

بررسی عملکرد کامپوزیت نانولوله کربنی / کیتوسان در جذب آفت کش دیازینون از پساب های کشاورزی

طاهره تقی زاده فیروزجایی^۱، ناصر مهربادی^۲، مجید بغدادی^۳، غلامرضا نبی بیدهندی^۴

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: امروزه آلودگی منابع آب به وسیله سموم آفت کش و وجود باقی مانده آن در زنجیره غذایی، یکی از معضلات زیست محیطی محسوب می گردد. بنابراین، حذف آفت کش ها در طی فرایند تصفیه آب، اهمیت فراوانی دارد. پژوهش حاضر با هدف بررسی جذب آفت کش دیازینون توسط جاذب نانولوله کربنی / کیتوسان (Chitosan/Carbon Nanotube) یا CHN-CNT انجام شد.

روش ها: جاذب CHN-CNT از روش پیوند بین زنجیره پلیمری (Cross linking methods) با نسبت های وزنی مختلف نانولوله کربنی (Carbon Nanotube یا CNT) به کیتوسان به دست آمد. به منظور بررسی مورفولوژی و ساختار شیمیایی جاذب سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM یا Scanning electron microscopy) و طیف سنج مادون قرمز (Fourier-transform infrared spectroscopy یا FTIR) استفاده گردید. همچنین، تأثیر شاخص های میزان غلظت جاذب، غلظت دیازینون و زمان تماس بر میزان جذب دیازینون روی CHN-CNT مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: جاذب CHN-CNT تا حدود زیادی دیازینون را از محیط آبی حذف نمود؛ به طوری که ظرفیت جذب دیازینون (q_e) در غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر دیازینون و غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر جاذب و زمان ۶۵ دقیقه، به ۵۹ میلی گرم به گرم جاذب رسید. فرایند احیای جاذب با چهار چرخه متوالی انجام گرفت. درصد احیای جاذب در چرخه چهارم، ۹۴/۹ درصد به دست آمد.

نتیجه گیری: استفاده از جاذب CHN-CNT به دلیل ساخت آسان، کارایی بالا در جذب و قابلیت احیای مؤثر و آسان، می تواند به عنوان جاذب مناسبی در حذف آفت کش ها از منابع آبی آلوده مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: آفت کش ها، دیازینون، کیتوسان، نانولوله کربنی، جذب

ارجاع: تقی زاده فیروزجایی طاهره، مهربادی ناصر، بغدادی مجید، نبی بیدهندی غلامرضا. **بررسی عملکرد کامپوزیت نانولوله کربنی / کیتوسان در جذب آفت کش دیازینون از پساب های کشاورزی.** مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۶؛ ۱۳ (۴): ۴۶۳-۴۵۷

پدیرش مقاله: ۱۳۹۶/۱/۱۵

دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۱۱/۳

مقدمه

دیازینون (Diazinon) از گروه آفت کش های ارگانوفسفره می باشد که به طور گسترده ای در کشاورزی جهت کنترل انواع مختلفی از حشرات مورد استفاده قرار می گیرد. به علت مقاوم به تجزیه بودن این سموم، استفاده از آن ها سبب ورود به محیط زیست و ماندگاری در آب های زیرزمینی و سطحی و خاک ها می شود (۱). روش های مختلفی جهت حذف آفت کش ها از محیط های آبی به کار گرفته شده است که شامل روش های بیولوژیکی، اکسیداسیون پیشرفته، انعقاد، فیلتراسیون و جذب می باشد. یکی از روش های پرکاربرد در تصفیه آب و فاضلاب، جذب سطحی است که به دلیل آسانی در راهبری، انعطاف پذیری و قابلیت حذف سموم، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است (۲، ۳). از میان جاذب های مختلف، کیتوسان از جمله جاذب های کارآمد و زیست تجزیه پذیر به شمار می رود که به دلیل داشتن مقدار بالای گروه های عاملی آمین و هیدروکسیل، توجه زیادی را به خود جلب نموده است (۴). تعدادی از محققان بر روی حذف برخی از

آفت کش های ارگانوکلره با استفاده از کیتوسان مطالعه نموده اند (۷-۵). رحمانی فر و مرادی دهقی از کیتوسان به همراه نانواکسید نقره جهت حذف آفت کش های کلره استفاده نمودند. آن ها به این نتیجه رسیدند که ۰/۵ گرم از جاذب توانست ۰/۱ میلی گرم بر لیتر از آفت کش را در محلول ۲۵ میلی لیتر با راندمان ۹۹ درصد حذف نماید (۵). مرادی دهقی و همکاران پژوهشی را با هدف حذف آفت کش پرمترین با استفاده از کیتوسان به همراه نانواکسید روی انجام دادند و دریافتند که این جاذب به خوبی می تواند آفت کش پرمترین را از طریق واکنش الکترواستاتیکی و واندروالسی حذف نماید (۴). هرچند که کیتوسان کاربردهای فراوانی دارد، اما کیتوسان خام دارای معایبی همچون خواص نامناسب مکانیکی، تقلیل طول شدید و تغییر شکل پس از خشک کردن است که استفاده از آن را در مقیاس تجاری به عنوان جاذب محدود می کند. بنابراین، یکی از روش های مؤثر جهت بهبود خواص مکانیکی کیتوسان، استفاده از نانولوله کربنی (Carbon Nanotube یا CNT) می باشد (۸). CNT به دلیل دارا بودن خواص

۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲- استاد، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۳- استادیار، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران

نویسنده مسؤول: طاهره تقی زاده فیروزجایی

Email: taghizade.eng@gmail.com

تعادلی دیازینون بر حسب میلی گرم بر لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و M جرم جاذب بر حسب گرم می باشد.

مراحل تهیه جاذب CHN-CNT

اکسید کردن CNT چند دیواره: جهت ساخت کامپوزیت های پلیمری، اکسیداسیون سطح نانوکربنی سبب پخش بهتر آن در میان ذرات کیتوسان و به دنبال آن، افزایش خواص مکانیکی کامپوزیت خواهد شد. همچنین، برای از بین بردن ناخالصی های موجود در CNT خام (کاتالیست های فلزی، کربن آمورف و...) و افزایش ظرفیت جذب آن، از اکسیداسیون استفاده می شود (۸). برای اکسید کردن، ابتدا ۴ گرم CNT چند لایه با ۱۵۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۶۵ درصد مخلوط گردید و به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. سپس محتویات با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه سانتریفوژ قرار داده شد. محتویات باقی مانده بعد از عمل سانتریفوژ، چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد و به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد خشک شد (۱۰).

برای تهیه جاذب CHN-CNT که در آن نسبت وزنی CNT به کیتوسان ۲/۵ درصد می باشد، ابتدا ۶۰ میلی گرم از CNT در ۴۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط شد و به مدت ۹۰ دقیقه تحت امواج فراصوت و دمای ۳۵ درجه سانتی گراد اولتراسوند قرار گرفت. ۲/۵ گرم از کیتوسان به همراه ۱/۵ میلی لیتر اسید استیک ۲/۵ درصد در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل گردید و به مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا محتویات آن به خوبی مخلوط گردد. سپس محلول CNT در دو مرحله به محلول کیتوسان اضافه و به مدت ۱ ساعت در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد اولتراسوند شد. محلول نهایی با استفاده از یک سرنگ با قطر ۰/۲ میلی متر برداشته شد و در یک محلول بافری (H₂O/MeOH/NaOH با نسبت های ۴:۵:۱ وزنی) به ترتیب به میزان ۴۰ سی سی، ۵۰ سی سی و ۱۰ گرم با سرعت ۱ دور در دقیقه در دمای اتاق و به مدت ۲۴ ساعت و با چرخش پیوسته، عمل انعقاد آن صورت گرفت. گرانول های به دست آمده چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در محلول گلوئوتارالدئید غوطه ور گردید. سپس به خوبی با آب مقطر شسته و در دمای محیط خشک شد. کراسلینک کردن نه تنها پایداری کیتوسان را در محلول های اسیدی افزایش می دهد، بلکه سبب بهبود خواص مکانیکی آن نیز می شود (۱۱).

یافته ها

آزمون استقامت مکانیکی و تعیین نسبت بهینه کربن به کیتوسان: جهت تعیین نسبت بهینه کربن به کیتوسان، میزان جذب و مقاومت جاذب ها برای غلظت اولیه دیازینون و جاذب به ترتیب ۵ میلی گرم بر لیتر و ۰/۵ گرم بر لیتر و زمان ۶۰ دقیقه بررسی شد. نمونه ای از نحوه تغییرات طول گرانول نسبت به نیروی اعمال شده و شکست آن برای جاذب ۲/۵ درصد در شکل ۱ (قسمت الف) نشان داده شده است. میزان جذب و مقاومت جاذب ها نیز در قسمت ب شکل ۱ مشخص شده است. نتایج بررسی بر روی میزان جذب و استحکام جاذب CHN-CNT با نسبت های مختلف کربن به کیتوسان نشان داد که با افزایش میزان کربن، به ترتیب درصد حذف دیازینون کاهش و استحکام آن بیشتر می شود و این یافته بیانگر بیشتر بودن سهم کیتوسان در جذب دیازینون نسبت به CNT است (شکل ۱، قسمت ب).

مکانیکی، الکتریکی و گرمایی خوب، به عنوان تقویت کننده مناسبی برای کیتوسان جهت افزایش کاربردهای آن به شمار می رود.

با توجه به این که کیتوسان جاذب مؤثر و ارزانی محسوب می شود، پس با افزایش استقامت مکانیکی جاذب به کمک CNT، می توان از جاذب ترکیبی نانولوله کربنی/ کیتوسان (Chitosan/Carbon Nanotube) یا CHN-CNT در فرایندهای تصفیه استفاده نمود؛ به طوری که جریان آب و فرایند احیا تحت فشارهای هیدرولیکی گسیخته نشود. در تحقیق حاضر، ابتدا جاذب CHN-CNT ستر شد و سپس میزان جذب دیازینون توسط این جاذب و همچنین، ارزیابی مقرون به صرفه بودن آن با استفاده از فرایند احیا بررسی گردید. جهت بررسی استقامت مکانیکی جاذب از دستگاه Universal testing machine (UTM)، برای تعیین مورفولوژی و ساختار ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM یا Scanning electron microscopy) و به منظور بررسی تغییرات شیمیایی ایجاد شده در ساختار نانوذرات نیز از طیف سنج مادون قرمز (FTIR یا Fourier-transform infrared spectroscopy) استفاده شد.

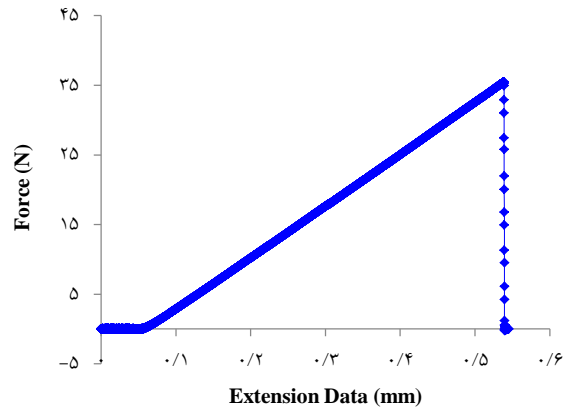
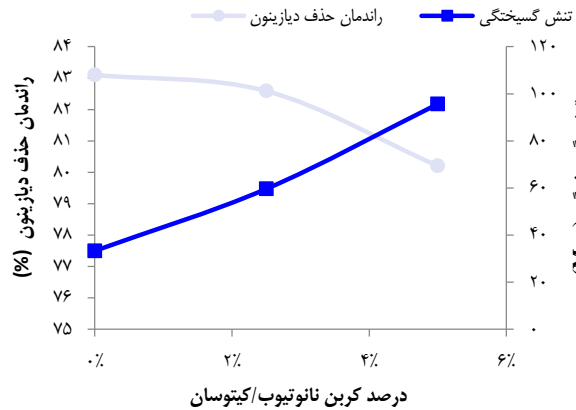
روش ها

مواد مورد استفاده شامل دیازینون (شرکت Sigma-Aldrich، آمریکا)، کیتوسان با وزن مولکولی متوسط (شرکت Sigma-Aldrich، آمریکا)، اسید استیک (شرکت Merck، آلمان)، اسید نیتریک ۶۵ درصد (شرکت Merck، آلمان)، استونیتریل (شرکت Merck، آلمان)، متانول (شرکت Merck، آلمان) و گلوئوتارالدئید (Glutaraldehyde) ۲۵ درصد (شرکت Merck، آلمان) بود. همچنین، CNT خام از شرکت نانوساو (ایران) تهیه شد که طول آن کمتر از ۱۰ میکرومتر، قطر خارجی آن بین ۱۰ تا ۳۰ نانومتر و میزان ناخالصی های آن (کربن آمورف و...) کمتر از ۵ درصد بود. جهت تعیین میزان دیازینون باقی مانده، از دستگاه High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) (مدل Agilent 1100 Series، آمریکا) و از ستون C18 استفاده شد.

سنجش دیازینون در طول موج ۲۴۸ نانومتر و با دبی ۱ میلی لیتر در دقیقه و در فاز متحرک استونیتریل و آب به نسبت ۶۵ به ۳۵ انجام گرفت. آزمایش های اولیه نشان داد که راندمان حذف در محیط های اسیدی بیشتر می شود. با توجه به این که pH آب های طبیعی نزدیک به خنثی می باشد؛ بنابراین، مقدار pH در تمام آزمایش ها ۵/۵ در نظر گرفته شد. جهت بررسی میزان حذف دیازینون توسط جاذب CHN-CNT، نرم افزار Design-Expert نسخه ۷ و روش شناسی رویه پاسخ (Response Surface Methods یا RSM) مورد استفاده قرار گرفت. در این روش شناسی نیز از طرح مرکب مرکزی (Central Composite Design یا CCD) برای طراحی آزمایش استفاده شد. شاخص های تأثیرگذار شامل مقدار ماده جذب شونده (۵۰-۵ گرم)، مقدار جاذب (۰/۴-۰/۶ گرم بر لیتر) و زمان (۱۰-۱۸۰ دقیقه) به عنوان مقادیر مستقل برای نرم افزار Design-Expert تعیین گردید. شاخص ظرفیت جذب q_e (بر حسب میلی گرم بر گرم) به منزله پاسخ از رویه دریافت شد که میزان آن از رابطه ۱ به دست می آید (۹).

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad \text{رابطه ۱}$$

که در آن C_0 غلظت اولیه دیازینون بر حسب میلی گرم بر لیتر، C_e غلظت

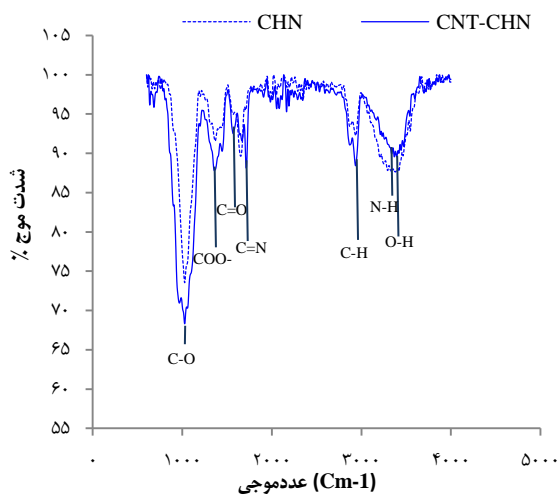


شکل ۱. تغییرات طول گرانونول نسبت به نیروی اعمال شده در جاذب (CHN-CNT) Chitosan/Carbon Nanotube با نسبت ۲/۵ درصد (الف) و میزان استقامت فشاری و کارایی جذب برای درصدهای مختلف کربن به کیتوسان در جاذب CHN-CNT (ب)

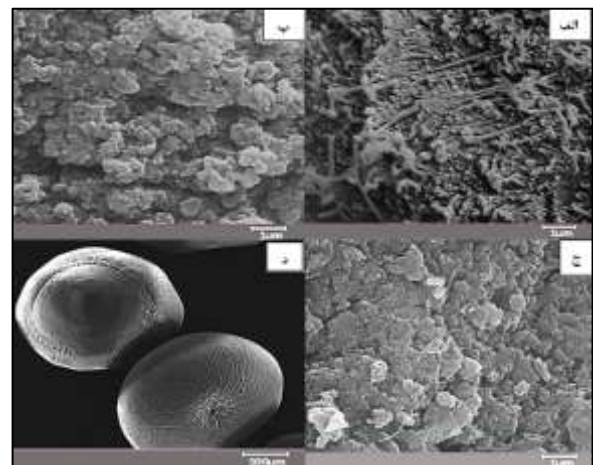
FTIR شکل ۳ طیف مادون قرمز کیتوسان خام و CHN-CNT را نشان می‌دهد. در آنالیز FTIR برای کیتوسان خام، عدد موجی ۳۳۷۹ و ۳۵۴۵ بر سانتی‌متر مربوط به پیوندهای O-H و N-H، عدد موجی ۲۹۳۶ بر سانتی‌متر برای پیوندهای C-H و CH_2 ، عدد موجی ۱۶۵۲ بر سانتی‌متر برای گروه کربونیل، عدد موجی ۱۳۷۸ بر سانتی‌متر برای COO^- گروه‌های کربوکسیلیک و عدد موجی ۱۰۳۵ بر سانتی‌متر برای O-C-O گروه گلوکوزامین می‌باشد. دو پیک جدید در اثر واکنش کراس‌لینک کردن به وجود آمد که شامل عدد موجی ۱۷۲۰ و ۱۵۸۷ بر سانتی‌متر بود و به ترتیب برای C=N و C=O مربوط به گروه آلیدی بود که در نمودار مربوط به CHN-CNT ظاهر شد. همچنین، به دلیل وجود CNT اکسید شده در جاذب CHN-CNT، عدد موجی برای گروه‌های کربنی C-H، COO^- و C-O شامل ۲۹۳۶، ۱۳۷۸ و ۱۰۳۵ بر سانتی‌متر بود که در طیف مادون قرمز CHN-CNT پیک‌های قوی‌تری نسبت به کیتوسان خام داشت.

هرچند میزان جذب کیتوسان خام و CHN-CNT با نسبت ۲/۵ درصد اختلاف ناچیزی با یکدیگر داشت، اما میزان استقامت فشاری CHN-CNT با نسبت ۲/۵ درصد بسیار بیشتر از کیتوسان خام می‌باشد. بنابراین، با توجه به نتایج آزمایش‌های جاذب بهینه CHN-CNT با نسبت ۲/۵ درصد، از این جاذب جهت انجام آزمایش‌های بعدی استفاده گردید.

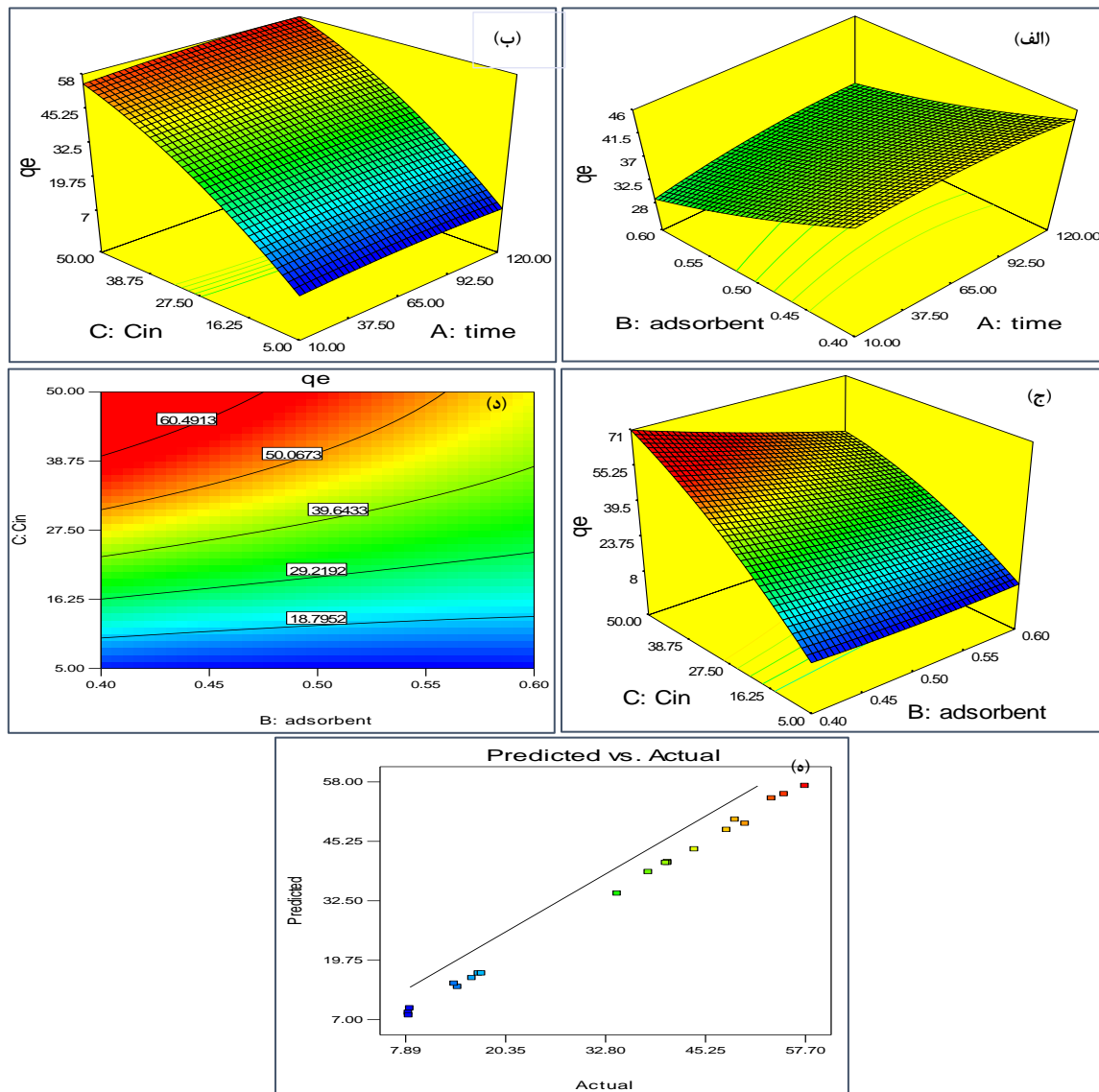
تصاویر SEM تصاویر به دست آمده از سطوح نمونه‌های کیتوسان، CNT و CHN-CNT با استفاده از SEM در شکل ۲ نشان داده شده است. قسمت الف از شکل ۲ سطح کیتوسان را نشان می‌دهد که به صورت کاملاً یکنواخت و همگن می‌باشد. قسمت ب از شکل ۲ سطح CNT را نشان می‌دهد که رشته‌ها بر روی سطح آن نمایان است. شکل ۲، قسمت ج نیز سطح CHN-CNT را نشان می‌دهد که در آن پوشش غیر یکنواختی از CHN به صورت رشته رشته بر روی سطح کیتوسان مشاهده می‌شود. مورفولوژی سطح گرانونول‌های CHN-CNT نیز در قسمت د شکل ۲ مشاهده می‌گردد.



شکل ۳. طیف مادون قرمز کیتوسان خام و (CHN-CNT) Chitosan/Carbon Nanotube



شکل ۲. تصاویر SEM Scanning electron microscopy (الف) کیتوسان خام (الف)، (ب) CNT Carbon Nanotube اکسید شده (ب)، (ج و د) (CHN-CNT) Chitosan/Carbon Nanotube



شکل ۴. بررسی اثر شاخص‌های مختلف بر ظرفیت جذب و مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده و مقادیر واقعی

۵۰ میلی گرم و افزایش زمان تا حدود ۱۲۰ دقیقه، میزان ظرفیت جذب افزایش یافت. همچنین، میزان ظرفیت جذب از ۶۵ تا ۱۲۰ دقیقه تغییر چندانی را نشان نداد؛ به طوری که میزان ظرفیت جذب در غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر دیازینون و زمان‌های ۶۵ تا ۱۲۰ دقیقه در دامنه ۶۵-۵۹ میلی گرم بر گرم بود. تأثیر شاخص‌های جاذب و غلظت جذب شونده در شکل ۴ (قسمت ج) نشان داده شده است. بر اساس شکل می‌توان گفت که ظرفیت جذب در غلظت‌های بالایی دیازینون و غلظت‌های پایین جاذب، به حداکثر مقدار خود رسید. در غلظت‌های بالاتر دیازینون، نرخ کاهش ظرفیت جذب با افزایش غلظت جاذب بیشتر شد؛ چرا که در غلظت‌های بالاتر، برخورد مولکول‌ها با سطح جاذب بیشتر می‌شود و باید غلظت جاذب افزایش داده شود تا حذف به خوبی صورت گیرد. همچنین، شکل ۴ (قسمت د) خطوطی را نشان می‌دهد که نقاط بر روی خطوط دارای

بررسی میزان حذف دیازینون توسط جاذب

Chitosan/Carbon Nanotube (CHN-CNT): اثر شاخص‌های غلظت جاذب (C_{in})، غلظت جذب شونده (Adsorbent) و زمان تماس (Time) به صورت دوگانه در فرایند جذب در شکل ۴ نشان داده شده است. اثر دو شاخص زمان و میزان جاذب بر روی ظرفیت جذب در شکل ۴ (قسمت الف) ارایه شده است. با توجه به شاخص غلظت جاذب، می‌توان نتیجه گرفت که در غلظت‌های پایین جاذب، از ظرفیت آن بیشتر استفاده شده است و با افزایش زمان نیز ظرفیت جذب به کندی افزایش یافت. همچنین، میزان افزایش ظرفیت جذب در میزان جاذب ۰/۵ تا ۰/۶ گرم بر لیتر به کندی صورت گرفت. اثر شاخص‌های زمان و غلظت جذب شونده به صورت هم‌زمان در شکل ۴ (قسمت ب) نشان داده شده است. بر این اساس، با افزایش غلظت دیازینون تا

جذب دیازینون کاهش می‌یابد، دیازینون به خوبی از سطح جاذب آزاد می‌شود. مقدار pH احیا برابر با ۱۳ و مدت آن ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد. جدول ۲ میزان جذب پس از هر مرحله احیا و درصد احیا را برای غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم بر لیتر نشان می‌دهد. مطابق با نتایج، ظرفیت جذب قبل از احیا ۸/۲۵ میلی‌گرم بر گرم بود و بعد از اولین مرحله احیا به ۸/۰۱ میلی‌گرم بر گرم و در مرحله چهارم احیا به ۷/۸۲ میلی‌گرم بر گرم رسید. کامل نشدن واجذب دیازینون در هر مرحله احیا، منجر به کاهش میزان ظرفیت جذب دیازینون می‌شود (۱۰).

جدول ۲. میزان جذب و درصد احیا بعد از هر چرخه

چرخه	ظرفیت جذب دیازینون (میلی‌گرم بر گرم)		احیا (درصد)
	قبل از احیا	بعد از احیا	
۱	۸/۲۵	۸/۰۱	۹۷/۲
۲	۸/۲۵	۷/۹۰	۹۵/۹
۳	۸/۲۵	۷/۸۷	۹۵/۴
۴	۸/۲۵	۷/۸۲	۹۴/۹

بحث

نتایج حاصل از جذب دیازینون توسط جاذب CHN-CNT نشان می‌دهد که افزایش زمان تأثیر چندانی بر ظرفیت جذب ندارد؛ چرا که جاذب دارای ظرفیت جذب مشخصی است و این ظرفیت جذب تابع تغییرات زمان نیست و به طور عمده میزان ماده جذب شونده است که بر آن تأثیر می‌گذارد. ظرفیت بالای جذب در غلظت‌های بیشتر حاکی از آن است که برخورد مولکول‌های جذب شونده در آن غلظت‌ها با سطح جاذب افزایش می‌یابد و همین امر منجر به افزایش ظرفیت جذب می‌گردد. همچنین، داده‌های به دست آمده از نرم‌افزار نشان داد که مدل مربعی به خوبی توانست با ضریب تعیین نزدیک به یک، داده‌ها را پیش‌بینی نماید. به دلیل نزدیک بودن مقادیر پیش‌بینی شده و پاسخ‌های دریافتی از مدل، می‌توان نتیجه گرفت که مدل برازش و معادله به دست آمده از آن قابل قبول می‌باشد. در جدول ۳ نتایج تحقیقات گذشته که برای حذف دیازینون استفاده شده است، ارائه گردید. مطابق این جدول، جاذب‌های مختلفی برای حذف دیازینون استفاده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که جاذب CHN-CNT به خوبی دیازینون را حذف می‌کند؛ به طوری که می‌تواند میزان حذف بالا و نزدیک به جاذب کربن فعال گرانولی (Granular Activated Carbon یا GAC) که از جاذب‌های کارآمد و گران است، داشته باشد.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، جذب آفت‌کش دیازینون توسط CHN-CNT مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر شاخص‌های مختلف بر میزان حذف با استفاده از نرم‌افزار Design-Expert بررسی شد. مدل مربعی به عنوان مدل مناسبی جهت پیش‌بینی داده‌ها انتخاب گردید و معادله‌ای به دست آمد که شامل تأثیر هر کدام از شاخص‌ها می‌باشد. همچنین، مقادیر پیش‌بینی شده از مدل به مقادیر واقعی نزدیک بود؛ به طوری که با ضریب تعیین نزدیک به یک ($R^2 = 0.998$)، توانست داده‌ها را برآورد نماید. فرایند احیا توسط هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار انجام گرفت.

ظرفیت جذب یکسانی می‌باشند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت دیازینون، شیب خطوط بیشتر گردید که بیان‌کننده برخوردهای بیشتر میان مولکول‌های دیازینون و جاذب بود.

بر اساس داده‌های به دست آمده از نرم‌افزار، مدل مربعی به خوبی توانست با ضریب تعیین نزدیک به یک ($R^2 = 0.998$) داده‌ها را پیش‌بینی کند. شکل ۴ (قسمت ه) مقادیر پیش‌بینی شده (Predicted) و واقعی (Actual) را بر اساس مدل توصیفی در RSM نشان می‌دهد که مطابق با آن، مقادیر پیش‌بینی شده یا پاسخ‌های دریافتی از مدل به مقادیر واقعی نزدیک است. تحلیل واریانس مدل q_e در جدول ۱ ارائه شده است. در تحلیل واریانس نه تنها اثر مجزای عوامل، بلکه برهم‌کنش عوامل نیز بررسی می‌شود که در آن اگر مقدار عددی P برای آن عامل کمتر از ۰/۰۵ باشد، به این معنی است که آن عامل مؤثر می‌باشد. مطابق جدول ۱، هر سه شاخص به صورت مجزا بر میزان حذف دیازینون مؤثر بود. در مجموع، با توجه به این که تأثیر عوامل مختلف بر حذف دیازینون (Model) مهم است (Significant) و عدم برآزش مهم نیست (Not significant)، پس می‌توان اذعان نمود که مدل بر داده‌ها منطبق می‌باشد.

جدول ۱. تحلیل واریانس مدل q_e

منبع	P(Prob > F)	مهم است
Model	< 0.0001	مهم است
A-time	0.0197	
B-adsorbent	< 0.0001	
C-C _{in}	< 0.0001	
AB	0.2543	
AC	0.3776	
BC	< 0.0001	
A ²	0.1198	
B ²	0.1300	
C ²	< 0.0001	
عدم برآزش	0.1570	مهم نیست

ظرفیت جذب (q_e) بر اساس شاخص‌های مستقل، ترکیب آن‌ها و توان دوم هر متغیر از رابطه ۲ به دست می‌آید. در این رابطه، غلظت دیازینون بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، غلظت جاذب بر حسب گرم بر لیتر، زمان بر حسب دقیقه و ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم می‌باشد.

$$q_e = 26.42 - 0.078 \times \text{time} - 100.97 \times \text{adsorbent} + 2.96 \times C_{in} + 0.25 \times \text{time} \times \text{adsorbent} + 2.68415 \times \text{adsorbent} \times C_{in} - 4.87 \times 10^{-4} \times \text{time} \times C_{in} - 3.29 \times 10^{-4} \times \text{time}^2 + 91.47 \times \text{adsorbent}^2 - 0.01 \times C_{in}^2$$

احیای نانوجاذب: در مطالعه حاضر، فرایند احیا با استفاده از هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار انجام گرفت. در محیط‌های قلیایی به دلیل این که گروه آمینو پروتون نمی‌گیرد و نیروی الکترواستاتیکی میان دیازینون و جاذب و همچنین،

جدول ۳. مقایسه جاذب‌های مورد استفاده برای حذف دیازینون

منابع	میزان حذف	جاذب
۱	بیشترین میزان حذف برای جاذب GAC بود که راندمان حذف دیازینون برای غلظت اولیه ۱۰۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و میزان جاذب ۱ گرم بر لیتر، ۸۵-۷۵ درصد به دست آمد.	سه جاذب GAC، PAC و ماسه زرد (لس)
۹	راندمان حذف دیازینون در غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر دیازینون به ازای ۰/۳ گرم بر لیتر جاذب و زمان ۳۵ دقیقه، ۹۶/۴ درصد به دست آمد.	حذف دیازینون با استفاده از جاذب کربن فعال عامل‌دار شده با NH_4Cl
۱۲	میزان ظرفیت جذب برای غلظت اولیه دیازینون ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، ۰/۲۸۲ میلی‌گرم دیازینون به ازای هر گرم از جاذب به دست آمد.	خاک بنتونیت (Bentonite) / کیتوسان
۱۳	راندمان حذف دیازینون در غلظت ۲۸۰ میلی‌گرم بر لیتر دیازینون به ازای ۵ گرم بر لیتر جاذب و زمان ۵ دقیقه، ۹۰ درصد به دست آمد.	جاذب نانویی اکسید آلومینیوم
مطالعه حاضر	راندمان حذف دیازینون برای غلظت اولیه دیازینون ۵۰-۵ میلی‌گرم بر لیتر و جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر، ۸۳-۵۶ درصد به دست آمد.	CHN-CNT

GAC: Granular Activated Carbon; PAC: Powdered activated carbon; CHN-CNT: Chitosan/Carbon Nanotube

تشکر و قدردانی

مطالعه حاضر برگرفته از پایان‌نامه مقطع دکتری مهندسی محیط زیست، مصوب دانشگاه تهران می‌باشد. بدین وسیله نویسندگان از مسؤولان آزمایشگاه دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران که در انجام این تحقیق همکاری نمودند، تشکر و قدردانی به عمل می‌آورند.

جاذب CHN-CNT در محیط قلیایی با درصد بالایی احیا گردید. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که جاذب علاوه بر این که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه می‌باشد، جذب و استقامت مکانیکی بالایی دارد. بنابراین، پیشنهاد می‌شود حذف سایر سموم نیز توسط این جاذب بررسی گردد.

References

- Ryoo KS, Jung SY, Sim H, Choi J. Comparative study on adsorptive characteristics of diazinon in water by various adsorbents. *Bull Korean Chem Soc* 2013; 34(3): 2753-59.
- Moazeni M, Ebrahimi A, Rafiei N, Pourzamani HR. Removal of arsenic (iii) and chromium (vi) from aqueous solutions using nanoscale zerovalent iron (NZVI) particles and determining adsorption isotherms. *J Health Syst Res* 2017; 13(1): 126-33. [In Persian].
- Khorsandi H, Karimzadeh S, Saed-Moucheshi A. Kinetic simulation of hexavalent chromium adsorption on granular activated carbon columns from continuous flow of water. *J Health Syst Res* 2017; 13(2): 164-9. [In Persian].
- Moradi Dehaghi S, Rahmanifar B, Moradi AM, Azar PA. Removal of permethrin pesticide from water by chitosan/zinc oxide nanoparticles composite as an adsorbent. *J Saudi Chem Soc* 2014; 18(4): 348-55.
- Rahmanifar B, Moradi Dehaghi S. Removal of organochlorine pesticides by chitosan loaded with silver oxide nanoparticles from water. *Clean Technol Environ Policy* 2014; 16(8): 1781-86.
- Yoshizuka K, Lou Z, Inoue K. Silver-complexed chitosan microparticles for pesticide removal. *React Funct Polym* 2000; 44(1): 47-54.
- Lu LC, Wang CI, Sye WF. Applications of chitosan beads and porous crab shell powder for the removal of 17 organochlorine pesticides (OCPs) in water solution. *Carbohydr Polym* 2011; 83(4): 1984-9.
- Wang SF, Shen L, Zhang WD, Tong YJ. Preparation and mechanical properties of chitosan/carbon nanotubes composites. *Biomacromolecules* 2005; 6(6): 3067-72.
- Moussavi G, Hosseini H, Alahabadi A. The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH_4Cl -induced activated carbon. *Chem Eng J* 2013; 214(Supplement C): 172-9.
- Skandari S, Torabian A, Nabi Bidhendi G, Baghdadi M, Aminzadeh B. Preparation of engineered carbon nanotube materials and its application in water treatment for removal of hydrophobic natural organic matter (NOM). *Desalin Water Treat* 2016; 57(52): 24855-66.
- Shawky HA, El-Aassar AH, Abo-Zeid DE. Chitosan/carbon nanotube composite beads: Preparation, characterization, and cost evaluation for mercury removal from wastewater of some industrial cities in Egypt. *J Appl Polym Sci* 2012; 125(S1): E93-E101.
- Permanasari A, Zackiyah WS. Chitosan-bentonite: the save adsorbent for pesticides residues in drinking water. 2009. Proceedings of the Seminar Kimia Bersama UKM-ITB VIII; 2009 June 9-11; Selangor, Malaysia.
- Armaghan M, Amini MM. Adsorption of diazinon and fenitrothion on nanocrystalline alumina from non-polar solvent. *Colloid J* 2012; 74(4): 427-33.

An Investigation on Performance of Chitosan/Carbon Nanotube Composite for Adsorption of Diazinon from Agricultural Wastewater

Tahere Taghizadeh-Firozjaee¹, Naser Mehrdadi², Majid Baghdadi³, Gholamreza Nabi-Bidhendi²

Original Article

Abstract

Background: In recent years, water pollution and pesticide residues in food chain have become a serious environmental problem. Therefore, it is essential to remove pesticides in water treatment. In this study, adsorption of diazinon by chitosan/carbon nanotube (CHN-CNT) adsorbent was investigated.

Methods: A protected crosslinking method was used to synthesize CHN-CNT with various ratios of carbon nanotube to chitosan. Scanning electron microscopy (SEM) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to investigate morphological changes and chemical structure of the prepared adsorbent. Tests were done to evaluate the effects of adsorbent concentration, diazinon concentration, and contact time on adsorption of diazinon by CHN-CNT.

Findings: CHN-CNT removed diazinon from aqueous solution to a great extent. By an initial diazinon concentration of 50 mg/l, CHN-CNT concentration of 0.5 g/l, and contact time of 65 minutes, the adsorption capacity (q_e) reached to 59 mg/g adsorbent. Regeneration process of the adsorbent was performed with four cycles. The efficiency recovery was obtained as 94.9% in fourth cycle.

Conclusion: CHN-CNT, due to being easier to prepare, high performance in adsorption, and simple and effective regeneration capacity, could be an appropriate adsorbent to eliminate the pesticide from contaminated water source.

Keywords: Pesticides, Diazinon, Chitosan, Carbon nanotube, Adsorption

Citation: Taghizadeh-Firozjaee T, Mehrdadi N, Baghdadi M, Nabi-Bidhendi G. An Investigation on Performance of Chitosan/Carbon Nanotube Composite for Adsorption of Diazinon from Agricultural Wastewater. J Health Syst Res 2018; 13(4): 457-63.

1- PhD Candidate, Department of Environmental Engineering, School of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

2- Professor, Department of Environmental Engineering, School of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

3- Assistant Professor, Department of Environmental Engineering, School of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

Corresponding Author: Tahere Taghizade-Firozjaee, Email: taghizade.eng@gmail.com