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

(Received April 26, 2021 Accepted Aug. 25, 2021)

To cite this article:

Tizro, N., Saeb, K., Moniri, E., Ahmad Panahi, H., Sobhan Ardakani, S. 2022. "A comparative study of modified magnetic nano-particles grafted to β -cyclodextrin/thermosensitive polymer for removal of diazinon and fenitrothion from aqueous solution" Journal of Water and Wastewater, 32(6), 67-83.
Doi: 10.22093/wwj.2021.283281.3133. (In Persian)

Abstract

Organophosphate pesticides such as diazinon and fenitrothion are fat-soluble, so delayed toxicity occurs if significant amounts of them are stored in adipose tissues. These insecticides have been classified by the World Health Organization (WHO) as class II, having a moderate hazard. Therefore the preparation and use of grafted β -cyclodextrin/thermo-sensitive polymer/modified $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nano-particles was investigated for the removal of fenitrothion and diazinon from aqueous solution. Modified MNPs were synthesized due to increase of removal efficiency and applicability in different condition. MNPs were synthesized and characterized by using FTIR, SEM, CHN, TGA, and TEM. The effect of some operational parameters, such as pH, adsorption isotherms, sorption kinetics, concentration, reusability,



adsorption/desorption temperature, and ultrasound effect on desorption were examined. The results showed that the best sorption of pesticides on the MNPs-AGENV-CD took place at 20 °C and optimum pH of 6. The initial concentration and nano-sorbent dosage were 100 mg/L and 0.01 g, respectively. The kinetic study showed that the best time for the pesticides sorption was 90 min. Also, the Pseudo-Second-Order model used fitted the adsorption kinetics well, thus exhibiting high correlation coefficients. Pesticides sorption capacity was found to be 34 and 29 mg/g. The equilibrium data of pesticides modified by the MNPs-sorbent were correctly shown by Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, and Temkin models. The data was well-fitted to Langmuir equation. The findings showed that the proposed method was very impressive, providing a significant adsorption capacity, appropriate reusability and control functions along with temperature variations.

Keywords: MNPs, Diazinon, Fenitrothion, β -Cyclodextrin, Smart Polymer.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۲، شماره ۶، صفحه: ۸۳-۶۷

مقایسه عملکرد نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با β -Cyclodextrin/Thermosensitive در حذف دیازینون و فنیتروتیون از محیط آبی

نازلی تیزرو^۱، کیوان صائب^۲، الهام منیری^۳، همایون احمد پناهی^۴، سهیل سبحان اردکانی^۵

۱- دکترا، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست،

واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- دانشیار، گروه محیط زیست، واحد تنکابن، دانشگاه آزاد اسلامی، تنکابن، ایران

(نویسنده مسئول) keivansaeb@gmail.com

۳- دانشیار، گروه شیمی کاربردی، واحد ورامین-پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۴- استاد، گروه شیمی تجزیه، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۵- استاد، گروه محیط زیست، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران

(دریافت ۱۴۰۰/۲/۶ پذیرش ۱۴۰۰/۶/۳)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

تیزرو، ن.، صائب، ک.، منیری، ا.، احمدپناهی، ه.، سبحان اردکانی، س.، ۱۴۰۰، "مقایسه عملکرد نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با β -Cyclodextrin/Thermosensitive در حذف دیازینون و فنیتروتیون از محیط آبی" مجله آب و فاضلاب، ۳۲(۶)، ۸۳-۶۷.

Doi: 10.22093/wwj.2021.283281.3133

چکیده

سموم ارگانوفسفوره از جمله دیازینون و فنیتروتیون محلول در چربی هستند و در صورت ذخیره مقدار چشمگیر سم در بافت چربی سمیت تأخیری به وجود می‌آید. بر اساس طبقه‌بندی سازمان جهانی بهداشت دیازینون و فنیتروتیون در طبقه دو (مواد شیمیایی با خطر متوسط) قرار دارند. بنابراین در این پژوهش به منظور حذف دیازینون و فنیتروتیون از محیط‌های آبی، از نانوذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده با بتاسیکلودکستین/پلیمر هوشمند حساس به دما استفاده شد. اصلاح سطح این نانوذرات برای افزایش پایداری، افزایش قابلیت کاربرد در شرایط مختلف و افزایش کارایی حذف آلاینده‌ها انجام شد. نانوذرات نهایی با تکنیک‌های FTIR، میکروسکوپ الکترونی عبوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی، آنالیز حرارتی و آنالیز عنصری مشخصه‌یابی شدند. در ادامه تأثیر فاکتورهایی مانند pH، ایزوترم‌های جذب، سینتیک جذب، غلظت آلاینده، دمای واکنش، واجذب تراسونیک و قابلیت کاربرد مجدد بر فرایند حذف آلاینده‌ها بررسی شد. نتایج نشان داد که بهترین دما و pH برای حداکثر جذب سموم به ترتیب ۲۰ درجه سلسیوس و pH معادل ۶ بود. غلظت اولیه در تمام مراحل ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و مقدار جاذب ۰/۰۱ گرم در نظر گرفته شد. نتایج بررسی‌ها حاکی از پیروی فرایند جذب از مدل لانگمیر بوده و حداکثر ظرفیت جذب برای سموم به ترتیب ۳۴ و ۲۹ میلی‌گرم در گرم محاسبه شد. سینتیک واکنش از معادله درجه دو پیروی کرده و زمان تعادل ۹۰ دقیقه بود. تمامی پژوهش‌ها بیانگر کارایی زیاد نانوجاذب در حذف، قابلیت استفاده مجدد برای حذف آلاینده‌ها، کنترل فرایند جذب و واجذب توسط تغییرات درجه حرارت و حذف آلاینده‌ها از نمونه‌های حقیقی هستند.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات مغناطیسی، دیازینون، فنیتروتیون، بتاسیکلودکستین، پلیمر هوشمند



۱- مقدمه

فنیتروتیون با فرمول شیمیایی $C_9H_{12}NO_5PS$ و نام تجاری سایفن شناخته می‌شود. فنیتروتیون وزن مولکولی $24/277$ و نقطه ذوب 95 درجه سلسیوس دارد. در آب به میزان 30 میلی‌گرم در لیتر حل شده و حد مجاز آن برای انسان $0/005$ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (Tomlin, 1994).

نحوه عملکرد این سموم مهار عملکرد آنزیم استیل کولین استراز است و از آنجایی که محلول در چربی هستند در صورت ذخیره مقدار چشمگیر سم در بافت چربی سمیت تأخیری به وجود می‌آید. بر اساس طبقه‌بندی سازمان جهانی بهداشت دیازینون و فنیتروتیون در طبقه دو (مواد شیمیایی با خطر متوسط) قرار دارند (Van Der Walt and Chown, 2015).

با توجه به ضرورت کاهش سموم ارگانوفسفره از محیط آبی روش‌های گوناگونی توسط پژوهشگران گزارش شده است که از این بین می‌توان به روش‌های پیش تغلیظ شامل استخراج فاز جامد، میکرواستخراج فاز جامد، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته و مواد آلی و غیر آلی بسیاری شامل کربن فعال، گرافن، کیتوسان و پورولیت اشاره کرد (Li et al., 2015).

در سال‌های اخیر کاربرد نانو تکنولوژی و مواد نانومقیاس به‌ویژه نانوذرات مغناطیسی در علوم محیط زیست، شیمی و صنایع مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است و برطبق پژوهش‌های انجام شده، از میان انواع نانوذرات سینتیک گزارش شده، نانوذرات مغناطیسی در حذف و کاهش سمیت آلاینده‌ها عملکرد بسیار خوبی داشتند. آهن عامل کاهنده بسیار قوی است. از سوی دیگر نانوذرات مغناطیسی به دلیل برخی ویژگی‌های خاص از جمله مساحت سطح بسیار زیاد (که ظرفیت استخراج و بازده زیادی را که با مقدار کمی از جاذب فراهم می‌کند)، حساسیت خوب، عامل تغلیظ زیاد و حد تشخیص کم (که در زمان کوتاهی قابل حصول است)، سهولت تهیه نانوذرات، سهولت اصلاح سطح نانوذرات و امکان استخراج گزینشی جمع‌آوری آسان از محلول به کمک ذرات مغناطیس و عدم نیاز به سانتریفوژ یا استفاده از صافی پس از فرایند استخراج، توانایی حذف محدوده وسیعی از ترکیبات آلی و غیر آلی از منابع آبی آلوده را دارد. پژوهش‌های بسیاری بر کارایی بسیار زیاد نانوذرات آهن در حذف آلاینده‌هایی از جمله هیدروکربن‌های حلقوی آروماتیک و آفت‌کش‌ها صحه گذاشته‌اند (Monier et al.,

رشد جمعیت و رشد بی‌رویه فعالیت‌های انسانی در دهه‌های اخیر موجب وقایع اسفباری در کره زمین شده و تغییرات محیط‌زیستی در مقیاس جهانی را به دنبال داشته است. ناهنجاری‌های محیط‌زیستی با افزایش کاربرد کودهای شیمیایی و آفت‌کش‌ها افزایش یافته است، در این بین اکوسیستم‌های آبی یکی از حساس‌ترین اکوسیستم‌ها هستند (Flores et al., 2014).

آفت‌کش‌ها کاربرد گسترده‌ای در کشاورزی و سیستم‌های دفع آفات دارند. به طوری که در راستای افزایش بازده محصولات کشاورزی در تمام مراحل رشد گیاهان برای از بین بردن هر گونه آفت از جمله جانوران، علف‌های هرز و میکروارگانیسم‌ها به کار می‌روند. در این بین، آفت‌کش‌های ارگانوفسفره یکی از انواع گروه‌های آفت‌کش هستند که به منظور از بین بردن حشرات در سطح وسیع استفاده می‌شوند (Maddah and Shamsi, 2012).

آفت‌کش‌ها به شیوه‌های گوناگون از جمله رواناب‌ها، خروجی تصفیه‌خانه‌های فاضلاب و اسپری آفت‌کش‌ها وارد منابع آبی می‌شوند. همچنین این ترکیبات می‌توانند مسافت‌های طولانی را در اتمسفر جابه‌جا شوند (Bartrons Vilamala et al., 2012).

دیازینون با فرمول شیمیایی $C_{12}H_{21}N_2O_3PS$ و نام تجاری نتوسیدول شناخته می‌شود. ساختار شیمیایی دیازینون و فنیتروتیون در شکل ۱ آمده است. وزن مولکولی $35/304$ گرم در مول و لگاریتم ضریب اکتانول آن $4/3$ است. نقطه جوش آن در فشار $1/3$ میلی‌بار، 125 درجه سلسیوس و نقطه ذوب آن 89 درجه سلسیوس است. حلالیت آن در آب کم بوده (40 میلی‌گرم در لیتر) ولی در اغلب حلال‌های آلی حل می‌شود. دیازینون در pH برابر ۷ پایدار و باقیمانده آن در خاک ۱۲ تا ۱۴ هفته پس از سم‌پاشی مشاهده می‌شود (World Health Organization, 2004).

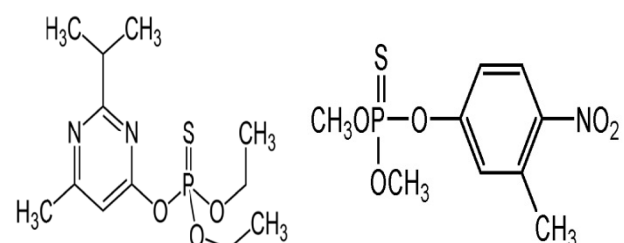


Fig. 1. Chemical structures of diazinon and phenythrothion

شکل ۱- ساختارهای شیمیایی دیازینون و فنیتروتیون



به‌عنوان حلال به‌کار گرفته شده است. سپس غلظت‌های مختلف آلاینده را از محلول استاندارد ساخته شد. pH محلول با استفاده از مقدار مشخصی از مجیک بافر (اسید استیک، اسید بوریک و اسید فسفریک)، NaOH و HCl با غلظت ۰/۱ مولار تنظیم شد. در نهایت کارایی جذب فیتروتیون و دیازینون در pHهای مختلف بررسی شد و از آنجایی که پیوندهای نانوذرات مغناطیسی در pHهای بسیار اسیدی و بازی شکسته می‌شود، pHهای بیشتر از ۸/۵ و کمتر از ۳/۵ آزمایش شدند. غلظت اولیه، وزن جاذب و زمان تماس به ترتیب ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، ۰/۰۱ گرم و ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد. غلظت باقیمانده سموم در سوپرناتانت با استفاده از UV-vis اسپکتروفوتومتر برای دیازینون در ۲۴۷ نانومتر و برای فیتروتیون در ۲۷۴ نانومتر سنجیده شد. برای سنجش کارایی جذب MNPs-AGENV-CD، درصد جذب آلاینده‌ها بر اساس معادله ۱ محاسبه شد

$$R (\%) = (C_0 - C_e / C_0) * 10 \quad (1)$$

که در آن

C_0 غلظت اولیه سموم قبل از جذب و C_e غلظت باقیمانده سموم بعد از جذب است (Kadam and Lee, 2015, Armaghan and Amini, 2017, Pratt et al., 2013, Moussavi et al., 2013, Wang et al., 2014)

۱-۲- مطالعه ایزوترم و سینتیک‌های جذبی دیازینون و فیتروتیون

ایزوترم مهم‌ترین پارامتر در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف‌کننده رابطه بین غلظت ماده جذب‌شونده و ظرفیت جذب جاذب است. در این پژوهش، به‌منظور بررسی حالت تعادل ماده جذب‌شونده بین فاز جامد و مایع از مدل‌های ایزوترم لانگمیر، فروندلیچ-تمکین و ردلیچ-پترسون استفاده شد (Abou El-Reash, 2016, Rahimi et al., 2014)

محدوده غلظت‌های بررسی شده ۵ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و دمای واکنش ۲۰ درجه سلسیوس بود. ایزوترم لانگمیر بر مبنای جذب تک‌لایه‌ای، یکنواخت و همگن ماده جذب‌شونده با انرژی

2016, Maddah and Shamsi, 2012, Sobhanardakani and Zandipak, 2017, Farmany et al., 2016, Li et al., 2013)

یکی از موانع بزرگ برای توسعه نانوذرات مغناطیسی به‌عنوان جاذب، قابلیت حلالیت و گروه‌های عاملی سطح Fe_3O_4 است و این به آن معناست که برای کاهش اندازه و وسعت سطح عملکرد، نیاز به اصلاح سطح Fe_3O_4 با روش‌های مختلف شیمیایی است که در پژوهش‌های گذشته به بعضی از این روش‌ها اشاره شده است (Badruddoza et al., 2011).

اصلاح سطح با اتصال زنجیره‌های پلیمری آلی از جمله پلیمرهای هوشمند یکی از روش‌های استفاده شده برای بهبود ظرفیت جذب نانوذرات است. پلیمرهای هوشمند به دلیل سرعت زیاد در پاسخ به تغییرات محیطی شناخته شده هستند. سطح نانوذرات قابلیت اصلاح با پلیمرهای هوشمند را به‌منظور عملکرد اختصاصی گروه‌های عاملی و تغییر توانایی فیزیکی و شیمیایی دارند. این پلیمرها می‌توانند نسبت به عوامل محیطی مختلف از جمله دما، نور، pH و میدان مغناطیسی حساس باشند (Rahman et al., 2011)

در این پژوهش از روش هم‌رسوبی برای سنتز نانوذرات مغناطیسی استفاده شد و برای اصلاح سطح، حد واسط مرکاپتول^۱، آلیل گلاسیسیدیل اتر، پلیمر هوشمند حساس به دما و پلیمر توری شکل و غیرسمی بتاسیکلودکسترین MNPs-AGENV-CD به کار رفت. هدف از سنتز و مشخصه‌یابی این نانوجاذب، حذف آفت‌کش‌های ارگانوفسفره دیازینون و فیتروتیون از محیط آبی بود. به علاوه پارامترهای مؤثر در حذف آلاینده‌ها از جمله pH معادل ۳/۵ تا ۸/۵، ایزوترم‌های جذب در محدوده غلظت ۵ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، سینتیک جذب ۲ تا ۱۲۰ دقیقه، دمای واکنش ۲۰ تا ۴۵ درجه سلسیوس، واجذب التراسونیک ۲۸، ۴۰ و ۱۲ کیلو وات بر فرایند واجذب نیز بررسی شدند. در پایان به منظور سنجش عملکرد نانوجاذب در محیط طبیعی تالاب انزلی به‌عنوان نمونه حقیقی در نظر گرفته شد.

۱-۱- آزمایش‌های جذب سطحی دیازینون و فیتروتیون

برای انجام پژوهش‌های جذب از محلول استوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر دیازینون و فیتروتیون به‌طور جداگانه استفاده شده و متانول

¹ 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane



$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (5)$$

که در آن

A_T و B_T به ترتیب ثابت مدل تمکین برحسب لیتر بر گرم و دمای جذب برحسب ژول بر مول هستند و R به ضریب عمومی گازها برحسب ژول بر مول بر کیلوگرم اشاره دارد (Rahimi et al., 2014).

مدل همدمای ردلیچ - پترسون شامل سه پارامتر A ، B و β است. A و B ثابت‌های همدمای ردلیچ - پترسون هستند. کاربرد رابطه ردلیچ - پترسون برای مایعات به شرح زیر است

$$q_e = (A \cdot C_e) / (B \cdot C_e^\beta) \quad (6)$$

که در آن

β ، توان و نشان‌دهنده درجه ناهمگنی ماده جاذب است، در صورتی که پوشش سطحی خیلی کم باشد ($\beta = 0$)، این معادله خطی شده و به قانون هنری تبدیل می‌شود.

برای پوشش سطحی زیاد به ازای A ، $B \gg 1$ و $\beta < 1$ این معادله شبیه معادله فروندلیچ خواهد شد که در آن نسبت (A/B) و $(\beta - 1)$ به ترتیب در ارتباط با k_F و n در معادله فروندلیچ خواهند بود. در شرایطی که $\beta = 1$ باشد معادله ردلیچ - پترسون به معادله لانگمیر شباهت خواهد داشت. در این حالت نسبت (A/B) از نظر عددی مساوی ظرفیت جذب تک لایه‌ای q_0 و B مساوی ثابت تعادلی جذب خواهد شد (Wu et al., 2010, Jahed et al., 2014).

به منظور مطالعه سینتیک جذب دیازینون و فنیتروتیون روی MNPs-AGENVC-CD دو معادله سینتیکی شامل معادله شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم در راستای مدل‌سازی فرایند جذب به کار گرفته شد. معادله خطی این دو مدل به ترتیب در معادلات ۷ و ۸ بیان شده است

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (7)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e) t \quad (8)$$

یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است که معادله خطی آن به صورت زیر است

$$C_e/q_e = 1/K_L \cdot q_{max} + C_e/q_{max} \quad (2)$$

که در آن

q_{max} حداکثر ظرفیت جذب برحسب میلی‌گرم بر گرم، ثابت لانگمیر K_L برحسب لیتر بر میلی‌گرم، C_e غلظت تعادلی سموم برحسب میلی‌گرم در لیتر و q_e مقدار آلاینده جذب شده در زمان تعادل برحسب میلی‌گرم در گرم است. پارامترهای K_L و q_{max} به ترتیب عرض از مبدأ و شیب نمودار خطی C_e/q_e در مقابل C_e است (Langmuir, 1918, Wang et al., 2004).

ویژگی‌های اساسی و نوع فرایند جذب در مدل لانگمیر با استفاده از مقدار فاکتور بدون بعد R_L مشخص می‌شود، به طوری که مقدار $R_L > 1$ جذب نامطلوب، $R_L = 1$ جذب خطی، $R_L = 0$ جذب برگشت‌ناپذیر و $0 < R_L < 1$ جذب مطلوب را نشان می‌دهد. این فاکتور با استفاده از معادله ۳ نشان داده می‌شود

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (3)$$

ایزوترم فروندلیچ برخلاف مدل لانگمیر، بر مبنای جذب چندلایه‌ای و ناهمگن ماده جذب‌شونده بر روی جاذب بوده و معادله خطی آن به صورت زیر است

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (4)$$

که در آن

K_F برحسب میلی‌گرم بر گرم و n ضریب ثابت فروندلیچ است که n با شدت جذب و K_F با ظرفیت جذب مرتبط هستند. برای عملی بودن فرایند جذب، ارزش عددی $1/n$ باید بین $0/1$ تا 1 باشد (Abou El-Reash, 2016).

یکی دیگر از مدل‌های مطالعه ایزوترم، مدل تمکین است. این مدل فاکتوری دارد که به‌طور روشن جاذبه بین جاذب و ماده جذب‌شونده را توضیح می‌دهد که در معادله ۵ به آن اشاره شده است



که در آنها

q_t و q_e به ترتیب ظرفیت جذب سموم در زمان تعادل، زمان t بر حسب میلی گرم بر گرم و k_1 ضریب سرعت بر حسب l بر دقیقه و k_2 ثابت واکنش معادله شبه درجه دوم بر حسب میلی گرم بر گرم بر دقیقه است (Monier et al., 2016, Abou El-Reash, 2016).

۱-۳- بررسی قابلیت استفاده مجدد

دو پارامتر مهم برای اثبات کارایی نانوجاذب‌ها در حذف آلاینده قابلیت استفاده مجدد و امکان جداسازی راحت آنها از محلول است. برای ارزیابی این توانایی ابتدا یک محلول استاندارد ۱۰۰ میلی گرم در لیتر از دیازینون و فنیتروتیون که حاوی ۱۰ میلی لیتر بافر بهینه است، به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانیده شد، سپس ۰/۰۱ گرم از MNPs-AGENVC-CD را به ۱/۵ میلی لیتر از محلول استاندارد ۱۰۰ میلی گرم در لیتر دیازینون و فنیتروتیون به طور جداگانه اضافه شد و برای ۳۰ دقیقه ورتکس شد. سپس جاذب با آهنربای ۱ تسلا با ابعاد 10×10 سانتی متر جداسازی شده و جذب سوپرناتانت را با دستگاه اسپکتروفوتومتر خوانش و درصد حذف برای هر یک از آلاینده‌ها محاسبه شد. در ادامه جاذب را چند بار با متانول شستشو داده و مجدداً اپندروف را با ۱/۵ میلی لیتر از محلول استاندارد پر کرده و ۳۰ دقیقه ورتکس شد. این چرخه ۱۰ مرتبه تکرار شد (Sun et al., 2017).

۱-۴- بررسی اثر تغییرات دما بر فرایند جذب/واجذب

یکی از اهداف این پژوهش علاوه بر اصلاح سطح نانوجاذب مغناطیسی، اتصال پلیمر هوشمند حساس به دما به آن بود. بنابراین بررسی چگونگی اثرات تغییر دما بر عملکرد MNPs-AGENVC-CD در جذب و واجذب دیازینون و فنیتروتیون از فاکتورهای مهم است.

در این راستا به محلول استاندارد ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ۵ میلی لیتر بافر بهینه با pH معادل ۶ و ۰/۰۱ گرم جاذب اضافه شد. محدوده دما ۲۰ تا ۴۵ درجه سلسیوس در نظر گرفته شد و زمان واکنش ۱۵ دقیقه بود (Moussavi et al., 2013, Sathishkumar et al., 2009, Ada et al., 2009).

۱-۵- اثر التراسوند بر واجذب

در این پژوهش توانایی واجذب دیازینون و فنیتروتیون از سطح نانوجاذب با استفاده از دستگاه التراسوند بررسی شد. به این منظور ۲۵ میلی لیتر محلول حاوی ۱۰۰ میلی گرم در لیتر از سموم به طور جداگانه و ۲/۵ میلی گرم در لیتر بافر با pH بهینه ۶ آماده کرده سپس ۰/۰۵ گرم جاذب اضافه کرده و برای ۳۰ دقیقه بر روی شیکر لوله قرار داده شد. پس از این مرحله نانوجاذب را با آهنربا جدا کرده، ۲۵ میلی لیتر متانول اضافه و با ۳ توان ۱۲، ۲۸، ۴۰ کیلووات در بازه‌های زمانی ۲ تا ۶۰ دقیقه آزمایش شد (Lacin et al., 2005).

۱-۶- کاربرد MNPs-AGENVC-CD در حذف دیازینون و

فنیتروتیون از نمونه آب حقیقی

به منظور ارزیابی نهایی کارایی روش مورد بحث، از نانوجاذب سنتز شده برای کاهش غلظت آلاینده‌ها در نمونه آب حقیقی استفاده شد. برای پژوهش، از ۳ منطقه شیجان، سیاه کشیم و هندخاله در تالاب انزلی نمونه برداری شد. به منظور بررسی غلظت پس زمینه آلاینده‌ها، ابتدا نمونه‌های آب، با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی با دکتور نیترژن-فسفر آزمایش شد. سپس برای جداسازی مواد معلق جامد نمونه‌های آب از کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شد. در این مرحله غلظت آلاینده ۱۰ میلی گرم در لیتر و مقدار جاذب ۰/۲۸ گرم در نظر گرفته شد. pH محلول با استفاده از HCl و NaOH ۰/۰۲ مولار در محدوده pH بهینه تنظیم شد. نمونه‌ها در دمای اتاق به مدت ۴۵ دقیقه روی شیکر قرار داده شد. در نهایت جاذب با استفاده از آهنربا جداسازی و محلول از فیلتر سرسرنگی ۰/۲۲ میکرومتر عبور داده شد. برای سنجش غلظت باقیمانده دیازینون و فنیتروتیون از دستگاه کروماتوگرافی گازی استفاده شد و لازم به ذکر است که تمامی مراحل با ۳ بار تکرار انجام شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد و دستگاه‌های استفاده شده

آهن سه ظرفیتی ۶ آبه، آهن دو ظرفیتی ۴ آبه، تری مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان، آمونیاک ۲۵ درصد، تولوئن خشک، تترا اتیل اورتوسیلیکات^۱، آلایل گلاسیسیدیل اتر^۲، متانول و اتانول از شرکت

¹ Tetra Ethyl Ortho Silicate (TEOS)

² Allyl Glycidyl Ether (AGE)



۲-۳- اصلاح سطح نانوذره مغناطیسی با تری مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان

در این مرحله بعد از خشک شدن نانوذره سنتز شده، مقدار ۲ گرم از آن را به ۵۰ میلی لیتر محلول تری مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان و تولوئن خشک اضافه کرده و به مدت ۴۸ ساعت در حمام پارافین که دمای آن روی ۸۰ درجه سلسیوس تنظیم شده بود قرار داده شد. پس از اتمام فرایند، نانوذره مغناطیسی اصلاح شده، با ۳۰ میلی لیتر تولوئن شسته و در دسکاتور خشک شد (Panahi and Alaei, 2014)

۲-۴- اتصال پلیمر هوشمند حساس به دما (N-VC)

نانوذره مغناطیسی اصلاح شده در مرحله قبل را به ۴۰ میلی لیتر اتانول، ۱ گرم ان وینیل کاپرولاکتام و ۱۰ میلی لیتر آلایل گلاسیدیدل اتر اضافه کرده، سپس تحت دمش گاز نیتروژن قرار داده شد. دمای واکنش را بین ۶۰ تا ۶۵ درجه سلسیوس تنظیم کرده و پس از ۵ دقیقه دمش گاز نیتروژن ۰/۱ گرم ۲۰۲- آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل به عنوان آغازگر واکنش اضافه شد. بعد از ۷ ساعت محصول به دست آمده، با ۳۰ میلی لیتر اتانول شستشو داده و در دمای اتاق خشک شد.

۲-۵- اتصال بتاسیکلودکسترین به نانوذره مغناطیسی اصلاح شده

ابتدا ۰/۵ گرم بتاسیکلودکسترین در ۵۰ میلی لیتر بافر استات با pH برابر ۵ حل شد. سپس ۲ گرم نانوذره مغناطیسی اصلاح شده مرحله قبل را به محلول اضافه کرده و برای ۴۸ ساعت روی شیکر قرار داده شد. در نهایت محصول به دست آمده را با ۵۰ میلی لیتر استات بافر و ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر شست و شو داده و در دمای اتاق خشک شد (Liao and Chen, 2002).

۲-۶- تعیین مشخصات جاذب سنتز شده

آنالیز طیف سنجی FTIR با استفاده از اسپکترومتر Perkin-Elmer Spectrum Two Spectrophotometer

مرک^۱ آلمان و بتاسیکلودکسترین^۲ و ان وینیل کاپرولاکتام^۳ از شرکت سیگما و دیازینون و فنیتروتیون ۹۵ درصد از شرکت کاران چین تهیه شد.

به منظور سنتز و بررسی پارامترهای تأثیرگذار بر جذب آلاینده از دستگاه‌های pH متر (pH-meter Basic20 (Switzerland) و رتکس Wisd vm-10، مگنت استیرر Heidelberg MR Hei-Tec/ Germany، ساناترئیویژ Sigma 3-18 ks/ Germany، اسپکتروفوتومتر Perkin-Elmer/Spectrum Two Spectrophotometer RAYLEIGHT/UV-2601، اولتراسونیک Wuc-D10H made by korea و GC/MS Agilent 8790 استفاده شد.

۲-۲- سنتز نانوذرات آهن با پوشش تترا اتیل اورتوسیلیکات

نانوذرات مغناطیسی با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز شد (Panahi and Alaei, 2014, Pich et al., 2005, Farmany et al., 2016, Rajput et al., 2016)

این روش به دلیل سادگی و کارایی زیاد یکی از بهترین روش‌های سنتز نانوذرات مغناطیسی است که به دلیل مراحل انجام آسان و نیاز کمتر به مواد و روش‌های خطرناک به طور گسترده در علوم مختلف از جمله محیط زیست، پزشکی، داروسازی و دارورسانی کاربرد دارد (Kulkarni et al., 2012).

آهن سه ظرفیتی ۶ آب و آهن دو ظرفیتی ۴ آب (۵:۱۰ مول) در ۷۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده سپس محلول آمونیاک (۲۵ درصد حجمی / حجمی) قطره قطره اضافه شد تا جایی که pH محلول به ۱۱ رسید. در این pH رنگ محلول متمایل به سیاه شد. بعد از ۲ ساعت و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس محلول قبل را با ۸۰ میلی لیتر اتانول و ۴۰ میلی لیتر تتوس ترکیب کرده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق روی مگنت استیرر قرار داده شد. در انتها نانوذره سنتز شده، چند مرتبه با آب مقطر شست و شو داده و در دمای اتاق خشک شد (Yang et al., 2016, Yu and Xie, 2012).

¹ Merck

² β -Cyclo Dextrin (β -CD)

³ N- Vinyl Caprolactam (N-VC)



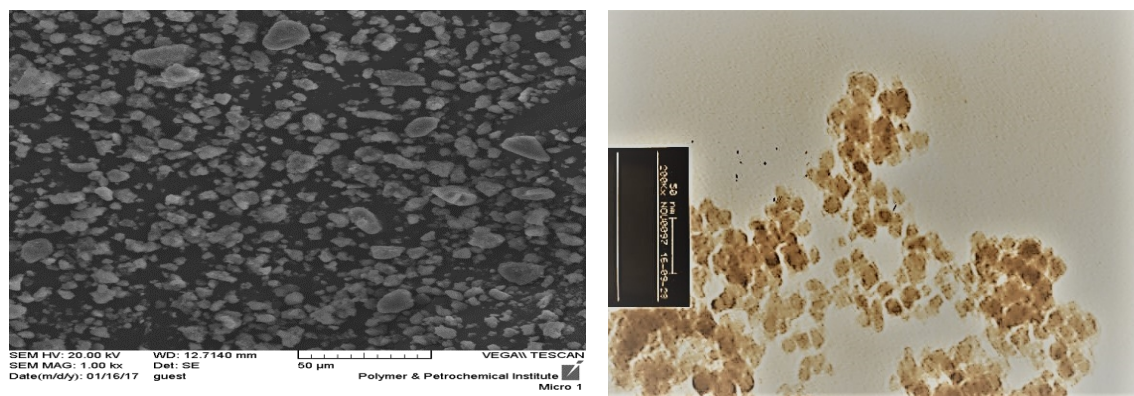


Fig. 2. TEM and SEM images of MNPs-AGENVC-CD
شکل ۲- تصویر TEM و SEM مربوط به MNPs-AGENVC-CD

پیک ۱۳۸۳ حضور پیوند C-O را تأیید می‌کند (Wang et al., 2014, Van Der Walt and Chown, 2015). تمامی طیف‌های FTIR بیانگر اتصال موفقیت‌آمیز زنجیره پلیمری به نانوجاذب مغناطیسی اصلاح شده است. میکروگراف‌های TEM، مورفولوژی و سایز ذرات را مشخص می‌کنند. همچنین SEM ابزاری بسیار قوی برای آنالیز مورفولوژی، اندازه و سطح MNPs-AGENVC-CD است (Yu et al., 2016).

شکل ۲ نشان می‌دهد که نانوذره MNPs-AGENVC-CD ساختار کروی دارد و میانگین سایز ذرات ۳۰ تا ۷۰ نانومتر است. همچنین هاله‌ای روی ذرات کروی مشخص است که نشان‌دهنده اتصال خوب بتاسیکلودکسترین بر نانوذره مغناطیسی اصلاح شده است.

به منظور آنالیز عنصری بخشی از نانوجاذب به صورت تصادفی جدا شده است سپس توزیع اتمی روی سطح جاذب، سنجش شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، پس از اتصال زنجیره پلیمری Fe، ۲/۶۳ درصد و Si، ۲۲ درصد کاهش یافته است که به دلیل قرار گرفتن در سطوح داخلی نانو ساختار، کاملاً قابل توجیه است. از سوی دیگر به واسطه حضور گروه‌های سیلان و وینیل، افزایش قابل ملاحظه‌ای در C، ۱۰/۵۱ درصد و N، ۸/۲۷ درصد دیده شد که تأییدکننده اتصال موفقیت‌آمیز زنجیره پلیمری به Fe_3O_4 است. همچنین به دلیل اتصال بتاسیکلودکسترین، اکسیژن ۵۶/۵۸ درصد و هیدروژن به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش داشته است.

نتایج آنالیز CHN برای MNPs-AGENVC-CD تغییرات بدیهی را در درصد کربن، نیتروژن و هیدروژن، نسبت به MNPs

و تصاویر میکروسکوپ الکترونی RAYLEIGHT/UV-2601 عبوری^۱ با دستگاه مدل PHILIPS EM 208 تهیه شدند. مورفولوژی سطح جاذب، شکل و اندازه نانوجاذب مغناطیسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ مدل VEGA/TESCAN بررسی شد. آنالیز حرارتی^۳ با استفاده از دستگاه 10.00 در دمای اتاق تا بیش از ۶۰۰ درجه سلسیوس انجام شد و در نهایت آنالیز عنصری نمونه^۴ توسط دستگاه VarioEL V3.00 بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین مشخصات MNPs-AGENVC-CD

ساختار شیمیایی نانوجاذب مغناطیسی اصلاح شده با بتاسیکلودکسترین با استفاده از اسپکتروفوتومتر FTIR بررسی شد. طول موج 571 cm^{-1} مشخصه پیوندهای Fe-O در اشکال ۴ وجهی است (Kumari et al., 2015, Yuwei and Jianlong, 2011, Feng et al., 2012)

طول موج‌های ۸۰۱ و ۱۰۹۶ نشان‌دهنده اتصال گروه‌های سیلیکا با پیوندهای Si-O-Si است. پیک‌های ۲۱۹۳ و ۲۹۱۹ به ترتیب بیان‌کننده پیوندهای S-H و C-H هستند. طول موج‌های ۱۶۳۲ و ۳۴۱۹ نشان‌دهنده حضور گروه‌های هیدروکسیل است و

¹ Transmission Electron Microscope (TEM)

² Scanning Electron Microscopy (SEM)

³ Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

⁴ C-H-N Analysis (CHN)



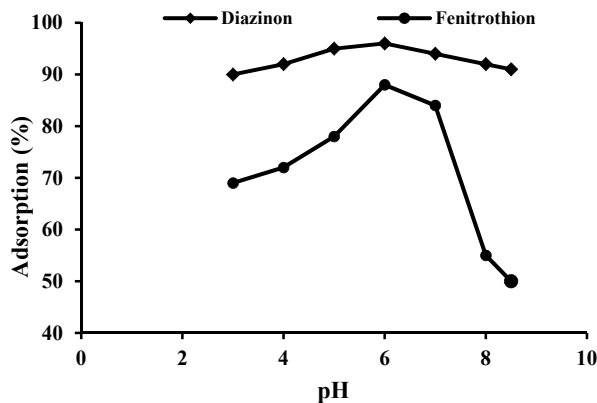


Fig. 3. Comparison of diazinon and phenitrothion adsorption percentages on MNPs-AGENVC-CD at different pH

شکل ۳- مقایسه درصد جذب دیازینون و فنیتروتیون روی MNPs-AGENVC-CD در pH های مختلف

می‌شود. در ضمن برای اطمینان از صحت سنجش pH بهینه، pH_{PZC} نیز بررسی شد. نتایج بررسی pH پتانسیل صفر نشان می‌دهد که با افزایش pH، pH_{PZC} کاهش یافته است (Li et al., 2012).

۳-۳- مطالعه ایزوترم‌های جذبی دیازینون و فنیتروتیون

همان‌طور که گفته شد، ایزوترم جذب روشی مناسب و ضروری در طراحی و بهینه‌سازی فرایندهای جذب است. چندین مدل ایزوترم برای ارزیابی تعادل جذب سطحی ترکیبات از محلول‌ها از جمله مدل لانگمیر و فروندلیچ ارائه شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۱، ضریب هم‌بستگی در مدل لانگمیر برای هر دو آلاینده بیش از این میزان در مدل فروندلیچ و تمکین است که نشان‌دهنده توزیع یکنواخت جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب به صورت تک‌لایه‌ای و همگن بوده است. به علاوه از آنجایی که مقدار R_L در مدل لانگمیر بین صفر و ۱ است، همچنین مقدار ثابت فروندلیچ و تمکین کمتر از ۱ بود می‌توان نتیجه گرفت که جذب دیازینون و فنیتروتیون روی MNPs-AGENVC-CD مطلوب بوده است و حداکثر ظرفیت جذب برای دیازینون ۳۴ و برای فنیتروتیون ۲۹ میلی‌گرم در گرم محاسبه شد. بنابراین با توجه به ضرایب رگرسیون به دست آمده در مدل‌های تعادلی ایزوترم، داده‌های حاصل از فرایند جذب با مدل ایزوترم لانگمیر بهتر توصیف می‌شود.

نشان می‌دهد. آنالیز عنصری نانوذره مغناطیسی نشان داد که درصد کربن، نیتروژن و هیدروژن به ترتیب ۵/۷۴۶، ۰/۲۷۱ و ۱/۶۹۹ بوده است که بعد از اتصال بتاسیکلودکسترتین به نانوذره مغناطیسی به دلیل حضور گروه‌های هیدروکسیل برای کربن و نیتروژن به شکل محسوس و قابل انتظاری کاهش درصد عنصری مشاهده شد. در حالی که درصد هیدروژن افزایش یافته است. درصد عناصر برای کربن، نیتروژن و هیدروژن به ترتیب ۵/۲۹۹، ۰/۸۶ و ۱/۳۱۶ بود.

بر اساس نتایج آنالیز حرارتی درصد وزنی نانوجاذب در بازه‌های دمایی مختلف کاهش یافته است. اولین کاهش درصد وزنی حدوداً ۶ درصد (به دلیل تبخیر مولکول‌های آب جذب سطحی شده در ۲۵۰ درجه سلسیوس مشاهده شد. سپس با افزایش دما بین ۳۷۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس کاهش درصد وزنی دیگری ۹ درصد رخ داده که به واسطه تخریب زنجیره پلیمری با افزایش دما رخ داده است. کاهش درصد وزنی نانوذره مغناطیسی اصلاح شده بیان‌کننده اتصال مطلوب زنجیره پلیمری MNPs به β -CD-AGENVC است.

۳-۲- بررسی اثر pH محلول بر فرایند جذب دیازینون و فنیتروتیون

یکی از ضروری‌ترین پارامترها در فرایند بررسی کارایی جذب نانوجاذب‌ها، pH بهینه است. بر این اساس فرایند بهینه‌یابی pH در سنجش توانایی جذب فنیتروتیون و دیازینون توسط MNPs-AGENVC-CD در محدوده pH معادل ۳/۵ تا ۸/۵ انجام شد. بر اساس نتایج به دست آمده که در شکل ۳ آمده است با افزایش pH برای فنیتروتیون و دیازینون جذب به تدریج افزایش یافته و در pH برابر ۶ به بیشترین مقدار خود رسیده است. به این صورت که برای دیازینون ۹۶ درصد و برای فنیتروتیون ۸۸ درصد به دست آمد و سپس در محدوده pH بازی به کمترین مقدار جذب رسیده است. ساختار توری شکل β -CD با گروه‌های متعدد هیدروکسیل در سطح و لایه درونی هیدروفوب موجب شده است که MNPs-AGENVC-CD درصد جذب زیادی در pH برابر ۶ داشته باشد (Sheng et al., 2010). همچنین در این pH پیوندهای قوی بین سطح هیدروفوبیک جاذب و مولکول هیدروفوب برقرار



جدول ۱- پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب دیازینون و فنیتروتیون

Table 1. Parameters of diazinon and phentrotion adsorption isotherm models

Isotherm models	Pesticides	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2
Langmuir isotherm	Diazinon	0.999	0.043	0.22	34.24
	Phenitrotation	0.996	0.221	0.035	29
Freundlich isotherm	Diazinon	K_F (mg/g)	n		R^2
	Phenitrotation	5.65	1.17		0.996
Tamkin isotherm	Diazinon	1.076	1.203		0.993
	Phenitrotation	B_T	A_T	b (J/mol)	R^2
Tamkin isotherm	Diazinon	0.941	531.74	5.12	4.66
	Phenitrotation	0.941	640.52	0.818	3.86

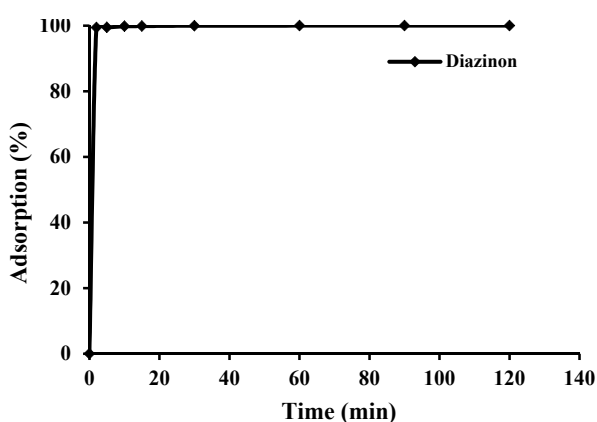


Fig. 4. Efficacy of diazinon uptake on MNPs-AGENVC-CD

شکل ۴- کارایی جذب دیازینون بر MNPs-AGENVC-CD

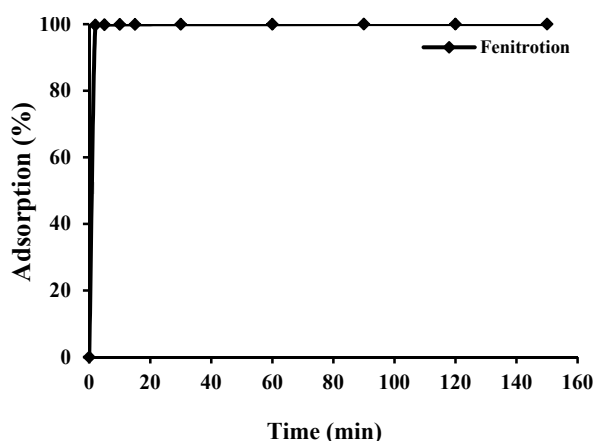


Fig. 5. Efficacy of phenitroth adsorption on MNPs-AGENVC-CD

شکل ۵- کارایی جذب فنیتروتیون بر MNPs-AGENVC-CD

۳-۴- مطالعه سینتیک جذب دیازینون و فنیتروتیون

پارامترهای مدل سینتیک جذب دیازینون و فنیتروتیون روی نانوجاذب MNPs-AGENVC-CD از رسم نمودار معادلات شبه درجه اول و دوم به دست می‌آید. همان گونه که از نتایج معادلات سینتیک برای جذب دیازینون و فنیتروتیون مشخص است میزان ضریب تعیین از معادله شبه درجه دوم پیروی می‌کند، چون که ضریب تعیین R^2 برای دیازینون و فنیتروتیون در معادله شبه درجه دوم برابر با ۱ بوده است و ضریب تعیین R^2 در معادله شبه درجه اول برای دیازینون و فنیتروتیون به ترتیب ۰/۹۶۲ و ۰/۹۱۸ بوده است (Tizro et al., 2019).

همچنین شکل‌های ۴ و ۵ کارایی جذب را در بازه‌های زمانی ۲ تا ۱۲۰ دقیقه نشان می‌دهد. با توجه به نتایج بهترین زمان جذب (زمان تعادل) برای دیازینون و فنیتروتیون ۹۰ دقیقه بوده است.

۳-۵- بررسی تأثیر تغییرات دما بر فرایند جذب دیازینون و فنیتروتیون

هدف از این آزمایش، بررسی تغییرات درجه حرارت بر فرایند جذب/وا جذب بود. محدوده دمای بررسی شده ۲۰ تا ۴۵ درجه سلسیوس در نظر گرفته شد. شکل‌های ۶ و ۷ مقایسه اثر دما بر فرایند جذب و وا جذب دیازینون و فنیتروتیون را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج به دست آمده، حداکثر درصد جذب برای دیازینون و فنیتروتیون به ترتیب ۹۵ و ۸۵ درصد بوده که در دمای ۲۰ درجه سلسیوس به دست آمده و حداقل درصد جذب نیز در ۴۵ درجه



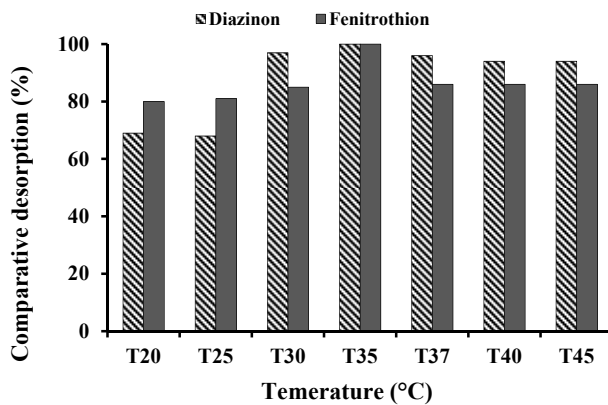


Fig. 7. Comparison of the relative desorption percentages of diazinon and fenitrothion of MNPs-AGENVC-CD at different temperatures

شکل ۷- مقایسه درصد نسبی واجذب دیازینون و فنیتروتیون از MNPs-AGENVC-CD در درجه حرارت‌های مختلف

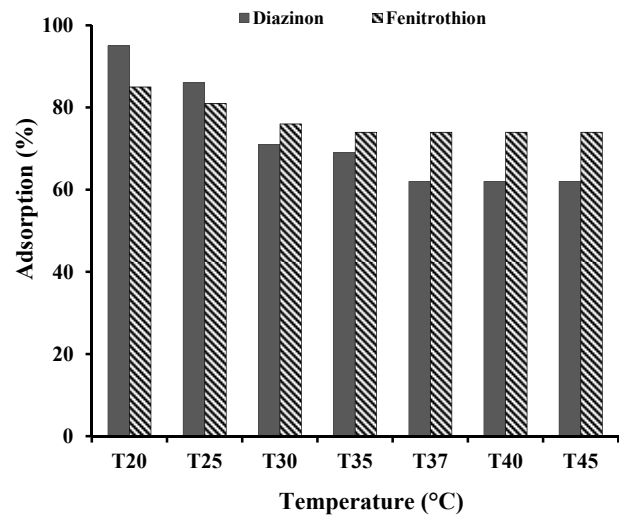


Fig. 6. Comparison of diazinon and fenitrothion adsorption percentages on MNPs-AGENVC-CD at different temperatures

شکل ۶- مقایسه درصد جذب دیازینون و فنیتروتیون روی MNPs-AGENVC-CD در درجه حرارت‌های مختلف

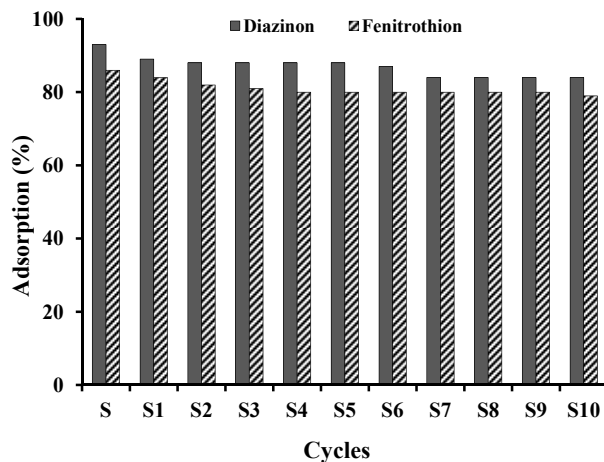


Fig. 8. Comparison of the ability of MNPs-AGENVC-CD to absorb diazinon and fenitrothion consecutively

شکل ۸- مقایسه توانایی MNPs-AGENVC-CD در جذب دیازینون و فنیتروتیون برای دفعات متوالی

۳-۶- بررسی قابلیت استفاده مجدد MNPs-AGENVC-CD به منظور حذف سموم

همان گونه که در شکل ۸ نشان داده شده است، جاذب MNPs-AGENVC-CD قابلیت جذب دیازینون و فنیتروتیون را حداقل برای ۱۰ مرتبه دارد. لازم به ذکر است که کارایی جاذب نانوجاذب برای دیازینون نسبت به فنیتروتیون در تمام دفعات تکرار فرایند عدد بیشتری را نشان می‌دهد. به این صورت که درصد

اتفاق افتاده است. بر مبنای اصل لوشاتلیه، با افزایش درجه حرارت درصد جذب کاهش یافته و واکنش گرمازا بوده است. از سوی دیگر به دلیل حضور پلیمر هوشمند حساس به دما، در دمای ۲۰ درجه، زنجیره پلیمری آماده پذیرش جذب شونده می‌شود و توانایی نانوجاذب برای جذب آلاینده‌ها از محلول آبی را افزایش می‌یابد.

بخش دیگر این آزمایش، بررسی اثر تغییرات درجه حرارت بر فرایند واجذب دیازینون و فنیتروتیون بود. لازم به ذکر است، بخش مهمی از پژوهش‌های انجام شده در این پژوهش به دلیل حضور پلیمر هوشمند حساس به دما طراحی شد.

بر اساس نتایج به دست آمده، نحوه عملکرد این زنجیره پلیمری در درجه حرارت‌های متفاوت به گونه‌ای بود که می‌توان با اتکا به آن فرایند جذب دیازینون و فنیتروتیون از محیط آبی را به شکل مطلوبی کنترل کرد. به این معنی که جاذب توانایی عملکرد دوگانه جذب و واجذب آلاینده را دارد. همان گونه که در شکل ۷ مشخص است، حداکثر واجذب آلاینده‌ها از سطح نانوجاذب در ۳۵ درجه سلسیوس اتفاق افتاده است.

در این دما زنجیره پلیمری جمع شده و در نتیجه این چروک خوردگی آلاینده‌ها از سطح جاذب به محیط آبی بر می‌گردند.



۱۵ دقیقه، واجذب دیازینون و فنیتروتیون به ترتیب ۹۵ و ۷۳ درصد بود. علاوه بر اینکه واجذب کامل در زمان ۳۰ دقیقه اتفاق افتاد و در نهایت در توان ۴۰ کیلووات و زمان ۱۵ دقیقه هر دو آفتکش ۱۰۰ درصد واجذب از روی نانوجاذب را داشتند. نتایج مشخص می‌کنند که با صرف انرژی کمتر نیز می‌توان به واجذب کامل هر دو آلاینده دست یافت.

۳-۸- ارزیابی توانایی MNPs-AGENVC-CD در حذف دیازینون و فنیتروتیون از نمونه آب حقیقی

صحت‌سنجی عملکرد نانوجاذب در محیط طبیعی با استفاده از شبیه‌سازی نمونه حقیقی انجام شد. غلظت فنیتروتیون و دیازینون باقیمانده در نمونه‌های آب توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی با ستون نیتروژن و دقت میکروگرم در لیتر سنجیده شد. نتایج نشان دادند که درصد جذب آلاینده از نمونه حقیقی آب توسط جاذب MNPs-AGENVC-CD برای دیازینون و فنیتروتیون

جذب در مرحله اول برای دیازینون ۹۳ درصد و برای فنیتروتیون ۸۶ درصد بوده که در انتهای چرخه فرایند برای دیازینون به ۸۴ درصد و برای فنیتروتیون به ۷۹ درصد رسید.

۳-۷- بررسی تأثیر اولتراسوند بر فرایند واجذب دیازینون و فنیتروتیون

در این پژوهش درصد واجذب فنیتروتیون و دیازینون از سطح MNPs-AGENVC-CD توسط دستگاه اولتراسوند بررسی شد و نتایج در شکل ۹ آمده است. هدف از این آزمایش تکاندن آلاینده از سطح جاذب در سه محدوده ۱۲، ۲۸ و ۴۰ کیلووات برای گزینش بهترین توان دستگاه برای واجذب آلاینده‌ها بود. محدوده زمانی بررسی شده ۲ تا ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. با مقایسه گراف‌های به دست آمده مشخص شد که در توان ۱۲ کیلووات و با گذشت ۱۵ دقیقه برای دیازینون واجذب ۱۰۰ درصد و برای فنیتروتیون واجذب ۹۶ درصد بود. در توان ۲۸ کیلووات و زمان

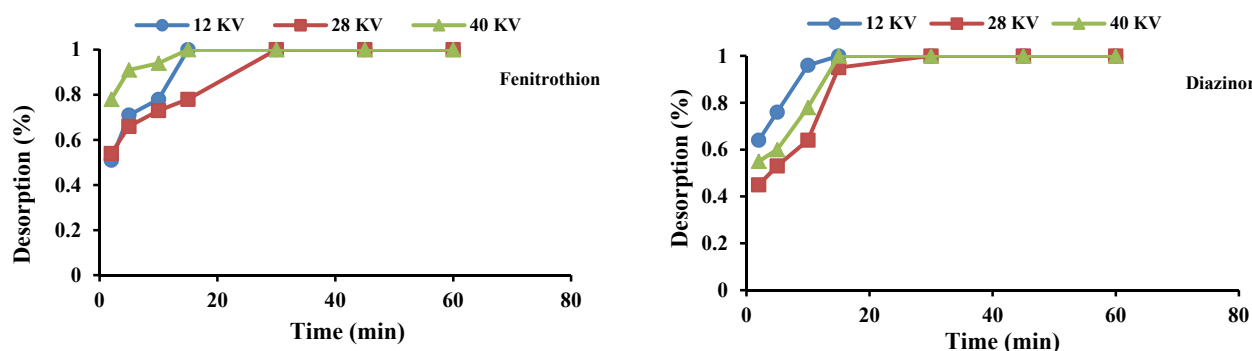


Fig. 9. Comparative diagram of diazinon and fenitrothion desorption at 12, 28 and 40 kW

شکل ۹- نمودار مقایسه‌ای واجذب در توان ۱۲، ۲۸ و ۴۰ کیلووات برای دیازینون و فنیتروتیون

جدول ۲- نتایج حاصل از بررسی عملکرد MNPs-AGENVC-CD در حذف دیازینون و فنیتروتیون از نمونه آب حقیقی

Table 2. Results of the study of the performance of MNPs-AGENVC-CD in the removal of diazinon and fenitrothion from real water samples

	Water sample of Shijan region	Standard deviation (RSD %)	Water samples Siahkeshim	Standard deviation (RSD%)	Water sample of Handkhaleh area	Standard deviation (RSD %)
Initial concentration of diazinon ($\mu\text{g/L}$)	100	-	100	-	100	-
Residual diazinon concentration ($\mu\text{g/L}$)	10<	90 \pm 0.09	10<	5.30 \pm 0.09	10<	5.30 \pm 0.09
Initial concentration of fenitrothion ($\mu\text{g/L}$)	100	-	100	-	100	-
Residual concentration of fenitrothion ($\mu\text{g/L}$)	0.15	0.15 \pm 0.02	0.16	0.16 \pm 0.01	0.23	0.23 \pm 0.4



جدول ۳- مقایسه نتایج پژوهش‌های گذشته در حذف آفت‌کش‌ها و نتایج این پژوهش

Table 3. Comparison of the results of previous studies on pesticide removal and the results of the present study

Author	Year	Nanoabsorbent	Contaminate	Removal rate (%)
Daneshvar et al.	2007	Nanocrystalline ZnO	Diazinon	80
Maddah and Shamsi	2012	Magnetic octadecylsilane	Diazinon	85
Mousavi et al.	2013	NH ₄ Cl-Activated carbon	Diazinon	97.5
Hennich et al.	2015	Fe ₃ O ₄ -TiO ₂	Methyl parathion	70
Mir Masoumi et al.	2017	TiO ₂ -Fe ₂ O ₃	Diazinon	89.9
This study	-	MNPs-AGENVC-CD	Diazinon	99
			Phenitrotation	99

ارگانوفسفره دیازینون و فنیتروتیون از محیط آبی بود. بر اساس نتایج، نانوجاذب MNPs-AGENVC-CD علاوه بر اینکه عملکرد بسیار مناسبی برای حذف آفت‌کش‌ها از محلول‌های آبی دارد، کارایی زیادی (بیش از ۹۵ درصد) نیز در حذف هر دو آفت‌کش از نمونه‌های آب حقیقی داشت. در نهایت می‌توان گفت ویژگی‌های منحصر به فرد این جاذب از جمله مراحل سنتز ساده‌تر نسبت به سایر نانوجاذب‌ها، تخلخل، سطح و ظرفیت جذب زیاد و واکنش نسبت به دما، MNPs-AGENVC-CD را به جاذبی مناسب و کارا برای حذف دیازینون و فنیتروتیون تبدیل کرده است. همچنین نتایج مقایسه جدول ۳ نیز نشان‌دهنده برتری MNPs-AGENVC-CD نسبت به سایر نانوجاذب‌های سنتز شده مطرح شده است.

۵- قدردانی

نویسندگان این پژوهش از دانشگاه آزاد اسلامی علوم و تحقیقات واحد تهران و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به دلیل حمایت‌های علمی و معنوی از این پژوهش سپاسگزاری می‌کنند.

References

- Abou El-Reash, Y. G. 2016. Magnetic chitosan modified with cysteine-glutaraldehyde as adsorbent for removal of heavy metals from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 3835-3847.
- Ada, K., Ergene, A., Tan, S. & Yalçın, E. 2009. Adsorption of remazol brilliant blue R using ZnO fine powder: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 637-644.
- Armaghan, M. & Amini, M. M. 2017. Adsorption of diazinon and fenitrothion on nanocrystalline magnesium oxides. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 91-99.

به ترتیب بیش از ۹۵ و ۹۹ درصد بود. بنابراین روش پیشنهاد شده برای جذب آفت‌کش‌های دیازینون و فنیتروتیون از نمونه‌های آب حقیقی نیز کاملاً مناسب بوده و نتایج مطابق با نتایج حاصل از نمونه‌های تست شده در آزمایشگاه بود. برای مقایسه بهتر، نتایج آنالیز نمونه‌های حقیقی آب در جدول ۲ آمده است.

۳-۹- مقایسه نتایج این پژوهش با پژوهش‌های قبلی

به منظور بررسی عملکرد نانوجاذب مغناطیسی اصلاح شده با پلیمر هوشمند حساس به دما و بتاسیکلودکسترتین در حذف دیازینون و فنیتروتیون، در جدول ۳ نتایج این پژوهش با چند پژوهش قبلی مقایسه شده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با روش هم‌رسوبی سنتز شده سپس پلیمر هوشمند حساس به دما و پلیمر توری شکل بتاسیکلودکسترتین، به نانوذرات متصل شد. هدف از تولید نانوجاذب MNPs-AGENVC-CD حذف آفت‌کش‌های



- Badruddoza, A. Z. M., Tay, A. S. H., Tan, P. Y., Hidajat, K. & Uddin, M. S. 2011. Carboxymethyl- β -cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: synthesis and adsorption studies. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 1177-1186.
- Bartrons Vilamala, M., Grimalt Obrador, J. & Catalan, J. 2012. Food web bioaccumulation of organohalogenated compounds in high mountain lakes. *Limnetica*, 31, 0155-164.
- Daneshvar, N., Aber, S., Dorraji, M. S., Khataee, A. R. & Rasoulifard, M. H. 2007. Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. *Separation and Purification Technology*, 58(1), 91-98.
- Farmany, A., Mortazavi, S. S. & Mahdavi, H. 2016. Ultrasound-assisted synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ core/shell with enhanced adsorption capacity for diazinon removal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 416, 75-80.
- Feng, L., Cao, M., Ma, X., Zhu, Y. & Hu, C. 2012. Superparamagnetic high-surface-area Fe_3O_4 nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. *Journal of Hazardous Materials*, 217, 439-446.
- Flores, L., Banjac, Z., Farré, M., Larrañaga, A., Mas-Martí, E., Muñoz, I., et al. 2014. Effects of a fungicide (imazalil) and an insecticide (diazinon) on stream fungi and invertebrates associated with litter breakdown. *Science of the Total Environment*, 476, 532-541.
- Jahed, B., Baghapour, M., Khatibi, M. S. & Khalili Najji, F. 2014. Application of activated carbon from waste newspaper in removing methylene blue dye from aqueous medium: isothermal, kinetic and thermodynamic study. *Modares Civil Engineering Journal*, 14, 28-39. (In Persian)
- Henych, J., Štengl, V., Slušná, M., Grygar, T. M., Janoš, P., Kuráň, P. et al., 2015. Degradation of organophosphorus pesticide parathion methyl on nanostructured titania-iron mixed oxides. *Applied Surface Science*, 344, 9-16.
- Kadam, A. A. & Lee, D. S. 2015. Glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanocomposites: reduction precipitation synthesis, characterization, and application for removal of hazardous textile dyes. *Bioresource Technology*, 193, 563-567.
- Khanjani, M. & Pourmirza, A. 2010. *Toxicology*, Bu Ali Sina University Pub., Hamedan, Iran. (In Persian)
- Kulkarni, S. A., Sawadh, P. S. & Kokate, K. K. 2012. Synthesis and characterization of Fe_3O_4 nanoparticles for engineering applications. *International Conference on Benchmarks in Engineering Science and Technology*, Maharashtra, India.
- Kumari, M., Pittman Jr, C. U. & Mohan, D. 2015. Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe_3O_4) nanospheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 442, 120-132.
- Lacin, O., Bayrak, B., Korkut, O. & Sayan, E. 2005. Modeling of adsorption and ultrasonic desorption of cadmium (II) and zinc (II) on local bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292, 330-335.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Li, J., Chen, C., Zhao, Y., Hu, J., Shao, D. & Wang, X. 2013. Synthesis of water-dispersible $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \beta$ -Cyclodextrin by plasma-induced grafting technique for pollutant treatment. *Chemical Engineering Journal*, 229, 296-303.
- Li, W., Liu, Y., Duan, J., Van Leeuwen, J. & Saint, C. P. 2015. UV and UV/ H_2O_2 treatment of diazinon and its influence on disinfection byproduct formation following chlorination. *Chemical Engineering Journal*, 274, 39-49.



- Li, Y. S., Church, J. S. & Woodhead, A. L. 2012. Infrared and raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 1543-1550.
- Liao, M. H. & Chen, D. H. 2002. Preparation and characterization of a novel magnetic nano-adsorbent. *Journal of Materials Chemistry*, 12, 3654-3659.
- Maddah, B. & Shamsi, J. 2012. Extraction and preconcentration of trace amounts of diazinon and fenitrothion from environmental water by magnetite octadecylsilane nanoparticles. *Journal of Chromatography A*, 1256, 40-45.
- Monier, M., Abdel-Latif, D. A. & Abou El-Reash, Y. G. 2016. Ion-imprinted modified chitosan resin for selective removal of Pd (II) ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 469, 344-354.
- Moussavi, G., Hosseini, H. & Alahabadi, A. 2013. The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄Cl-induced activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 214, 172-179.
- Mirmasoomi, S. R., Ghazi, M. M. & Galedari, M. 2017. Photocatalytic degradation of diazinon under visible light using TiO₂/Fe₂O₃ nanocomposite synthesized by ultrasonic-assisted impregnation method. *Separation and Purification Technology*, 175, 418-427.
- Panahi, H. A. & Alaei, H. S. 2014. β -Cyclodextrin/thermosensitive containing polymer brushes grafted onto magnetite nano-particles for extraction and determination of venlafaxine in biological and pharmaceutical samples. *International Journal of Pharmaceutics*, 476, 178-184.
- Pich, A., Bhattacharya, S., Ghosh, A. & Adler, H. J. 2005. Composite magnetic particles: 2. encapsulation of iron oxide by surfactant-free emulsion polymerization. *Polymer*, 46, 4596-4603.
- Pratt, D. Y., Wilson, L. D. & Kozinski, J. A. 2013. Preparation and sorption studies of glutaraldehyde cross-linked chitosan copolymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 395, 205-211.
- Rahimi, M., Wadi, D. & Vadi, M. 2014. Langmuir, freundlich and temkin adsorption isotherm of captopril an ace inhibitor (or angiotensin-converting-enzyme inhibitor) is a pharmaceutical drug used for the treatment of hypertension by multi-wall carbon nanotube. *Indian Journal of Fundamental and Applied Life Sciences*, 4, 933-937.
- Rahman, M. M., Chehimi, M. M., Fessi, H. & Elaissari, A. 2011. Highly temperature responsive core-shell magnetic particles: synthesis, characterization and colloidal properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 360, 556-564.
- Rajput, S., Pittman Jr, C. U. & Mohan, D. 2016. Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 468, 334-346.
- Sathishkumar, M., Binupriya, A. R., Kavitha, D., Selvakumar, R., Jayabalan, R., Choi, J. G., et al. 2009. Adsorption potential of maize cob carbon for 2, 4-dichlorophenol removal from aqueous solutions: equilibrium, kinetics and thermodynamics modeling. *Chemical Engineering Journal*, 147, 265-271.
- Sobhanardakani, S. & Zandipak, R. 2017. Synthesis and application of TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ nanoparticles as novel adsorbent for removal of Cd (II), Hg (II) and Ni (II) ions from water samples. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 19, 1913-1925.
- Sun, J., Yang, L., Jiang, M. & Xu, B. 2017. Stability and activity of immobilized trypsin on carboxymethyl chitosan-functionalized magnetic nanoparticles cross-linked with carbodiimide and glutaraldehyde. *Journal of Chromatography B*, 1054, 57-63.



- Sheng, G. D., Li, J. X., Shao, D. D., Hu, J., Chen, C. L., Chen, Y. X. et al., 2010. Kinetics and thermodynamics of adsorption of ionizable aromatic compounds from aqueous solutions by as-prepared and oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 505-516.
- Tomlin, C. 1994. *A world compendium-the pesticide manual, incorporating the agrochemicals handbook*. The Pesticide Manual British Crop Protection Council, Surrey, UK.
- Tizro, N., Moniri, E., Saeb, K., Panahi, H. A. & Ardakani, S. S. 2019. Preparation and application of grafted β -cyclodextrin/thermo-sensitive polymer onto modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nano-particles for fenitrothion elimination from aqueous solution. *Microchemical Journal*, 145, 59-67.
- Van Der Walt, H. & Chown, L. 2015. Polysorbate Stabilised Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ nanoparticle synthesis and characterisation. *Materials Today: Proceedings*, 2, 4081-4089.
- Wang, H., Liu, Y. G., Zeng, G. M., Hu, X. J., Hu, X., Li, T. T., et al. 2014. Grafting of β -cyclodextrin to magnetic graphene oxide via ethylenediamine and application for Cr (VI) removal. *Carbohydrate Polymers*, 113, 166-173.
- Wang, X., Summers, C. J. & Wang, Z. L. 2004. Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays. *Nano Letters*, 4, 423-426.
- World Health Organization (WHO), 2004. Back ground document or development of WHO Guidelines for drinking-water quality. *Fax*, 41(22), P. 791.
- Wu, F. C., Liu, B. L., Wu, K. T. & Tseng, R. L. 2010. A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 162, 21-27.
- Yang, R. B., Reddy, P. M., Chang, C. J., Chen, P. A., Chen, J. K. & Chang, C. C. 2016. Synthesis and characterization of Fe_3O_4 /polypyrrole/carbon nanotube composites with tunable microwave absorption properties: role of carbon nanotube and polypyrrole content. *Chemical Engineering Journal*, 285, 497-507.
- Yu, S., Wan, J. & Chen, K. 2016. A facile synthesis of superparamagnetic Fe_3O_4 supraparticles@ MIL-100 (Fe) core-shell nanostructures: preparation, characterization and biocompatibility. *Journal of Colloid and Interface Science*, 461, 173-178.
- Yu, W. & Xie, H. 2012. A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications. *Journal of Nanomaterials*, 2012(1), 1-17.
- Yuwei, C. & Jianlong, W. 2011. Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu (II) removal. *Chemical Engineering Journal*, 168, 286-292.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

