



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## حذف علف کش‌های ۴و۲ دی کلرو فنوکسی استیک اسید و متیل کلرو فنوکسی استیک اسید از محیط‌های آبی با استفاده از نانوجاذب مغناطیسی پلی‌مردار

- علیرضا حاجی قاسمخان<sup>۱</sup>، لعبت تقوی<sup>۱\*</sup>، الهام منیری<sup>۲</sup>، امیرحسام حسنی<sup>۳</sup>، همایون احمدپناهی<sup>۴</sup>  
۱- گروه علوم محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران  
۲- گروه شیمی، واحد ورامین-پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران  
۳- گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران  
۴- گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

**زمینه و هدف:** استفاده روز افزون از سم و کود شیمیایی در کشاورزی به منظور بهره‌وری بیشتر از زمین‌های حاصلخیز، منجر به آلودگی منابع آب به انواع آلاینده‌ها از جمله علف کش‌ها شده است. در این پژوهش، یک نانوجاذب مغناطیسی پلی‌مردار جدید به نام PV/S-g-3D-GO/N سنتز و برای حذف علف کش‌های ۴و۲ دی کلرو فنوکسی استیک اسید (2,4-D) و متیل کلرو فنوکسی استیک اسید (MCPA) به کار گرفته شده است. روش بررسی: جهت بررسی ساختار نانوجاذب سنتز شده از تکنیک‌های FTIR، FESEM، TEM، XRD، VSM و TGA استفاده و اثر پارامترهای pH، دما، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه بر جذب بهینه علف کش‌ها، مطالعه شد. همچنین مطالعات سینتیکی، ایزوترمی و ترمودینامیکی جذب نیز مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌ها: نتایج نشان داد در شرایط بهینه جذب، شامل pH برابر با ۳ برای هر دو علف کش مذکور، زمان تماس ۱۸۰ min برای علف کش 2,4-D و ۳۰۰ min برای علف کش MCPA، دوز جاذب برابر با ۵ g/L و دما برابر با ۵۰ °C برای هر دو علف کش مورد مطالعه، ماکزیم ظرفیت جذب ( $q_{max}$ ) در مورد 2,4-D به ۵/۶۲ mg/g و در مورد علف کش MCPA به ۴/۹۴ mg/g می‌رسد. همچنین نانوجاذب سنتز شده برای حذف علف کش‌های 2,4-D و MCPA از نمونه‌های واقعی با موفقیت کامل (راندمان حذف ۱۰۰ درصد) به کار گرفته شد. شایان ذکر است برای هر دو علف کش مورد تحقیق، داده‌های ایزوترم به دست آمده از مدل لانگمویر تبعیت کرد و سینتیک فرایند جذب منطبق بر مدل شبه درجه دوم بود.

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۲/۱۷  
تاریخ ویرایش: ۹۹/۰۳/۲۱  
تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۳/۲۵  
تاریخ انتشار: ۹۹/۰۳/۳۱

**واژگان کلیدی:** نانوجاذب مغناطیسی پلی‌مردار، ۴، ۲ دی کلرو فنوکسی استیک اسید، متیل کلرو فنوکسی استیک اسید، نانوجاذب حساس به دما

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:  
l.taghavi@srbiau.ac.ir

**نتیجه‌گیری:** نتایج پژوهش گویای آن است که نانوجاذب سنتز شده می‌تواند برای حذف علف کش‌های فنوکسی از زه آب‌های بخش کشاورزی و همچنین منابع آب آلوده به آلاینده‌های مورد مطالعه به کار گرفته شود.

## مقدمه

جمعیت جهان روبه افزایش است و تخمین زده می‌شود که تا سال ۲۰۵۰ به ۹/۹ میلیارد نفر برسد. امروزه برای تامین غذای مورد نیاز این جمعیت روزافزون و بهره‌وری بیشتر از زمین‌های کشاورزی، کود و سم به طور فزاینده‌ای مصرف می‌شود. یکی از سمومی که برای کنترل علف‌های هرز در زمین‌های کشاورزی و مراتع مورد استفاده قرار می‌گیرد علف‌کش‌های فنوکسی (۱) و پرکاربردترین آنها، علف‌کش‌های ۴۰۲ دی کلرو فنوکسی استیک اسید (2,4-D) و متیل کلرو فنوکسی استیک اسید (MCPA) هستند (۲). از این ترکیبات برای کنترل علف‌های برگ‌پهن در میان مزارع ذرت، غلات دانه‌ریز، سورگوم، برنج، نیشکر، چراگاه‌ها و گیاهان مرتعی و چمنی استفاده می‌شود (۱). علف‌کش‌های فنوکسی حلالیت زیادی در آب دارند از اینرو به سهولت آبشویی شده و به منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی راه می‌یابند (۳). به طوری که در بسیاری از مناطق می‌توان آنها را حتی در آب‌های قابل شرب تعیین مقدار نمود (۴). به دلیل تجزیه پذیری کم و سمیت (سرطانزایی، تراژوژنی و موتاژنی، اثرات سوء روی سیستم غدد درون ریز بدن، سمیت کبدی و کلیوی) آنها (۵، ۶)، روش‌های زیادی تاکنون برای حذف این سموم از آب پیشنهاد شده است (۱). در بین روش‌های مختلف، روش‌های جذبی ارجح است از مزایای این روش می‌توان به عدم تبدیل سموم به مواد دیگر، ارزان بودن فرایند نسبت به سایر فرایندهای تصفیه (نظیر اکسیداسیون شیمیایی، ترسیب، تغلیظ، تبخیر و سوزاندن)، سادگی بهره‌برداری، سرعت و کارایی بالا، ظرفیت بالای جذب، خاصیت انتخابی، قابلیت احیای جاذب و بازیافت آلاینده جذب شده اشاره کرد (۷). در بین جاذب‌ها، نانوجاذب‌ها با توجه به سطح خارجی وسیعی که دارند می‌توانند عملکرد خوبی را داشته و آلاینده‌های آب را حذف کنند. در این رابطه، نانوذرات مغناطیسی بر دیگر نانوذرات ارجحیت دارند زیرا آنها را می‌توان با استفاده از یک میدان مغناطیسی به آسانی جذب و بازیافت

نمود (۸). نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، به دلیل سطح خارجی زیاد، فعالیت شیمیایی کم، خواص مغناطیسی مناسب و سهولت جداسازی، کارایی زیادی را دارند ولی شکل خالص آن ناپایدار بوده و ممکن است در pH‌های پایین به سرعت اکسید شوند. از اینرو، استفاده از یک لایه پوششی مناسب برای جلوگیری از اکسیداسیون آنها ضروری است. برای این منظور سیلیکا، طلا و پلیمرهای مختلف به کار می‌روند. اصلاح سطح نانوذرات با مواد مناسب منجر به پایداری ذره در محلول، افزایش انحلال پذیری آن و کاهش تجمع ذرات ناخواسته بر روی آن می‌شود (۵).

هدف این تحقیق سنتز یک نانوجاذب مغناطیسی سه بعدی پلی‌مردار حساس به دما به نام PV/S-g-3D-GO/N (Poly Vinylcaprolactam/Styrene grafted 3 Dimensional Graphene Oxide Nano magnetic particle) برای جذب علف‌کش‌های فنوکسی از محیط‌های آبی است. تعیین عوامل موثر بر فرایند جذب، بهینه کردن شرایط جذب، تعیین ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب و همچنین توانایی جاذب در حذف علف‌کش‌های مذکور از نمونه‌های واقعی، از دیگر اهداف این مطالعه است.

## مواد و روش‌ها

اکسید گرافن و علف‌کش MCPA از شرکت سیگما آلد ریچ و دیگر مواد شامل کلرور فرو چهارآبه ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ )، کلرور فریک ۶ آبه ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ )، محلول آمونیاک ۲۵ درصد، اتانول، اپی کلروهیدرین، هیدروکسید سدیم، سدیم بوروهیدرید، سدیم سولفید، اسید استیک، استات سدیم، ان وینیل کاپرولاکتوم، استایرن، ۲۰۲ آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN)، اسید فسفریک، اسیدبوریک، اسید هیدروکلریک و علف‌کش 2,4-D از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

برای تشخیص گروه‌های عاملی نانوجاذب سنتز شده از دستگاه FT-IR (ساخت شرکت پرکین المر آمریکا مدل Spectrum Two)، تشخیص اندازه نانوذرات از

کش 2,4-D عبارت بودند از: فاز متحرک متشکل از آب و استونیتریل به نسبت مساوی با فلوی 0/5 mL/min، حجم تزریق شده 20 µL به صورت تزریق دستی و دمای ستون 30 °C، دتکتور مورد استفاده UV و طول موج ماکزیمم جذب برابر با 283 nm، زمان آنالیز 10 min و زمان ظهور پیک مربوط به علف کش 2,4-D برابر با 3/45 min. این شرایط برای علف کش MCPA عبارت بودند از: فاز متحرک متشکل از آب و استونیتریل به نسبت مساوی با فلوی 0/1 mL/min، حجم تزریق شده 10 µL به صورت تزریق دستی، دمای ستون 30 °C، دتکتور مورد استفاده UV و طول موج ماکزیمم جذب برابر با 278 nm، زمان آنالیز 10 min و زمان ظهور پیک مربوط به MCPA برابر با 1/80 min. حد تشخیص برای هر دو علف کش مورد مطالعه در شرایط ذکر شده 1 ng/L است (9).

برای تعیین مدل‌های ایزوترم جذب، داده‌های به دست آمده با مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و ردلیچ-پیترسون تطبیق داده شد و سینتیک جذب با روابط مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ بین ملکولی (Intraparticle Diffusion) مورد مطالعه قرار گرفت. کلیه آزمایشات با استفاده از نانوجاذب سنتز شده با غلظت 3 g/L، pH برابر با 3 و زمان تماس 1 h انجام شد و اختلاف غلظت علف کش‌های مورد مطالعه در محلول‌های اولیه و باقیمانده برای تعیین غلظت سموم جذب شده توسط جاذب به کار رفت.

تمام آزمایشات در این مطالعه 3 بار انجام شده و متوسط مقادیر به دست آمده به عنوان مقدار اندازه گیری شده گزارش شده است. راندمان حذف سم (معادله 1) و مقدار سم جذب شده به ازاء هر گرم جاذب (معادله 2) به ترتیب با استفاده از معادلات زیر محاسبه شده‌اند.

$$R_E = \left[ \frac{C - C_e}{C} \right] \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C - C_e)V}{W} \quad (2)$$

دستگاه میکروسکوپ اسکن و انتقال الکترونی (SEM) مدل SIGMA VP- 500 ساخت شرکت ZEISS آلمان با دتکتور ساخت شرکت Oxford Instrument انگلستان)، تشخیص ساختمان کریستالی از دستگاه XRD (مدل Xpert-PRO ساخت شرکت Pananalytical انگلستان)، تشخیص خواص مغناطیسی از دستگاه VSM (مدل LBKFB ساخت شرکت دقیق کویر، ایران)، تشخیص آنالیز توزین حرارتی از دستگاه TGA (مدل STA1500 ساخت شرکت Rheometric scientific کشور سوئد)، تعیین غلظت علف کش‌ها از دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis (مدل DR5000 ساخت کمپانی Hach کشور آلمان) و جداسازی کروماتوگرافی از دستگاه HPLC (مدل KNAUER با ستون C18 (اندازه ذرات 5 µm، طول ستون 250 mm و قطر داخلی 4/6 mm) ساخت آمریکا) استفاده شد.

اسکن کردن طول موج و تعیین طول موج ماکزیمم جذب و همچنین تعیین مقدار علف کش‌های مورد مطالعه با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis صورت گرفت. طبق نتایج به دست آمده ماکزیمم طول موج جذب ( $\lambda_{max}$ ) برابر با 283 nm برای علف کش 2,4-D و 278 nm برای علف کش MCPA تعیین شد سپس کلیه عوامل موثر بر جذب شامل pH (2، 3، 4، 5، 6، 7 و 8)، زمان تماس (2، 5، 10، 15، 30، 60، 120، 180، 240، 300 و 360 min)، دما (30، 35، 40، 45 و 50 °C)، دوز جاذب (0/1، 0/2، 0/5، 1، 2، 3، 4، 5، 6 و 7 g/L) و مقدار سم (5، 10، 20، 30، 40 و 60 mg/L) مورد مطالعه قرار گرفت. لازم به ذکر است که تمامی آزمایشات در pH بهینه به دست آمده از اولین مرحله انجام شد.

برای ارزیابی عملکرد جاذب سنتز شده در شرایط واقعی، از فاضلاب کشاورزی تهیه شده از منطقه زیباکنار استان گیلان و آب چاه عمیق تهیه شده از منطقه حکیمیه شهر تهران استفاده شد. نمونه‌ها با دستگاه HPLC مورد آنالیز قرار گرفت. شرایط حاکم بر دستگاه برای اندازه گیری علف

سدیم ۵M/۰ و ۵۰ mL محلول بافر pH برابر با ۵ استات اضافه و مخلوط در دمای ۴۰ °C به مدت ۲۴ h بر روی یک همزن مغناطیسی اختلاط داده شد. پس از جداسازی رسوب حاصل، به آن ۵۰ mL اتانول، ۱ g ان وینیل کاپرولاکتام، ۱۰ mL استایرن و ۰/۱ g AIBN اضافه و مخلوط در دمای ۶۵-۶۰ °C در اتمسفر نیتروژن به مدت ۸ h رفلکس شد. رسوب به دست آمده که جاذب نهایی بوده و -PV/S-g- 3D-GO/N نام می‌گیرد ۳ بار با اتانول و سپس ۵ بار با آب شستشو و در دمای ۷۰ °C در آون خشک شد (۹).

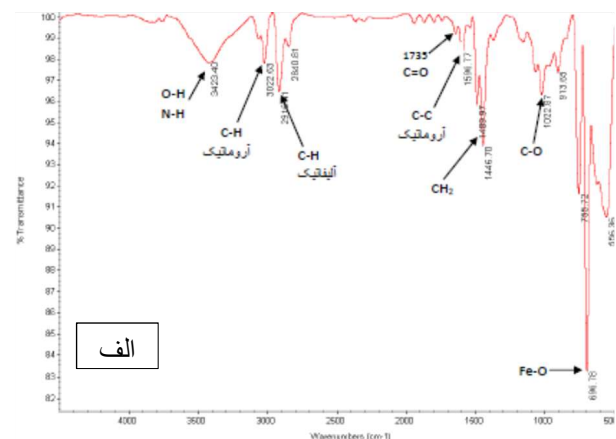
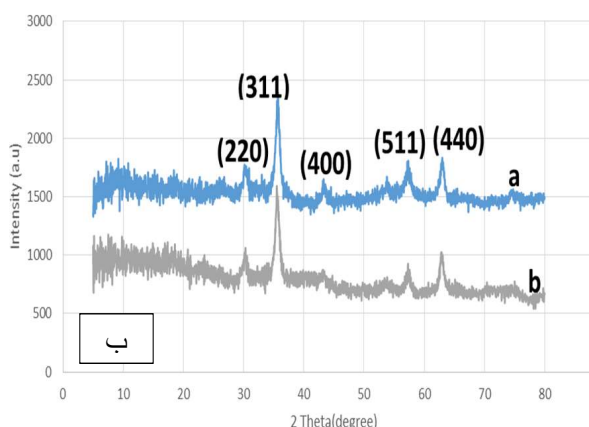
### یافته‌ها

- شناسایی و تعیین ساختار نانوجاذب سنتز شده گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب در شکل ۱-الف مشخص شده است. شکل ۱-ب گویای طیف پراش اشعه ایکس نانوجاذب سنتز شده است. همچنین طیف مغناطیس سنخ نمونه ارتعاشی در شکل ۲ و طیف حاصل از آنالیز توزین حرارتی آن در شکل ۳ آورده شده است. شکل ۴ بیانگر تصویر نانوجاذب سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی است.

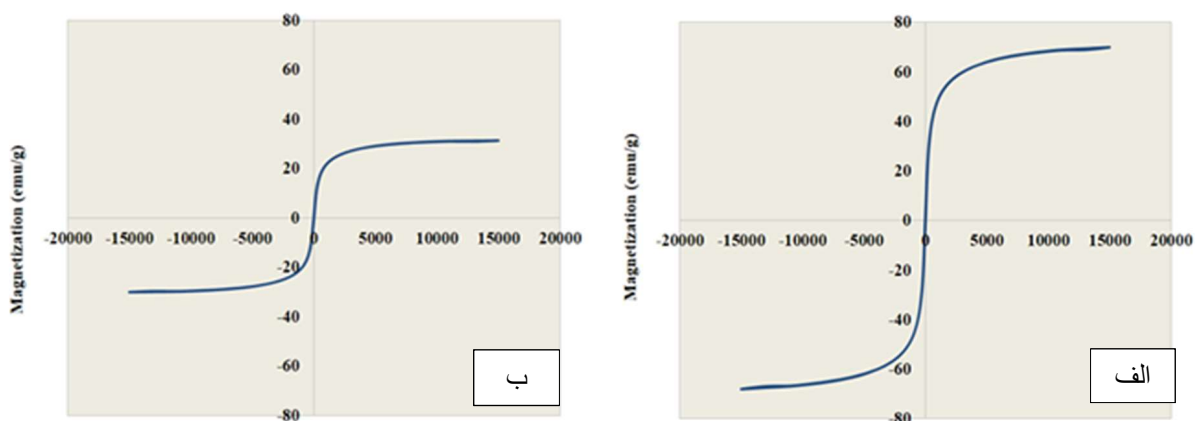
در این معادلات  $R_E$  (%) راندمان حذف،  $q_e$  (mg/g) جرم علف کش جذب شده در واحد جرم جاذب،  $C_0$  (mg/L) غلظت اولیه علف کش در محلول قبل از فرایند جذب،  $C_e$  (mg/L) غلظت علف کش پس از جذب و در زمان برقراری حالت تعادل در محلول،  $V$  (L) حجم محلول و  $W$  (g) جرم جاذب است.

### - سنتز نانوجاذب PV/S-g-3D-GO/N

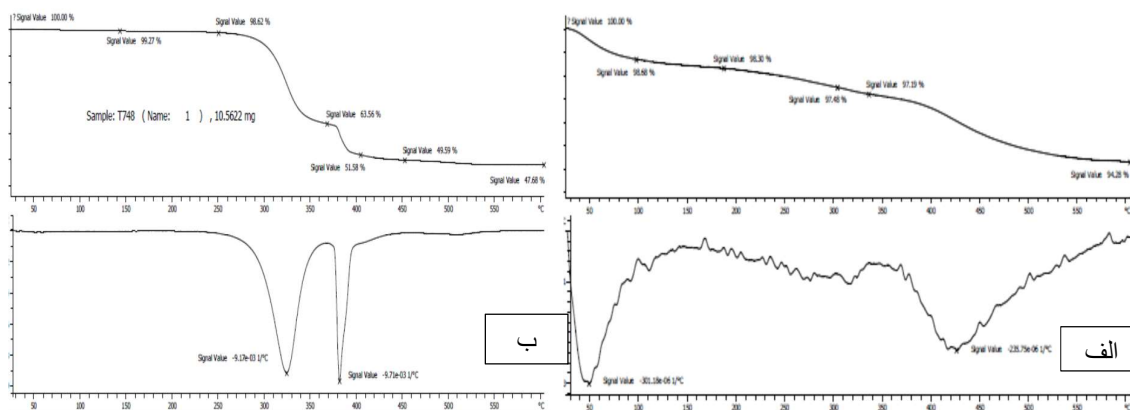
در ابتدا نانوذرات  $Fe_3O_4$  به روش هم رسوبی (Co-Precipitation) تهیه شد (۱۰) و به منظور سه بعدی کردن سطح آن، نانوذرات مذکور در یک حمام التراسونیک به یک محلول گرافن اکساید با غلظت ۲ mg/L اضافه و مخلوط حاصل بدون همزدن در دمای ۹۰ °C به مدت ۶ h حرارت داده شد. رسوب تشکیل شده با استفاده از یک آهنربا با قدرت ۱ T جدا و در یک فریزدرایر در دمای ۷۰ °C خشک شد. به این ماده که از این به بعد 3D-GO/N نامیده خواهد شد، ۴۰ mL پی کلرو هیدرین، ۶۰ mL سود ۲ M و ۱ g سدیم بوروهیدرید اضافه و مخلوط در یک محفظه تاریک روی همزن به مدت ۲۴ h همزده شد. رسوب حاصل چندین نوبت با آب خنک شستشو و سپس به آن ۵۰ mL محلول سولفید



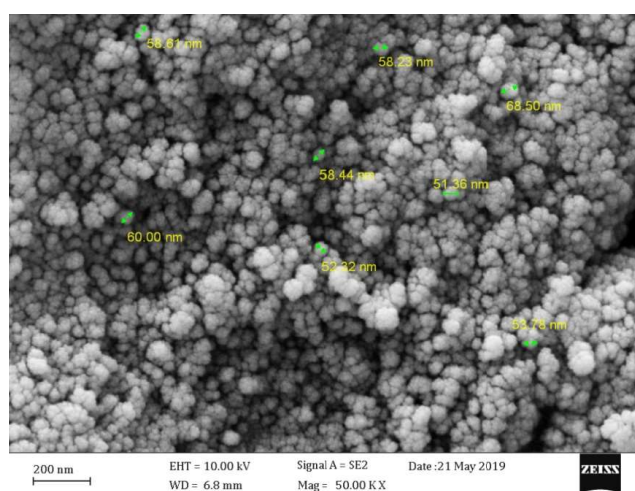
شکل ۱- الف) طیف FTIR (PV/S-g-3D-GO/N) و شکل ب) پراش اشعه ایکس (3D-GO/N - a ، PV/S-g-3D-GO/N - b)



شکل ۲- طیف مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی الف) 3D-GO/N ب) PV/S-g-3D-GO/N



شکل ۳- طیف آنالیز توزین حرارتی الف) 3D-GO/N ب) PV/S-g-3D-GO/N



شکل ۴- تصویر FE-SEM از جاذب PV/S-g-3D-GO/N



## - آزمایشات بهینه‌سازی شرایط حذف

**تأثیر pH:** همانطور که در بخش الف نمودار ۱ نشان داده شده است فرایند جذب در pH برابر با ۳ به‌طور موثرتری صورت می‌گیرد و با توجه به مقدار راندمان حذف به‌دست آمده در این مطالعه، pH بهینه ۳ است. pH به‌دست آمده در این مرحله به عنوان pH بهینه در دیگر مراحل تحقیق اعمال شد.

**تأثیر دوز جاذب:** بخش ب نمودار ۱ بیانگر آن است که با افزایش دوز PV/S-g-3D-GO/N، راندمان حذف نیز افزایش یافته و فرایند حذف بهینه هنگامی اتفاق می‌افتد که دوز PV/S-g-3D-GO/N برابر ۵ g/L باشد.

**تأثیر زمان تماس:** نتایج (بخش ج نمودار ۱) به‌دست آمده نشان داد که با افزایش زمان تماس، جذب علف‌کش‌های مورد بررسی توسط PV/S-g-3D-GO/N افزایش می‌یابد. این مقدار برای علف‌کش 2,4-D در زمان تماس ۱۸۰ min و برای علف‌کش MCPA در زمان تماس ۳۰۰ min به حداکثر خود می‌رسد. با افزایش بیشتر در زمان تماس تغییر چندانی در جذب ایجاد نمی‌شود.

**تأثیر دما:** همانطور که در بخش د نمودار ۱ ملاحظه می‌شود با افزایش دما از ۱۸ تا ۵۵ °C، کارایی جاذب و در نتیجه حذف علف‌کش‌ها از محلول، از ۴۵ تا ۷۰ درصد افزایش می‌یابد.

**تأثیر غلظت اولیه علف‌کش‌ها:** غلظت اولیه ماده آلاینده در فرایند جذب یکی از پارامترهای مهم و موثر بر سرعت و مقدار جذب است و در واقع عامل تعیین‌کننده مقدار ماده بین دو فاز جاذب و محلول است (۱۱). همان‌طور که در بخش ه نمودار ۱ نیز نشان داده شده است با افزایش غلظت علف‌کش‌ها در محلول، راندمان حذف کاهش می‌یابد.

## - کاربرد نانوجاذب اصلاح شده در شرایط واقعی

آزمایشات انجام شده، غلظت علف‌کش 2,4-D را برابر

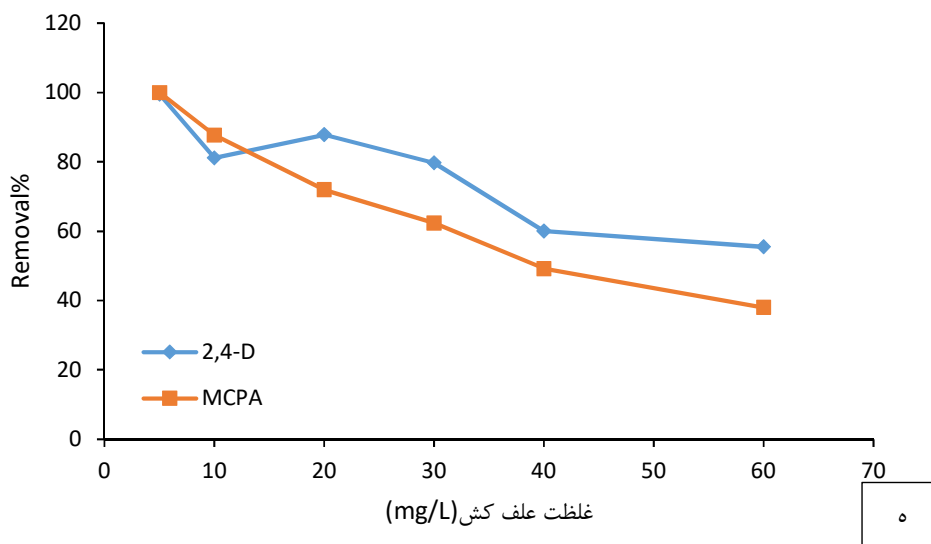
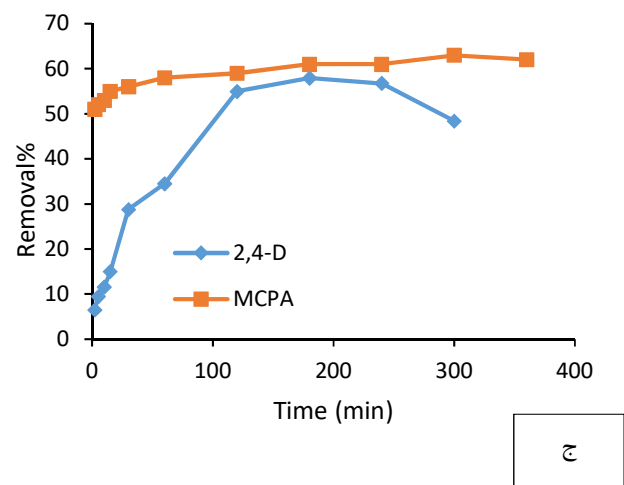
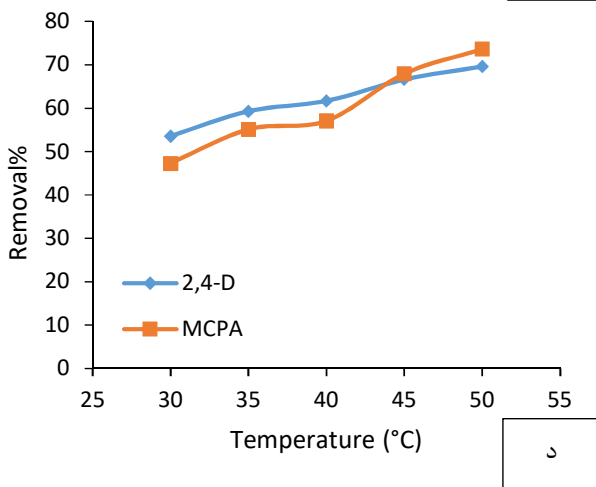
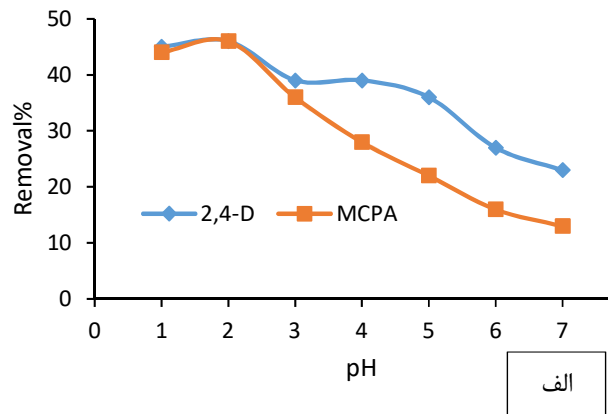
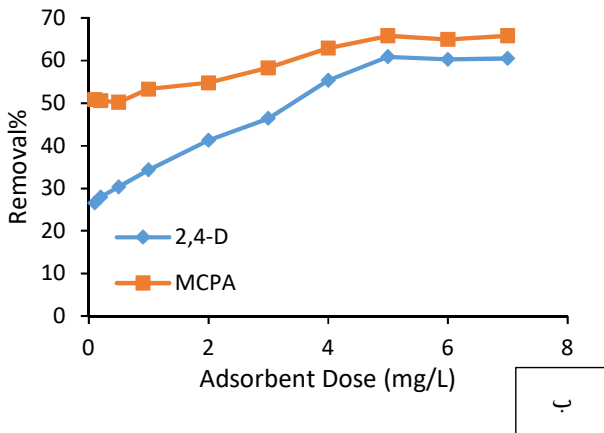
با ۶/۳ mg/L و غلظت MCPA را برابر با ۰/۹۳۵ mg/L در نمونه فاضلاب کشاورزی نشان داد. از آنجا که غلظت علف‌کش‌های مذکور در نمونه آب چاه عمیق کمتر از حد تشخیص (۱ ng/L) دستگاه بود علف‌کش‌های ذکر شده به نحوی به آن اضافه شد که غلظت هر یک از علف‌کش‌ها در نمونه‌های مجزا برابر با ۲ mg/L شود. تمام نمونه‌ها در شرایط بهینه به‌دست آمده از آزمایشات پیشین، با نانوجاذب سنتز شده تماس داده شد و پس از فرایند حذف، غلظت سم مذکور در تمامی نمونه‌ها کمتر از حد تشخیص آن (۱ ng/L) تعیین مقدار شد. این بدان معنی است که جاذب مورد نظر در حذف کامل (با توجه به حد تشخیص دستگاه) علف‌کش‌های مورد مطالعه از نمونه‌های واقعی موفق بوده است.

## - سینتیک جذب

پارامترهای محاسبه شده از مدل‌های مختلف ایزوترم جذب در جدول ۱ آورده شده است. همانطور که در جدول مذکور مشاهده می‌شود فرایند جذب برای هر دو علف‌کش 2,4-D و MCPA از مدل شبه درجه دوم تبعیت می‌کند.

## - ایزوترم جذب

تطبیق داده‌های به‌دست آمده در مطالعه جذب علف‌کش‌های 2,4-D و MCPA توسط نانو جاذب PV/S-g-3D-GO/N با مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و ردلیچ-پیترسون مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای محاسبه شده ایزوترم‌های مختلف، در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به داده‌های ایزوترم به‌دست آمده در این جدول و تطبیق آنها با مدل‌های مختلف فوق‌الذکر، مشخص شد که مدل لانگمویر بیشترین تطبیق (MCPA:  $R^2=0.998$ ) (2,4-D:  $R^2=0.995$ ) را با داده‌های این تحقیق داراست.



نمودار ۱- تاثیر پارامترهای pH، دوز جاذب، زمان تماس، دما و غلظت اولیه علف کش‌های مورد مطالعه در راندمان حذف (الف) تاثیر pH، (ب) تاثیر دوز جاذب، (ج) تاثیر زمان تماس، (د) تاثیر دما، (ه) تاثیر غلظت اولیه علف کش

جدول ۱- پارامترهای سینتیکی جذب 2,4-D و MCPA توسط نانو جاذب اصلاح شده

مقدار		پارامتر	مدل سینتیکی
MCPA	۲,۴-D		
۰/۶۲۸	۴/۱۴۷	$q_e$ (mg/g)	شبه درجه اول
۰/۰۰۷	۰/۰۲۴	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	
۰/۹۵۲	۰/۹۵۶	$R^2$	
۴/۲۱	۴/۳۲	$q_e$ (mg/g)	شبه درجه دوم
۰/۰۷۸	۰/۰۰۶	$k_2$ (g/mg.min)	
۰/۹۹۹	۰/۹۹۱	$R^2$	
۰/۰۸	۰/۳	$k_i$ ( $\text{min}^{0.5}$ )	نفوذ بین ذره ای
۳/۳۳۴	۰/۳۱۵	C (mg/g)	
۰/۹۸۷	۰/۹۸۸	$R^2$	

جدول ۲- پارامترهای ایزوترم جذب 2,4-D و MCPA توسط نانو جاذب اصلاح شده

مقدار		پارامتر	مدل ایزوترم
MCPA	۲,۴-D		
۴/۹۴	۵/۶۲	$q_{\max}$ (mg/g)	لانگمویر
۰/۳۱	۰/۶۲	$k_L$ (L/mg)	
۰/۰۵	۰/۰۷	$R_L$	
۰/۹۹۸	۰/۹۹۵	$R^2$	
۱/۷۷	۳/۲۸	$K_f$ [(mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup> ]	فروندلیچ
۳/۸	۶/۷۲	n	
۰/۹۴۶	۰/۸۲۹	$R^2$	
۹/۶۲	۱۳۰/۴۸	A (L/g)	تمکین
۰/۷۴	۰/۶۵	B	
۳۶۳۸	۴۱۲۲	b (J/mol)	
۰/۹۹۴	۰/۸۵۱	$R^2$	
۴/۸۷	۱/۸۹	A	ردلیچ-پیترسون
۱/۲۷۶	۰/۴۵۲	B	
۱/۰۰۲	۰/۹۶۳	G	
۰/۹۹۰	۰/۹۹۹	$R^2$	



جدول ۳ - پارامترهای ترمودینامیکی جذب آفت کش‌های 2,4-D و MCPA توسط نانوجاذب اصلاح شده

$\Delta S(\text{J/mol.K})$	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	KI	T(K)	علف کش
۹۱/۷۴۴۹	۱۲/۳۷۸۷	-۱۵/۴۳۳	۴۵۶/۶۷۴	۳۰۳/۱۵	۲,۴-D
		-۱۶/۳۵۱	۵۳۳/۵۰۱	۳۱۳/۱۵	
		-۱۷/۲۶۸	۶۱۸/۹۱۵	۳۲۳/۱۵	
۱۶۰/۸۵۹۳	۳۵/۰۵۰۹	-۱۳/۷۱۳	۲۲۶/۵۵۴	۳۰۳/۱۵	MCPA
		-۱۵/۳۲۲	۳۷۲/۸۵۳	۳۱۳/۱۵	
		-۱۶/۹۳۰	۵۳۵/۱۳۸۹	۳۲۳/۱۵	

### - ترمودینامیک جذب

نتایج حاصل از مطالعات ترمودینامیک فرایند جذب در این تحقیق در جدول ۳ درج شده است. همان‌گونه که جدول مذکور نشان می‌دهد پارامترهای ترمودینامیکی  $\Delta H$  و  $\Delta S$  مثبت و  $\Delta G$  منفی هستند.

### بحث

#### - شناسایی نانوجاذب سنتز شده

در قسمت الف شکل ۱ که نتیجه طیف FTIR است گروه‌های عاملی جاذب سنتز شده، با توجه به محل ظهور پیک‌های مربوطه نشان داده شده است (۱۰، ۱۲، ۱۳). پیوندهای  $\pi-\pi$  گروه‌های ذکر شده می‌توانند با علف کش‌های مورد مطالعه تعامل نموده و سبب جذب سطحی علف کش‌های مورد مطالعه بر روی جاذب شوند. و همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود تمام ذرات نانوجاذب سنتز شده کروی و متخلخل بوده و این ویژگی آنها، کمک به جذب سطحی بهتر می‌کند. نانوذرات به شکل انباشته بوده و سایز آنها بین ۴۰ تا ۸۰ nm است. پیک‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در دستگاه تفرق اشعه ایکس (X-Ray Diffraction) مشخص و در صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) دیده می‌شوند (۱۴، ۱۵) و ایجاد

شاخه بر روی کریستال‌های آن هیچ‌گونه تاثیری بر طیف ذرات مغناطیسی نخواهد داشت (۱۴، ۱۶). قسمت ب شکل ۱ خلوص ذرات نانومغناطیس  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را تایید می‌کند و مقایسه بین طیف‌های a و b آن بیانگر ساختار یکسان در دو ماده 3D-GO/N و PV/S-g-3D-GO/N است و حاکی از آن است که اصلاحات انجام شده بر روی هسته مغناطیسی هیچ تغییری را در ساختار آن ایجاد نکرده است. خواص مغناطیسی نانوجاذب سنتز شده با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (Vibrating Sample Magnetometer (VSM) مشخص شد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود فرم طیف 3D-GO/N و PV/S-g-3D-GO/N در این دستگاه شبیه به S است. حلقه پسماند (اشباع مغناطیس) 3D-GO/N برابر با 7۰ emu/g بوده که بیشتر از حلقه پسماند PV/S-g-3D-GO/N (3۲ emu/g) است. این کاهش به دلیل پوشش وینیل کاپرولاکتوم و استایرن بر روی 3D-GO/N است که به عنوان عامل جذب کننده بوده و همانند یک حفاظ، خواص مغناطیسی هسته را کاهش می‌دهد.

رفتار حرارتی 3D-GO/N و PV/S-g-3D-GO/N با روش آنالیز توزین حرارتی (Thermo gravimetric Analysis (TGA) از صفر تا ۶۰۰°C مورد مطالعه قرار

گرفت. همان‌گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است 3D-GO/N کمتر از یک درصد وزن خود را در  $150^{\circ}\text{C}$ ، به دلیل تبخیر آب سطحی جذب شده بر روی آن از دست می‌دهد. به‌طور کلی کاهش وزن در حدود  $80^{\circ}\text{C}$  تا  $150^{\circ}\text{C}$  در نتیجه تبخیر آب جذب شده بر روی سطوح نانوذرات است (۱۶). پس از آن هیچ کاهش وزنی تا  $400^{\circ}\text{C}$  دیده نمی‌شود ولی در حرارت‌های بالاتر، کاهش وزن می‌تواند به دلیل سوختن گرافن اکساید باشد. در منحنی مربوط به PV/S-g-3D-GO/N (طیف ب در شکل ۳) نیز کاهش وزن به میزان کمتر از ۱ درصد به دلیل تبخیر آب جذب شده بر روی سطح ذرات است. وزن ماده تا دمای  $300^{\circ}\text{C}$  ثابت بوده و پس از آن به دلیل کنده شدن شاخه‌های پلیمری کاهش می‌یابد. کاهش وزن در  $400^{\circ}\text{C}$  به دلیل سوختن گرافن اکساید است. با توجه به موارد ذکر شده، آنالیز توزین حرارتی انجام شده نشان می‌دهد که نشانند شاخه‌های پلیمری بر روی 3D-GO/N با موفقیت انجام شده است و نانوجاذب سنتز شده می‌تواند تا دمای  $300^{\circ}\text{C}$  با موفقیت به کار گرفته شود.

#### - بررسی عوامل موثر بر جذب

بخش الف نمودار ۱ حاکی از آن است که فرایند جذب در pH اسیدی برابر با ۳ به طور موثرتری صورت می‌گیرد و علت آن این است که هر دو علف کش یک ساختار اسیدی دارند. در pH های قلیایی علف کش‌های مذکور به فرم آنیونی تغییر شکل داده و جذب کاهش پیدا می‌کند (۱۷). این مشاهده با تجربیات دیگر محققین نیز مطابقت دارد (۴، ۱۸). اگرچه برخی از محققین pH برابر با ۶ را به عنوان شرایط بهینه برای جذب علف کش‌های فنوکسی در نظر گرفته‌اند (۲، ۱۷، ۱۹) که علت آن را می‌توان با نوع جاذب و مکانیسم‌های مختلف جذب سم توسط جاذب، مرتبط دانست. در این تحقیق مشاهده شد که با افزایش دوز جاذب تا میزان  $5\text{ g/L}$ ، راندمان حذف افزایش می‌یابد. دلیل این امر این است که با افزایش دوز جاذب، محل‌های

جذب و گروه‌های عاملی مسئول در جذب، در سطح جاذب افزایش می‌یابد (۱۶، ۲۰). همان‌طور که در بخش ب نمودار ۱ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت جاذب به بیش از  $5\text{ g/L}$ ، راندمان جذب ثابت می‌ماند و علت آن را می‌توان به دلیل کاهش برخورد بین مولکول‌های جاذب و آلاینده نسبت داد. در مطالعه Wang و همکاران، بیشترین جذب رنگ‌های آلی توسط اکسید گرافن مغناطیسی در محلول‌های آبی در دوز  $0.4\text{ g/L}$  اکسید گرافن مشاهده گردید (۲۱). Izanloo و همکاران نیز یک نانوجاذب دو منظوره ساختند و از آن برای حذف همزمان سرب و علف کش 2,4-D استفاده کردند. آنان نیز اذعان داشتند که افزایش میزان جاذب از یک حد معین به بعد می‌تواند سبب محدودیت در جذب گردد (۵). Saeidi و همکاران نیز هنگامی که از یک نانوجاذب مغناطیسی با غلظت‌های مختلف  $0.3-5\text{ g/L}$  برای جذب دیازینون استفاده می‌کردند دوز بهینه جذب را برابر با  $5\text{ g/L}$  به دست آوردند و اذعان داشتند که افزایش مقدار جاذب در دسترس بودن مکان‌های جذب فعال، برای تعداد معینی از ملکول‌های دیازینون سبب افزایش جذب می‌شود (۲۲). از طرف دیگر افزایش مصرف در دوز جاذب چنانچه افزایش چشمگیری را در فرایند جذب به وجود نیاورد می‌تواند اثرات منفی زیست محیطی را نیز به همراه داشته باشد از اینرو و با توجه به نتایج به دست آمده در بخش ب نمودار ۱، نتیجه گیری شد که فرایند حذف بهینه هنگامی اتفاق می‌افتد که دوز PV/S-g-3D-GO/N برابر  $5\text{ g/L}$  باشد. در این تحقیق با افزایش زمان تماس، جذب علف کش‌های مورد بررسی توسط PV/S-g-3D-GO/N ابتدا سریع و سپس با سرعت کمتر افزایش یافت (بخش ج نمودار ۱). این یافته با تحقیقات انجام شده توسط Esrafilly و همکاران نیز تطابق دارد (۲) و علت آن را می‌توان بدین ترتیب توجیه نمود که در فرایند جذب، ابتدا ملکول‌های علف کش با سطح جاذب برخورد کرده و به سرعت، جذب محل‌های جذب می‌شوند سپس عمل جذب در خلل و فرج سطوح متخلخل جاذب صورت می‌گیرد و از آنجا که

که قادر به نگهداشتن آلاینده بر روی سطح نبوده و ظرفیت جذب به تدریج رو به کامل شدن است. از سوی دیگر در ارتباط با علف کش 2,4-D، جذب علف کش توسط جاذب در زمان‌های بیشتر از ۱۸۰ min کاهش می‌یابد. این کاهش ممکن است به دلیل ناپایداری کمپلکس سم و جاذب و عمل واجذب از سطح جاذب به میزان بیش از ۱۸۰ min باشد. از آنجا که آزمایش بررسی تاثیر زمان تماس بر فرایند جذب در دمای محیط صورت گرفت و در هنگام آزمایش مربوط به 2,4-D دمای محیط  $18^{\circ}\text{C}$  و در هنگام آزمایش مربوط به MCPA دمای محیط حدود  $32^{\circ}\text{C}$  بود به نظر می‌رسد که انقباض وینیل کاپرولاکتوم توانسته در پایداری کمپلکس علف کش - جاذب دخیل باشد.

بخش د نمودار ۱ نشان می‌دهد افزایش دما راندمان جذب را افزایش می‌دهد. این تصور وجود دارد که افزایش دما سبب افزایش انرژی سینتیک ملکول‌ها شده و برخورد بین علف کش‌های مورد مطالعه و محل‌های جذب در جاذب PV/S-g-3D-GO/N بیشتر می‌شود (۳۱). Liang و همکاران نیز در هنگام کاربرد نانوذرات سیلیکا به عنوان جاذب، در جذب آفت کش‌ها، حذف بیشتری را در هنگام افزایش دما مشاهده نمودند و بیان داشتند که افزایش حرکت ترمودینامیکی ملکول‌ها سبب انتشار بیشتر آفت کش‌ها در خلل و فرج جاذب می‌شود (۳۲). از طرف دیگر، افزایش دما می‌تواند باعث بهبود حلالیت ماده جذب شونده و افزایش در اندازه منافذ سطح جاذب شود. با توجه به اثر مثبت افزایش دما بر مقدار حذف سموم مذکور از محلول در این مطالعه، می‌توان این واکنش جذب را فرایندی گرماگیر تصور کرد و افزایش میزان جذب را می‌توان به سه دلیل عمده مربوط دانست: الف) افزایش دما باعث حرکت سریع‌تر ملکول‌ها و به دنبال آن افزایش برخورد مؤثر بین ملکول‌های جاذب و جذب شونده شده و بدین ترتیب احتمال جذب ملکول‌های مورد نظر بر روی جاذب افزایش می‌یابد. ب) افزایش دما، اثر تورم و افزایش حجم

برای نفوذ ماده به داخل جاذب زمان بیشتری لازم است جذب با سرعت کمتری افزایش می‌یابد. در هر حال، ماهیت جاذب و محل‌های جذب قابل دسترس در سطح جاذب، یک اصل انکارناپذیر در سرعت فرایند جذب است (۴). از طرف دیگر، در مراحل اولیه جذب، مکان‌های زیادی در سطح جاذب قابل دسترس است و جذب به خوبی صورت می‌گیرد ولی با گذشت زمان این مکان‌ها کاهش یافته و به دلیل نیروهای دافعه بین ملکول‌های سم موجود در محلول و ملکول‌های سم جذب شده در سطح جاذب، عمل جذب کاهش می‌یابد (۲۳). یافته‌های مشابه توسط Cengiz و همکار (۲۴)، Naghizadeh و همکاران (۲۵) و SenthilKumar و همکاران (۲۶) گزارش شده است. در مطالعه Jung و همکاران مدت زمان بهینه حذف 2,4-D توسط رزین MIEX، ۹۰ min در نظر گرفته شده است (۲۷) در حالی که در مطالعه Tang و همکاران، حداکثر زمان تماس حذف 2,4-D از محلول، ۵ min به دست آمد (۲۸). این سرعت جذب ممکن است ناشی از تمایل زیاد جاذب به گروه‌های کربوکسیل موجود بر روی جاذب Fe/OMC باشد. در بررسی کارایی حذف آلاینده‌های مختلف توسط نانوذرات مغناطیسی نیز نتایج متفاوتی گزارش گردیده است. Ghanizadeh و همکاران زمان ۶۰ min را به عنوان زمان بهینه در حذف نیترات توسط نانو کامپوزیت مغناطیسی اکسید گرافن- اکسید آهن به دست آوردند (۲۹). همچنین Wang و همکاران در مطالعه‌ای بر روی حذف رنگ‌های ارگانیک از محیط‌های آبی بوسیله اکسید گرافن مغناطیسی زمان بهینه را ۳۰ min گزارش نمودند و بیان داشتند که علت نوسانات زمان جذب و اختلاف زمان تعادل در مطالعات مختلف را می‌توان به دلیل تفاوت در نوع آلاینده، نوع جاذب، روش سنتز جاذب و همچنین تفاوت در غلظت‌های آلاینده به کار رفته، عنوان نمود (۳۰). جذب 2,4-D پس از زمان ۱۸۰ min و جذب MCPA پس از ۳۰۰ min ناچیز و تقریباً ثابت ماند. این امر می‌تواند به دلیل پر شدن مکان‌های فعال بر روی سطح جاذب باشد

حفره و تخلخل سطح جاذب را در پی داشته و در نتیجه سایت‌های فعال روی سطح جاذب و به ویژه سطوح داخلی و حفرات به راحتی در دسترس ملکول‌های ماده آلاینده قرار می‌گیرند. (ج) افزایش دما باعث کاهش ویسکوزیته محلول و در نتیجه تحرک راحت‌تر و بیشتر ملکول‌های درشت شده و در نتیجه سرعت نفوذ ملکول‌های علف کش بر روی سطح خارجی و داخل خلل و فرج جاذب افزایش می‌یابد (۳۲). به طور کلی می‌توان اظهار داشت که افزایش میزان جاذب با افزایش دما، نشانگر این واقعیت است که در فرایند جاذب بر روی جاذب، سینتیک فرایند، عامل کنترل کننده است. همچنین شکل فیزیکی جاذب با تغییر دما در محدوده حداقل دمای بحرانی محلول (Lower Critical Solution Temperature (LCST)) تغییر می‌کند. در کمتر از حداقل دمای بحرانی محلول، ملکول‌های آب به آسانی در جاذب نفوذ کرده و با ایجاد فاصله بین ملکول‌های علف کش و جاذب -PV/S-g-3D-GO/N، سبب کاهش تعامل بین جاذب و جاذب شونده می‌شود ولی زمانی که دما به بیشتر از حداقل دمای بحرانی محلول می‌رسد ملکول‌های آب از خلل و فرج جاذب بیرون کشیده شده و جاذب یک حالت هیدروفوب پیدا می‌کند و برهم کنش بین سموم مورد نظر و جاذب افزایش می‌یابد (۳۳). از طرف دیگر وینیل کاپرولاکتوم که به عنوان ایجاد کننده شاخه بر روی هسته مرکزی در این مطالعه استفاده شده است یک ماده حساس به دما بوده و با افزایش دما، یک حالت انقباض پیدا می‌کند (۳۴). این عمل سبب می‌شود تعامل بیشتری بین سموم مورد مطالعه و جاذب ایجاد گردد و پیوندهای منجر به ایجاد جاذب، قوی‌تر شکل گیرند و تمایل ملکول‌ها برای انتشار در فاز مایع کاهش یابد (۳۵).

با توجه به مشاهدات و دلایل فوق الذکر می‌توان نتیجه گرفت که جاذب PV/S-g-3D-GO/N یک جاذب خوب به عنوان جاذب حساس به دماست. همچنین در این پژوهش مشاهده شد که افزایش غلظت

اولیه علف کش‌ها سبب کاهش راندمان جاذب می‌گردد (بخش ه نمودار ۱). علت این امر را می‌توان به دلیل اشباع تدریجی محل‌های ویژه جاذب بر روی سطح جاذب /PV-S-g-3D-GO/N، توسط ملکول‌های علف کش دانست (۳۶). این نتیجه با نتایج به‌دست آمده توسط Saber و همکاران در جذب آلاینده‌های آب توسط جاذب چیتوسان نیز مطابقت دارد (۳۷). محققین دیگر نیز شواهد مشابهی را ذکر کرده‌اند (۳۸). در نسبت‌های پایین ملکول‌های جاذب شونده/جاذب، جذب سطحی ملکول جاذب شونده در گیر مکان‌هایی با انرژی بالاتر است. هنگامی که نسبت ملکول‌های جاذب شونده/جاذب افزایش می‌یابد، مکان‌هایی با انرژی بالاتر اشباع شده و جذب روی مکان‌هایی با انرژی پایین‌تر شروع می‌شود، در نتیجه کاهش در درصد جذب رخ می‌دهد (۳۹). Ghanizadeh و همکار در سال ۲۰۰۹ و Dogan و همکاران در سال ۲۰۰۴ نتایج متفاوتی گزارش کردند. آنها گزارش دادند که تغییرات غلظت اولیه آلاینده از عوامل دیگری است که میزان جذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد (۴۰، ۴۱). Dehestaniathar و همکاران نیز در نتیجه تحقیقی که در هنگام جذب نیترات توسط نانوذرات اکسید فریک پوشیده شده با دیاتومه انجام دادند، گزارش نمودند که میزان حذف نیترات با افزایش غلظت آن کاهش می‌یابد. آنان اعلام داشتند با توجه به ثابت بودن مقدار جاذب، افزایش غلظت نیترات، منجر به جذب بیشتر آن روی سطح جاذب شده است. بنابراین سایت‌های فعال جهت جذب آفت کش کاهش یافته و متعاقب آن راندمان حذف کاهش می‌یابد درحالی‌که در غلظت‌های کمتر آلاینده، سایت فعال جاذب، فاکتور محدودکننده نیست (۴۲).

#### - سینتیک جذب

نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که جذب علف کش‌های مذکور بر روی جاذب مغناطیسی بستگی به وجود محل‌های فعال بر روی جاذب دارد و براساس حاکمیت سینتیک شبه

حاضر نیز جذب یکنواخت و یک لایه را براساس مدل لانگمویر نشان می‌دهد. بنظر می‌رسد که ملکول‌های 2,4-D و MCPA با پیوندهای  $\pi-\pi$  موجود در سطح جذب تعامل نموده باشند و جذب سطحی جذب شده باشند. شاخص  $R_L$  نیز که برای بررسی قابلیت استفاده از معادله لانگمویر به کار برده می‌شود. در این مطالعه برای علف کش 2,4-D برابر با 0/07 و برای علف کش MCPA برابر با 0/05 بوده که نشان دهنده جذب مطلوب است ( $R_L < 1$ ) (46). در واقع، مدل‌های مختلف ایزوترم‌های جذب مورد بررسی در این پژوهش، تایید کننده یکدیگرند به عنوان مثال در مدل ایزوترم ردلیچ - پیترسون، هر زمان که  $g$  نزدیک به یک محاسبه شود تایید کننده تطبیق داده‌ها با مدل لانگمویر است (47) و در این مطالعه مقدار  $g$  برابر با 0/963 برای علف کش 2,4-D و برابر با 1/002 برای علف کش MCPA به دست آمده است. در ایزوترم فروندلیچ به طور کلی با افزایش  $k$ ، ظرفیت جذب برای ماده جذب شدنی افزایش می‌یابد. همچنین مقدار  $n$  شاخصی از مطلوب بودن جذب است و زمانی که  $n < 1$  است، نشان دهنده قابل قبول بودن جذب است (48، 49).

#### - ترمودینامیک جذب

همان‌طور که در جدول 3 مشاهده می‌شود افزایش دمای محلول باعث افزایش میزان جذب هر دو علف کش 2,4-D و MCPA شده است و این امر نشان دهنده گرماگیر بودن واکنش حذف در مورد هر دو علف کش مورد مطالعه است. این یافته با نتایج قبلی مبنی بر افزایش جذب با افزایش دما نیز کاملاً سازگار است. علامت منفی تغییرات انرژی گیبس نشان دهنده خودبخود بودن فرایند جذب (50) و مقدار مثبت  $\Delta H$  بیانگر این است که فرایند جذب بطور طبیعی گرماگیر بوده و ظرفیت جذب با افزایش دما افزایش می‌یابد (51). مقادیر مثبت تغییرات آنتروپی ( $\Delta S$ ) بیانگر این است که درجه آزادی (روانی) در حد واسط جامد-مایع در طی جذب افزایش داشته است (52) و به عبارت دیگر

درجه دوم در این فرایند، می‌توان گفت که واکنش جذب بر سطح جاذب در دو مرحله صورت می‌گیرد. مرحله اول که سریع اتفاق می‌افتد و مرحله دوم که کندتر بوده و زمان بیشتری در طول فرایند نیاز دارد (43). همچنین با توجه به تطبیق نتایج آزمایشگاهی این تحقیق با معادله نفوذ بین ذره‌ای و به دست آمدن مقادیر غیر صفر برای پارامتر  $C$  می‌توان گفت سرعت فرایند جذب علف کش‌های مذکور بر سطح جاذب سه بعدی مغناطیسی توسط نفوذ ماده جذب شونده به درون ذرات جاذب کنترل نمی‌شود بلکه فرایندهای دیگری مانند تشکیل کمپلکس یا تبادل یون میان جاذب و جذب شونده می‌توانند کنترل کننده سرعت باشند (44). این نتیجه با نتایج به دست آمده توسط محققین دیگر نیز در ارتباط با علف کش‌های فنوکسی تطبیق دارد به طوری که Njoku و همکاران نیز در هنگام جذب 2,4-D بر روی کربن فعال در سال 2015 اذعان داشتند که فرایند جذب از مدل سینتیک شبه درجه دوم تبعیت کرده است (45). در سال 2018 Doczekalska و همکاران نیز جذب علف کش‌های 2,4-D و MCPA را بر روی کربن فعال مورد مطالعه قرار دادند و در مطالعه آنان نیز سینتیک جذب از مدل شبه درجه دوم تبعیت نموده است (17).

#### - ایزوترم جذب

تطبیق داده‌های ایزوترم در این تحقیق با مدل ایزوترم لانگمویر، با تحقیقات محققین دیگر در این زمینه همخوانی دارد. به طوری که Pandiarajan و همکاران در هنگام جذب علف کش‌های فنوکسی توسط کربن فعال حاصل از پوست پرتقال از محیط‌های آبی، تطابق یافته‌ها را منطبق با مدل لانگمویر یافتند (3). Doczekalska و همکاران نیز یافته‌های مربوط به ایزوترم جذب حاصل از پژوهش خود را در هنگام جذب علف کش‌های 2,4-D و MCPA توسط کربن فعال، منطبق بر مدل لانگمویر یافتند (17). دیگر پارامترهای به دست آمده در پژوهش

به  $4/94 \text{ mg/g}$  می‌رسد. بررسی ایزوترم جذب نیز نشان داد که فرایند جذب در این پژوهش تک لایه بوده و از مدل لانگمویر تبعیت می‌نماید و مطالعات ترمودینامیکی انجام شده گویای جذب خودبخود و گرماگیر با تبعیت از سینتیک شبه درجه دوم بوده است. همچنین نانوجاذب سنتز شده برای حذف علف کش‌های 2,4-D و MCPA از نمونه‌های واقعی با موفقیت کامل (راندمان حذف ۱۰۰ درصد) به کار گرفته شد و بنظر می‌رسد به خوبی بتوان از آن برای حذف آلاینده‌های مذکور از منابع آب آلوده به ویژه در محیط‌های گرم مانند مناطق جنوب کشور استفاده کرد.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان نامه با عنوان "سنتر و بررسی کارایی نانوجاذب دندیم‌دار با هسته مغناطیسی در حذف علف کش‌های ۲ و ۴ دی کلرو فنوکسی استیک اسید (2,4-D) و ۲ متیل ۴ کلرو فنوکسی استیک اسید (MCPA) از محیط‌های آبی" در مقطع دکتری است که با حمایت دانشکده بهداشت و ایمنی دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی به ویژه ریاست محترم دانشکده جناب آقای دکتر اکبر اسلامی انجام شده است.

### References

1. Chen H, Zhang Z, Feng M, Liu W, Wang W, Yang Q, et al. Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in water by persulfate activated with FeS (mackinawite). Chemical Engineering Journal. 2017;313:498-507.
2. Esrafil A, Farzadkia M, Jonidi Jafari A, Izanloo M. Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid herbi-

نشان دهنده افزایش بی نظمی و افزایش احتمال برخورد بین ملکول‌های علف کش و سطح جاذب در فرایند جذب است. همچنین  $\Delta S$  مثبت، نشانگر ایجاد برخی تغییرات ساختاری در سطح مشترک جامد مایع مربوط به جاذب است به طوری که درجه آزادی فرایند در رابطه‌های جامد و مایع در طول جذب علف کش‌های مذکور بر روی نانوجاذب مغناطیسی افزایش یافته و میل به نفوذ در سطح جاذب برای علف کش‌های مورد مطالعه انعطاف پذیرتر شده و ممکن است برخی از تغییرات ساختاری در جاذب انجام گیرد (۵۳). همچنین این مقدار مثبت به نفع تبادل یونی است و حاکی از پایداری فرایند جذب است (۵۴).

در مطالعه Si و همکاران نیز مقادیر  $\Delta S$  و  $\Delta H$  هر دو مثبت به دست آمد که نشان می‌دهد فرایند جذب آلاینده آلی بر روی جاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}$  آندوترمیک بوده است (۵۵). در مطالعه Salman و همکار نیز مقادیر  $\Delta H$  و  $\Delta S$  هر دو مثبت تعیین شده است (۵۶).

### نتیجه گیری

نتایج پژوهش حاضر نشان داد نانوجاذب سنتز شده در این مطالعه می‌تواند علف کش‌های 2,4-D و MCPA را در شرایط بهینه حذف شامل pH برابر با ۳، دوز جاذب برابر با  $5 \text{ g/L}$  و دما برابر با  $50^\circ \text{C}$  برای هر دو علف کش مذکور و زمان تماس  $180 \text{ min}$  برای علف کش 2,4-D و  $300 \text{ min}$  برای علف کش MCPA از محیط‌های آبی حذف نماید و در شرایط بهینه حذف، ماکزیم ظرفیت جذب ( $q_{\text{max}}$ ) در مورد 2,4-D به  $5/62 \text{ mg/g}$  و در مورد علف کش MCPA

3. Pandiarajan A, Kamaraj R, Vasudevan S, Vasudevan S. OPAC (orange peel activated carbon) derived cide from aqueous solutions by Functionalization nanoparticles magnetic: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Journal of North Khorasan University of Medical Sciences. 2018;9(4):1-8 (in Persian).



- from waste orange peel for the adsorption of chlorophenoxyacetic acid herbicides from water: adsorption isotherm, kinetic modelling and thermodynamic studies. *Bioresource Technology*. 2018;261:329-41.
4. Dehghani M, Nasser S, Karamimanesh M. Removal of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) herbicide in the aqueous phase using modified granular activated carbon. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2014;12(1):28.
  5. Izanloo M, Esrafil A, Jafari AJ, Farzadkia M, Behbahani M, Sobhi HR. Application of a novel bi-functional nano-adsorbent for the simultaneous removal of inorganic and organic compounds: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*. 2019;273:543-50.
  6. WHO. Guidelines for Drinking-Water Quality, Volume 1, Recommendations. Geneva: World Health Organization; 2008.
  7. Nourisepehr G, Emtiazjoo M, Nourisepehr M, Dehghanifard E. Performance evaluation of magnetic-multiwalled carbon nanotube in removal of 2,4-DNP from aqueous solutions and determining toxicity reduction. *Journal of Environmental Health Engineering*. 2016;3(4):337-49 (in Persian).
  8. Bao S, Li K, Ning P, Peng J, Jin X, Tang L. Highly effective removal of mercury and lead ions from wastewater by mercaptoamine-functionalised silica-coated magnetic nano-adsorbents: Behaviours and mechanisms. *Applied Surface Science*. 2017;393:457-66.
  9. Hajighasemkhan A, Taghavi L, Moniri E, Hassani AH, Panahi HA. Adsorption kinetics and isotherms study of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by 3dimensional/graphene oxide/magnetic from aquatic solutions. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2020:1-21. doi: 10.1080/03067319.2020.1734194.
  10. Saif B, Wang C, Chuan D, Shuang S. Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coated on APTES as carriers for morin-anticancer drug. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. 2015;6(04):267-75.
  11. Chakravarty P, Sarma NS, Sarma H. Removal of lead (II) from aqueous solution using heartwood of Areca catechu powder. *Desalination*. 2010;256(1-3):16-21.
  12. Kumar R, De U, Prasad R. Physical and chemical response of 70MeV carbon ion irradiated polyether sulphone polymer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2006;248(2):279-83.
  13. Swan P, Walker R, Wopenka B, Freeman JJM. 3.4 mum Absorption in Interplanetary Dust Particles: Evidence for Indigenous Hydrocarbons and a Further Link to Comet Halley. *Meteoritics*. 1987;22:510.
  14. Wang Y, Su P, Wang S, Wu J, Huang J, Yang Y. Dendrimer modified magnetic nanoparticles for immobilized BSA: a novel chiral magnetic nano-selector for direct separation of racemates. *Journal of Materials Chemistry B*. 2013;1(38):5028-35.
  15. Kurtan U, Baykal A. Fabrication and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ APTES@ PAMAM-Ag highly active and recyclable magnetic nanocatalyst: Catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Materials Research Bulletin*. 2014;60:79-87.
  16. Aliannejadi S, Hassani AH, Panahi HA, Borghei SM. Fabrication and characterization of high-branched recyclable PAMAM dendrimer polymers on the modified magnetic nanoparticles for removing naphthalene from aqueous solutions. *Microchemical Journal*. 2019;145:767-77.
  17. Doczekalska B, Kuśmierk K, Świątkowski A, Bartkowiak M. Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid onto activated carbons derived from various lignocellulosic materials. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*. 2018;53(5):290-97.
  18. Kazak O, Eker YR, Akin I, Bingol H, Tor A. Green preparation of a novel red mud@carbon composite and its application for adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017;24(29):23057-68.
  19. Pirsahab M, Sharafi K, Dargahi A. Performance of Granular Activated Carbon to 2,4-Dichlorophenoxy Acetic Acid Aemoval from Aqueous Environments Iranian Journal of Health and Environment. 2012;5(1):21-28 (in Persian).
  20. Gupta H, Kumar R. Removal of PAH anthracene from aqueous media using banana peel activated carbon. *International Journal of Scientific Research in*



- Environmental Sciences. 2016;4(4):0109-14.
21. Wang L, Cheng C, Tapas S, Lei J, Matsuoka M, Zhang J, et al. Carbon dots modified mesoporous organosilica as an adsorbent for the removal of 2, 4-dichlorophenol and heavy metal ions. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015;3(25):13357-64.
  22. Saeidi M, Naeimi A, Komeili M. Magnetite nanoparticles coated with methoxy polyethylene glycol as an efficient adsorbent of diazinon pesticide from water. *Advances in Environmental Technology*. 2016;1:25-31.
  23. Salman J, Njoku V, Hameed B. Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2011;174(1):41-48.
  24. Cengiz S, Cavas L. Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Bioresource Technology*. 2008;99(7):2357-63.
  25. Naghizadeh A, Nasserli S, Nazmara S. Removal of trichloroethylene from water by adsorption on to multiwall carbon nanotubes. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2011;8(4):375-82.
  26. SenthilKumar P, Ramalingam S, Sathyaselvabala V, Kirupha SD, Sivanesan S. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell. *Desalination*. 2011;266(1-3):63-71.
  27. Jung BK, Hasan Z, Jhung SH. Adsorptive removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) from water with a metal-organic framework. *Chemical Engineering Journal*. 2013;234:99-105.
  28. Tang L, Zhang S, Zeng G-M, Zhang Y, Yang G-D, Chen J, et al. Rapid adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by iron oxide nanoparticles-doped carboxylic ordered mesoporous carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015;445:1-8.
  29. Ghanizadeh G, Azari A, Akbari H, Kalantary RR. Performance evaluation of nanocomposite magnetic graphene sheet-iron oxide in removal of nitrate from water using Taguchi experimental design. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2015;25(127):49-64 (in Persian).
  30. Wang C, Feng C, Gao Y, Ma X, Wu Q, Wang Z. Preparation of a graphene-based magnetic nano-composite for the removal of an organic dye from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 2011;173(1):92-97.
  31. Constantin M, Asmarandei I, Harabagiu V, Ghimici L, Ascenzi P, Fundueanu G. Removal of anionic dyes from aqueous solutions by an ion-exchanger based on pullulan microspheres. *Carbohydrate Polymers*. 2013;91(1):74-84.
  32. Liang Y, Fan C, Dong H, Zhang W, Tang G, Yang J, et al. Preparation of MSNs-Chitosan@ Prochloraz nanoparticles for reducing toxicity and improving release properties of prochloraz. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018;6(8):10211-20.
  33. Wu X, Wang X, Lu W, Wang X, Li J, You H, et al. Water-compatible temperature and magnetic dual-responsive molecularly imprinted polymers for recognition and extraction of bisphenol A. *Journal of Chromatography A*. 2016;1435:30-38.
  34. Ramos J, Imaz A, Forcada J. Temperature-sensitive nanogels: poly(N-vinylcaprolactam) versus poly(N-isopropylacrylamide). *Polymer Chemistry*. 2012;3(4):852-56.
  35. Chang C-F, Chang C-Y, Hsu K-E, Lee S-C, Höll W. Adsorptive removal of the pesticide methomyl using hypercrosslinked polymers. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;155(1-2):295-304.
  36. Amiri MJ, Abedi-Koupai J, Eslamian S. Adsorption of Hg (II) and Pb (II) ions by nanoscale zero valent iron supported on ostrich bone ash in a fixed-bed column system. *Water Science and Technology*. 2017;76(3):671-82.
  37. Saber-Samandari S, Gazi M, Yilmaz O. Synthesis and characterization of chitosan-graft-poly (N-allyl maleamic acid) hydrogel membrane. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2013;224(9):1624.
  38. Xu L, Wang S, Zhou J, Deng H, Frost RL. Column adsorption of 2-naphthol from aqueous solution using carbon nanotube-based composite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*. 2018;335:450-57.
  39. Crini G, Gimbert F, Robert C, Martel B, Adam O, Morin-Crini N, et al. The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;153(1-2):96-106.
  40. Ghanizadeh G, Asgari G. Removal of methy-

- lene blue dye from synthetic wastewater with bone char. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;2(2):104-13 (in Persian).
41. Doğan M, Alkan M, Türkyılmaz A, Özdemir Y. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *Journal of Hazardous Materials*. 2004;109(1-3):141-48.
  42. Dehestaniathar S, Amini S, Maleki A, Shahmoradi B, Reshadmanesh N, Teymouri P. Adsorption of nitrate using diatomite-supported ferric oxide nanoparticles: determination of optimum condition, kinetics, and adsorption isotherms. *Desalination and Water Treatment*. 2017;65:418-27.
  43. Andreoli E, Cullum L, Barron AR. Carbon dioxide absorption by polyethylenimine-functionalized nanocarbons: A kinetic study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015;54(3):878-89.
  44. Mittal A, Mittal J, Malviya A, Gupta V. Adsorptive removal of hazardous anionic dye "Congo red" from wastewater using waste materials and recovery by desorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009;340(1):16-26.
  45. Njoku V, Islam MA, Asif M, Hameed B. Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated langsat empty fruit bunch. *Journal of Environmental Management*. 2015;154:138-44.
  46. Saad MEK, Khiari R, Elaloui E, Moussaoui Y. Adsorption of anthracene using activated carbon and *Posidonia oceanica*. *Arabian Journal of Chemistry*. 2014;7(1):109-13.
  47. Belhachemi M, Addoun F. Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons. *Applied Water Science*. 2011;1(3-4):111-17.
  48. Li Y, Wang J-d, Wang X-j, Wang J-f. Adsorption-desorption of Cd (II) and Pb (II) on Ca-montmorillonite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012;51(18):6520-28.
  49. Kakavandi B, Esrafil A, Mohseni-Bandpi A, Jonidi Jafari A, Rezaei Kalantary R. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C nanoparticles as adsorbents for removal of amoxicillin from aqueous solution. *Water Science and Technology*. 2014;69(1):147-55.
  50. Eser A, Tirtom VN, Aydemir T, Becerik S, Dinçer A. Removal of nickel (II) ions by histidine modified chitosan beads. *Chemical Engineering Journal*. 2012;210:590-96.
  51. Uslu G, Tanyol M. Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead (II) and copper (II) ions onto *Pseudomonas putida*: Effect of temperature. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;135(1):87-93.
  52. Naghizadeh A, Nasser S, Rashidi A, Rezaei Kalantary R, Nabizadeh R, Mahvi A. Adsorption kinetics and thermodynamics of hydrophobic natural organic matter (NOM) removal from aqueous solution by multi-wall carbon nanotubes. *Water Science and Technology: Water Supply*. 2013;13(2):273-85.
  53. Shahryari Z, Goharrizi AS, Azadi M. Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering*. 2010;2(2):16-28.
  54. Srivastava VC, Mall ID, Mishra IM. Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA). *Chemical Engineering Journal*. 2007;132(1-3):267-78.
  55. Si YB, Fang GD, Zhou J, Zhou DM. Reductive transformation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by nanoscale and microscale Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles. *Journal of Environmental Science and Health Part B*. 2010;45(3):233-41.
  56. Salman JM, Al-Saad KA. Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid onto date seeds activated carbon: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *International Journal of Chemical Sciences*. 2012;10(2):677-90.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 4-chloro-2-methyl phenoxyacetic acid herbicides from aquatic environments by a novel polymer magnetic nanoparticles

Alireza Hajjghasemkhan<sup>1</sup>, Lobat Taghavi<sup>1\*</sup>, Elham Moniri<sup>2</sup>, Amir Hessem Hassani<sup>3</sup>, Homayon Ahmad Panahi<sup>4</sup>

1- Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2- Department of Chemistry, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, Varamin, Iran

3- Department of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

4- Department of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 6 May 2020

**Revised:** 10 June 2020

**Accepted:** 14 June 2020

**Published:** 20 June 2020

**Keywords:** Polymer nanomagnetic adsorbent, 2,4 dichlorophenoxyacetic acid, Metylchlorophenoxyacetic acid, Thermosensitive adsorbent

**\*Corresponding Author:**

[l.taghavi@srbiau.ac.ir](mailto:l.taghavi@srbiau.ac.ir)

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Increased use of pesticides and chemical fertilizers in agriculture in order to increase the productivity of fertile lands has led to pollution of water resources with a variety of pollutants, including herbicides. In this study, a new polymer magnetic nanoadsorbent named PV/S-g-3D-GO/N was synthesized and used to remove 2,4-D and MCPA herbicides from aquatic environment.

**Materials and Methods:** To investigate the synthesized nanoadsorbent structure FTIR, FESEM, TEM, XRD, VSM and TGA techniques were used and the effect of parameters affecting the optimal removal of herbicides by the adsorbent, including pH, temperature, contact time, adsorption dose and initial herbicide concentration was investigated. The kinetic, isotherm and thermodynamic studies of adsorption were also investigated.

**Results:** The results showed that in the optimal adsorption conditions including pH 3 for both herbicides, contact time of 180 min for 2,4-D herbicide and 300 min for MCPA herbicide, absorption dose 5 g/L and temperature 50°C for both herbicides, the maximum absorption capacity ( $q_{max}$ ) was 5.62 mg/g for 2,4-D and 4.94 mg/g for MCPA. The synthesized nanoparticles that were used to remove 2,4-D and MCPA herbicides from real samples were totally successful (100% removal efficiency). For both herbicides studied, the isothermal data followed the Longmuir model (2,4-D:  $R^2 = 0.995$ ; MCPA:  $R^2 = 0.998$ ), and the kinetics of the adsorption process was a pseudo-second-order model (2,4-D:  $R^2 = 0.991$ ; MCPA:  $R^2 = 0.999$ ).

**Conclusion:** The results of the present study indicate that the synthesized nanoadsorbent can be used to remove phenoxic herbicides from agricultural runoff as well as water sources contaminated with the studied herbicides.