

Investigation of chlorpyrifos removal using chitosan graphene oxide composite form aquatic solution: study of kinetics, isotherms and thermodynamics

Amiri M¹, Rezaei Kalantary R^{2,3}, Kermani M^{4,5}, Yegane Badi M¹, Gholami M^{6,7}

1. MSc of Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

2. Professor, Research Center for Environmental Health Technology, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

3. Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

4. Associate Professor, Research Center for Environmental Health Technology, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

5. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

6. Professor, Research Center for Environmental Health Technology, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Corresponding Author), Tel: +98-2186704632, Email: gholamim@iums.ac.ir

7. Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

ABSTRACT

Background and Aims: Chlorpyrifos is one of the most important widely used pesticides in agriculture, which is discharged into the water resources and is associated with various adverse effects on human health and the environment. The purpose of this study was to evaluate chlorpyrifos removal by chitosan graphene oxide composite form aquatic solution.

Materials and Methods: The characteristics of adsorptive material was determined by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD). First, the pH_{zpc} was determined. Then, the effect of different parameters such as the amount of adsorbent, contact time, pH, initial concentration of chlorpyrifos and temperature were studied through batch method in order to obtain optimal conditions for the adsorption process. Then optimal pH under constant conditions was determined. Isotherm, kinetic and thermodynamic equations of adsorption were investigated and concentration of chlorpyrifos was determined.

Results: The highest removal efficiency was 93% which was observed at pH=5, 60 minutes contact time and 0.8 g/L of adsorbent concentration and initial concentration of 1 mg/l for chlorpyrifos. The results showed that adsorption process followed pseudo-second order kinetics and equations data followed Langmuir isotherms model. Evaluation of thermodynamic parameters showed that the process of chlorpyrifos removal was endothermic and spontaneous.

Conclusion: According to the results of this study chitosan graphene oxide composite can be a suitable adsorptive material for removal of chlorpyrifos from aquatic solutions.

Keywords: Chitosan graphene oxide, Adsorption, Chlorpyrifos

Received: Dec 30, 2019

Accepted: Mar 11, 2019

بررسی حذف کلرپیریفوس با استفاده از کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید از محلول آبی: مطالعه سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک

مهناز امیری^۱، روشنگر رضایی کلانتری^{۲،۳}، مجید کرمانی^{۴،۵}، مجتبی یگانه بادی^۱، میترا غلامی^{۶،۷}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

۲. استاد، مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

۳. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

۴. دانشیار، مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

۵. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

۶. استاد، مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران. (مؤلف مسئول)، تلفن ثابت: ۸۶۷۰۴۶۳۲-۰۲۱، پست الکترونیک:

gholamim@iums.ac.ir

۷. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

چکیده

زمینه و هدف: سموم حشره کش یکی از مهم ترین آلاینده های آبی هستند. کلرپیریفوس یکی از آفت کش های مهم فوسفره است که به طور گسترده در کشاورزی استفاده می شود که ورود آن به منابع آب اثرات زیان باری برای سلامت انسان و محیط زیست دارد. هدف از انجام این مطالعه بررسی حذف کلرپیریفوس با استفاده از کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید از محلول آبی می باشد.

روش بررسی: تعیین مشخصات جاذب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی اسکن (SEM)، طیف سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR) و پراش اشعه ایکس (XRD) انجام شد. سپس تأثیر پارامترهای مختلف با هدف به دست آوردن شرایط بهینه برای انجام فرآیند جذب از جمله، دوز جاذب، زمان تماس، pH، غلظت اولیه کلرپیریفوس و دما مطالعه شد. سپس pH بهینه در شرایط ثابت برای فرآیند مورد مطالعه تعیین گردید. سپس معادلات ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب مورد بررسی قرار گرفت. کلرپیریفوس با روش کروماتوگرافی گازی اندازه گیری شد.

یافته ها: بیشترین راندمان جذب در pH=۵، زمان تماس ۶۰ دقیقه، میزان جاذب ۰/۸g/L، دمای ۲۵ و غلظت ۱ mg/l برای کلرپیریفوس ۹۳٪ مشاهده شد. نتایج نشان داد که سینتیک فرآیند جذب از مدل سینتیک شبه درجه دو و داده های تعادلی از مدل ایزوترمی لانگمیر پیروی می کند. بررسی پارامترهای ترمودینامیکی بیانگر آن است که، فرآیند جذب کلرپیریفوس بر روی جاذب کیتوزان گرافن اکساید گرماگیر بوده است. در بررسی ترمودینامیک واکنش نشان داد مقادیر مثبت ΔH° و مقادیر منفی ΔS° واکنش ها به ترتیب اندوترمی و خود به خودی است.

نتیجه گیری: نتایج این تحقیق نشان داد که کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید می تواند به عنوان جاذب مناسبی برای حذف کلرپیریفوس از محلول های آبی باشد.

کلیدواژه ها: کیتوزان گرافن اکساید، جذب سطحی، کلرپیریفوس

وصول مقاله: ۹۷/۱۰/۹ اصلاحیه نهایی: ۹۷/۱۲/۷ پذیرش: ۹۷/۱۲/۲۰

مقدمه

آفت‌کش‌های ارگان و فسفره در سطح وسیع تجاری در جهان با فرمول‌های مختلف وجود دارند که امروزه به لحاظ توسعه کشاورزی و تنوع آفات گیاهی، استفاده از آن‌ها گسترش روزافزونی یافته است (۱). آفت‌کش مورد استفاده می‌توان به سموم ارگانو کلره، ارگانو فسفره، کاربامات و پیرتروئیدها اشاره نمود. ترکیبات ارگانو فسفره بزرگ‌ترین و متنوع‌ترین آفت‌کش‌ها دارای اشکال ساختمانی، ویژگی‌های فیزیولوژیک قدرت سمیت بالا و ناپایداری شیمیایی هستند (۲). اثرات آفت‌کش‌های ارگانو فسفره به صورت حاد یا مزمن ظاهر می‌شود که بیشترین مخاطرات آن‌ها اثرات حاد می‌باشد که اثرات مخرب آن ممکن است باعث صدمات سلولی، ژنتیکی و محیطی گردد (۳).

کلروپیریفوس با نام عمومی کلروپیریفوس اتیل از آفت‌کش‌های ارگانو فسفره که فرمول مولکولی آن $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$ می‌باشد. دارای خاصیت غیر سیستمیک و اثر تماسی، گوارشی و تنفسی (تدخینی) و توانایی آن در مهار و بی‌اثر کردن آنزیم‌های کولین استراز در بدن است که با این آنزیم‌ها ترکیب شده و آن‌ها را از فعالیت باز می‌دارد، میزان شدت اثر تخریبی ناشی از تماس با آن، به میزان دوز، نحوه تماس، چگونگی جذب، متابولیسم، تجمع و پایداری آن در بدن بستگی دارد و عمدتاً از طریق پوست، چشم، تنفس و بلع وارد بدن می‌شود (۴). بهترین روش پیشگیری از بروز خطرات بهداشتی و زیست‌محیطی ناشی از آفت‌کش‌ها، ممانعت از ورود آفت‌کش‌ها به منابع آب می‌باشد. در صورت عدم کنترل مؤثر و ورود این آلاینده‌ها به منابع آب، روش‌های متداول تصفیه تأثیر چندانی در حذف آن‌ها نخواهد داشت. به‌عنوان مثال فرآیندهایی از قبیل انعقاد شیمیایی، ته‌نشینی، صاف‌سازی، گندزدایی قادر به حذف مقادیر بسیار جزئی از آفت‌کش‌ها است (۵). فرآیندهای دیگر برای حذف و

تخریب آفت‌کش‌ها در محیط‌زیست از قبیل فوتوکاتالیست، اکسیداسیون، فیلتراسیون غشایی، بیوجذب، تبادل یون، الکتروفتون، انعقاد و لخته‌سازی، اشعه ماورا بنفش (UV) و سونولیز می‌باشد (۶). روش‌های مختلفی نظیر انعقاد و لخته‌سازی، فتولیز، اکسیداسیون پیشرفته برای حذف کلروپیریفوس به کار رفته است که هزینه و زمان زیاد، راندمان کم، مصرف بالای انرژی و نیاز به مواد واکنش‌دهنده از معایب آن‌ها می‌باشد. بین روش‌های مختلف موجود، جذب یکی از فرآیندهای مؤثر برای حذف آفت‌کش‌ها می‌باشد که هم سازگار با محیط‌زیست و هم دارای بهره‌برداری آسان و راندمان بالایی باشد (۷). در سال‌های اخیر، کاربردهای کیتوزان توجه دانشمندان را به خود جلب کرده است. با توجه به خواص برجسته کیتوزان، مانند غیر سمی، سازگاری با محیط‌زیست، آب‌دوستی و فعالیت ضد باکتری باعث شده است که در زمینه‌های مختلف مورد استفاده قرار بگیرد. کیتوزان پلیمر آلی کاتیونی و طبیعی مشتق از کیتین بوده و به فراوانی در دسترس است. این ماده از واحدهای پلی-N-استیل گلوکوز آمین تشکیل شده است که دارای دانسیته بار بالا یک‌بار مثبت به ازای هر واحد مولکولی بوده و گروه‌های آمینی آن برای واکنش‌های شیمیایی و تشکیل نمک با اسیدها به آسانی در دسترس هستند. حلالیت کیتوزان در آب در حالت عادی ناچیز بوده و عملاً غیرقابل حل در نظر گرفته می‌شود. با این حال قابلیت حلالیت آن وابسته به pH است (۸). گرافن اکساید یکی از مشتقات گرافن است به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان یک جاذب بالقوه برتر به دلیل داشتن ویژگی‌های عالی مکانیکی، الکتریکی، دمایی، اپتیکی، مساحت سطحی بسیار بالا و امکان کنترل تمام این ویژگی‌های از طریق عامل دار کردن شیمیایی، مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است (۹). اکسید گرافن (GO) که یکی مشتقات گرافن، که به‌عنوان یک جاذب مورد توجه

روش بررسی

این مطالعه یک مطالعه‌ای تجربی-آزمایشگاهی است که در سیستم ناپیوسته و در آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران انجام شد.

در انجام این مطالعه از مواد شیمیایی نظیر سم کلرپیریفوس با درصد خلوص ۹۹ درصد، هیدروژن پراکسید (33%) (H_2O_2)، متانول (CH_3OH)، هیدروکلریک اسید (37%) (HCl)، سولفوریک اسید (98%) (H_2SO_4)، پتاسیم پرمنگنات ($KMnO_4$ 99%)، و استیک اسید (99%) ($HCOOH$) استیونیتیل، هگزان، محلول گلوکارآلدئید ($C_5H_8O_2$) و کیتوزان ($C_8H_{13}NO_5$) با درجه خلوص بالا از شرکت Merck آلمان تهیه و استفاده شده است. pH محلول‌ها با کلریدریک اسید ۰/۱ مولار و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار و با استفاده از دستگاه pH متر (HACH-Ha-USA) کنترل شد آزمایش‌های به‌صورت ناپیوسته داخل ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری و روی شیکر (Heidolph-Unimax ۲۰۱۰) با سرعت (۲۰۰rpm) انجام شد. مشخصات سطح جاذب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (MIRA3) شرکت Tescan ساخت کشور چک، در شرایط خلأ و ولتاژ ۵ کیلوولت تهیه شده است. همچنین به‌منظور بررسی ساختار جاذب با استفاده از تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD)، با اشعه ایکس تولیدی از تابش Cu K با طول‌موج آنگستروم در گستره ۲ تا صفر تا ۱۰۰ درجه مربوط به دستگاه XRD مدل Bruker Advance D8 ساخت کشور آلمان استفاده شد. برای بررسی ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی از طیف‌سنج مادون‌قرمز تبدیل فوری (FTIR) در مد جذبی $400-4000\text{ cm}^{-1}$ استفاده شد.

سنتر کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید

سنتر گرافن اکساید (GO) با استفاده از پودر گرافیت با روش اصلاح شده Hummers انجام شد (۱۲). ۱ گرم پودر گرافیت در ظرف واکنش ریخته شد، سپس مقدار ۲۳ ml اسیدسولفوریک به ظرف واکنش اضافه گردید و با

قرارگرفته است. در ساختار گرافن اکساید مقدار زیادی از اتم اکسیژن که به‌صورت اپوکسی، هیدروکسیل و گروه کربوکسیل لایه‌های آن بیرون آن وجود دارد که این گروه‌ها می‌توانند با یون‌های فلزی پیوند برقرار کنند. علاوه بر این، سطح زیاد گرافن اکساید باعث می‌شود که یک ظرفیت جذب زیادی شبیه به کربن نانولوله کربنی داشته باشد (۱۰). کامپوزیت کیتوزان با گرافن اکساید به‌عنوان یک جاذب مؤثر مزایای زیادی خواهد داشت گرافن لایه‌ای از گرافیت و به‌عنوان یک آلوتروپ دوبعدی از کربن با ساختار صفحه‌ای شبکه مانند لانه زنبوری است. این ماده جزء قوی‌ترین موادی است که تاکنون اندازه‌گیری شده است. این ترکیب به‌عنوان بلوک‌های ساختمانی نانولوله‌های کربنی و فولرین‌های بزرگ است. گرافن ویژگی‌های فیزیکی عجیبی از خود نشان می‌دهد که پیش از این در مقیاس نانو مشاهده نشده است. مدول یانگ بالا (حدود ۱۰۰۰ گیگا پاسکال)، مقاومت بالا در برابر شکست (130 W m^{-1} ۵۰۰۰)، رسانایی حرارتی خوب (5000 W m^{-1} ۵۰۰۰)، رسانایی الکتریکی ($10^6\text{ s}^{-1}\text{ V}^{-1}\text{ cm}^{-2}$)، مساحت سطحی ویژه ($2600\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) و پدیده‌های انتقالی شگفت‌انگیزی همچون اثر کوانتومی هال، جذب برخی از یون‌های فلزی و آلاینده‌های آب‌و‌خاک، ویژگی‌های کاتالیستی از ویژگی‌های قابل‌توجه گرافن است (۱۱). هدف از این تحقیق استفاده از کامپوزیت کیتوزان گرافن - اکساید (CGO) به عنوان جاذب مناسب و سازگار با محیط زیست در حذف کلرپیریفوس از محلول‌های آبی بود. همچنین تأثیر متغیرهای مختلف و داده‌های سینتیکی و تعادلی جذب با الگوهای شبه سنتیک درجه یک و شبه درجه دو و مدل ایزوترم جذب فروندلیخ و لانگمیر مورد بررسی قرار گرفت.

سنتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم و ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ انجام شد. برای به دست آوردن مقدار بهینه هر متغیر با تغییر دادن آن و ثابت نگه داشتن دیگر پارامترها به دست آمد و سه بار تکرار برای هر مرحله آزمایش و در نهایت میانگین آن برای نتیجه نهایی گزارش گردید.

سنجش آلاینده

پس از تهیه محلول استوک کلرپیریفوس با غلظت mg/L ۱۰۰۰ در حلال استونیتیل تهیه گردید. سپس از محلول استوک غلظت ۱ تا ۴ میلی گرم در لیتر سم تهیه شد. نمونه ها با حجم ۵ میلی لیتر در ویال های ۱۰ میلی لیتری اضافه و سپس به وسیله ۱ ml از محلول n-hexan نهایتاً نمونه استخراج شده به دستگاه کروماتوگرافی گازی (۹۰۰۱) (Crompack-CP) مجهز به دتکتور یونیزاسیون شعله (FID) و ستون موئینه HP-5 مدل (CP-SIL19CB) تزریق شد. برنامه دمایی دستگاه به این صورت بود که در ابتدا با دمای 35°C شروع و سپس با جریان $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به دمای 250°C رسیده و به مدت دو دقیقه در این دما نگه داشته شده است برای محاسبه ظرفیت جذب یا مقدار کلرپیریفوس جذب شده به ازای واحد وزن جاذب q_e (mg/g) از معادله (۱) و برای محاسبه بازده حذف از معادله (۲) استفاده شد C_0 و C_t به ترتیب غلظت کلرپیریفوس در زمان t و غلظت اولیه برحسب میلی گرم بر لیتر می باشد. V حجم محلول برحسب لیتر و M جرم جاذب برحسب گرم است (۱۳). رابطه (۱) استفاده گردید:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (2)$$

تعیین بار نقطه صفر (pH_{zpc}) جهت بررسی بار سطحی جاذب ها برای pH های مختلف محلول انجام شد. برای تعیین pH نقطه صفر جاذب کامپوزیت کیتوزان گرافن

استفاده از یک حمام آب یخ دمای آن در $(0 \pm 2^{\circ}\text{C})$ حفظ شد. در ادامه ۳ گرم پرمنگنات پتاسیم به آرامی اضافه شده، مخلوط حاضر تحت درجه حرارت $(35 \pm 2^{\circ}\text{C})$ داخل یک همزن مغناطیسی به مدت ۲ ساعت قرار داده شد و به آرامی هم زده شد. سپس مقداری پراکسید هیدروژن (۵ ml) افزوده گردید تا زمانی که هیچ گونه حباب گازی مشاهده نشود. پودر گرافن اکساید با خشک کردن مواد در دمای 65°C به مدت ۱۲ ساعت حاصل گردید. سپس محلول حاصله به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق به وسیله یک حمام اولتراسونیک با فرکانس ۵۰-۶۰ هرتز تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت. نهایتاً پودر گرافن اکساید حاصل گردید (۱۱). سپس پودر گرافن اکساید به دست آمده در مرحله قبلی، به یک ظرف حاوی ۲۰ ml محلول ۱٪ اسید استیک افزوده گردید و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق، تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت. سپس ۰/۵ گرم کیتوزان به مواد اضافه شده و به مدت یک ساعت دیگر تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت. پس از گذشت ۱۲ ساعت محلول سود ۳٪ به صورت قطره ای (تا افزایش pH به حدود ۹-۱۰) به مواد داخل ظرف افزوده گردید. پس از مدت زمان ۲۴ ساعت بیدهای تشکیل شده با استفاده از آب مقطر تا رسیدن به pH=۷ چندین بار شسته شد. سپس بیدها به یک فلاکس ۲۵۰ ml منتقل و ۳۰ ml متانول و ۱/۵ ml محلول ۵۰٪ گلو تار آلدهید به آن ها افزوده گردید و مخلوط حاصل به مدت ۵ ساعت در دمای اتاق بر روی یک شیکر هم زده شد. در نهایت بیدها فیلتر شده و چندین بار با اتانول و سپس آب مقطر شستشو داده شد (۱۲). پودر حاصله در این مرحله نانو کامپوزیت کیتوزان- گرافن اکساید بود.

آزمایشات

عوامل مؤثر بر انجام فرآیندهای مورد مطالعه شامل pH (۹-۷)، دوز کامپوزیت کیتوزان گرافن - اکساید (۱/۵-۱)، $0/8-0/6-0/4-0/2$ گرم در لیتر، غلظت اولیه کلرپیریفوس ($5-4-3-2-1$ mg/l)، زمان ماند (۱۲۰-۶۰-۴۵-۳۰-۱۰-۵) دقیقه، دما ($25-30-40-50^{\circ}\text{C}$) و همچنین بررسی مدل

q . حداکثر ظرفیت جذب برحسب میلی گرم بر گرم است. پارامترهای q_m و k_L به ترتیب عرض از مبدأ و شیب

$$C_e$$

نمودار خطی q_e در مقابل C_e می باشند. ویژگی های اساسی و نوع فرایند جذب در مدل لانگمیر می تواند با استفاده از مقادیر فاکتور بدون بعد RL مشخص شود، به طوری که مقادیر $RL > 1$ جذب نامطلوب، $RL = 1$ جذب خطی، $RL = 0$ جذب برگشتناپذیر و $0 < RL < 1$ جذب مطلوب را نشان می دهد (۱۱). فاکتور RL با استفاده از رابطه ۵ محاسبه می گردد.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

که در این رابطه C_e غلظت اولیه کلرپیریفوس قبل از جذب سطحی می باشد. ایزوترم فروندلیچ برخلاف مدل لانگمیر، بر مبنای جذب چندلایه ای و ناهمگن ماده جذب شونده روی جذب بوده است.

C_e غلظت تعادلی کلرپیریفوس برحسب میلی گرم در لیتر، q_e مقدار کلرپیریفوس جذب شده در زمان تعادل برحسب میلی گرم بر گرم، K_f و n نیز ثابت های فروندلیچ هستند (۲۰). مقادیر پارامترهای n و K_f به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی $\ln q_e$ در مقابل $\ln C_e$ تعیین می شوند.

سینتیک جذب

به منظور بررسی عوامل مؤثر بر سرعت واکنش، مطالعه سینتیک فرآیند ضروری است. از این رو در تحقیق حاضر از معادلات سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم استفاده شد. معادله سینتیکی شبه درجه اول بر مبنای ظرفیت جذب بوده و زمانی که جذب سطحی با استفاده از مکانیسم نفوذ از داخل یک لایه مرزی اتفاق افتد، کاربرد دارد. درحالی که معادله سینتیکی شبه درجه دوم نشان می دهد که جذب شیمیایی مکانیسم غالب در فرآیند جذب سطحی است (۱۳).

اکساید بدین صورت انجام شد. ابتدا ۱۵۰ ml از محلول ۰/۰۱ مولار سدیم کلراید را در ۶ بشر ۲۵۰ میلی لیتری ریخته و pH آن را با استفاده از اسیدکلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال بین ۲ تا ۱۴ تنظیم و به هر بشر ۰/۵ گرم از جاذب به محلول اضافه شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت pH نهایی اندازه گیری و در برابر pH اولیه، نموداری رسم گردید. نقطه تلاقی منحنی pH نهایی و اولیه با عنوان pH_{zpc} در نظر گرفته شد.

ایزوترم جذب

ایزوترم های جذب داده های تعادلی هستند که به منظور تشریح چگونگی واکنش بین ماده جذب شونده و جاذب مورد استفاده قرار می گیرند. ایزوترم ها همچنین بیان کننده ظرفیت جذب یک جاذب هستند. در مطالعه حاضر به منظور بررسی تحلیل داده های تجربی و توصیف حالت تعادل در جذب بین فاز جامد و مایع از مدل های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. مدل ایزوترم لانگمیر بیانگر جذب یک لایه ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر روی تمام سطوح جاذب بوده و همچنین بیان می کند که تمامی مکان های جذب دارای پیوستگی یکسانی نسبت به مولکول های ماده جذب شونده بوده و هیچ گونه فرآیند انتقالی از مواد جذب شونده در سطح جاذب اتفاق نمی افتد. درحالی که معادله تجربی ایزوترم فروندلیچ بر مبنای جذب چندلایه ای، غیریکنواخت و ناهمگن ماده جذب شونده روی جاذب است. معادله خطی این دو ایزوترم تعادلی به صورت زیر بیان می گردد (۶).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_s} + \frac{1}{K_L q_s} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} + \ln C_e \quad (4)$$

در این معادلات C_e غلظت تعادلی کلرپیریفوس برحسب میلی گرم در لیتر، q_e مقدار کلرپیریفوس جذب شده در زمان تعادل برحسب میلی گرم بر گرم، K_L ثابت لانگمیر،

در رابطه فوق ΔG_0 بیان کننده انرژی آزاد گیبس برحسب کیلوژول بر مول، R ثابت جهانی گازها $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ و T نشان دهنده دمای مطلق برحسب کلوین است. برای محاسبه پارامترهای آنتالپی استاندارد (ΔH^0)، آنتروپی استاندارد (ΔS^0) در فرآیند جذب از روابط زیر استفاده می-گردد.

$$K_c = \frac{q_e}{C_e}$$

یافته‌ها

تعیین مشخصات جاذب سنتز شده:

در شکل (۱ و ۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به ترتیب مربوطه به جاذب گرافن اکساید و کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید نشان داده شده است. همان‌طور که در تصاویر مشخص است در گرافن اکساید ریخت‌شناسی آن شبیه به پرده نازک است و صفحات گرافن اکساید لایه‌لایه و دارای چین‌خوردگی می‌باشد؛ اما در تصویر مربوط به کامپوزیت گرافن اکساید از تخلخل مناسب و توزیع نسبتاً یکنواخت در سطح آن مشاهده می-گردد (۱۴).

معادلات خطی دو مدل سینتیکی مذکور به صورت زیر بیان می‌شوند:

معادله خطی شبه درجه اول

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

در این معادله q_t (mg/g) ظرفیت جذب در هر زمان، k_1

ثابت سرعت واکنش درجه اول ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) و q_e

ظرفیت جذب در حالت تعادل هستند که از رسم تغییرات

$$\ln(q_e - q_t)$$

در مقابل t حاصل می‌شوند.

معادله خطی شبه درجه دوم

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

در این معادله q_t (mg/g) ظرفیت جذب در هر زمان، k_2

ثابت سرعت شبه درجه دوم ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) و q_e

ظرفیت جذب در حالت تعادل هستند که عرض از مبدأ

$$\frac{t}{q_t}$$

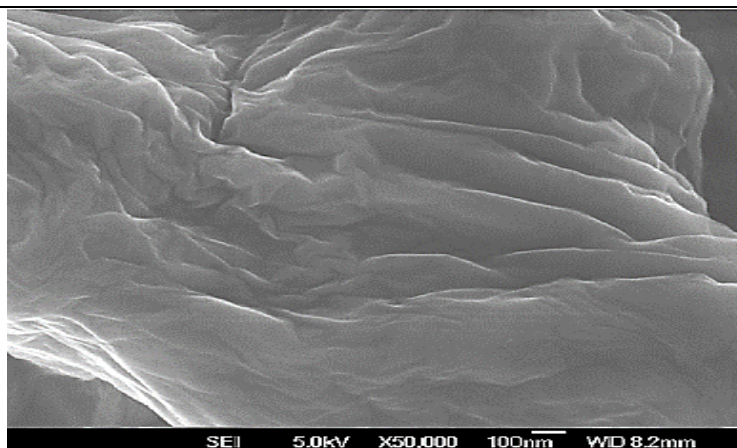
نمودار خطی q_e در مقابل t است.

ترمودینامیک جذب

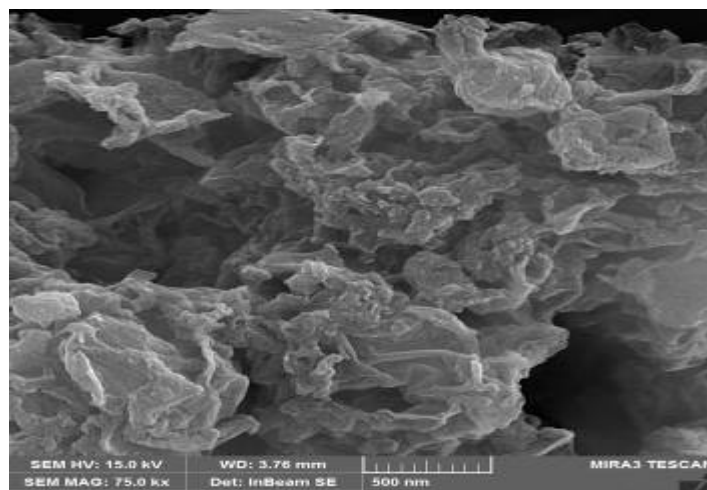
جهت بررسی ترمودینامیک فرآیند جذب از رابطه‌ی زیر استفاده گردید.

$$\Delta G = -RT (\ln K_c)$$

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$



شکل ۱: تصویر SEM گرافن اکساید (GO)



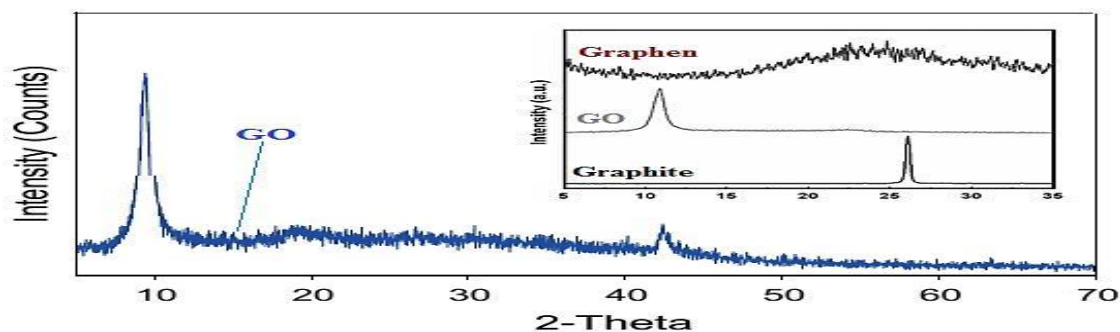
شکل ۲: تصویر SEM کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید (CGO)

شکل (۴) آنالیز مربوط به الگوی پراش پرتوایکس (XRD) را نشان می‌دهد که یک پیک با شدت بالا زاویه $2\theta = 11^\circ$ نشان‌دهنده وجود فاصله زیاد میان لایه‌های کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید به علت اکسیداسیون گرافیت و تشکیل گروه‌های عامل دار مانند کربوکسیل، هیدورکسیل و اپوکسی می‌باشد. همچنین پیک $2\theta = 11^\circ$ مربوط به کیتوزان بوده که در آنالیز XRD کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید مشاهده نمی‌شوند که نشان‌دهنده دوپ شدن گرافن اکساید با کیتوزان می‌باشد. پیک $2\theta = 21/30^\circ$ به دلیل ساختار نامنظم کیتوزان و پیک $2\theta = 21/20^\circ$ پیک $2\theta = 26^\circ$ مربوط به گرافیت خالص بوده و مربوط به کیتوزان گرافن اکساید می‌باشد. در مطالعه‌ای پیک $2\theta = 11^\circ$ و $2\theta = 20^\circ$ را به کیتوزان نسبت داده‌شده است (۱۷، ۱۵)؛ و پیک $2\theta = 21/18^\circ$ مربوط به کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید در مطالعه‌ای دیگر گزارش شده است (۱۴). در شکل (۵) شناسایی گروه‌های عاملی در کیتوزان، گرافن اکساید و کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید توسط طیف FTIR صورت گرفته و ارائه شده است در طیف FTIR گرافن اکساید عدد موجی 1732cm^{-1} ، 1574cm^{-1} و $1211/82\text{cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به C=O گروه

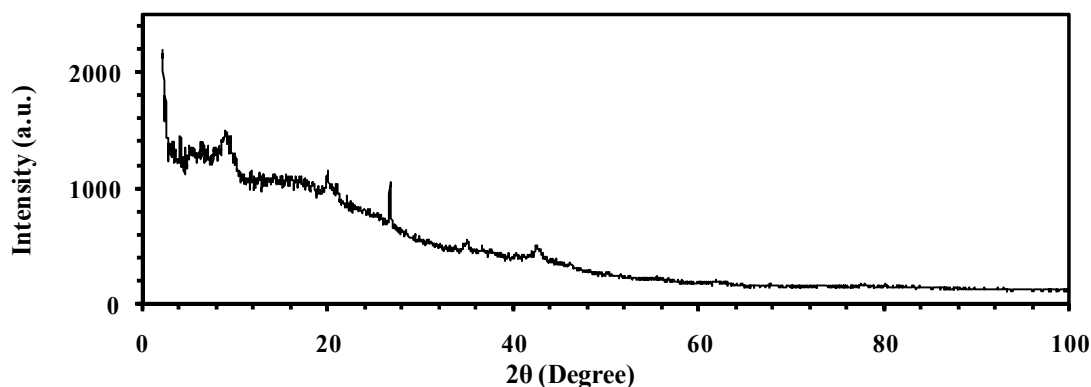
شکل (۴) آنالیز مربوط به الگوی پراش پرتوایکس (XRD) را نشان می‌دهد که یک پیک با شدت بالا زاویه $2\theta = 11^\circ$ نشان‌دهنده وجود فاصله زیاد میان لایه‌های کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید به علت اکسیداسیون گرافیت و تشکیل گروه‌های عامل دار مانند کربوکسیل، هیدورکسیل و اپوکسی می‌باشد. همچنین پیک $2\theta = 11^\circ$ مربوط به کیتوزان بوده که در آنالیز XRD کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید مشاهده نمی‌شوند که نشان‌دهنده دوپ شدن گرافن اکساید با کیتوزان می‌باشد. پیک $2\theta = 21/30^\circ$ به دلیل ساختار نامنظم کیتوزان و پیک $2\theta = 21/20^\circ$ پیک $2\theta = 26^\circ$ مربوط به گرافیت خالص بوده و مربوط به کیتوزان گرافن اکساید می‌باشد. در مطالعه‌ای پیک $2\theta = 11^\circ$ و $2\theta = 20^\circ$ را به کیتوزان نسبت داده‌شده است (۱۷، ۱۵)؛ و پیک $2\theta = 21/18^\circ$ مربوط به کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید در مطالعه‌ای دیگر گزارش شده است (۱۴). در شکل (۵) شناسایی گروه‌های عاملی در کیتوزان، گرافن اکساید و کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید توسط طیف FTIR صورت گرفته و ارائه شده است در طیف FTIR گرافن اکساید عدد موجی 1732cm^{-1} ، 1574cm^{-1} و $1211/82\text{cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به C=O گروه

1628cm^{-1} مربوط به $\text{C}=\text{C}$ در گرافن اکساید نسبت داده شده است، همچنین عدد موجی 1530cm^{-1} و مربوط به گروه $\text{C}=\text{O}$ و عدد موجی 1540cm^{-1} مربوط به $\text{NHCO}-$ در کیتوزان می باشد (۱۶، ۱۷). نتایج FTIR کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید به همراه استرها در مقایسه با کامپوزیت به تنهایی نشان داد که پیکها بعد از جذب تغییر یافته اند که به دلیل واکنش شیمیایی بین استر و گروه های عاملی روی کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید نظیر OH ، NH_2 ، COOH و $\text{C}=\text{C}$ می باشد.

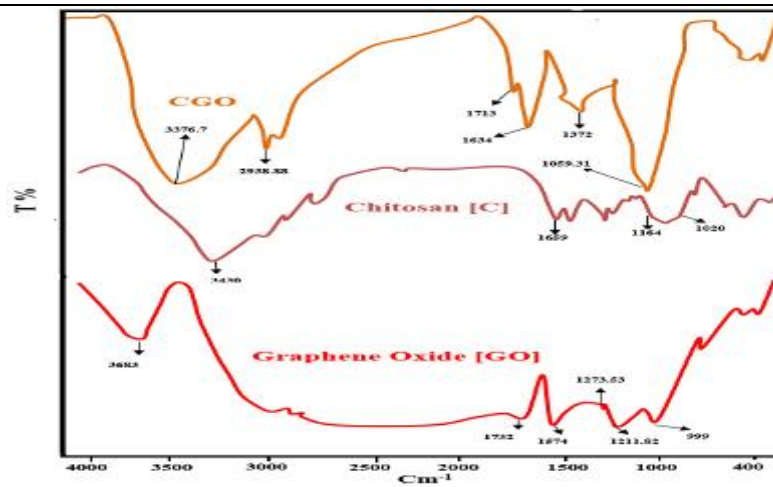
کربوکسیل، پیوند $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}-\text{O}$ می باشد. هر سه پیک در مقایسه با منحنی های مشاهده شده در آنالیز FTIR کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید تغییر یافته اند که ناشی از باند شدن هیدروژن بین کیتوزان و گرافن اکساید می باشد. همچنین در منحنی FTIR کیتوزان عدد موجی 1659cm^{-1} مربوط به $\text{C}=\text{O}$ در $\text{NHCO}-$ می باشد. در منحنی FTIR کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید پیک های محدوده ($3300-3400\text{cm}^{-1}$) مربوط به گروه OH و عدد موجی 1634cm^{-1} مربوط به پیوند $\text{C}=\text{C}$ می باشد. طی یک تحقیقی عدد موجی 1727cm^{-1} مربوط به $\text{C}=\text{O}$ و



شکل ۳: آنالیز XRD گرافن اکساید (GO)



شکل ۴: آنالیز XRD کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید (CGO)

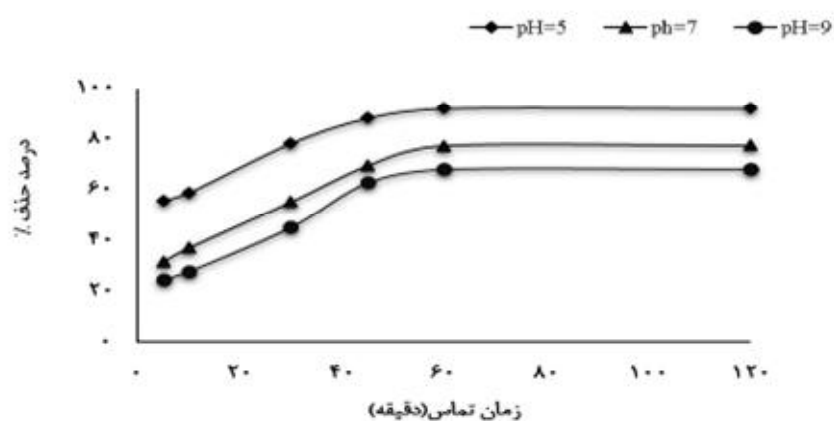


شکل ۵ (الف): طیف FTIR کیتوزان، گرافن اکساید و کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید

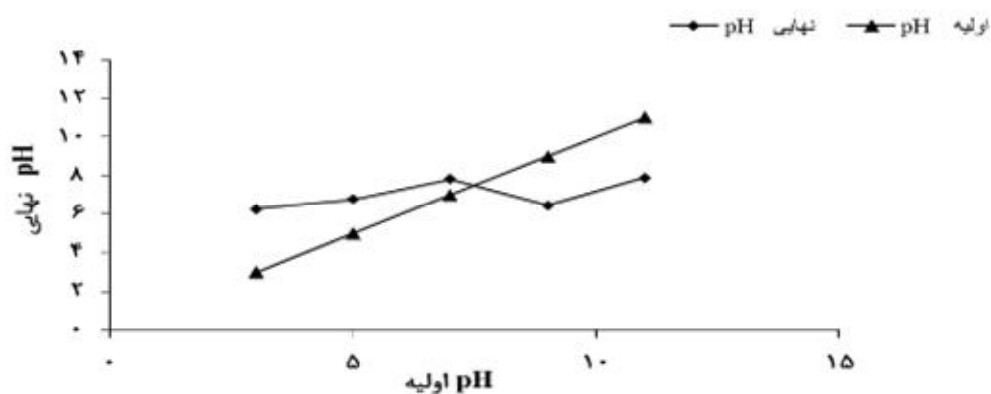
بررسی تأثیر pH

بنابراین pH بهینه برای انجام آزمایشات ۵ انتخاب و گزارش گردید. همچنین تعیین pH نقطه ایزو الکتریک (pHzpc) جهت بررسی بار سطحی جاذب‌ها برای pH های مختلف محلول انجام شد. نتایج آن در شکل (۷) آورده شده است. در این مطالعه pHzpc بر اساس شکل ۷/۸۱ به دست آمد.

در این مطالعه نمونه‌ای با غلظت ۱ میلی گرم لیتر و دوز جاذب ۰/۸ گرم بر لیتر و pH (۵-۷-۹) به مدت زمان ۱۲۰ دقیقه مخلوط شد. شکل (۶) نتایج حاصل از تأثیر بر راندمان حذف کلرپیریفوس را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است با افزایش pH راندمان کاهش می‌یابد بطوریکه با تغییر pH از ۵ به ۹ راندمان کاهش می‌یابد؛



شکل ۶: اثر pH بر روی راندمان حذف کلرپیریفوس (غلظت اولیه کلرپیریفوس ۱mg/l، مقدار جاذب ۱ ml، زمان تماس ۱۲۰ min)

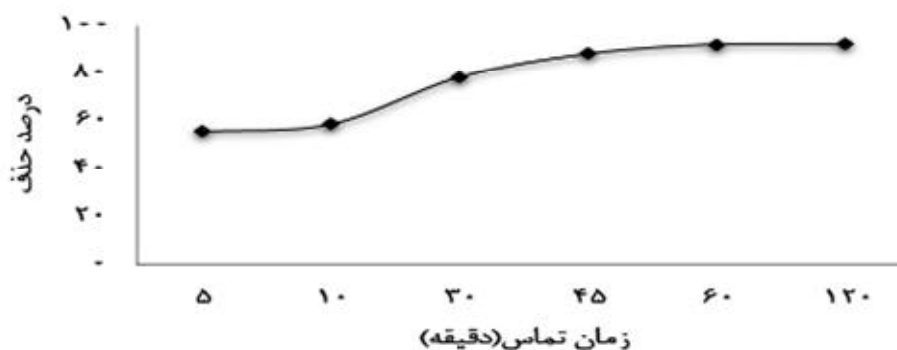


شکل ۷: نمودار pH اولیه در برابر pH نهایی (pHzpc) کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید

تأثیر زمان تماس

نتایج حاصل از تأثیر زمان تماس بر روی راندمان حذف کلرپیریفوس در شکل (۸) نشان داده شده است. همان‌طور دیده می‌شود با افزایش زمان تماس تا ۶۰ دقیقه راندمان حذف کلرپیریفوس افزایش می‌یابد با توجه به اینکه اختلاف

زیادی بین راندمان حذف در ۶۰ دقیقه و ۱۲۰ دقیقه مشاهده نشد، ۱۲۰ درنهایت باتوجه به ملاحظات اقتصادی زمان تماس ۶۰ دقیقه به‌عنوان زمان تماس بهینه در نظر گرفته شد و سایر آزمایش‌ها در این زمان انجام شد.

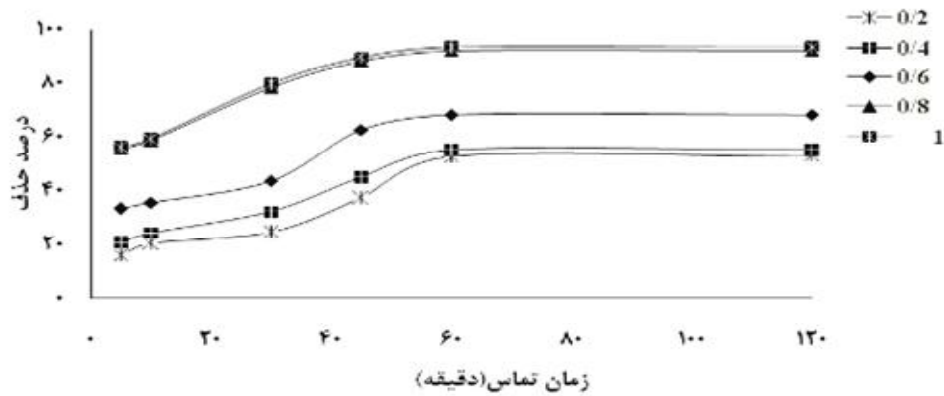


شکل ۸: نمودار تأثیر زمان بر روی راندمان حذف کلرپیریفوس

تأثیر دوز جاذب کامپوزیت کیتوزان گرافن

جهت بررسی مقدار بهینه و تأثیر جاذب بر میزان جذب کلرپیریفوس دوزهای مختلفی از جاذب (۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱) گرم در لیتر نمونه و در pH=۵ و غلظت ۱ میلی-

گرم بر لیتر کلرپیریفوس آزمایش صورت گرفت که نتایج آن در شکل ۹ نشان می‌دهد که با افزایش دوز جاذب راندمان حذف افزایش می‌یابد.

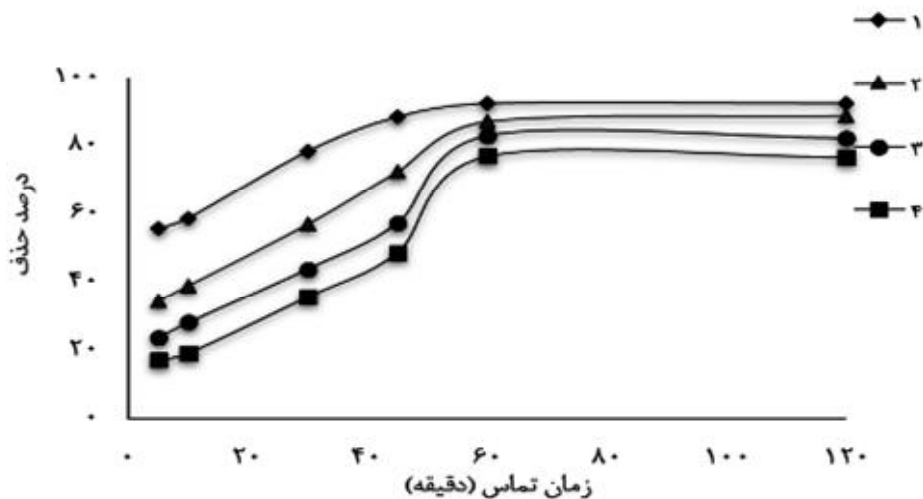


شکل ۹: اثر جاذب بروی راندمان حذف (غلظت کلرپیریفوس ۱ mg/L، pH=۵، زمان تماس ۱۲۰ min)

تأثیر غلظت اولیه کلرپیریفوس

اثر غلظت اولیه کلرپیریفوس بر روی راندمان حذف در این مطالعه، با ثابت نگه داشتن در pH=۵ و دوز جاذب ۰/۸ میلی گرم در لیتر در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه و تغییر غلظت کلرپیریفوس (۱-۲-۳-۴ mg/l) بررسی شد. شکل ۱۰ نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه کلرپیریفوس بر روی راندمان

حذف کلرپیریفوس را نشان می دهد. همان طور دیده می شود با افزایش غلظت اولیه کلرپیریفوس راندمان حذف کاهش می یابد. بیشتر مقدار حذف در غلظت ۱ میلی گرم در لیتر و کمترین آن در غلظت ۴ میلی گرم در لیتر حاصل شده است.

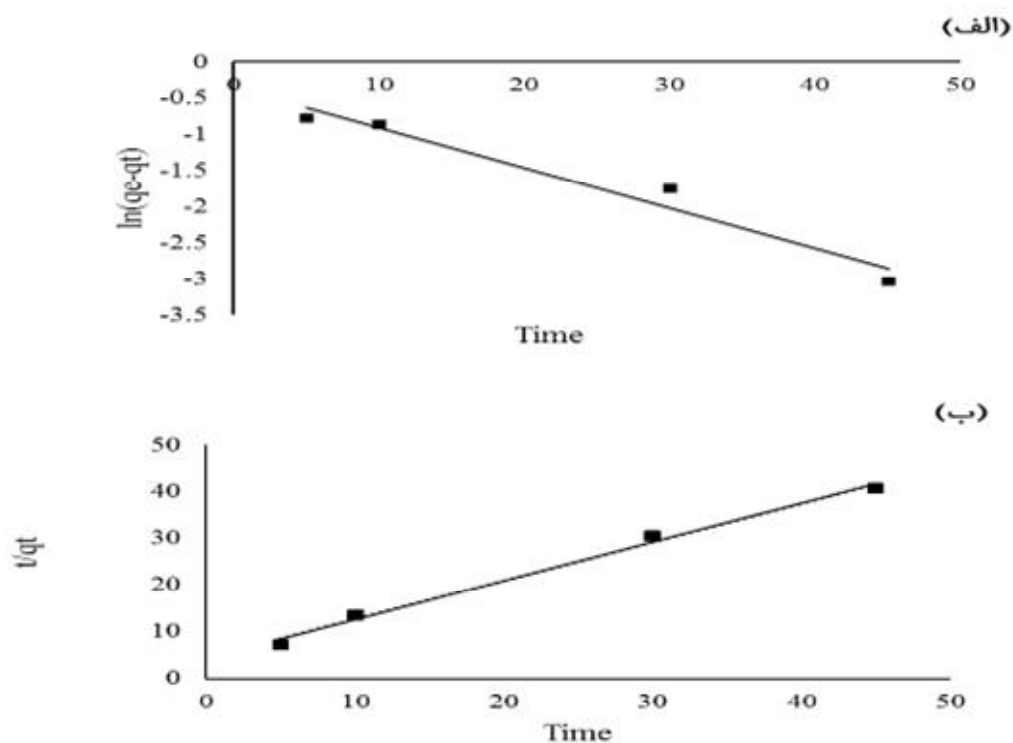


شکل ۱۰: نمودار تأثیر غلظت اولیه کلرپیریفوس بر میزان جذب آن بر روی کیتوزان گرافن اکساید

سینتیک جذب

شبه درجه اول و شبه درجه دوم نشان داده شده است. نتایج داده در جدول بیانگر آن است که با توجه به ($R^2=0/99$) از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می کند.

سینتیک های شیمیایی نشان دهنده سرعت واکنش های شیمیایی می باشند. در شکل ۱۱ و جدول ۱ نتایج حاصل از برازش داده های تجربی این مطالعه توسط مدل های سینتیکی



شکل ۱۱: نمودار شبه سینتیک درجه اول (الف) شبه سینتیک درجه دوم (ب) برای جذب کلرپیرفوس روی کیتوزان گرافن اکساید

جدول ۱: پارامترهای مدل های سینتیکی جذب کلرپیرفوس روی کیتوزان گرافن اکساید

مدل سینتیکی شبه درجه دوم			مدل سینتیکی شبه درجه اول			جذب شونده
K_2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	K_1	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	
۰/۱۵	۱/۲	۰/۹۹	۰/۰۵	۰/۶۹	۰/۹۶	کلرپیرفوس

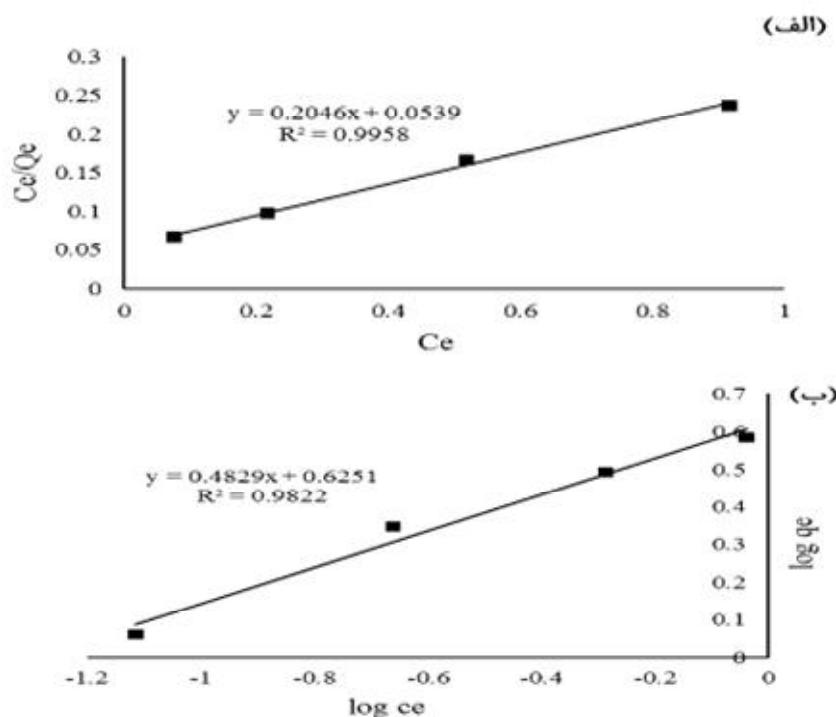
ایزوترم جذب

مقدار ضریب همبستگی (R^2) برای کلرپیریفوس، در مدل لانگمیر ۰/۹۹ می‌باشد.

ثابت‌های ایزوترم‌های جذب کلرپیریفوس بر روی CGO در جدول (۲) و نمودار مربوط به ایزوترم‌های جذب در شکل (۱۲) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود

جدول ۲: پارامترهای ایزوترمی تعادل جذب کلرپیریفوس بر روی CGO

مدل ایزوترم						
لانگمیر				فروندلیچ		
b (L/mg)	Q_m (mg/g)	R_L	R^2	K_f	N	R^2
۳/۷	۴/۸۸	۰/۲	۰/۹۹	۱/۸۶	۲/۰۷	۰/۹۸



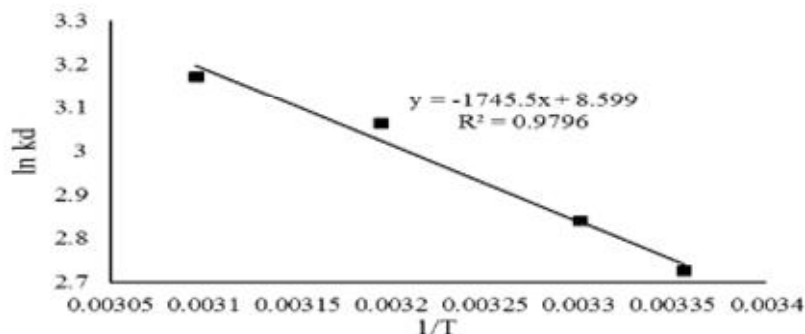
شکل ۱۲: نمودار ایزوترم جذب مدل لانگمیر (الف) و مدل فروندلیچ (ب) برای جذب کلرپیریفوس روی CGO

همان‌طور که مشاهده می‌شود مقادیر مربوط به پارامترهای (ΔH°) و (ΔS°) برای کلرپیریفوس به ترتیب برابر ۱۴/۵۱ و ۰/۰۷۱ بوده و فرآیند گرماگیر و خود به خودی می‌باشد،

ترمودینامیک جذب

نتایج حاصل از مطالعه ترمودینامیک فرآیند حذف کلرپیریفوس در نمودار (۱۳) و همچنین پارامترهای حاصل از معادله ترمودینامیکی در جدول (۳) نشان داده شده‌اند.

میزان ΔG° در دمای بهینه برابر $(\text{kJ/mol}) -7/304$ می- باشد و در جدول (۳) قابل مشاهده است.



شکل ۱۳: نمودار Van,t Hoff Curve برای کلرپیرفوس روی CGO

جدول ۳: پارامترهای ترمودینامیک جذب کلرپیرفوس توسط CGO

جذب شونده	دما (°K)	lnKc	$\Delta G^\circ (\text{kJ/mol})$	$\Delta H^\circ (\text{kJ/mol})$	$\Delta S^\circ (\text{kJ/mol.K})$
کلرپیرفوس	۲۹۸	۲/۷۲	-۷/۳۰۴	۱۴/۵۱	۰/۰۷۱
	۳۰۳	۳/۰۶	-۷/۷۱۵		
	۳۱۳	۳/۲۸	-۸/۵۵		
	۳۲۳	۳/۳۹	-۹/۱۱		

بحث

مطالعه Cheng و همکاران (۲۰۱۴) pHpzc کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید برابر با ۵/۴۵ به دست آمد (۱۹). در pH اسیدی ایجاد بار مثبت بر روی سطح جاذب به دلیل پروتونه شدن گروه های عاملی نظیر گروه های آمینی و کربوکسیل، می باشد (۲۰). و همچنین با افزایش pH در محدوده قلیایی روند جذب به دلیل افزایش یون های هیدروکسیل و تشکیل کمپلکس های محلول کاهش می یابد ، به عبارتی کاهش راندمان حذف در pH قلیایی به دلیل رقابت بین یون های هیدروکسیل و آلایند می باشد. در مطالعه affam جهت تجزیه آفت کش های chlorpyrifos, cpemethrin, chlorothalonil با استفاده از اشعه UVA و کاتالیست TiO_2 در محلول های

pH یکی از عوامل شیمیایی مهم است که با تأثیر بر بار سطحی جاذب، فرآیند جذب را تحت تأثیر قرار می دهد. بر اساس نتایج به دست آمده در این مطالعه بیشترین راندمان حذف سم در محدوده اسیدی می باشد. بیشترین ظرفیت جذب در $\text{pH}=5$ که به دلیل حداکثر اثرات متقابل تقابل الکترواستاتیک بین مولکول های آفت کش ها و جاذب می- باشد (۱۸). نتایج آزمایشات انجام شده نشان می دهد که مقدار pHpzc کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید برابر ۷/۸۱ می باشد. درواقع که محل تلاقی تغییرات pH در حضور جاذب کیتوزان گرافن اکساید در نقطه ۷/۸۱ نشان می دهد که در pH های برابر pHpzc جاذب بدون بار است. در

آبی بیشترین راندمان حذف در $pH=5$ به دست آمد (۲۱). در مطالعه‌ای در سال (۲۰۱۱)، از اکسید گرافن با صفحات نانو به عنوان جاذبی مناسب در جذب یون سرب استفاده شد. مطابق نتایج آن‌ها، pH بهینه برابر با ۵ بوده است (۲۲). به‌طور کلی اثر pH بر روی حذف کلرپیریفوس بستگی به شرایط الکترواستاتیکی بین سطح جاذب و ترکیب هدف دارد (۲۰). افزایش زمان تماس بین جاذب و محلول امکان تماس بیشتر آفت‌کش با گروه‌های عاملی موجود در ساختار جاذب (سایت‌های جذب) افزایش داده و موجب افزایش مقدار جذب می‌شود. به عبارتی دیگر با افزایش زمان فرصت بیشتر ذرات جاذب جهت شرکت در فرآیند و واکنش جذب فراهم می‌شود. افزایش زمان باعث ایجاد حفره در سطح نانو کامپوزیت گرافن اکساید شده و سایت‌های فعال در سطح به آسانی در دسترس و در نتیجه سطح مقطع جذب و کارایی حذف بیشتر می‌شود. در مطالعه‌ای حذف سرب با استفاده از کیتوزان گرافن اکساید مغناطیسی شده زمان تعادل ۴۰ دقیقه به دست آمد (۱۶). زمان تماس در این مطالعه با تحقیق Luo و همکاران مطابقت دارد (۹). با افزایش مقدار جاذب میزان حذف افزایش می‌یابد که به دلیل زیاد بودن تعداد جایگاه‌های فعال در دسترس جاذب در اثر افزایش مقدار آن می‌باشد که این امر به دلیل سطح فعال جاذب و عوامل دینامیکی مانند افزایش میزان برخورد و افزایش باندهای آزاد بر روی جاذب است (۹). به‌طور کلی، جذب، آلایندة از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب، به دو نوع برهمکنش الکترواستاتیک و واندروالسی نسبت داده می‌شود. برهمکنش الکترواستاتیک به بارهای سطحی ایجادشده روی سطح جاذب برهمکنش واندروالسی به کوئوردینه شدن گروه‌های عاملی با یون‌ها مربوط است. در گرافن اکساید شبکه کربنی با هیبریداسیون $2sp^2$ به شدت برخورد کرده و گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسی روی صفحه کربنی و گروه‌های کربوکسیل روی لبه‌ها قرار می‌گیرند. وجود گروه‌های عاملی OH و $COOH$ در گرافن اکساید،

کوئوردینه شدن به آلایندة را ممکن می‌سازد (۱۱). میزان حذف کلرپیریفوس با افزایش غلظت ورودی کاهش با توجه به ثابت بودن مقدار جاذب، افزایش غلظت کلرپیریفوس، منجر به جذب بیشتر آفت‌کش روی سطح جاذب شده است. پس بنابراین سایت‌های فعال جهت جذب آفت‌کش کاهش می‌یابد و راندمان حذف کاهش می‌یابد درحالی‌که در غلظت‌های کمتر آفت‌کش سایت فعال جاذب فاکتور محدودکننده نیست (۲۳). حذف کلرپیریفوس با افزایش غلظت اولیه کاهش می‌یابد که دلیل این امر احتمالاً ناشی از اشباع شدن سایت‌های جذب جاذب می‌باشد که موجب کاهش سطح مؤثر جاذب و در نتیجه کاهش میزان راندمان جذب می‌شود و ثابت بودن مقدار جاذب به عبارتی دیگر با افزایش غلظت اولیه سم سایت‌های غیرفعال جاذب افزایش یافته و راندمان هم کمتر می‌شود. درحالی‌که در غلظت‌های پایین سم سایت فعال جاذب فاکتور محدودکننده نمی‌باشد و سرعت تجزیه آلایندة‌ها با غلظت اولیه متناسب می‌باشد. در مطالعه انجام‌شده توسط مالادوناو برای حذف سم آلاکلر و آترازین و کلرپیریفوس نیز نشان داد که با افزایش غلظت، کارایی حذف کاهش می‌یابد (۲۴). از طرفی نتایج ارائه‌شده توسط Chaudhary و همکارانش نیز این مسئله را تأیید می‌نماید که راندمان حذف با افزایش غلظت اولیه آلایندة کاهش می‌یابد (۲۵). فرآیند مطالعه سینتیک جذب برای پیش‌بینی سرعت جذب مناسب می‌باشد و نشان‌دهنده ظرفیت جذب در طول زمان و نوع مکانیسم جذب سیستم است. مقایسه ضرایب نشان می‌دهد که مدل سینتیکی شبه درجه دوم، تطابق بیشتری داشته و برای توصیف جذب کلرپیریفوس مناسب‌تر از مدل شبه درجه اول است ($R^2=0.98$). مدل سینتیک شبه درجه دوم نشان می‌دهد که سرعت جذب از طریق اتصالات شیمیایی کنترل می‌شود و ظرفیت جذب متناسب با سایت‌های فعال ماده جاذب می‌باشد به عبارتی دیگر معادله سینتیک شبه درجه دوم جذب

مطالعه حذف Cr(VI) بر روی کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید نشان داد که داده‌ها از مدل ایزوترمی لانگمیر پیروی می‌کنند (۲۸). در مطالعه‌ای دیگر که توسط Fan و همکارانش در سال ۲۰۱۲ به این نتیجه دست یافتند جذب متیل بلو کیتوزان گرافن اکساید مغناطیسی از مدل ایزوترمی تبعیت می‌کند (۲۹).

با افزایش دما تغییر بسیار کمی در حذف کلرپیریفوس اتفاق افتاد مقدار مثبت ΔH° نشان می‌دهد که فرآیند موردنظر گرماگیر بوده و با افزایش دمای محیط میزان حذف سم موردنظر افزایش یافته است، همچنین مقدار منفی ΔG° نشان‌دهنده امکان‌پذیری و خودبه‌خودی بودن واکنش می‌باشد. مقادیر مثبت ΔS° نیز نشان می‌دهد که میزان غیرمترقبه بودن جذب در سطح مایع جامد در طول فرآیند جذب افزایش خواهد یافت (۳۰). انرژی آزاد گیبس در همه دماها منفی می‌باشد. افزایش بازدهی جذب با افزایش دمای محلول می‌تواند به دلیل افزایش اندازه منافذ موجود بر روی سطح جذب با افزایش برخوردهای موثرین ماده جذب‌شونده و جذب باشد (۳۱، ۳۲). Rui و همکاران به بررسی حذف فنول و آنیلین از محلول‌های آبی با استفاده از کامپوزیت گرافن اکساید/پلی پیرول پرداختند که حذف فنول و آنیلین واکنشی گرماگیر و خود به خودی می‌باشد (۳۳). نتایج به‌دست‌آمده در مطالعه‌ای حذف Au(III) و Pd(II) بر روی جذب کیتوزان گرافن اکساید بیانگر آن است که فرآیند جذب خودبه‌خودی و گرماگیر است (۲۷).

نتیجه‌گیری

در این مطالعه ارزیابی کارایی کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید در حذف کلرپیریفوس بررسی شد. تعیین مشخصات جذب توسط SEM، FTIR و XRD انجام شد. سپس تأثیر پارامترهای مختلف باهدف به دست آوردن شرایط بهینه برای انجام فرآیند جذب از جمله، مقدار جذب، زمان

شیمیایی می‌باشد و جذب شیمیایی چون بر اساس جذب فاز جامد است، فرآیند جذب سطحی کند می‌شود. معادله سینتیکی شبه درجه اول بر اساس ظرفیت جذب می‌باشد، چنانچه فرآیند جذب ماده جذب‌شونده بر روی جاذب به‌صورت یک فرآیند برگشت‌پذیر بانفوذ از میان لایه‌مرزی جاذب محدود شود فرآیند از مدل سینتیکی شبه درجه اول پیروی می‌کند. باین‌حال در فرآیند جذب، مکانیسم‌های مختلفی دخیل‌اند که از آن جمله آن‌ها می‌توان به برهمکنش‌های الکترواستاتیک و شیمیایی بین سایت‌های فعال جذب و آلاینده اشاره دارد (۱۷). مدل کینتیک شبه درجه اول نشان‌دهنده این امر است که پیوندها با سرعت واکنش در غلظت، یا فشار متفاوت بین آلاینده و سطح جاذب بستگی دارد در مطالعه Song و همکاران در سال ۲۰۱۴ با استفاده از جاذب گرافن اکساید دوپ شده با کیتوزان متخلخل برای حذف methyl orange و amido black 10B پرداختند. نتایج داده‌ها نشان داد که فرآیند جذب به‌خوبی سینتیک شبه درجه دوم مناسب است (۲۶). داده‌های مدل ایزوترم جذب فروندلیچ و لانگمیر برای توصیف فرآیند جذب کلرپیریفوس بروی کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید نشان می‌دهد، که برای کلرپیریفوس، ایزوترم لانگمیر به علت ضریب همبستگی بالای به دست آمده ($R^2=0.99$) نسبت به ایزوترم فروندلیچ و ($R^2=0.98$) جذب کلرپیریفوس را بر روی کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید بهتر نشان می‌دهد که می‌توان نتیجه گرفت، که جذب کلرپیریفوس بر روی جاذب به‌صورت جذب تک لایه‌ای صورت گرفته است، هرچند جذب در مدل ایزوترمی فروندلیچ به‌صورت چندلایه انجام می‌شود. در مطالعه Bao و همکاران برای حذف پالادیم با استفاده از کیتوزان گرافن اکساید داده‌ها از مدل ایزوترمی لانگمیر و ضریب همبستگی ($R^2=0.9998$) به دست آمد که نتایج این مطالعه با آن همخوانی دارد (۲۷). نتایج به‌دست‌آمده از

داد که کارایی جاذب کیتوزان گرافن اکساید بیشتر از هر کدام از جاذب‌های اولیه به کار رفته در ساخت آن و قابلیت بسیار بالایی برای حذف کلرپیریفوس از محلول آبی دارد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می دانند از مسئولین دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران که امکانات لازم را برای انجام طرح با کد (۲۹۹۴۳-۲۷-۰۴-۹۵) ایجاد نمودند صمیمانه تشکر و قدردانی نمایند.

تماس، pH، غلظت اولیه کلرپیریفوس و دما مطالعه شد و در ادامه معادلات ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب مورد بررسی قرار گرفت. کلرپیریفوس با روش کروماتوگرافی گازی اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که pH محلول آبی نقش مهمی در فرایند جذب ایفا می کند. همچنین حذف کلرپیریفوس بر روی کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید از مدل ایزوترم لانگمیر و مدل سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می نماید. مطالعه ترمودینامیک جذب، بیانگر گرماگیر بودن فرآیند جذب کلرپیریفوس بر روی جاذب می باشد. به طور کلی نتایج حاصل از این مطالعه نشان

References

1. Arjmandi R, Tavakol M, Shayeghi M. Determination of organophosphorus insecticide residues in the rice paddies. *Int J En Sci Tec* 2010;7:175-82.
2. Shayeghi M, Khobdel M, Bagheri F, M A. Azynfosmethyl and diazinon residues in Karasu River and Gorganrood in Golestan Province. *J Pub Heal Health Res Institute* 2008;6:75-82.
3. Ahmad T, Rafatullah M, Ghazali A, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. Removal of pesticides from water and wastewater by different adsorbents: A review. *J E Science and Health, Part C* 2010;28:231-71.
4. Kitamura S, Suzuki T, Ohta S, Fujimoto N. Antiandrogenic activity and metabolism of the organophosphorus pesticide fenthion and related compounds. *Environ Health Perspect* 2003;111(4):503-8.
5. Samadi MT, Khodadadi M, Rahmani AR, Allahresani A, Saghi MH. Comparison of the efficiency of simultaneous application of UV/O3 for the removal of organophosphorus and carbamat pesticides in aqueous solutions. *Water Wastewater*. 2010;73:69-75. [In Persian]
6. Boyd SA, Sheng G, Teppen BJ, Johnston CT. Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays. *Environ Sci Technol* 2001;35:4227-34.
7. Lou M-M, Zhu B, Muhammad I, Li B, Xie G-L, Wang Y-L, et al. Antibacterial activity and mechanism of action of chitosan solutions against apricot fruit rot pathogen *Burkholderia seminalis*. *Carbohydr Re* 2011;346:1294-301.
8. He YQ, Zhang NN, Wang XD. Adsorption of graphene oxide/chitosan porous materials for metal ions. *Chinese Chem Lett* 2011;22:859-62.
9. Fan L, Luo C, Sun M, Li X, Lu F, Qiu H. Preparation of novel magnetic chitosan/graphene oxide composite as effective adsorbents toward methylene blue. *Bioresour Technol* 2012;114:703-6.
10. Siddique YH, Khan W, Khanam S, Jyoti S, Naz F, Singh BR, et al. Toxic potential of synthesized graphene zinc oxide nanocomposite in the third instar larvae of transgenic *Drosophila melanogaster* (hsp70-lacZ) Bg9. *Biomed Res Int* 2014;2014:382124.
11. Saravanakumar B, Mohan R, Kim SJ. Facile synthesis of graphene/ZnO nanocomposites by low temperature hydrothermal method. *Mater Res Bull* 2013;48:878-83.
12. Shahriary L, Athawale AA. Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. *Int J Renew Energy Environ Eng* 2014;2:58-63.

13. Liu L, Li C, Bao C, Jia Q, Xiao P, Liu X, et al. Preparation and characterization of chitosan/graphene oxide composites for the adsorption of Au (III) and Pd (II). *Talanta* 2012 15;93:350-7.
14. Kumar S, Koh J. Physiochemical and optical properties of chitosan based graphene oxide bionanocomposite. *Int J Biol Macromol* 2014;70:559-64.
15. Ye Q, Liu L, Chen Z. Analysis of phthalate acid esters in environmental water by magnetic graphene solid phase extraction coupled with gas chromatography–mass spectrometry. *J Chromatogr A* 2014;1329:24-9.
16. Yavaria S, Mahmodib NM, Teymouri P, Shahmoradi B, Maleki A. Cobalt ferrite nanoparticles: preparation, characterization and anionic dye removal capability. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2016;59:320-9.
17. Tabasideh S, Maleki A, Shahmoradi B, Ghahremani E, McKay G. Sonophotocatalytic degradation of diazinon in aqueous solution using iron doped TiO₂ nanoparticles. *Sep Purif Technol* 2017;189:186-92.
18. Cheng W, Wang M, Yang Z, Sun Y, Ding C. The efficient enrichment of U (VI) by graphene oxide-supported chitosan. *RSC Adv* 2014;106: 61919-26.
19. Du J, Cheng HM. The fabrication, properties, and uses of graphene/polymer composites. *Macromol Chem Phys* 2012;23:1060-77.
20. Lü M, Li J, Yang X, Zhang C, Yang J, Hu H, et al. Applications of graphene-based materials in environmental protection and detection. *Chin Sci Bull* 2013;58:2698-710.
21. Affam AC, Chaudhuri M. Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis. *J Environ Manage* 2013 30;130:160-5.
22. Peng H, Wang S, Tang J, Tong G, Huang K. Preparation of chelating polymer grafted magnetic adsorbent and its application for removal of Pb (II) ions. *J Wuhan Univ Technol Mat Sci Edit* 2011;26:1108-13.
23. Dehestaniathara S, Amini S, Malekia A, Shahmoradia B, Reshadmanesha N, Teymouria P. Adsorption of nitrate using diatomite-supported ferric oxide nanoparticles: determination of optimum condition, kinetics, and adsorption isotherms. *Desalin Water Treat* 2017;65:418-27.
24. Maldonado M, Malato S, Pérez-Estrada L, Gernjak W, Oller I, Doménech X, et al. Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor. *J Hazard Mater* 2006;138:363-9.
25. Chaudhary A, Goswami N, Grimes S. Electrolytic removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *J Chem Technol Biotechnol* 2003;78:877-83.
26. Wang Y, Xia G, Wu C, Sun J, Song R, Huang W. Porous chitosan doped with graphene oxide as highly effective adsorbent for methyl orange and amido black 10B. *Carbohydr Polym* 2015;115:686-93.
27. Liu L, Liu S, Zhang Q, Li C, Bao C, Liu X, et al. Adsorption of Au (III), Pd (II), and Pt (IV) from aqueous solution onto graphene oxide. *J Chem Eng Data* 2012;58:209-16.
28. Li L, Fan L, Sun M, Qiu H, Li X, Duan H, et al. Adsorbent for chromium removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin–chitosan. *Colloids Surf B Biointerfaces* 2013;107:76-83.
29. Fan H, Zhao X, Yang J, Shan X, Yang L, Zhang Y, et al. ZnO–graphene composite for photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Catalysis Communications* 2012;29:29-34.

30. Kumar AS, Jiang SJ. Chitosan-functionalized graphene oxide: A novel adsorbent an efficient adsorption of arsenic from aqueous solution. J Environ Chem Eng 2016 1;4:1698-713.
31. Chen S, Yue Q, Gao B, Xu X. Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr (VI) using modified wheat residue. J Colloid Interface Sci 2010;349:256-64.
32. Naghizade Asl M, Mahmodi NM, Teymouri P, Shahmoradi B, Rezaee R, Maleki R. Adsorption of organic dyes using copper oxide nanoparticles: isotherm and kinetic studies. Desalin Water Treat 2016;56: 25278-87.
34. Hu R, Dai S, Shao D, Alsaedi A, Ahmad B, Wang X. Efficient removal of phenol and aniline from aqueous solutions using graphene oxide/polypyrrole composites. J Mol Liq 2015; 203:80-9.