

## حذف مؤثر سم ارگانوفسفره ایمیداکلوپراید از نمونه های آبی توسط نانوذرات مغناطیسی سیلیکا اصلاح شده به عنوان نانوجاذب قابل بازیافت

**بهاره کریمی:** کارشناس ارشد، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران  
**سحر خانکی:** کارشناس ارشد، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران  
**لیلا مأمونی:** استادیار، گروه فناوری نانو، پژوهشکده بیوتکنولوژی کشاورزی ایران، کرج، ایران  
**سید مصطفی خضری:** دانشیار، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران - نویسنده رابط:  
s.m.khezri@gmail.com

**اصغر کرمی:** کارشناس ارشد، گروه شیمی، سازمان جهاد دانشگاهی صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۲/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۱۸

### چکیده

**زمینه و هدف:** سموم کشاورزی از جمله مهمترین آلاینده های موجود در صنایع کشاورزی می باشند که باعث آلودگی محیط زیست می شوند. بنابراین هدف اصلی این پژوهش حذف سم ایمیداکلوپراید از آب آلوده با استفاده از نانوذرات مغناطیسی سیلیکا اصلاح شده می باشد.

**روش کار:** آزمایشات در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شد. مشخصات فیزیکی و ساختاری جاذب سنتز شده با تکنیک SEM مورد آنالیز قرار گرفت. برای تعیین ایزوترم های تعادلی و سینتیک های فرایند جذب، تاثیر پارامترهایی نظیر pH، غلظت اولیه سم ایمیداکلوپراید، دوز جاذب و زمان تماس مورد مطالعه قرار گرفت. هم چنین بازیافت نانو جاذب نیز تا ۴ مرتبه انجام شد. **نتایج:** در این تحقیق بهترین راندمان ۹۷/۸۵٪ در زمان ۶۷ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۰۶ گرم بر لیتر، مقدار سم ۱۵/۶ میلی گرم بر لیتر و در pH=۷/۵ اتفاق می افتد. ضریب همبستگی مدل ایزوترم لانگمویر ( $R^2=0/9843$ ) بیشتر از مدل فروندلیچ ( $R^2=0/8$ ) است. بنابراین مدل ایزوترم لانگمویر برای پیش بینی رفتار جذب سم ایمیداکلوپراید توسط نانوجاذب از محیط آبی معرفی می گردد و هم چنین سینتیک واکنش تطابق خوبی با معادلات شبه درجه دوم از خود نشان داد.

**نتیجه گیری:** حذف سم ایمیداکلوپراید از آب آلوده با استفاده از نانوذرات مغناطیسی سیلیکا اصلاح شده کارآمد و قابل بازیافت می باشد.

**واژگان کلیدی:** ایمیداکلوپراید، نانوذرات مغناطیسی سیلیکایی اصلاح شده، جذب، تصفیه آب

### مقدمه

باعث شده و موجب آلودگی محیط زیست می شوند  
(Parizanganeh 1997).

در حالی که آفت کش ها، ورودی های مهم کشاورزی مدرن هستند، حضور آنها در اجزای محیط زیست به ویژه آب نگرانی زیادی را ایجاد کرده است (Barco-Bonilla et al. 2013). آفت کش ها که جز آلاینده های نوظهور هستند از جمله مهمترین و پرمصرف ترین سمومی اند که در

آب با ارزش ترین و مهم ترین ماده مورد نیاز بشر است و در مصارف آشامیدنی، بهداشتی، کشاورزی و صنعتی کاربرد و اهمیت آن نمایان می گردد. رشد روز روزافزون جمعیت، ارتقای سطح زندگی، توسعه شهرنشینی، صنایع و کشاورزی از عواملی هستند که افزایش مصرف آب و تولید فاضلاب در اجتماعات را

فرایندهای غشایی و اصلاح زیستی. با این حال روش‌های ذکر شده مواد زائد ثانویه‌ای منحصراً از طریق انتقال آلاینده‌ها از مایع به فاز جامد به وجود می‌آورند که به تصفیه گسترده یا حذف جزئی زائدات نیاز دارد که به ماهیت شیمیایی زائدات و روند تصفیه بستگی دارد ( Sedaghat et al. 2016). از بین فرایندهای غشایی می‌توان به میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس اشاره کرد که راندمان حذف در این فرایندها (۹۹-۹۰٪) می‌باشد ولی راهبری این سیستم‌ها پرهزینه بوده و غشاها به سادگی دچار گرفتگی و تخریب می‌شوند (Hasanzadeh 2012).

فرآیند جذب نیز پدیده‌ای است که توسط آن یک سیال یا مخلوطی از چند سیال در سطح یک جاذب جامد جذب شده و از طریق فیزیکی یا شیمیایی پیوند تشکیل می‌دهد و به عنوان یک روش کارآمد و امیدوار کننده به طور گسترده در تصفیه آب و فاضلاب استفاده می‌شود ( Foo and Hameed 2010). اگرچه استفاده از کربن فعال تجاری و زئولیت‌ها برای حذف آفت‌کش‌ها به فراوانی مورد استفاده قرار می‌گیرد ولی بزرگترین مانع استفاده از آن در صنعت مقرون به صرفه بودن و مشکلات مرتبط با بازسازی آن است (Terdkiatburana et al. 2008). اخیراً با ورود فناوری‌های نوین از قبیل زیست فناوری و فناوری نانو، مواد و راهکارهای جدید برای تصفیه آب و فاضلاب معرفی شده یا می‌شوند. امروزه عمدتاً فناوری نانو در تصفیه آب و فاضلاب با استفاده از مواد و فرایندهای زیر توسعه یافته است به عنوان مثال می‌توان به کاربردهای زئولیتها، نانوفیلتراسیون، نانو فتوکاتالیستها، نانو مواد مغناطیسی و نانو سنسورها و غیره اشاره نمود ( Sung et al. 2006).

افزایش نسبت سطح به حجم نانوذرات باعث می‌شود که اتم‌های واقع در سطح، اثر بسیار بیشتری نسبت به اتم‌های درون حجم ذرات، بر خواص فیزیکی ذرات داشته باشند. این ویژگی واکنش‌پذیری نانوذرات را به شدت افزایش می‌دهد علاوه بر این افزایش سطح ذرات فشار

صنایع مختلف تولید و مصرف می‌گردند. آفت‌کش‌ها موادی هستند که در کشاورزی به عنوان حشره‌کش برای از بین بردن حشرات و بندپایان، یا به عنوان علف‌کش برای مبارزه با گیاهان هرز به کار می‌روند. اغلب این مواد برای انسان و سایر حیوانات خونگرم سمی‌اند. در نتیجه کاربرد تکنولوژی جدید در کشاورزی، باعث استفاده از این مواد به منظور برداشت محصول بیشتر شده است. استفاده وسیع گاهی بی‌رویه از آفت‌کش‌ها سبب آلودگی خاک و ورود مقادیر زیادی از این سموم در منابع آب می‌گردد. با وجود اثرات زیانبار این نوع آلودگی بر ماهیها و سایرجانداران آبی و انسان، تاکنون در بسیاری از مناطق دنیا آلودگی روز افزون محیط زیست به این سموم نادیده گرفته شده است. به طور کلی خطرات ناشی از آفت‌کش‌ها توجه عموم و دولتمردان را به خود جلب نموده و امروزه آلودگی محیط زیست به صورت یک مسئله جهانی در آمده است. آب یکی از اجزاء تشکیل‌دهنده مهم در چرخه زندگی محسوب می‌شود. اهمیت کیفیت، نگهداری و توسعه آن به طور پیوسته در حال افزایش بوده و سموم دفع آفات نباتی یکی از اصلی‌ترین آلاینده‌های آب به حساب می‌آیند ( Furon Ciaccio and RUHE 19731993); یکی از این سموم دفع آفات، ایمیداکلوپراید است که یکی از مهمترین و پرمصرف‌ترین حشره‌کش‌ها (از خانواده نیکوتینیدهای سنتزی می‌باشد) در جهان بوده و در ایران نیز جزء سموم پرمصرف است. نیمه عمر آن در خاک ۴۸ تا ۱۹۰ روز است که بستگی به پوشش گیاهی زمین دارد. تجزیه این سم در خاک‌هایی که دارای پوشش گیاهی هستند سریعتر از خاک‌هایی است که در حالت آیش هستند ( Scholz Schoz et al. 19931992); و در آب نیز تجزیه می‌شود، اما هیدرولیز آن در شرایط اسیدی و خنثی، پایدار و در شرایط قلیایی با افزایش درجه حرارت هیدرولیز آن افزایش می‌یابد (Zheng and Liu 1999).

فرایندهای مختلفی برای تصفیه آلاینده‌های آلی در محلول‌های آبی وجود دارد مانند جذب، انعقاد شیمیایی،

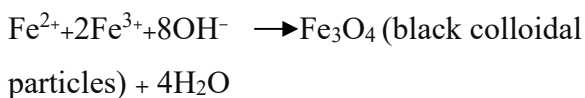
گروه‌های عاملی آمینی برای اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی سیلیکا استفاده شده است.

## روش کار

مواد مورد نیاز: سم ایمیداکلوپراید از شرکت گیاه تهیه شد. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. در جدول ۱ مهمترین مشخصات فیزیکی و شیمیایی ایمیداکلوپراید ذکر شده است (Posthuma- Doodeman 2008).

ساخت نانوجاذب:

سنتز نانوذرات ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ): ۱/۲۸ میلی مول از محلول ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، ۰/۶۴ میلی مول ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) و ۰/۴ میلی مول  $\text{HCl}$  را به عنوان منبع آهن در آب دیونیزه روی همزن حل می شود. سپس ۲۵ میلی لیتر از منبع آهن را قطره قطره به ۲۵۰ میلی لیتر  $\text{NaOH}$  در حال هم خوردن شدید به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط اضافه می گردد.



به منظور جلوگیری از اکسیداسیون نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  توسط اکسیژن هوا و همچنین عدم تجمع آنها، واکنش مربوطه تحت اتمسفر خنثی انجام می شود. پودر سیاه رنگ موجود در محلول با استفاده از یک آهنربای خارجی از محلول جدا می شود و سپس شسته می شود.

پوشش نانو ذرات آهن با سیلیکا: اصلاح پوشش نانو ذرات با سیلیس با مخلوط اتانول و آب در دمای اتاق بدست می آید. ابتدا ۲ گرم از نانو ذره مغناطیسی با ۴۰ میلی لیتر آب و ۱۲۰ میلی لیتر اتانول رقیق شده و سپس ۳ میلی لیتر آمونیاک به آن اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه بوسیله اولتراسونیک پراکنده و یکنواخت می گردد. سپس ۰/۹ گرم از  $\text{TEOS}$  که در ۲۰ میلی لیتر اتانول رقیق شده، قطره قطره به محلول اضافه می شود. محلول به وسیله همزن مکانیکی به مدت ۱۲ ساعت همزده می شود. سپس توسط مگنت، نانو ذرات مغناطیسی سیلیکایی اصلاح شده جدا می شود و با اتانول شسته می شود. در نهایت در دمای اتاق به مدت

سطحی را تغییر داده و منجر به تغییر فاصله بین ذرات یا فاصله بین اتم‌های ذرات می شود. از بین نانو ذرات مختلف یکی از پرکاربردترین آنها نانو ذرات مغناطیسی می باشند. روش هم رسوبی یکی از قدیمی ترین روش های ساخت نانو ذرات مغناطیسی است که مزیت این روش ارزان بودن و وقت گیر نبودن آن است (Maity and Gnanaprakash et al. 2007; Agrawal 2007) نانوذرات مغناطیسی به عنوان جاذب های مفید به علت سطح ویژه بالا و جداسازی آسان از محیط مایع تحت میدان مغناطیسی خارجی، در نظر گرفته شده است (Tao Shin and Jang 2007; et al. 2012). متاسفانه بیشتر جاذب های مغناطیسی که بر پایه ی نانوذرات مغناطیسی هستند دارای معایبی هستند مانند شسته شدن تحت شرایط اسیدی، اکسیداسیون خود به خودی و سمیت می باشند. بنابراین حفاظت از سطح نانوذرات مغناطیسی می تواند برای کاهش این ویژگی های نامطلوب انجام شود (Jiang et al. 2014). برای این هدف نانوذرات مغناطیسی در یک ماتریس پلیمری، غیر آلی یا ترکیبی قرار گرفته اند. در بین ترکیبات غیر آلی،  $\text{SiO}_2$  ویژگی های قابل توجهی مانند پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و از همه مهمتر اصلاح آسان آن توسط طیف گسترده ای از گروه های عاملی، آن را به کاندید ایده آلی برای محافظت از سطح تبدیل می کند (Abramson et al. 2011). گروه های عاملی بر سطح سیلیکا با ملکول های هدف واکنش می دهند و اثر بخشی، ظرفیت و انتخابی بودن این جاذب ها را افزایش می دهند (Fu et al. 2011). در میان گروه های عاملی مختلف، گروه های آمین دو منظوره هستند که می توانند آلاینده های کاتیونی و آنیونی از محلول های آبی را حذف کنند (Yang and Feng 2010). با توجه به مطالب فوق، منطقی به نظر می رسد که با استفاده از اصلاح کردن سطح سیلیکا پیشرفت های سودمندی در مشخصات سطح آن ایجاد شود و متعاقباً می توان نتایج جذب را در مورد حذف سموم مختلف بهبود بخشید. لذا در تحقیق حاضر از

بر روی شیکر با دور rpm ۹۵۰ هم زده می‌شود و سپس به دلیل خاصیت مغناطیسی نانوذره، از طریق مگنت قوی نانوذره جداسازی می‌شود و حذف سم از طریق اسپکتروفتومتر UV/Vis تعیین می‌شود. درصد حذف سم توسط جاذب و مقدار سم جذب شده در هر گرم جاذب به ترتیب با استفاده از معادله (۱) و (۲) محاسبه می‌شود (Gupta et al. 2006; Hwang et al. 2012).

$$R(\%) = \left[ \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right] \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \left[ \frac{C_0 - C_e}{m} \right] \times V \quad (2)$$

$C_0$  = غلظت اولیه سم (mg/L)

$C_e$  = غلظت تعادلی سم در محلول (mg/L)

$V$  = حجم محلول (L)

$m$  = جرم نانو ذره به گرم

- ایزوترم و سنتیک‌های جذب: برای این منظور از مدل‌های کلاسیک جذب سطحی یعنی مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ استفاده شد که بیانگر ارتباطات تعادلی غلظت ماده حذف شونده بین ماده جاذب و محلول می‌باشند که معادلات مربوط به ایزوترم‌ها در رابطه ۱ آمده است. به منظور بررسی ایزوترم‌های جذبی ۱۰/۰ mL محلول ایمیدوکلورپراید با غلظت‌های متفاوت جدول ۳ در شرایط بهینه pH=۶/۵ زمان تماس=۶۷ دقیقه، مقدار جاذب=۰/۰۶ گرم در لیتر در دمای ۲۲ درجه سانتیگراد در تماس با نانو جاذب قرار داده شده است. پس از گذشت زمان مورد نظر جاذب بوسیله مگنت خارجی جدا شده و غلظت سم پس از فرآیند جذب توسط اسپکتروفتومتر UV-Vis اندازه گیری شد. رابطه ۱- معادلات ایزوترمی و سینتیکی (Zazoli et al. 2012):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{kq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{مدل لانگمویر}$$

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{مدل فروندلیچ}$$

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad \text{سینتیک درجه ۱}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{سینتیک درجه ۲}$$

در مطالعه سینتیک نیز برای جذب ایمیدوکلورپراید دو مدل درجه اول و درجه دوم کاذب استفاده می‌شود. برای

۲۴ ساعت قرار داده تا خشک شود و سپس محلولی از ۱/۲ گرم از آمینوسیلان به محلولی از ۲۵۰ میلی گرم نانوذرات سیلیکا با هسته اکسید آهن در ۲۰۰ میلی لیتر اتانول و آب (به نسبت ۲:۱) که با اسید کلریدریک به pH ۴ رسیده است، اضافه می‌کنیم و پس از اتمام اضافه نمودن این محلول به مدت ۲۴ ساعت با سرعت زیاد بهم می‌خورد و پس از این زمان توسط مگنت خارجی جدا و در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد تحت خلأ خشک می‌گردد (Khoobi et al. 2012)

- مشخصه‌های جاذب سنتز شده: به منظور بررسی مورفولوژی سطح جاذب از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. عکس SEM مربوط به ساختار نهایی در شکل ۱ آورده شده است.

- روش آنالیز: اندازه‌گیری غلظت‌ها، مطابق با حداکثر طول موج انجام شد که با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (Perkin-Elmer/5505) UV/VIS در طول موج ۲۷۰ نانومتر برای سم ایمیدوکلورپراید به دست آمد. برای تنظیم pH، از هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک ۱N استفاده شد و برای تنظیم pH، از دستگاه pH متر دیجیتال حک آلمان استفاده شد.

جهت تهیه منحنی استاندارد (کالیبراسیون سم) محلول‌هایی از سم ایمیدوکلورپراید با غلظت‌های مشخص ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شده و مقادیر جذب آنها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین گردید. سپس با استفاده از نرم افزار Excel تغییرات جذب نسبت به غلظت سم مطابق با شکل ۲ ترسیم گردید. در نهایت ضریب رگرسیون و معادله درجه اول جذب در برابر غلظت به دست آمد که در ادامه آزمایشات به عنوان معادله پایه جهت محاسبه غلظت استفاده شد.

- آزمایشات جذب: مطابق با شرایط طراحی شده توسط روش طراحی آزمایش طرح مرکب مرکزی برای سم ایمیدوکلورپراید که در جداول ۲ و ۳ آورده شده است، مقداری نانوذره به ۱۰ میلی لیتر از محلول آلاینده با غلظت مشخص اضافه می‌کنیم. فلاسک‌ها در دمای اتاق

پیروی می‌کند و نشان دهنده سرعت خوب واکنش در این مطالعه می‌باشد و اکثراً مطالعاتی که در زمینه جذب این سم صورت گرفته بر این مبنا می‌باشد.

بازیافت نانوجاذب: از مزایا بسیار مهم نانوجاذب مغناطیسی سیلیکایی اصلاح شده این است که قابلیت بازیافت داشته و به کارگیری نانوجاذب بازیافتی به طور چرخه‌ای حتی بعد از ۴ مرتبه امکان‌پذیر بوده و به راحتی می‌تواند جذب را با بازده خوب و بدون کاهش چشمگیر در توانایی جذب به پایان برساند. به طور کلی می‌توان گفت که کاهش هزینه‌های ناشی از خرید مواد اولیه و افزایش سرعت جداسازی جاذب‌ها و آلاینده‌های جذب شده از فاز مایع، از مهم‌ترین دستاوردهای این طرح هست. نتایج حاصل از به کارگیری چرخه‌ای نانو جاذب در حذف سم در شکل زیر تحت شرایط بهینه نمایش داده شده است

در سال ۲۰۱۱ ویژگی‌های جذبی ایمیداکلوپراید با کربن فعال مغناطیسی و پودر کربن فعال مورد بررسی قرار گرفت. جذب ایمیداکلوپراید بر روی پودر کربن فعال و کربن فعال مغناطیسی به عنوان تابعی از زمان، غلظت ایمیداکلوپراید اولیه، درجه حرارت و pH مورد مطالعه قرار گرفت که پودر کربن فعال و کربن فعال مغناطیسی هر دو از مدل لانگمویر پیروی می‌کنند همچنین هر دو جاذب از مدل دوم سینتیک جذب پیروی می‌کنند (Zahoor and Mahramanlioglu 2011). در همان سال ویژگی‌های جذبی ایمیداکلوپراید با پودر کربن فعال مورد آزمایش قرار گرفت که در این آزمایش، جذب به عنوان تابعی از زمان، غلظت اولیه، دما و سرعت هم‌زدن مورد بررسی قرار گرفت. که در این آزمایش با افزایش سرعت هم‌زدن میزان جذب کاهش یافت. سنتیک جذب متناسب با مدل درجه دوم بود و همچنین داده‌های تعادلی با ایزوترم لانگمویر تطابق بیشتری داشت (Zahoor 2011). استفاده از پودر کربن و کربن فعال مغناطیسی به کارآمدی جاذب مغناطیسی سیلیکا اصلاح شده نیست و راندمانی به خوبی جاذب مورد تحقیق ندارند. در سال ۲۰۱۵ راندمان حذف ایمیداکلوپراید توسط الکتروکواگولاسیون با استفاده از آهن و آلومینیم از

بررسی مکانیسم جذب و کنترل مراحل سرعت واکنش نظیر انتقال جرم و پیشرفت واکنش‌های شیمیایی، مدل‌های سینتیکی کاربرد دارند. این مدل‌ها شامل معادلات درجه اول و دوم می‌باشند. به منظور بررسی سینتیک واکنش ۱۰/۰mL محلول ایمیداکلوپراید در شرایط بهینه pH=۶/۵، مقدار جاذب=۰/۰۶ گرم در لیتر و غلظت سم=۱۵/۶ میلی گرم برلیتر در زمان‌های مختلف، جدول ۴ در دمای ۲۲ درجه‌ی سانتیگراد و در تماس با جاذب قرار داده شد.

## بحث

طبق نتایج بدست آمده از آزمایش‌ها و با استفاده از نرم افزار، شرایط بهینه بدست آمد و نتایج جذب در شرایط بهینه دو بار در مورد ایمیداکلوپراید تکرار شد. شرایط بهینه برای ایمیداکلوپراید (pH=۶/۵، زمان تماس = ۶۷/۵ دقیقه، مقدار جاذب = ۰/۰۶ گرم برلیتر و مقدار سم ۱۵/۶ میلی گرم برلیتر) به عنوان شرایط بهینه در نظر گرفته شد که در دمای ۲۲ درجه ی سانتیگراد منجر به دست‌یابی به درصد حذف ۹۷/۸۵٪ می‌گردد. همانطور که مشاهده می‌شود نتایج تجربی نیز نقطه بهینه بدست آمده را تأیید می‌کند (جدول ۴).

- ایزوترم و سینتیک‌های جذب: بررسی روابط نشان می‌دهد که ضریب همبستگی مدل ایزوترم لانگمویر ( $R^2=0/9843$ ) بیشتر از مدل فروندلیچ ( $R^2=0/8$ ) است. بنابراین مدل ایزوترم لانگمویر برای پیش بینی رفتار جذب سم ایمیداکلوپراید از محیط آبی توسط نانوجاذب معرفی می‌گردد. این مطلب نشان دهنده جذب تک لایه‌ای آلاینده بر روی جاذب می‌باشد. ضریب فروندلیچ (n) باید دارای مقداری باشد که در محدوده ۱ تا ۱۰ قرار گیرد تا فرایند جذب مطلوب باشد که طبق جدول ۵ (۳/۹) می‌باشد.

همچنین با توجه به ضرایب سینتیکی و منحنی‌های ارائه شده برای سینتیک درجه اول و دوم (شکل ۳)، داده‌های به دست آمده از سینتیک درجه دو بهتر از درجه یک

جاذب را به موردی مناسب برای حذف سموم کشاورزی محلول در آب تبدیل کرده است. روش تصفیه بیولوژیک نیز یک روش ارزان قیمت و مناسب برای حذف آلاینده‌ها است اما برای آلاینده‌های سخت تجزیه پذیر مثل سموم کشاورزی، زمان تطبیق لجن طولانی بوده، هم چنین در مورد راندمان حذف نمی‌توان پیش بینی یکسان داشت و به طور معمول مقادیر آن پایین می‌باشد. فرایند های شیمیایی نیز پروسه های بسیار پیچیده و پرهزینه ای هستند. بنابراین نانو جاذب معرفی شده به لحاظ اقتصادی و زیست محیطی بر روش های دیگر برتری دارد.

نانوجاذب‌های ساخته شده در این طرح در صورت تکمیل مطالعات و دستیابی به تولید انبوه می‌توانند جهت کاهش سموم در بخش کشاورزی و یا در محل واحدهای صنعتی تولید سموم به کار روند. بدین ترتیب اثرات مخرب زیست محیطی این آلاینده ها کاهش خواهد یافت و هم چنین با حذف موثر سموم کشاورزی به عنوان یک آلاینده نوظهور به کمک این نانو جاذب می‌توان از بروز بیماری های مختلف ناشی از غلظت بالای این آلاینده ها جلوگیری نمود.

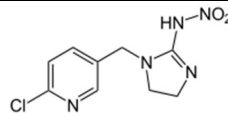
محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت و اثرات غلظت اولیه، چگالی جریان، نوع الکترولیت، غلظت نمک و درجه حرارت مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد در  $\text{pH}=6/9$ ، غلظت آفت کش ۵۰ میلی گرم برلیتر، غلظت نمک ۱ گرم، چگالی جریان ۱۸/۵ آمپر، درجه حرارت ۲۰ درجه سانتی گراد و با الکتروود آهن، حذف سم ایمیداکلوپراید برابر ۹۵٪ است و با الکتروود آلومینیوم میزان حذف سم برابر ۸۰/۸٪ است (Ghalwa 2015).

## نتیجه گیری

با توجه به مطالب ارائه شده، نانوجاذب معرفی شده با راندمان بالای ۹۷٪ بسیار عالی و کارآمد است و نکته‌ای که نانو جاذب را مورد توجه قرار می‌دهد قابلیت بازیافت آن تا ۴ مرتبه است و طبق آزمایش انجام شده تغییر چشمگیری در پتانسیل حذف آن صورت نمی‌گیرد. نانوذرات مغناطیسی سیلیکایی اصلاح شده دارای خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی هستند و خاصیت مغناطیسی بالا و پایداری بسیار خوبی را نشان میدهند و به راحتی می‌توان با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی آن را از محلول جدا نمود. عملکرد خوب و ظرفیت بالای جذب، قیمت ارزان و دوستدار محیط زیست بودن، این

جدول ۱- مشخصات سم ایمیداکلوپراید

ایمیداکلوپراید	{1-(6-chloro-3-pyridyl)methyl-2-nitroiminoimidazolidine}
عدد CAS	138261-41-3
فرمول شیمیایی	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_2$
جرم مولی	255/7g/mol
محلولیت در آب	10mg/L (20 °C)



جدول ۲- متغیرهای مورد بررسی در ارزیابی توانایی نانوجاذب مغناطیسی به عنوان جاذب

متغیر	pH	زمان	مقدار سم	نانوجاذب مغناطیسی سیلیکایی اصلاح شده
محدوده	۲-۱۰	۱۰- ۱۲۰ min	۰/۳-۴۰ mg/L	۰/۰۱-۰/۰۹ g/L

جدول ۳- شرایط به کار رفته در مطالعات ایزوترمی و سینتیکی

متغیر	واحد	ایزوترم	سینتیک
pH	-	۶/۵	۶/۵
مقدار جاذب	g/L	۰/۰۶	۰/۰۶
غلظت ایمیدوکلورپراید	mg/L	۳۰، ۲۵، ۱۵، ۱۰، ۶	۱۵/۶
زمان	min	۶۷	۱۲۰، ۱۰۰، ۶۰، ۳۰، ۵

جدول ۴- نتایج به دست آمده از آزمایش حذف سم

راندمان (درصد)	مقدار جاذب (گرم/لیتر)	مقدار ایمیدوکلورپراید (میلی گرم/لیتر)	زمان (دقیقه)	pH	ردیف
۹۱/۱۲۱۳۱	۰/۰۳۲۲۵	۱۰/۲۲۵	۳۷/۵	۸	۱
۴۸/۵۶۲۶	۰/۰۳۲۲۵	۳۰/۰۷۵	۹۲/۵	۸	۲
۹۸/۵۰۱۱۷	۰/۰۵۴۵	۲۰/۱۵	۶۵	۶	۳
۵۲/۶۲۹۷۴	۰/۰۵۴۵	۲۰/۱۵	۶۵	۶	۴
۶۶/۴۹۳۰۴	۰/۰۷۶۷۵	۱۰/۲۲۵	۹۲/۵	۴	۵
۸۵/۴۸۶۵۸	۰/۰۵۴۵	۴۰	۶۵	۶	۶
۶۸/۳۹۶۶۱	۰/۰۳۲۲۵	۱۰/۲۲۵	۹۲/۵	۴	۷
۳۴/۵۵۱۲۷	۰/۰۵۴۵	۲۰/۱۵	۱۰	۶	۸
۹۸/۵۰۱۱۷	۰/۰۵۴۵	۲۰/۱۵	۶۵	۶	۹
۶۷/۸۵۸۵۱	۰/۰۵۴۵	۲۰/۱۵	۱۲۰	۶	۱۰
۶۱/۸۹۱۰۷	۰/۰۷۶۷۵	۱۰/۲۲۵	۳۷/۵	۸	۱۱
۶۷/۸۵۸۵۱	۰/۰۵۴۵	۲۰/۱۵	۶۵	۱۰	۱۲
۵۷/۶۲۹۷۴	۰/۰۷۶۷۵	۳۰/۰۷۵	۳۷/۵	۴	۱۳
۸۰/۶۷۹۷	۰/۰۱	۲۰/۱۵	۶۵	۶	۱۴
۵۸/۳۲۸۴۱	۰/۰۳۲۲۵	۳۰/۰۷۵	۳۷/۵	۸	۱۵
۷۱/۳۵۲۶۴	۰/۰۷۶۷۵	۱۰/۲۲۵	۳۷/۵	۴	۱۶
۸۸/۴۲۶۰۲	۰/۰۳۲۲۵	۱۰/۲۲۵	۹۲/۵	۸	۱۷
۷۹/۳۵۸۰۹	۰/۰۳۲۲۵	۳۰/۰۷۵	۳۷/۵	۴	۱۸
۶۸/۳۹۶۶۱	۰/۰۳۲۲۵	۳۰/۰۷۵	۹۲/۵	۴	۱۹
۹۴/۱۰۹۹	۰/۰۹۹	۲۰/۱۵	۶۵	۶	۲۰
۷۳/۰۰۵۳	۰/۰۵۴۵	۲۰/۱۵	۶۵	۲	۲۱
۷۶/۷۷۱۹۹	۰/۰۷۶۷۵	۳۰/۰۷۵	۳۷/۵	۸	۲۲
۴۹/۴۳۰۸	۰/۰۷۶۷۵	۱۰/۲۲۵	۹۲/۵	۸	۲۳
۹۸/۲۳۴۷۲	۰/۰۵۴۵	۲۰/۱۵	۶۵	۶	۲۴
۴۵/۱۰۹۶۳	۰/۰۷۶۷۵	۳۰/۰۷۵	۹۲/۵	۸	۲۵
۹۰/۹۷۹۳۸	۰/۰۵۴۵	۳۰/۰۷۵	۶۵	۶	۲۶
۶۴/۱۶۲۷۴	۰/۰۷۶۷۵	۳۰/۰۷۵	۹۲/۵	۴	۲۷
۹۸/۷۰۱۰۲	۰/۰۵۴۵	۲۰/۱۵	۶۵	۶	۲۸
۹۸/۵۰۱۱۷	۰/۰۵۴۵	۲۰/۱۵	۶۵	۶	۲۹
۷۷/۳۵۵۱۵	۰/۰۳۲۲۵	۱۰/۲۲۵	۳۷/۵	۴	۳۰

جدول ۵- پارامترهای محاسبه شده برای ایزوترم‌های جذب

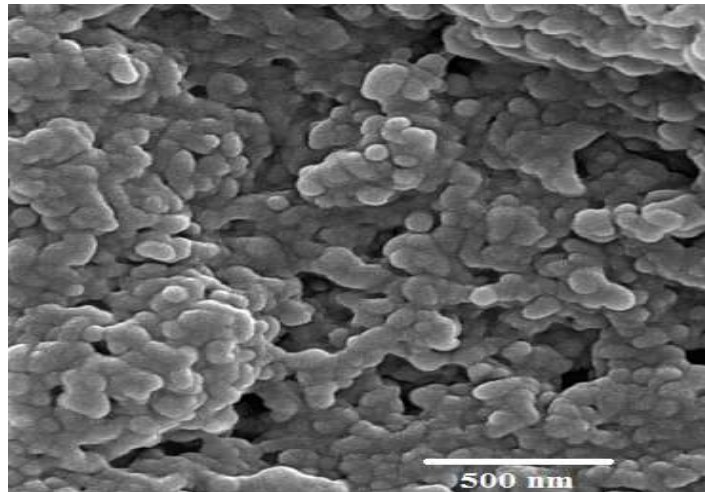
لانگمویر			فروندلیچ		
ضریب همبستگی	ثابت لانگمویر (L/mg)	حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)	ضریب همبستگی	ثابت فروندلیچ	ثابت مربوط به ظرفیت جذب نسبی جاذب ( $\text{mg}^{n-1/n} \text{g}^{-1} \text{l}^{-1}$ )
۰/۹۸۴۳	۲/۲	۴۳/۳	۰/۸	۳/۹	۲۶/۷

جدول ۶- ثابت‌های سرعت هر واکنش و ضرایب همبستگی جذب ایمیداکلوپراید بر روی نانوجاذب

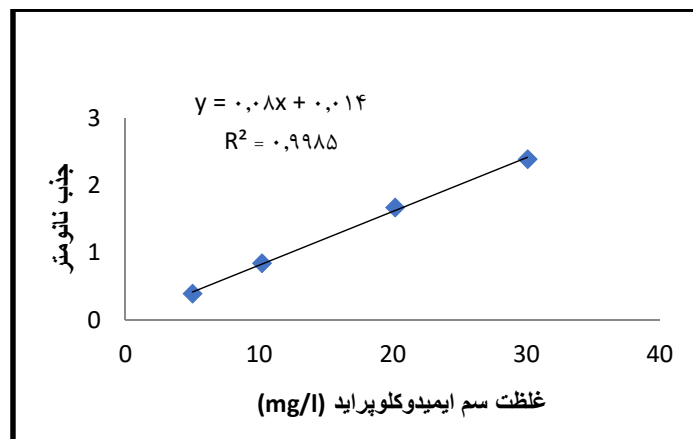
سینتیک درجه ۱			سینتیک درجه ۲		
ثابت سرعت جذب	ضریب همبستگی	مقدار آلاینده جذب شده در زمان تعادل (mg/g)	ثابت سرعت جذب	ضریب همبستگی	مقدار آلاینده جذب شده در زمان تعادل (mg/g)
(1/min)			(g/mg min)		
۰/۰۲۵۳	۰/۹	۳/۴۲۶	۰/۱۳۱۷۳۵	۰/۹۸۲	۲/۷۰۰۵۱۳

جدول ۷- مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی جاذب‌های مختلف در جذب ایمیداکلوپراید

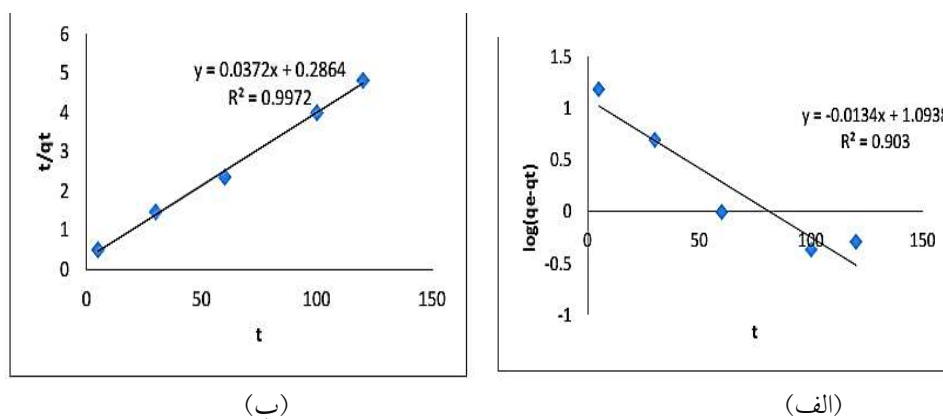
جاذب	لانگمویر		فروندلیچ		سینتیک درجه یک	سینتیک درجه دوم	مرجع
	حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)	ضریب همبستگی	ثابت مربوط به ظرفیت جذب نسبی جاذب ( $\text{mg}^{n-1/n} \text{g}^{-1} \text{l}^{-1}$ )	ضریب همبستگی	ضریب همبستگی	ضریب همبستگی	
نانوذرات مغناطیسی سیلیکایی اصلاح شده	۴۳/۳	۰/۸	۲۶/۷	۰/۹	۰/۹۹	مطالعه حاضر	
خاک گلخانه‌ای	۳۶/۹	۰/۹۷	۲/۰۸	۰/۹۶۱	۰/۹۹	Jodeh et al. 2014	
زئولیت بتا ۱	۹۴	۰/۹۲	۱۱/۸		۱	De Smedt et al. 2015	
کربن کرایوزل	۶۳/۱۸	۰/۹	۲۲	۰/۲۵	۰/۷۷	Momčilović et al. 2014	
پودر کربن فعال	۱۱۰/۵۹	۰/۸۶	۷۱/۰۸	۰/۹۹	۰/۹۹	Zahoor and Mahramanlioglu 2011	
کربن فعال مغناطیسی	۹۴/۸۹	۰/۶۵	۵۳/۹	۰/۹۹	۰/۹۹	Zahoor and Mahramanlioglu 2011	



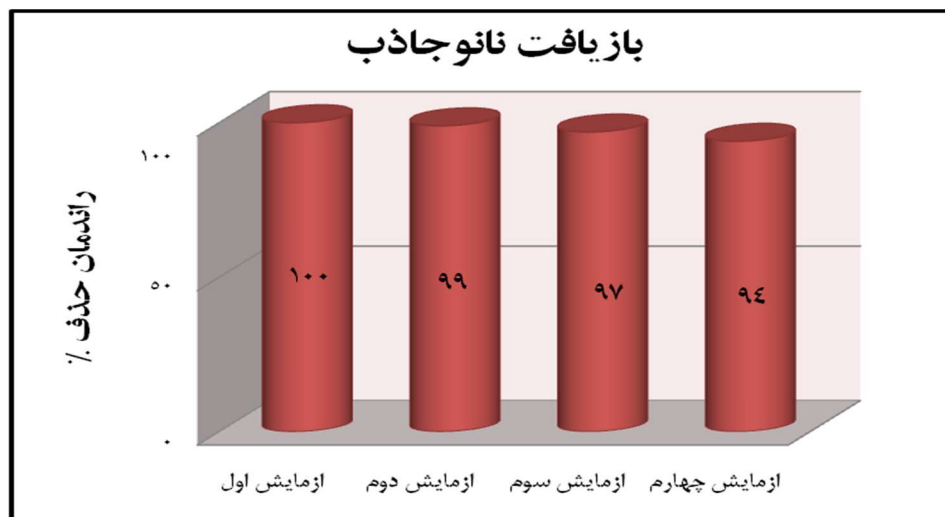
شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوجاذب مغناطیسی سیلیکا اصلاح شده مورد استفاده در پژوهش



شکل ۲- تعیین منحنی کالیبراسیون ایمیدوکلوپراید



شکل ۳- منحنی سینتیک ایمیدوکلوپراید جذب شده بر روی نانوجاذب، درجه اول (الف)، درجه دوم (ب)



شکل ۴- بازیافت نانوجاذب بعد از چهار مرتبه در شرایط بهینه

## References

- Abramson, S., Safrou, W., Malezieux, B., Dupuis, V., Borensztajn, S., Briot, E. and Bee, A., 2011. An eco-friendly route to magnetic silica microspheres and nanospheres. *Journal of colloid and interface science*, 364, pp. 324-332.
- Barco-bonilia, N., Romero-gonzalez, R., Plaza-bolanos, P., Vidal, J.L.M. and Frenich, A.G., 2013. Systematic study of the contamination of wastewater treatment plant effluents by organic priority compounds in Almeria province (SE Spain). *Science of The Total Environment*, 447, pp. 381-389.
- Ciaccio, L.L. and Ruhe, R., 1973. Water and Water Pollution Handbook. *Soil Science*, 116, pp. 453-454.
- Desmedt, C., Ferrer, F., Leus, K. and Spanoghe, P., 2015. Removal of pesticides from aqueous solutions by adsorption on zeolites as solid adsorbents. *Adsorption Science and Technology*, 33, pp. 457-485.
- Foo, K. and Hameed, B., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, pp. 2-10.
- Fu, X., Chen, X., Wang, J. and Liu, J., 2011. Fabrication of carboxylic functionalized superparamagnetic mesoporous silica microspheres and their application for removal basic dye pollutants from water. *Microporous and Mesoporous Materials*, 139, pp. 8-15.
- Furon, R., 1993. The problems of Water .faber and faber Ltd.London.
- Ghalwa, N., 2015. Removal of Imidacloprid Pesticide by Electrocoagulation Process using Iron and aluminum Electrodes. *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2015.
- Gnanapralash, G., Mahadevan, S., Jayakumar, T., Kalyanasundaram, P., Philip, J. and Raj, B., 2007. Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles. *Materials chemistry and Physics*, 103, pp. 168-175.
- Gupta, V.K., Mittal, A., Kurup, L. and Mittal, J., 2006. Adsorption of a hazardous dye, erythrosine, over hen feathers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, pp. 52-57.
- Hasanzadeh, P., 2012. The kinetic study of integrated process of iron nanoparticles oxidation and photocatalyst for pharmaceutical industry treatment Master's thesis, Tehran, Iran. [ In Persian]
- Hwang, S.-Y., Han, M-H. and Cho, J.-Y., 2012. Mobility characteristics of veterinary antibiotics in soil column. *Journal of Applied Biological Chemistry*, 55, pp. 241-246.
- Jiang, W., Cai, Q., Xu, W., Yang, M., Cai, Y., Dionysiou, D.D. and O'shea, K.E., 2014. Cr (VI) adsorption and reduction by humic acid coated on magnetite. *Environmental science and technology*, 48, pp. 8078-8085.
- Jodeh, S., Khalaf, O., Obaid, A.A., Hammouti, B., Hadda, T.B., Jodeh, W., Haddad, M. and Warad, I., 2014. Adsorption and kinetics study of abamectin

- and imidacloprid in greenhouse soil in palestine. *J Mater Environ Sci*, 5, pp 571-580.
- Khoobi, M., Ma'mani, L., Rezazadeh, F., Zareie, Z., Foroumadi, A., Ramazani, A. and Shafiee, A., 2012. One-pot synthesis of 4H-benzo [b] pyrans and dihydropyrano [c] chromenes using inorganic-organic hybrid magnetic nanocatalyst in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 359, pp 74-80.
- Maity, D. and Agrawal, D., 2007. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308, pp. 46-55.
- Momcilovic, M.Z., Randelovic, M.S., Purenovic, m., Onjia, a. e., Babic, b. m. and Matovic, B.Z., 2014. Synthesis and characterization of resorcinol formaldehyde carbon cryogel as efficient sorbent for imidacloprid removal. *Desalination and Water Treatment*, 52, pp. 7306-7316.
- Parizanganeh, A.H., Abedini, A.H., Ghadimi, Y., 1997. Natural factors to help reduce pollution and increasing Self Purification potential of Abhar river in zanzan. *6th national environmental health congeress, Mazandaran, medical and health faculty*. [ In Persian]
- Posthma-Doodeman, C., 2008. *Environmental risk limits for imidacloprid*. RIVM Letter report 601716018.
- Scholz, K., Spiteller, M., 1992. BCPC Brighton Crop Protection Conference. *Pests and Diseases*. 2, P. 883.
- Sedaghat, M., Vahid, B., Aber, S., Rasoulifard, M.H., Khataee, A. and Daneshvar, N., 2016. Electrochemical and photo-assisted electrochemical treatment of the pesticide imidacloprid in aqueous solution by the Fenton process: effect of operational parameters. *Research on Chemical Intermediates*, 42, pp. 855-868.
- Shin, S. and Jang, J., 2007. Thiol containing polymer encapsulated magnetic nanoparticles as reusable and efficiently separable adsorbent for heavy metal ions. *Chemical Communications*, pp. 4230-4232.
- Sung, H., Francis, I. and Cheng, I., 2006. Nanotechnology for environmental remediation. *J. Springer Science*, 3, pp. 5-17.
- Tao, S., Wang, C., Ma, W., Wu, S. and Meng, C., 2012. Designed multifunctionalized magnetic mesoporous microsphere for sequential sorption of organic and inorganic pollutants. *Microporous and Mesoporous Materials*, 147, pp. 295-301.
- Terdkiatburana, T., Wang, S. and Tade, M., 2008. Competition and complexation of heavy metal ions and humic acid on zeolitic MCM-22 and activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 139, pp. 437-444.
- Yang, H. and Feng, q., 2010. Direct synthesis of pore-expanded amino-functionalized mesoporous silicas with dimethyldecylamine and the effect of expander dosage on their characterization and decolorization of sulphonated azo dyes. *Microporous and mesoporous materials*, 135, pp. 124-130.
- Zahoor, M., 2011. Effect of agitation speed on adsorption of imidacloprid on activated carbon. *J. Chem. Soc. Pak*, 33, P. 305.
- Zahoor, M. and Mahramanlioglu, M., 2011. Adsorption of imidacloprid on powdered activated carbon and magnetic activated carbon. *Chemicaland Biochemical Engineering Quarterly*, 25, pp. 55-63.
- Zazoli, M.A., Blark, D., Karim Nejad, F., Akbari, Z., Esfandi, F., 2012. Study adsorption penicillin G from aqueous solution using modified canola. *Th National Conference on Environmental Health*. [ In Persian]
- Zheng, W. and Liu, W., 1999. Kinetics and mechanism of the hydrolysis of imidacloprid. *Pesticide science*, 55, pp. 482-485.

## Efficient Removal of Organophosphate Pesticide Imidacloprid from Water Samples by Modified Magnetic-Silica Core-Shell Nanoparticles as a Recoverable Nano-Adsorbent

**Karimi, B., MS.c.** Department of Environment and Energy, Faculty Environmental Engineering, Islamic Azad University, Tehran, Iran

**Khanaki, S., MS.c.** Department of Environment and Energy, Faculty Environmental Engineering, Islamic Azad University, Tehran, Iran

**Ma'mani, L., Ph.D.** Assistant Professor, Department of Nanotechnology, Agricultural Biotechnology Research Institute of Iran (ABRII), Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran

**khezri, SM., Ph.D.** Associate Professor, Department of Environment and Energy, Faculty Environmental Engineering, Islamic Azad University, Tehran, Iran- Corresponding Author: s.m.khezri1@gmail.com

**Karami, A., MS.c.** Department of Chemistry, Industrial Research Organization Sharif, Tehran, Iran

Received: Mar 15, 2017

Accepted: Oct 10, 2017

### ABSTRACT

**Background and Aim:** Agricultural poisons are one of the most important groups of pollutants in agricultural industries that cause environmental pollution. The main objective of this research was to remove imidacloprid from contaminated water by using modified magnetic-silica core-shell nanoparticles.

**Materials and Methods:** This study was conducted at the laboratory scale and batch system. The physical and structural characteristics of the synthesized adsorbent were determined by scanning electron microscopy (SEM). In addition, the effects of various parameters such as pH, initial concentration of imidacloprid, adsorbent dose, and contact time were investigated in order to determine the equilibrium isotherms and adsorption kinetics. The potential of the adsorbent for removal of imidacloprid showed no significant change after four runs of the reaction.

**Results:** The highest efficiency was found to be 97.85 %, achieved at the following conditions: a contact time of 67 minutes, an adsorbent dose of 0.06 g/l, an initial concentration of 15.6 mg/l and a pH of 6.5. The correlation coefficient of Langmuir isotherm ( $R^2=0.9843$ ) was higher than that of Freundlich ( $R^2=0.8$ ). Therefore, the Langmuir isotherm model is hereby introduced to be used for predicting the *adsorption behavior* of imidacloprid onto the nano-adsorbent from an aqueous medium. The reaction kinetics fitted well with the pseudo-second-order model.

**Conclusion:** A modified magnetic-silica core-shell nanoparticle is a cost-effective and recoverable adsorbent for efficient removal of imidacloprid from contaminated water.

**Keywords:** Adsorption, Imidacloprid, Modified Magnetic-Silica Core-Shell Nanoparticles, Water Treatment