

تهیه و مطالعه ساختار نانوجاذب بسپاری حساس به دما و بررسی کارایی آن در حذف دیازینون

فاطمه رحیمی حاجی آبادی^۱، فریبا تدین*^۲، محمد صابر تهرانی^۱، همایون احمد پناهی^۳

۱- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۲- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران

۳- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکزی، تهران، ایران

چکیده:

در این پژوهش، یک نانوجاذب حساس به دما بر پایه گرافن اکسید، جهت حذف انتخابی دیازینون از محلول‌های آبی تهیه شده است. برای تشخیص گروه‌های عاملی نانوجاذب از تکنیک‌های طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز توزین حرارتی (TGA) استفاده شد. با استفاده از این روش‌ها مشاهده شد که گروه‌عاملی آمینی بر سطح نانوجاذب تشکیل شده است. جهت یافتن شرایط بهینه حذف، تاثیر پارامترهای موثر از قبیل pH، دما، مقدار جاذب، غلظت اولیه آنالیت و زمان تماس آزمایش شد. غلظت دیازینون باقی‌مانده در محلول آبی با روش طیف‌سنجی UV-Vis اندازه‌گیری شد. از نانوجاذب سنتز شده می‌توان ۷ مرتبه به طور مکرر در استخراج دیازینون استفاده کرد. همچنین، مطالعات مربوط به ایزوترم‌های جذبی نشان دادند که جذب دیازینون از معادله لانگمویر پیروی می‌کند. کاربرد نانوجاذب سنتز شده در نمونه‌های حقیقی نشانگر کارایی بالای این جاذب در حذف و استخراج انتخابی دیازینون از محیط‌های آبی است.

واژگان کلیدی: دیازینون، گرافن اکسید، نانوجاذب بسپاری، حذف آفت‌کش، بسپار حساس به دما.

*f-tadayon@iauo.tnb.ac.ir

۱- مقدمه

اشاره کرد که سلامت موجودات زنده و بهداشت محیط زیست را تحت تاثیر قرار می‌دهند [۲]. مقدار مصرف سموم تحت شرایط مختلف کشاورزی و آب و هوایی، در هر کشور بین نواحی مختلف یک کشور متفاوت است [۳]. ترکیبات ارگانوفسفره از بزرگترین و متنوع‌ترین آفت‌کش‌ها می‌باشند و در حدود ۴۰ درصد از آفت‌کش‌های ثبت شده در جهان را تشکیل می‌دهند. دیازینون، نمونه‌ای از ترکیبات ارگانوفسفره‌ای است که در صنایع کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد و با اسامی تجاری بازودین،

امروزه استفاده بیش از حد و مداوم آفت‌کش‌ها سلامت بشر را به مخاطره انداخته است، با نفوذ این آفت‌کش‌ها به آب‌های سطحی و زیرزمینی موجب آلودگی منابع مورد استفاده بشر شده‌اند [۱]. با توجه به افزایش روزافزون جمعیت و تامین مواد غذایی مورد نیاز بشر، طیف وسیعی از آفت‌کش مورد استفاده قرار می‌گیرد. از جمله آفت‌کش‌های قوی با سمیت بالا می‌توان به ترکیبات ارگانوفسفر

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۲۶

زمستان ۱۴۰۰ | شماره ۴ | سال هشتم

۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۸/۰۸

DOR: 20.1001.1.24235628.1400.8.4.3.8



نوسیدول، سارولکس، اگزودین، دیگران، دیکاپ و دیازول در ایران مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴]. مصرف بیش از حد آن به دلیل اثر رقابتی که با استیل کولین استراز روی سیستم عصبی انسان دارد به عنوان یک مختل کننده روی عمل غدد درون‌ریز عمل می‌کند، دیازینون پس از متابولیزه شدن به آنزیم استیل کولین استراز متصل شده و آن را غیر فعال می‌کند. مصرف دیازینون باید تحت کنترل باشد تا سلامت بشر و محیط‌زیست را به خطر نیندازد [۵].

بسیارهای حساس به گرما یا پاسخ‌دهنده به دما بسیارهایی هستند که تغییرات ناپیوسته و شدیدی را در خواص فیزیکی خود نسبت به دما نشان می‌دهند. سیستم‌های پاسخ‌دهنده به گرما به سه دسته هیدروژل‌ها، مایسل‌ها و بسپارزوم‌ها تقسیم‌بندی شده‌اند [۶]. هنگامی که بسپارهای حساس به دما در محلول آبی قرار می‌گیرند که درجه و محیط آبی از دمای بحرانی فراتر می‌رود، ساختار بسپارها به هم می‌ریزد و در محیط دانه‌های نامحلول تشکیل می‌شود. این بسپارها قابلیت حذف آسان، دارای ظرفیت جذب بالا، نمونه‌برداری آسان و سریع را در سطح نانویی فراهم می‌کند که از لحاظ اقتصادی به صرفه است [۷].

برای حذف آلاینده‌های آلی خطرناک مانند سموم ارگانوفسفره، اغلب از روش‌هایی مانند کواگولاسیون، اشعه UV - هیدروژن اکسید، فرایند اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) گوناگون شامل واکنش فنتون، فوتو-فنتون، ازن زنی و کلرزنی [۸] و همچنین روش های فوتوکاتالیست W_o_3 و Cds ، Zno ، TiO_2 [۹] استفاده شده است. از مشکلات این روش‌ها می‌توان به پیچیدگی فرایند، هزینه بالا و مصرف بالای مواد شیمیایی اشاره کرد. امروزه فرایند جذب پدیده‌ای است که توسط آن یک سیال یا مخلوطی از چند سیال در سطح یک جاذب جامد جذب شده و از طریق فیزیکی و شیمیایی پیوند تشکیل می‌دهد و به عنوان یک روش کارآمد و امیدوارکننده به‌طور گسترده برای تصفیه آب‌های سطحی و زیرزمینی برای شرب مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۰]. از مزایای این روش می‌توان به عدم تبدیل سموم به مواد دیگر، ارزان بودن فرایند نسبت به سایر فرایندهای حذف، سادگی، بهره‌برداری و سرعت و کارایی بالا، ظرفیت بالای جذب، خاصیت انتخابی، قابلیت احیا جاذب و بازیافت آلاینده جذب شده اشاره کرد [۱۱].

نانوجاذب‌ها دسته‌ای از ترکیبات نانو هستند که با ظرفیت بالای جذب که به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد مانند تخلخل بسیار بالا، سطح ویژه‌ی بسیار بالا، قابلیت تنظیم اندازه‌ی منافذ، چگالی کم، سازگار با محیط‌زیست، پایداری مکانیکی و حرارتی بالا و همچنین، مصرف انرژی کم حین فرایند احیا این ساختارها بنا به ویژگی‌های استثنایی ذکر شده، در زمینه‌های بسیار متعددی از جمله جذب سطحی و کاتالیست، کاربرد دارند. استفاده از مواد نانو برای توسعه راهکارهای عملی مناسب به منظور حذف ترکیبات سمی بسیار مفید است [۱۲].

در حذف دیازینون از محلول‌های آبی پژوهش‌هایی صورت گرفته است. پیشگر و همکارانش برای حذف این آفت کش با استفاده از یک نوع بسپار حساس به دما به راندمان حذف ۹۵ درصد در مدت زمان ۱۰ دقیقه رسیدند. آنان $pH=7$ و غلظت 20 mg L^{-1} دیازینون را به‌عنوان شرایط بهینه معرفی کردند [۱۳]. در مطالعه‌ای که توسط فرهادی و همکارانش انجام شده است کیتوسان اصلاح شده با نانوذرات آهن صفر به منظور حذف دیازینون از محلول‌های آبی سنتز و شرایط بهینه به همراه ایزوترم و سینتیک جذب نیز مشخص شده است [۱۴]. در تحقیق مالکی و همکاران، نانوکاتالیست تنگستن اکسید دوپ شده با نانوذرات زینک اکسید در حذف دیازینون سنتز شد. بیشترین درصد حذف (۸۳ درصد) در شرایط بهینه زمان ۱۲۰ دقیقه، $pH=7$ و غلظت 20 mg L^{-1} دیازینون بدست آمد [۱۵].

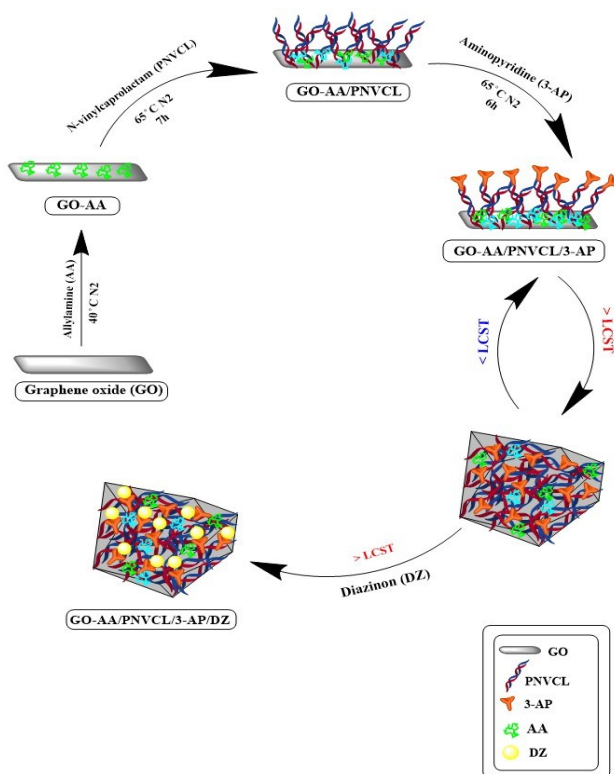
در اغلب مطالعه‌های صورت گرفته از روش‌های پر هزینه‌ای مانند HPLC استفاده شده است. در صورتی که در این تحقیق، از روش طیف‌سنجی UV-Vis به علت سادگی، سرعت بالا، ارزان و قابل دسترس بودن استفاده و بدین ترتیب امکان دستیابی به نتایج دقیق در مدت زمان کم فراهم شده است [۱۶].

هدف از پژوهش حاضر، تهیه نانوجاذب حساس به دما با استفاده از N-وینیل کاپرولاکتام بر روی بستر کربنی گرافن اکسید می‌باشد. از نانوجاذب سنتز شده، برای حذف انتخابی دیازینون موجود در پساب‌های آبی استفاده و آنالیزهای کمی توسط روش اسپکتروفتومتری UV-Vis انجام گرفت. از روش تک متغیره در بررسی مهم‌ترین فاکتورهای موثر بر حذف از قبیل pH، زمان

آغازگر ۲،۲ - آزو بیس ایزو بوتیرو نیتریل افزوده و به مدت ۷ h در دمای 65°C تحت نیتروژن رفلکس قرار گرفت (GO-AA/PNVCL).

در مرحله آخر با افزودن لیگاند آمین دار ۳- آمینو پیریدین (3-AP) و مخلوط شدن تحت گاز نیتروژن به مدت ۶h نانوجاذب مورد نظر سنتز شد (GO-AA/PNVCL/3-AP).

نانوجاذب سنتز شده حساس به دما بر روی بستر کربنی گرافن اکسید قرار داده شد. بدین ترتیب ذرات فرم کروی به خود گرفته و به علت کاهش انحلالیت و پراکنده شدن در محیط آبی، مقدار جذب دیازینون با جاذب افزایش می‌یابد. همچنین، گرافن اکسید خود به عنوان جاذب عمل کرده و به حذف آلاینده کمک می‌نماید. مقایسه مقدار جذب دیازینون با نانوجاذب سنتز شده به تنهایی با نانوجاذب سنتز شده بر بستر کربنی گرافن اکسید، اختلاف قابل توجهی را نشان داد.



شکل ۱: طرح‌واره از نحوه تهیه نانو جاذب و عملکرد آن

۲.۲.۲. پردازش داده‌های آماری

تماس، دما، غلظت اولیه دیانینون و مقدار جاذب استفاده شد. از مزایای روش پیشنهادی می‌توان به ارزان و کارآمد بودن و همچنین، سازگاری با محیط زیست اشاره کرد.

۲. بخش تجربی

۱،۲. مواد و دستگاه

برای تهیه نانوجاذب سنتز شده از آلایل آمین، اتانول مطلق و استواسات ۹۸٪ و لیگاند ۳- آمینوپیریدین از شرکت مرک استفاده شد. N-وینیل کاپرولاکتام ۹۸٪ و آفت کش دیازینون با درجه خلوص ۹۹٪ از شرکت سیگما تهیه شد. محلول استاندارد با غلظت ۱ ppm، از حل کردن ۱ mg از نمونه آفت کش در ۱۰۰ mL متانول آماده و با رقیق سازی پی‌درپی محلول‌های استاندارد در دامنه مورد نظر به طور روزانه تهیه شدند. متانول خالص تهیه شده از شرکت مرک به عنوان شاهد استفاده شد.

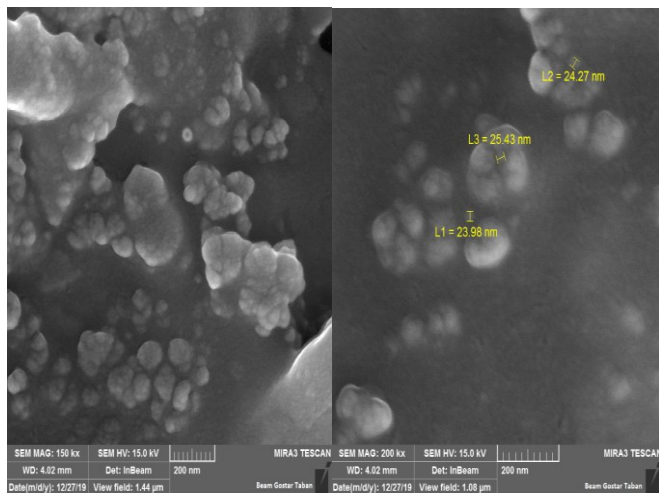
دستگاه‌های طیف‌سنجی (UV-Vis) ساخت شرکت Perkin Elmer آمریکا، مدل Lambda ۲۵ و طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه FT-IR، ساخت شرکت Jasco ژاپن با مدل ۴۱۰ مورد استفاده قرار گرفتند. ریخت‌شناسی نانو ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM ساخت شرکت ZEISS آلمان، مدل SIGMA VP-500 انجام شد. برای آنالیز حرارتی TGA از دستگاه Rheometric Scientific STA device ساخت آمریکا استفاده شد. آنالیز های کمی در طول موج ۲۴۵ nm و با سه مرتبه تکرار (n = ۳) انجام شد.

۲،۲. سنتز و اصلاح جاذب‌ها

۱،۲،۲. سنتز نانوجاذب

ابتدا گرافن با استفاده از روش هافمن تهیه [۱۷] و به یک گرم از آن ۴/۲۸ g سدیم متاپریدات (NaIO_4) حل شده در آب دیونیزه در دمای محیط افزوده و بر شیکر به مدت ۱۲۰ min هم‌زده شد. رسوب حاصل را در دمای 40°C در آون قرار داده تا پودر سیاه رنگ خشک و گرافن اکسید (GO) به دست آید. پودر بدست آمده رابه درون بالن دو دهانه منتقل و به آن ۱۲۰ mL اتانول و ۳۰ mL آلایل آمین (AA) افزوده و در دمای 40°C تحت نیتروژن هم‌زده شد (GO-AA). به GO اصلاح شده ۱۰ mL استواسات، ۰/۷g N-وینیل کاپرولاکتام (PNVCL)، ۰/۰۱ g

ریخت‌شناسی نانو ذرات سنتز شده بر روی بستر کربنی GO توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. تصویر SEM این نانوذرات در شکل ۲ مشاهده می‌شود. هر چقدر ذرات دارای ابعاد کوچکتری باشند، سطح تماس افزایش یافته و حذف بهتر انجام می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اندازه نانوذرات سنتز شده متخلخل با توزیع یکسان و اندازه تقریبی حدود ۲۵ nm است.



شکل ۲: تصویر SEM نانو جاذب سنتز شده بر بستر کربنی

به منظور تجزیه و تحلیل ساختار و خصوصیات شیمیایی نانوجاذب سنتز شده بر بستر کربنی گرافن اکسید از EDX با ولتاژ ۲۰ کیلو ولت استفاده شد. نتایج حاصل از EDX نمونه‌های سنتز شده در جدول ۲ نشان دهنده حضور عناصر کربن (۴۹/۶۶)، اکسیژن (۲۸/۹) و نیتروژن (۲۳/۲۴) می‌باشد. داده‌های حاصل از GO-AA/PNVCL/3-AP نشان می‌دهد. ۵۷/۷۷٪ از عناصر موجود نانوجاذب کربن، ۶/۰۹٪ اکسیژن و ۶۱/۸۶٪ نیتروژن است. این آنالیز وجود عناصر دیگر و یا به عبارتی حضور آلودگی در نانوجاذب را نشان نمی‌دهد. در این نمونه کربن، اکسیژن و نیتروژن به ترتیب وجود زنجیره‌های کربنی، گروه اپوکسید و گروه‌های عاملی آمینی را در ساختار نانوجاذب تایید می‌کنند. افزایش در درصد وزنی نیتروژن GO-AA/PNVCL/3-AP، نشان دهنده افزایش گروه‌های آمینی و تاییدی بر اصلاح سطح GO-AA با PNVCL و 3-AP است.

برای پردازش یافته‌ها از ویرایش ۲۲ نرم افزار آماری SPSS و برای اطمینان از نرمال بودن داده‌ها از آزمون کولموگروف - اسمیرنوف استفاده شد و داده‌های پرت با استفاده از نمودار جعبه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. برای ترسیم نمودارها نیز از ویرایش ۲۰۱۰ نرم افزار مایکروسافت Excel استفاده شد.

۳. نتایج و بحث

۱,۳. شناسایی و ریخت‌شناسی و آنالیز حرارتی ساختار نانو جاذب سنتز شده بر روی بستر کربنی گرافن اکسید

۱,۱,۳. نتایج طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسخ برای شناسایی ساختار نانو جاذب سنتز شده بر روی بستر کربنی گرافن اکسید

از طیف FT-IR به منظور شناسایی گروه‌های عاملی موجود در نانوجاذب سنتز شده و ارتباط بین گروه‌های شیمیایی ماتریس بستر کربنی گرافن اکسید استفاده شد. در جدول ۱ نتایج حاصل از باندهای جذبی در نواحی متفاوت بر بستر کربنی در گستره cm^{-1} ۴۰۰ - ۴۰۰۰ نشان داده شده است. باند جذبی وسیع در ناحیه cm^{-1} ۳۴۲۵ مربوط به ارتعاش کشش گروه OH و پس از افزودن آلایل آمین پیک cm^{-1} ۱۶۲۹ مربوط به ارتعاش خمشی NH است. پیک‌ها در نواحی cm^{-1} ۲۹۳۱ و cm^{-1} ۳۲۲۹ مربوط به CH آلیفاتیکی است که اثبات سنتز موفقیت آمیز نانوجاذب حساس به دما سنتز شده بر بستر کربنی گرافن اکسید را نشان می‌دهد.

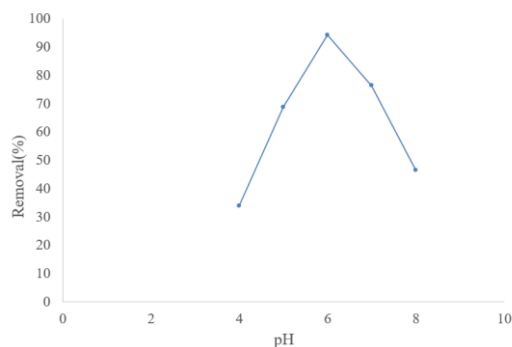
جدول ۱. نتایج FTIR در مراحل مختلف سنتز نانوجاذب

GO	3425 cm^{-1} OH stretching	1455 cm^{-1} NO stretching	766 cm^{-1} CH ₂ bending
GO-AA	3428 cm^{-1} OH stretching	1629 cm^{-1} amine bending	1561 cm^{-1} R-NO ₂
GO-AA/PNVCL	$3229, 2931\text{ cm}^{-1}$ aliphatic alkanes		
GO-AA/PNVCL/3-AP	3413 cm^{-1} NH	2899 cm^{-1} CH	1396 cm^{-1} CN

۲,۱,۳. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی برای شناسایی ویژگی‌های سطحی نانوجاذب سنتز شده بر بستر کربنی گرافن اکسید

۱،۲،۳. تاثیر pH بر مقدار حذف دیازینون

pH محلول نقش مهمی بر ظرفیت جذب داشته و می‌تواند بار سطحی جاذب و گروه‌های عاملی موجود در جایگاه فعال را تحت تاثیر قرار دهد. تاثیر pH محلول در مقدار حذف دیازینون با نانوجاذب سنتز شده بر بستر کربنی گرافن اکسید در دامنه pH-های ۳ الی ۹ با افزودن ۰/۱ گرم نانوجاذب مورد مطالعه قرار گرفت. در pHهای بشدت قلیایی آبکافت دیازینون صورت گرفته و فرمولاسیون سم می‌شکند، همچنین، در این گونه محیط از کارایی نانوجاذب کاسته شده و نتیجه آن، کاهش قابل توجه حذف است. در pHهای بسیار اسیدی آفت‌کش و نمونه‌های حقیقی (گیاهان سم پاشی شده) به تدریج مورد تجزیه قرار می‌گیرند. از طرف دیگر، نانوجاذب بسیاری پروتونه شده و گروه‌های عاملی بر سطح جاذب غیرفعال می‌شوند [۲۰]. در شکل ۴ مقدار درصد حذف آلاینده بر حسب تغییرات pH نشان داده شده است. بیشترین حذف آلاینده در pH برابر ۶ انجام می‌شود.



شکل ۴: بررسی تاثیر pH بر مقدار حذف دیازینون (n=3)

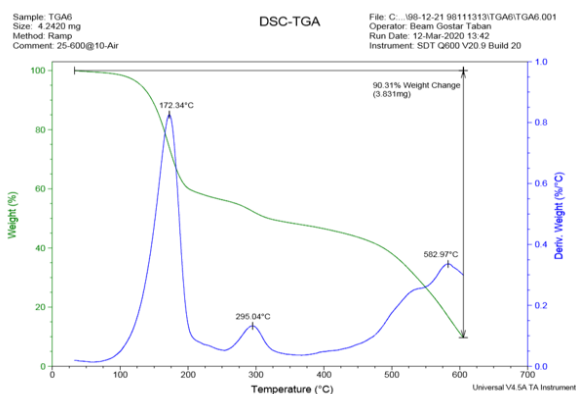
پتانسیل زتا بهترین شاخص برای تعیین وضعیت الکتریکی سطح ذرات است، چون نشان‌دهنده‌ی لایه‌ی میزان تجمع بار در سطح غیرمتحرک و شدت جذب یون‌های مخالف ذره است. بنابراین، بار ذرات اغلب بر حسب پتانسیل زتا گزارش می‌شود. بالا بودن پتانسیل زتای ذرات کلئیدی موجب بالا رفتن نیروی دافعه الکترواستاتیک و در نتیجه افزایش پایداری فیزیکی سیستم می‌شود [۲۱].

جدول ۲: مقایسه نتایج EDX پیش و پس از افزودن گروه‌های آمینی

نمونه	C (wt %)	O (wt %)	N (wt %)
GO-AA	۶۶/۴۹	۹/۲۸	۲۴/۲۳
GO-AA/PNVCL/3-AP	۵۷/۷۷	۶/۰۹	۶۱/۸۶

۳،۱،۳. نتایج آنالیز حرارتی برای شناسایی ویژگی‌های سطحی نانوجاذب سنتز شده

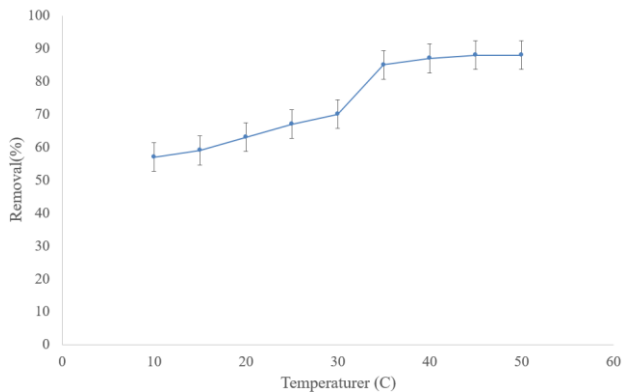
رفتار حرارتی نانوجاذب سنتز شده بر بستر کربنی گرافن اکسید در گستره °C ۶۰۰- بررسی شد. طبق منحنی TGA سه درجه حرارت تجزیه مشاهده شده است، نخستین تجزیه حدود ۴۵٪ به دلیل تبخیر آب سطحی جذب شده و حلال و سایر مواد فرار بین °C ۰ تا ۱۷۲ رخ داده است. دومین کاهش وزن حدود ۱۵٪ در دمای °C ۱۷۲-۲۹۵ است که مربوط به تجزیه زنجیره‌های بسیاری است و کاهش وزن سوم در دمای °C ۵۸۲ حدود ۳۵٪ بود و می‌توان آن را ناشی از سوزاندن GO و تجزیه پیریدین دانست [۱۸-۱۹]. با نتایج به دست آمده از TGA در شکل ۳ نشان می‌دهد که نانوجاذب مورد نظر با موفقیت تهیه شده است.



شکل ۳: تصویر TGA نانوجاذب سنتز شده بر بستر کربنی

۲،۳. بهینه‌سازی جاذب

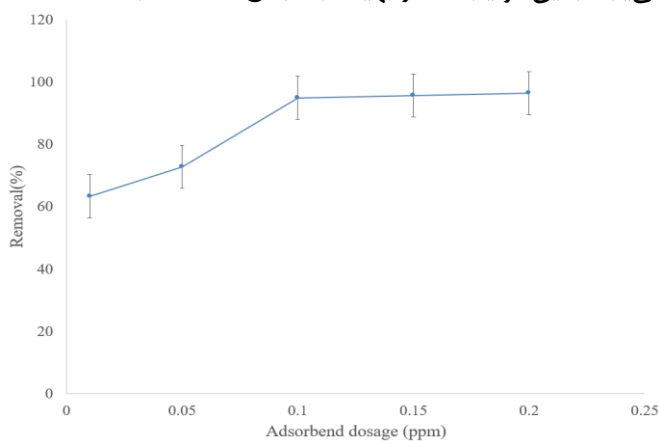
در این قسمت به بررسی تاثیر عوامل گوناگون بر حذف دیازینون با نانوجاذب تهیه شده، می‌پردازیم. در این بخش، آزمایش‌ها در سه تکرار و سطح اطمینان ۹۵٪ در نظر گرفته شده‌اند.



شکل ۳: بررسی تاثیر دما بر مقدار حذف دیازینون (n = ۳)

۳،۲،۳. تاثیر مقدار دوز جاذب بر مقدار حذف دیازینون

به منظور بررسی مقدار دوز جاذب، فرایند حذف دیازینون با مقادیر ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲ g نانوجاذب به محلول حاوی دیازینون با غلظت 10^{-5} ppm در $pH = 6$ بهینه شد. شکل ۷ تاثیر مقدار جاذب بر مقدار درصد حذف آلاینده را نشان می‌دهد، با افزایش مقدار دوز نانوجاذب حذف دیازینون افزایش یافته و پس از رسیدن به مقدار بهینه مقدار حذف تقریباً ثابت باقی مانده است و تغییر چشمگیری در درصد حذف مشاهده نخواهد شد. زیرا با افزایش مقدار نانو جاذب، مساحت سطح و تعداد مکان‌های فعال سطح و در نتیجه ظرفیت جاذب برای حذف آلاینده افزایش می‌یابد. بدین ترتیب مقدار بهینه جاذب ۰/۱g انتخاب شد.

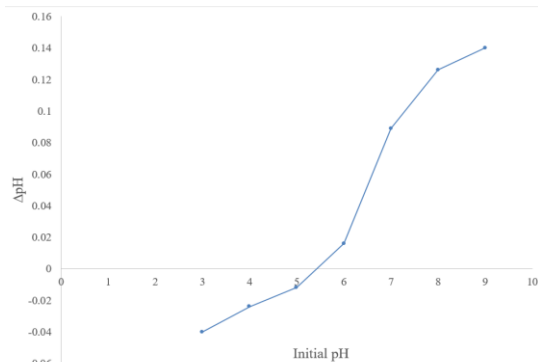


شکل ۷: تاثیر مقدار دوز جاذب بر مقدار حذف دیازینون (n = ۳)

۴،۲،۳. تاثیر زمان تماس و غلظت اولیه دیازینون بر مقدار حذف دیازینون

تاثیر زمان تماس در گستره ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ min با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که انتظار می‌رود هرچه قدر زمان تماس برخورد مولکول‌ها بیشتر

اندازه‌گیری پتانسیل زتا (شکل ۵)، نشان‌دهنده این واقعیت است که دیازینون به خوبی می‌تواند جذب سطحی نانوجاذب شود. باتوجه به این مطلب که مقدار پتانسیل زتا با چگالی بار سطحی ذرات رابطه مستقیم داشته و همچنین دیازینون دارای مولکول‌هایی با بارخشی است، نسبت به حرکت ذرات در میدان الکتریکی و بار موجود در محیط، $pH = 6$ تایید می‌شود [۲۲].



شکل ۵: بررسی پتانسیل زتا بر مقدار حذف دیازینون

۲،۲،۳. تاثیر دما بر مقدار حذف دیازینون

دما به عنوان یکی از عوامل موثر در تعیین ظرفیت جاذب، از دیگر پارامترهای مهم و تاثیرگذار در فرایندهای فیزیکی و شیمیایی جذب است [۲۳]. با توجه به اثر مثبت افزایش دما بر مقدار جذب دیازینون از محلول در این مطالعه، می‌توان این واکنش جذب را فرایندی گرماگیر دانست. افزایش مقدار جذب دیازینون با نانو جاذب، مرتبط به دو عامل زیر دانست: (۱) افزایش دما باعث حرکت سریع مولکول‌ها و به دنبال آن افزایش برخورد موثر بین مولکول‌های دیازینون و نانوجاذب، احتمال جذب مولکول‌های دیازینون بر بستر نانو جاذب افزایش خواهد یافت، (۲) افزایش دما باعث تورم و افزایش حجم حفره و تخلخل سطح نانو جاذب بر بستر کربنی گرافن اکسید شده و در نتیجه سایت‌های فعال روی سطح نانو جاذب و به ویژه سطوح داخلی و حفرات به راحتی در دسترس مولکول‌های دیازینون قرار نگیرند. به طور کلی می‌توان اظهار داشت که افزایش مقدار جذب آلاینده با افزایش دما نشانگر این واقعیت است که در فرایند جذب با جاذب، سنتتیک فرایند عامل کنترل‌کننده است. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است مقدار حذف آلاینده در دمای $35^{\circ}C$ افزایش یافته و پس از آن تغییر چشمگیری در فرایند جذب مشاهده نمی‌شود، در نتیجه این دما به عنوان بهینه در حذف دیازینون انتخاب شد.

ایزوترم جذب یکی از عوامل مهم در طراحی سیستم‌های جذب می باشد. در واقع ایزوترم جذب چگونگی فعل و انفعال بین جاذب و جسم جذب شونده را تشریح می کند. پس همواره به عنوان یک عامل اساسی برای تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه نمودن مصرف جاذب در نظر گرفته می شود [۲۵]. ایزوترم‌های جذبی گوناگون مانند لانگمویر و فرندلیچ در جذب وجود داشته، در صورتی که داده‌های تجربی انطباق خوبی با داده‌های به دست آمده از ایزوترم لانگمویر داشته باشند، جذب دیازینون روی سطح جاذب به صورت تک لایه بوده و مکان‌های مشابه محدودی روی سطح جاذب وجود دارد و در تمامی سطح‌های جاذب جذب یکسان و پیوندهای جذب برگشت پذیر فرض می شود [۲۵].

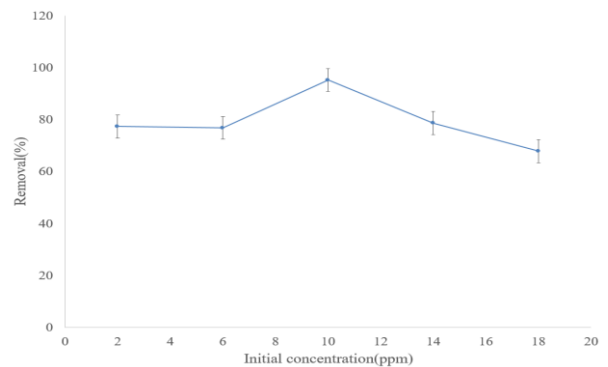
$$C_e/q_e = 1/K_a Q_m + C_e/Q_m \quad (1) \quad [25]$$

که در معادله Q_e مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب یا ظرفیت جذب تعادلی ($mg.g^{-1}$)، C_e غلظت تعادلی نهایی ماده جذب شونده پس از برقراری تعادل ($mg.L^{-1}$)، k_a ثابت تعادلی جذب که به انرژی جذب مربوط می شود ($mg.L^{-1}$)، Q_m ، ماکزیمم ظرفیت جذب به صورت تک لایه ($mg.g^{-1}$) و b ثابت ایزوترم لانگمویر است که برای هر سیستم در دمای معین تعیین می شود. براساس ایزوترم لانگمویر ماکزیمم ظرفیت جذب تئوری $Q_m = 1/835 (mg.g^{-1})$ و ثابت جذب لانگمویر ($mg.L^{-1}$) $K = 0.2137$ به ترتیب با استفاده از شیب و عرض از مبدا نمودار C_e/q_e بر حسب C_e به دست آمده‌اند.

ایزوترم فرندلیچ نخستین منحنی هم‌دمایی است که در بررسی فرایند جذب استفاده می شود. مقدار ماده جذب شده، تابع مشخصات ماده جذب شونده، غلظت آن در محلول و دما است. در مدل فرندلیچ، انرژی جذب به طور نمایی با کامل شدن مراکز جذبی بر جاذب کاهش می یابد. ایزوترم‌های جذب به منظور تعریف جرم جذب شده از ماده جذب شونده به ازای واحد جرم ماده جاذب استفاده می شوند [۲۶].

n ، مقدار انحراف از جذب خطی است. اگر این پارامتر برابر یک باشد جذب به صورت خطی و اگر کوچک تر از یک باشد، جذب شیمیایی و اگر بزرگ تر از یک باشد فرایند جذب به صورت فیزیکی و مطلوب رخ می دهد. این رابطه به شکل لگاریتمی به صورت خطی براساس معادله زیر در می آید [۲۶].

باشد مقدار حذف دیازینون بیشتر خواهد بود. طبق نتایج بدست آمده، اختلاف چشمگیری در حذف دیازینون در زمان‌های ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه مشاهده نشد، از این رو ۱۲۰ دقیقه به عنوان مقدار بهینه زمان تماس انتخاب شد. همچنین، غلظت در گستره غلظتی ۲، ۶، ۱۰، ۱۴، ۱۸ ppm با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت اولیه دیازینون، مقدار حذف دیازینون افزایش می یابد. نتایج بدست آمده در شکل ۸ نشان داده شده است. افزایش غلظت اولیه در فرایند طبق اصل لوشاتلیه سبب افزایش کارایی فرایند و منطبق بر نظریه برخورد سبب افزایش سرعت واکنش می گردد که باعث حذف بیشتر آلاینده می شود. این فرایند تا جایی ادامه می یابد که سایت‌های فعال در سطح جاذب از دیازینون غنی شده و پس از آن با سیر نزولی روبرو خواهیم شد. [۲۴]



شکل ۸: بررسی تاثیر غلظت اولیه دیازینون بر مقدار حذف دیازینون ($n=3$)

۳.۳. سنتیک جذب

۱.۳.۳. بررسی توانایی قابلیت استفاده مجدد از جاذب

برای بررسی تعداد دفعات استفاده از سایت‌های جاذب و تعیین مقدار جذب دیازینون در هر بار استفاده، آزمایش‌های مربوطه انجام گرفت. نتایج نشان دادند، پس از ۷ بار استفاده از جاذب حدود ۳۰ درصد توانایی آن کاهش می یابد. بنابراین، از جاذب پیشنهادی می توان به عنوان یک جاذب پایدار در دفعات مکرر برای استخراج دیازینون استفاده کرد.

۳.۴. ترمودینامیک جذب

۱.۴.۳. ایزوترم‌های جذب

جدول ۳: مقایسه نانوجاذب سنتز شده با سایر نانوجاذب ها

نانوجاذب	pH	زمان (min)	غلظت (mg L ⁻¹)	درصد حذف	مرجع
WO ₃ -doped ZnO	۷	۱۲۰	۲۰	۸۳-۸۹	[۱۵]
MIP-APTES-MNP	۸	۲۰	۲۵	۹۲	[۲۷]
TNP	۷	۱۰	۵۰	۹۵	[۱۳]
CS/Nzvi	۴/۶	۲۰	۱۰۰	۹۶/۹۵	[۱۴]
GO-AA/PNVCL/3-AP	۶	۱۲۰	۱۰	۹۴/۸۹۷/۱	مطالعه حاضر

۴- نتیجه گیری

بسیارهای هوشمند متعددی با قابلیت‌های مختلف در زمینه‌های تخصصی و تجاری مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این بسپارها با ایجاد تغییر در ساختار خود در اثر یک محرک، پاسخی خاص و مناسب را به محیط می‌دهند. دیازینون به عنوان یک آفت‌کش شیمیایی به دلیل طیف اثربخشی گسترده‌ای که دارد مورد توجه بسیاری از تولیدکنندگان محصولات کشاورزی قرار گرفته‌است، اما در صورت عدم رعایت دوره ماندگاری آن، وجود بقایای سم در محصولات کشاورزی علاوه بر آلودگی محیط زیست، سلامت مصرف کنندگان را نیز تهدید می‌کند. در این مطالعه، نانوجاذب بسپاری حساس به دما در بستر کربنی تهیه و پارامترهای موثر در حذف مقادیر بسیار ناچیز آفت‌کش دیازینون در محلول‌های آبی با استفاده از آن مورد بررسی قرار گرفت. برای اندازه‌گیری دیازینون از روش UV-Vis به عنوان یک روش آسان و سریع، با تکرارپذیری بالا و عدم نیاز به تجهیزات ویژه استفاده شد. به منظور بیان توانایی روش پیشنهادی تحت شرایط یکسان، نمونه‌هایی برای کار با HPLC آماده شد. از مقایسه بین نتایج به دست آمده بین روش‌های UV-Vis و HPLC اختلاف معنی‌داری در اندازه‌گیری غلظت دیازینون مشاهده نشد. نتایج FT-IR و TGA تشکیل بسپار نانو جاذب با پایداری حرارتی و تصویر SEM سطح متخلخل با توزیع یکسان را تایید می‌کنند. مطالعه ایزوترم‌های جذب، تبعیت حذف آلاینده توسط نانوجاذب از ایزوترم لانگمویر را بیان کرده و می‌توان نتیجه گرفت که سطح جاذب حالت همگن داشته و بر سطح بستر کربنی گروه‌های آمینی وجود دارند. عوامل مذکور باعث جذب سریع با مقادیر بالای دیازینون با جاذب شده و ۷ مرتبه به طور مکرر قابل استفاده است. به طور کلی می‌توان گفت روش پیشنهادی به طور

$$[26] \quad \ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (2)$$

در این معادله K_f ثابت فرندلیچ (1/g)، بیان‌کننده ضریب توزیع (جذب) است و نشان‌دهنده مقدار گونه جذب شده در غلظت تعادلی واحد روی جاذب است. همچنین، ثابت فرندلیچ n مقدار انحراف از جذب خطی است. پارامترهای فرندلیچ شامل (mg.g⁻¹)⁻ⁿ $K_f = 0.5449$ و $n = 2/5494$ به ترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار $\ln q_e$ بر حسب $\ln C_e$ به دست آمده‌اند.

از مطالعه مدل ایزوترم‌های جذبی، ضریب جذب مدل لانگمویر و فرندلیچ به ترتیب عبارتند از ۰/۹۷۳۹، ۰/۹۹۲۲ که این نتایج نشان می‌دهد که جذب سطحی بیشتر از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند.

۵.۳. نمونه آلوده شده (نمونه حقیقی)

در این پژوهش، به منظور ارزیابی جاذب تهیه شده در نمونه‌های حقیقی، در دو سطح غلظتی مختلف آلوده سازی آب آزمایشگاه با آلاینده (اسپایک) تهیه و در شرایط مطلوب آزمایش شد. راندمان حذف دیازینون توسط نانوجاذب در نمونه اول با غلظت ۱۰×۱۰^{-۴} mg.L⁻¹ و نمونه دوم با غلظت ۱۰×۱۰^{-۴} mg.L⁻¹ به ترتیب ۹۷/۱۰ و ۹۴/۸۰ است. درصد حذف بالای آلاینده به کارایی قابل توجه نانوجاذب حساس به دما بر بستر کربنی گرافن اکسید در ماتریس‌های پیچیده اشاره دارد.

۶.۳. مقایسه نانوجاذب سنتز شده با سایر نانوجاذب‌ها

به منظور بررسی و مقایسه جاذب پیشنهادی در حذف دیازینون از محلول‌های آبی، با سایر جاذب‌ها نتایج این مطالعه با سایر داده‌های گزارش شده مقایسه و در جدول ۳ خلاصه شد. این مقایسه نشان می‌دهد که نانوجاذب سنتز شده به علت حضور بسپار حساس به دما، دارای انقباض سریع در زنجیره‌های بسپاری می‌باشد که نتیجه آن منجر به حذف سریع دیازینون می‌شود.

- [19] S. Aliannejadi, A.H. Hassani, H. Ahmad Panahi, S. M. Borghei. "Fabrication and characterization of highbranched recyclable PAMAM dendrimer polymers on the modified magnetic nanoparticles for removing naphthalene from aqueous solutions". *Microchemical Journal*. 145,767-77, 2019.
- [20] M. Khoshmanzar, B. Ghanbarzadeh, H. Hamishekar, M. Sowti, R. Rezayi Mokarram, "Investigation of effective parameters on particle size, zeta potential and steady rheological properties of colloidal system based on carrageenan-caseinate nanoparticles", 1(4),255-272,2011.
- [21] O. M. Lemine, "Effect of milling conditions on the formation of ZnFe₂O₄ nanocrystalline", *International Journal of Physical Sciences*, 8, 380-387, 2013.
- [22] G. Hosseini, A. Maleki, H. Daraei, E. Faez, YD.Shahamat, "Electrochemical process for diazinon removal from aqueous media: design of experiments", *Arabian Journal for Science and Engineering*, 40, 3041-3046, 2015.
- [23] F. Delval, G. Crini, N. Morin, J. Vebrel, S. Bertini, G. Torri, "The sorption of several types of dye on crosslinked polysaccharides derivatives", *Dyes and Pigments*, 53, 79-92,2002.
- [24] R. Hussain, A.B. Dayang Radiah, F. H. Kamil, F. Mohd Yasinb, S. Kamarudinb, H.M. Yusoff, "Physical Properties of Reduced Graphite Oxide Prepared via Chemical Reduction by Using Ammonia solution as a Reducing Agent", *Materials Science and Engineering*,454,2018.
- [25] E. Yilmaz, K. Haupt, K. Mosbach Prof, "The Use of Immobilized Templates—A New Approach in Molecular Imprinting" *Journal of the German Chemical Society*, 60(20), 4956-4960, 2021.
- [26] A. M. Al-Attar, "Effect of grapeseed oil on diazinon-induced physiological and histopathological alterations in rats", *Saudi Journal of Biological Sciences*, 22 (3), 284-292, 2015.
- [27] M. Mehdipour, M. Ansari, M. Pournamdari, L. Zeidabadinejad, M. Kazemipour, "Selective extraction of organophosphorous pesticides in plasma by magnetic molecularly imprinted polymers with the aid of computational design", *Analitical Methods*, 10, 4136-4142, 2018.



Preparation and study of the structure of temperature sensitive polymer nanosorbent and its efficiency in diazinon removal

F.Rahimihajabadi¹, F. Tadayon^{1*}, M. Sabertehrani¹, H.AhmadPanahi³

1. Factually chemistry, Islamic Azad University Science and Research Branch, Tehran,Iran

2. Factually chemistry, Islamic Azad University Tehran North Branch ,Tehran,Iran

3. Factually chemistry, Islamic Azad University Central Tehran Branch, Tehran,Iran

Abstract: In this study a graphene oxide nanoparticles were synthesized based on the temperature-sensitive absorbent to selectively absorb diazinon from aqueous solutions. Infrared spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscope (SEM) and thermal balance analysis (TGA) techniques were used to detect nanosorbent functional groups. Using these techniques, it was observed that the amine functional group was formed on the surface of the nanosorbent. To find the optimal removal conditions, the effect of effective parameters such as pH, temperature, adsorbent amount, initial analyte concentration and contact time were tested. The concentration of residual diazinon in aqueous solution was measured by Uv-Vis spectrophotometry. The synthesized nanosorbent can be used 7 times repeatedly to extract diazinon. Also, studies on absorption isotherms have shown that diazinon uptake follows the Langmuir equation. The application of synthesized nanosorbents in real samples indicates the high efficiency of this adsorbent in the selective removal and extraction of diazinon from aqueous environment.

Keywords: Diazinon, Graphene oxide, Polymer nanosorbent, Pesticide removal, Temperature sensitive polymer.