

بررسی کارایی گرافن اکسید در جذب سم مالاتیون از محیط‌های آبی

مارال رشیدی فرد و مجید امیری

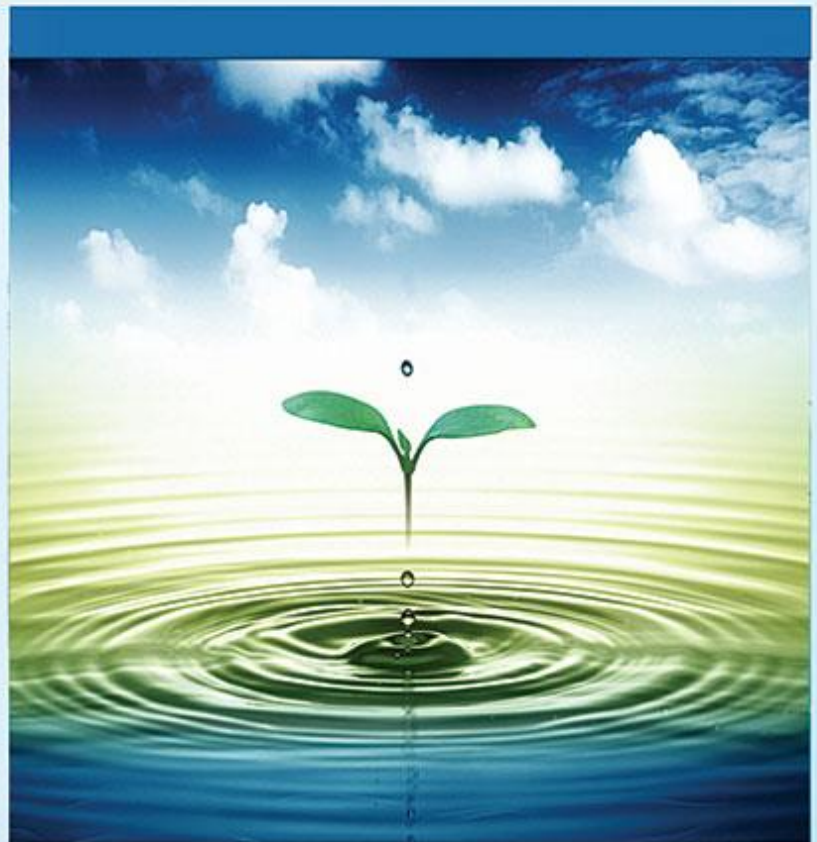
دوره ۵، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۸، صفحات ۱۴۴ - ۱۳۷

Vol. 4(1), Summer 2019, 137 – 144

DOI: 10.22034/jewe.2019.157974.1294

**Efficiency Evaluation of the Graphene Oxide in
Adsorption of Malathion Toxin from Aquoues
Media**

Rashidifard M. and Amiri M.



www.jewe.ir

OPEN ACCESS

ارجاع به این مقاله: رشیدی فرد م.، امیری م. (۱۳۹۸). بررسی کارایی گرافن اکسید در جذب سم مالاتیون از محیط‌های آبی. محیط‌زیست و مهندسی آب، دوره ۵، شماره ۲، صفحات: ۱۴۴ - ۱۳۷.

Citing this paper: Rashidifard M. Amiri M. (2018). Effieicny evaluation of graphene oxide in adsorption of malathion toxin from aquoues media. J. Environ. Water Eng., 5(2), 137 – 144. DOI: 10.22034/jewe.2019.157974.1294

بررسی کارایی گرافن اکسید در جذب سم مالاتیون از محیط‌های آبی

مارال رشیدی فرد^۱ و مجید امیری^{۲*}

^۱ کارشناسی ارشد، گروه فنآوری‌های محیط‌زیست، پژوهشکده‌ی علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

^۲ کارشناسی ارشد، گروه محیط‌زیست، دانشکده‌ی منابع طبیعی و کویر شناسی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

* نویسنده مسئول: majidamiri841@yahoo.com

مقاله اصلی

تاریخ دریافت: [۱۳۹۶/۰۹/۱۹]

تاریخ بازنگری: [۱۳۹۶/۱۰/۱۵]

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۶/۱۰/۱۷]

چکیده

ورود سموم آفت‌کش به منابع تأمین آب شرب اثرات زیان‌باری بر سلامتی انسان و محیط زیست دارد. در سال‌های اخیر روش‌های مختلفی جهت حذف سموم ارگانوفسفره از منابع آبی استفاده شده‌اند. هدف از این پژوهش تعیین کارایی نانوگرافن اکسید اصلاحی در حذف سم مالاتیون از محیط‌های آبی بود. در این مطالعه بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در فرآیند جذب از جمله pH و زمان برخورد انجام شد. اندازه‌گیری میزان جذب سم مالاتیون به وسیله دستگاه جذب اتمی انجام گرفت. نتایج آزمایش‌های pH نشان - می‌دهد که pH بهینه برای جذب سم مالاتیون برابر ۷ است. درصد حذف در این pH برابر ۹۹٫۸٪ بود. مطالعه زمان برخورد جاذب با یون فلزی نشان می‌دهد که در کمتر از ۲ min بیش‌ترین میزان جذب حاصل می‌شود. جاذب سنتز شده از قابلیت جذب خوبی برخوردار است.

واژه‌های کلیدی: سموم آفت‌کش ارگانوفسفره؛ سنتز گرافن اکساید؛ سم مالاتیون؛ Hummers اصلاحی.

۱- مقدمه

از سموم آفت‌کش مورد استفاده در کشاورزی می‌توان انواع گوناگونی از جمله آفت‌کش‌های ارگانوکلره، ارگانوفسفره، کاربامات‌ها و پیریتوتییدها را نام برد. سموم ارگانوکلره به دلیل ایجاد مقاومت در آفات گیاهی به میزان کم‌تری مورد استفاده قرار می‌گیرند ولی سموم ارگانوفسفره و کاربامات‌ها دارای بیش‌ترین میزان مصرف جهت مبارزه با آفات گیاهی هستند. ترکیبات ارگانوفسفره بزرگ‌ترین و متنوع‌ترین گروه آفت‌کش‌های موجودند و در حدود ۴۰٪ آفت‌کش‌های ثبت‌شده در جهان را تشکیل می‌دهند (Saleh Zadeh 2006). از جمله سموم پرمصرف ارگانوفسفره می‌توان به سم مالاتیون اشاره نمود. آفت‌کش‌ها در میان مواد آلاینده آلی مقاوم در برابر تجزیه (POPs) جزو ترکیبات موجود در پساب ناشی از صنایع تولیدکننده آفت‌کش‌ها و زه‌کش فعالیت‌های کشاورزی محسوب می‌شوند (El Bakouri et al. 2008; Khodadadi et al. 2007). به‌همین لحاظ منابع آب از راه‌های مختلف از جمله شست‌وشوی مستقیم و یا آبیاری از محل‌های مصرف می‌تواند به این سموم آلوده گردد. از آنجا که اغلب آفت‌کش‌ها طی فصل بهار مورد استفاده قرار می‌گیرند، با توجه به بارندگی زیاد در این فصل به‌وسیله باران شسته می‌شوند. علاوه بر آن آفت‌کش‌ها می‌توانند از طریق نفوذ آب در لایه‌های خاک به سفره‌های آب زیرزمینی راه پیدا کنند (USEPA 2006).

مطالعه (Khara et al. 2009) در اندازه‌گیری سم دیازینون در آب رودخانه اشک نشان‌دهنده آلودگی آب آن به این سم است. همچنین در مطالعه‌ای که به‌منظور ارزیابی باقی‌مانده انواع سموم در سبزی‌ها انجام شد، مشخص شد که باقی‌مانده سموم ارگانوفسفره نظیر کاربومات‌ها در خیار و گوجه‌فرنگی دارای مقادیری باقی‌مانده می‌باشند (Hadeian and Azizi 2005). مطالعه انجام شده بر روی آب رودخانه کارون نیز نشان‌دهنده آلودگی آب به سموم آلدین، دی‌الدرین و د.د.ت است (Zandmoghaddam et al. 2009).

ورود این مواد آلاینده به منابع تأمین آب شرب می‌تواند اثرات زیان‌بار بر سلامتی انسان و محیط‌زیست داشته باشد که میزان بروز خطرات آن‌ها بستگی به نوع ماده شیمیایی، مدت زمان استفاده، زمان در معرض قرار گرفتن، غلظت سم ورودی و میزان سمیت سم موردنظر دارد (Kamel 2003; Fireston et al. 2005). عوارض زیان‌بار بهداشتی ناشی از این سموم در کل شامل عوارض کوتاه‌مدت مانند: درد در ناحیه شکمی، سرگیجه، سردرد، دوبینی، حالت تهوع، مشکلات چشمی و پوستی است و از عوارض دراز مدت آن می‌توان به افزایش احتمال بروز مشکلات تنفسی، اختلالات حافظه، افسردگی، نواقص عصبی، سرطان و عقیمی اشاره نمود (Alavanja et al. 2004; Arcury et al. 2003). مطالعات جدید در دانشگاه هاروارد بوستون آمریکا مشخص‌ساخته که خطر ابتلا به بیماری پارکینسون در افراد در مواجهه با آفت‌کش‌ها حتی با مقادیر اندک می‌تواند تا ۷۰٪ افزایش یابد (Khamssi 2009).

بهترین روش پیشگیری از بروز خطرات بهداشتی و محیط‌زیستی ناشی از آفت‌کش‌ها، ممانعت از ورود آنها به منابع آب است. در صورت عدم کنترل مؤثر و ورود آنها به منابع آب، روش‌های متداول تصفیه تأثیر چندانی در حذف آنها نخواهد داشت. برای مثال فرآیندهایی از قبیل ته‌نشینی، صاف‌سازی، گندزدایی و جذب سطحی قادر به حذف مقادیر بسیار جزئی از آفت‌کش‌ها می‌باشند (USEPA 2009). استفاده از فرآیند جذب، با توجه به هزینه‌های اولیه پایین، سادگی در طراحی، سهولت بهره‌برداری و عدم حساسیت به مواد سمی یکی از فن‌های مناسب می‌باشد.

در بین روش‌های جذب سموم بر روی مواد جامد مانند رزین‌های تبادل یونی، زئولیت و کیلیت‌کننده‌های تثبیت‌شده بر مواد معدنی و کربن فعال، به علت توانایی باز جذب و تغلیظ یون فلزی و بازیافت جاذب کارآیی بالا و صرفه اقتصادی از معمول‌ترین روش‌های کاهش آلودگی فاضلاب‌ها و پساب‌های حاوی مواد شیمیایی نظیر سموم آفت‌کش می‌باشد (Shahbazi et al. 2011). اخیراً پایه ترکیبات گرافنی برای سموم آفت‌کش به‌کار برده شده‌است (Gao

سپس محلول پایدار بالایی از رسوب جدا شد و توسط دستگاه روتاری آب‌گیری شده و در دمای اتاق خشک گردید. برای پیوندزدن پلیمری^۲ سطح گرافن‌اکسید از لیگاند کیلیت‌کننده آلایل استواسات استفاده شده است. برای این منظور، ابتدا به ۳ g از گرافن‌اکسید سنتز شده ml ۱۵ از دی‌وینیل‌سولفون، طی ۱۵ min اضافه گردید و اجازه داده شد به مدت ۳ h در دمای اتاق هم بخورد سپس محلول صاف و رسوب روی صافی با ۱۵ ml اتانول شستشو داده شد.

۲-۲- تعیین ویژگی جاذب سنتز شده

صحت و درستی سنتز صورت گرفته به وسیله آنالیزهای طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FT-IR, Alpha-Brucker) و دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD, D8 Advance, Bruker, AXS) مورد بررسی و تأیید قرار گرفت. برای بررسی لایه‌ها و ریخت‌شناسی سطح، از آنالیزهای دستگاه میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM, Zeiss-EM10c) (100kV)، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM Zeiss-Sigma - 300 kW) استفاده شد.

۲-۳- آزمایش‌های جذب مالاتیون

به منظور دستیابی به بهترین راندمان جذب سم مالاتیون از محیط‌های آبی به وسیله جاذب سنتزی در شرایط آزمایشگاهی، میزان بهینه پارامترهای تأثیرگذار در میزان جذب از جمله pH، دما و زمان مورد بررسی قرار گرفت. سپس در شرایط بهینه جذب یون فلزی به وسیله جاذب سنتزی، نمونه‌های آب واقعی مورد مطالعه قرار گرفت. برای بهینه‌سازی pH با هدف بررسی میزان جذب فلز توسط جاذب به بافرهایی نیاز است که در محدوده ۸-۳/۵ pH باشند. به همین منظور بافرهایی از محلول‌های استیک‌اسید و سدیم استات ۰/۰۱ M همچنین محلول‌های دی‌سدیم هیدروژن فسفات و دی‌هیدروژن سدیم فسفات تهیه شدند. ۱۰۰ ml محلول ۱۰ ppm سم مالاتیون که حاوی ۱۰ ml از هر کدام از بافرها بود، تهیه شد. با استفاده از دستگاه

(2012). یکی از جدیدترین آلوترپ‌های کربن، گرافن می‌باشد که به‌عنوان یک ماده ترکیبی جدید، ارزان قیمت متشکل از ورقه‌های کربنی دو بعدی است که در آن اتم‌های کربن از طریق هیبریداسیون Sp پیوند خورده و به شکل شبکه بلوری دو بعدی فشرده‌شده لانه زنبوری است (2011 Liu et al.). که دارای ساختار متخلخل با پایداری شیمیایی بالا می‌باشد (Li 2008). گرافن دارای خواص مکانیکی و الکترونیکی منحصر به فرد مانند عملکرد با سطح ویژه بالا (Sutter et al., 2009)، انعطاف‌پذیری زیاد مقاومت مکانیکی بالا (Stankovich et al. 2006) و هدایت الکتریکی زیاد می‌باشد که با توجه به این ویژگی‌ها به‌عنوان یک جاذب نانو ترکیب در بسیاری از موارد با وجود استفاده از آن در مقدار کم در عین حال از قدرت جذب بالایی برخوردار می‌باشد (Travlou et al. 2013). بنابراین، هدف از این پژوهش بررسی کارایی گرافن اکسید در حذف سم مالاتیون، یکی از سموم ارگانوفسفره از محیط آبی است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- سنتز گرافن اکسید

برای سنتز گرافن اکسید از روش اصلاح‌شده هامر استفاده شده است (Guo et al. 2019). در ابتدا ۳ g از پودر گرافیت وزن شد، سپس ۱۵۰ ml از محلول سولفوریک اسید، بدان اضافه‌شده و به مدت ۳۰ min در دمای ۵ °C هم‌زده شد. سپس ۱۸ g از پتاسیم پرمنگنات در عرض ۱ h و به آرامی به محلول اضافه شد و به مدت ۲۴ h در دمای اشاره شده، هم زده شد. پس از گذشت این مدت زمان، به دمای محیط برگردانده شد و ۴۵۰ ml آب دیونیزه به محلول اضافه شد و ۱۵ min هم‌زده شد. در ادامه، ۱۵۰ ml محلول ۳۷٪ وزنی آب اکسیژنه به یکباره به محلول اضافه‌شد و به مدت ۱۵ min هم‌زده شد. محلول بلافاصله توسط دستگاه سانتریفیوژ آب‌گیری شده و رسوب حاصل توسط محلول ۵٪ وزنی طی ۵ مرحله شستشو داده‌شد و پس از آن برای خنثی‌سازی pH محلول، شستشو با آب دیونیزه انجام گرفت در نهایت هر ۱ g گرافن‌اکسید به دست آمده در ۱ l آب دیونیزه حل‌شده و در داخل دستگاه سونیکاتور قرار گرفت.

² polymer grafting

مالاتیون در هر کدام از نمونه‌های واقعی به ۵ ppm رسانده شد. مقدار 0.05 g از جاذب سنتزی به هر کدام اضافه نموده و در زمان بهینه 2 min و در دمای اتاق هم زده شد. درصد حذف یون جیوه و میزان جذب پس از آنالیز با دستگاه AAS به ترتیب از رابطه‌های (۱) و (۲) محاسبه شد.

$$\text{Removed} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$Q = (C_0 - C_t) \times V/m \quad (2)$$

که، q میزان جذب بر اساس C_t , C_0 , mg/g سم مالاتیون در بازه‌ی زمانی t و صفر برحسب V , $\mu\text{g/g}$ حجم محلول برحسب l و m مقدار جاذب بر حسب g می‌باشد.

۳- یافته‌ها و بحث

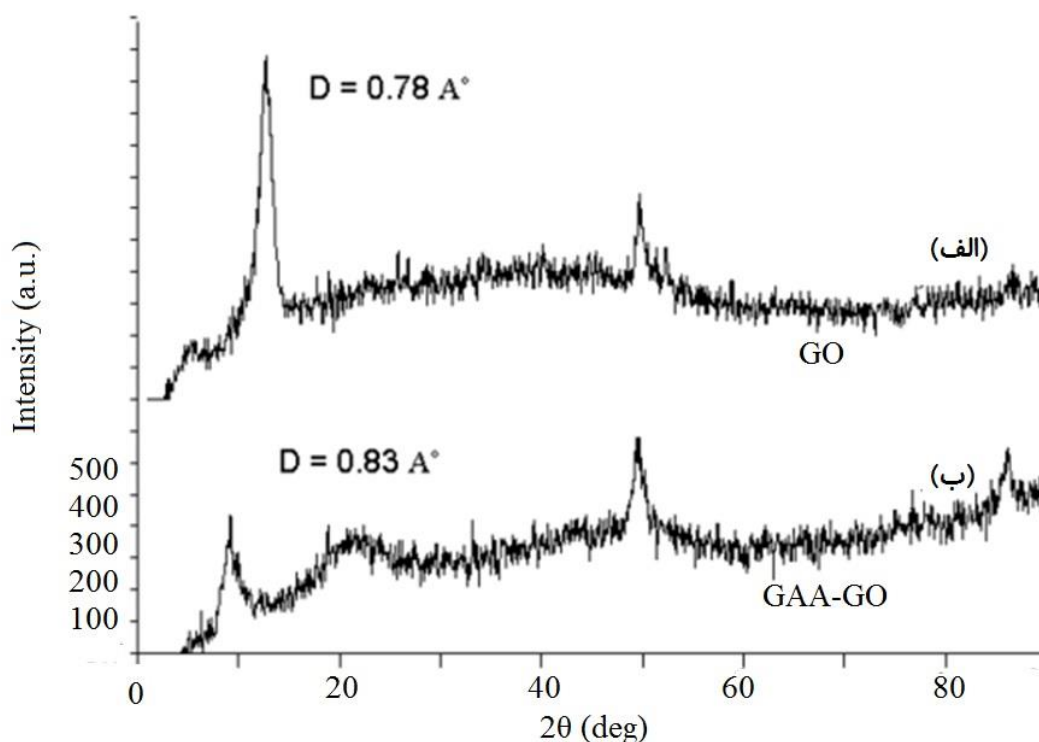
پیوند زدن پلیمرها بر روی گرافن اکسید یکی از روش‌های مؤثر برای تهیه ترکیبات پلیمری با گرافن اکساید می‌باشد (Fang et al. 2010). تاکنون با هدف سموم ارگانوفسفره، روش‌های مختلفی مورد مطالعه قرار گرفته‌است که هر کدام به دلیل وجود گروه‌های عاملی عملکردی به عنوان سایت‌های جاذب برای سموم ارگانوفسفره کاربرد داشته‌است. در پژوهش حاضر، برای اولین بار از طریق گرافن اکسید پیوند داده شده با پلیمرهای حاوی لیگاند‌های کیلیت‌کننده طی یک روش دو مرحله‌ای برای سنتز جاذب جدید (گرافن-اکسید-آیل استو استات) با توان جذب بالا در حذف سم مالاتیون از نمونه‌های محیط‌زیستی به کار برده شد. نتایج به دست آمده از جمله سنتز گرافن اکسید، آنالیزهای شناسایی ساختار آن، اصلاح گرافن اکسید از طریق گرفت آیل استو استات بر روی بدنه آن و شناسایی و تأیید آن، همچنین بررسی اثربخشی pH، زمان و دما بر روی میزان جذب فلز سم مالاتیون توسط جاذب سنتزی دلالت دارد،

آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)، برای مطالعه ساختار مواد بلوری استفاده می‌شود. الگوی XRD گرافن اکسید (GO) و گرافن اکساید عامل‌دار شده (GAA-GO) نشان می‌دهد. GO در زاویه $2\theta = 25/12$ متناظر با نقطه 0.2 ، الگوی پراش واضحی را نشان می‌دهد (شکل ۱). همچنین طیف مربوط به گرافن اکساید عامل‌دار (GO-GAA)، پیک پهن نسبتاً کوچک در ناحیه $2\theta = 29/20$ قابل مشاهده است که

متر MetroIn model 7 (744) محلول با pH های ۳/۵، ۴، ۵، ۶ و ۸ آماده شد که به هر یک از این محلول‌ها از جاذب سنتزی اضافه نموده و به مدت 1 h در دمای اتاق مخلوط شد. در ادامه محلول‌ها صاف شده و به وسیله دستگاه جذب اتمی شعله (AAS-MHS)، میزان یون موجود اندازه‌گیری شد. در تعیین زمان بهینه، 100 ml از محلول‌هایی به غلظت 10 ppm از یون سم مالاتیون حاوی 10 ml از بافر بهینه ۷، تهیه شد. به هر کدام از محلول‌ها 0.05 g از جاذب اضافه شد. سپس هر کدام از محلول‌ها در مدت زمان‌های ۲، ۵، ۱۰، ۳۰، ۶۰ و 90 min در محیط اتاق هم زده و سپس صاف شدند. برای تعیین بهینه دما، 100 ml از محلول 10 ppm 10 سم مالاتیون که حاوی 10 ml بافر بهینه تهیه شد و 0.05 g جاذب سنتزی به آن‌ها اضافه و هر کدام، در دماهای ۱۵، ۲۰، ۲۵ و 35 °C و در زمان بهینه 2 min هم زده شدند. برای بررسی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از جاذب به 100 ml از محلول 10 ppm سم مالاتیون حاوی بافر بهینه، مقدار 0.05 g از جاذب اضافه نموده و به مدت 10 min هم زده و محلول صاف شد. محلول زیر صافی به نام محلول شماره ۱ در نظر گرفته شد. مجدداً رسوب روی صافی با 50 ml محلول ۱ مولار، HNO_3 شستشو و 30 min مخلوط شد. پس از آن محلول صاف و رسوب روی صافی با آب دیونیزه مکرر شستشو شد تا pH آن از حالت اسیدی به سمت خنثی تغییر یابد. بعد از این مرحله دوباره از جاذب شسته شده مطابق مراحل شرح داده شده، استفاده شد و محلول زیر صافی شماره‌گذاری و نگهداری شد و در نهایت جاذب شستشو داده شد. این فرآیند 10 بار تکرار شد. در نهایت از نانو جاذب سنتز شده با اعمال شرایط بهینه در حذف سم مالاتیون از نمونه‌های واقعی استفاده شد. برای این کار، از مناطق کشاورزی استان اصفهان که از این سم در زمین‌های خود استفاده می‌کنند و آب چاه واقع در زمین مورد مطالعه نمونه برداری شد. سپس محلول 100 ml که حاوی 90 ml از آب هر کدام از نمونه‌های اشاره شده بود و pH آن به وسیله 10 ml از بافر بهینه (۷) تثبیت شده بود، تهیه گردید. میزان یون کادمیوم در هر کدام به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. سپس غلظت سم

نشان می‌دهد که در آن فاصله بین صفحات حدود 0.78 \AA و تعداد لایه‌ها حدود ۱۰ لایه می‌باشد (2014 Khodabakhshi and Karani) در نمونه بعد از پیوند زدن پلیمری (GO-GAA)، مطابق شکل (۱-ب)، پیک به ناحیه $2\theta = 25/90$ انتقال یافت که در این حالت فاصله بین لایه‌ها به 0.83 \AA افزایش یافت، و تعداد لایه‌ها به ۵ لایه کاهش یافت.

این پیک شدت بسیار کم‌تری نسبت به گرافن اکسید خالص دارد و مربوط به صفحات با تعداد لایه محدود در حالت آمورف (غیربلوری) می‌باشد که بیانگر درجه اکسیداسیون بالای گرافن اکساید می‌باشد و به‌خوبی نشان می‌دهد که نمونه عامل‌دار شده (GO-GAA) بهتر از نمونه خالص (GO) متورق شده است (Shen et al. 2013; Garcia et al. 2014) مطابق شکل (۱-الف)، GO در زاویه $2\theta = 25/12$ متناظر با نقطه 0.02 ، الگوی پراش واضحی را



شکل ۱- الگوی پراش XRD مربوط به گرافن اکسید خالص و گرافن اکسید اصلاحی

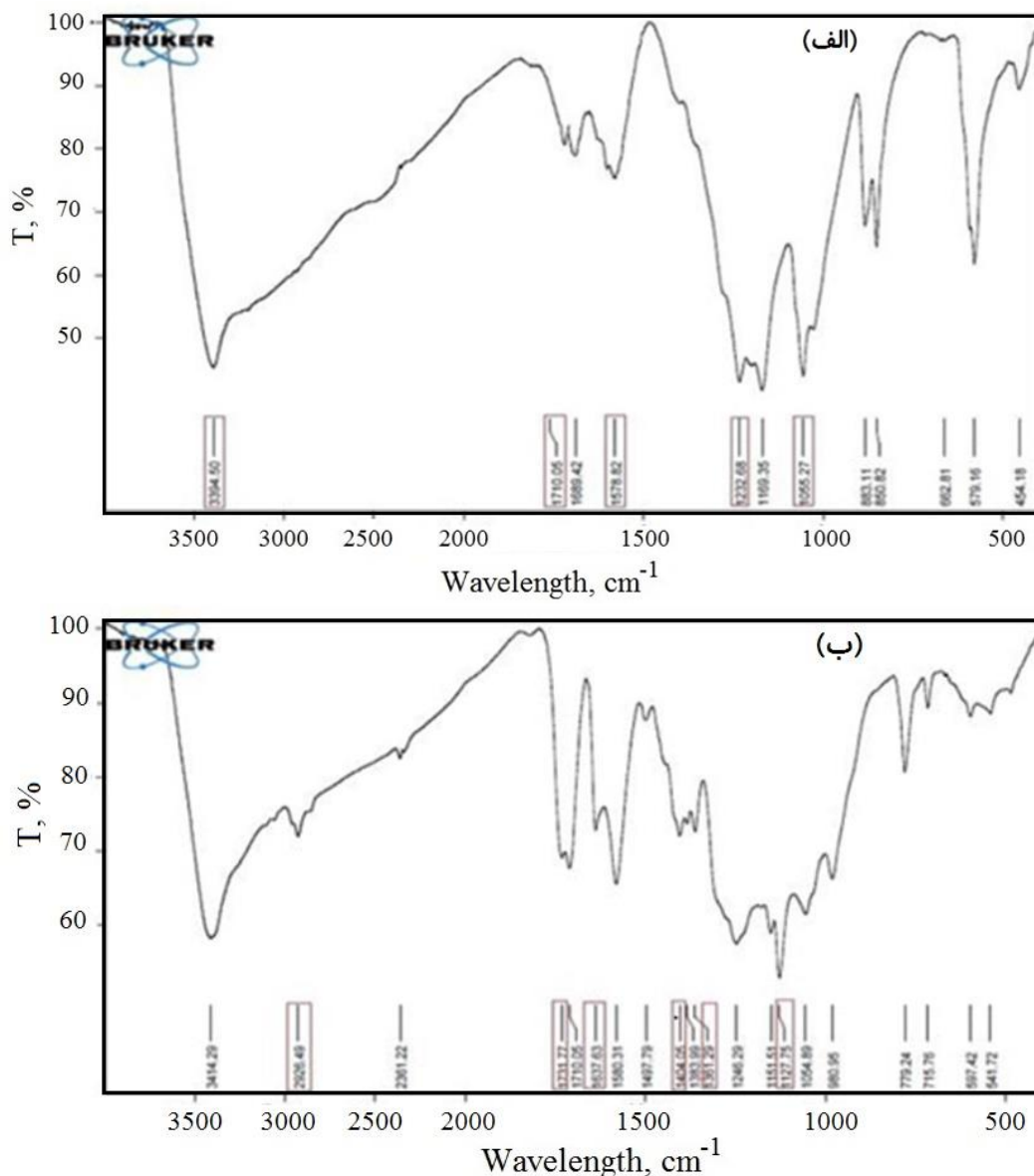
Fig. 1 XRD pattern of a) GO and b) GAA-GO

شناسایی گروه‌های عاملی در گرافن اکسید خالص و گرافن-اکساید اصلاحی به‌وسیله طیف FT-IR صورت گرفت. همانطور که مشاهده می‌شود پیک‌های اضافه شده در طیف مربوط به نمونه اصلاح شده بیانگر اضافه شده گروه‌های عاملی روی گرافن اکسید پس از عامل‌دار شدن است. در طیف FT-IR مربوط به GO، مطابق شکل (۲-الف) قله ضعیف در 3500 cm^{-1} مربوط به جذب رطوبت و حضور مولکول‌های آب می‌باشد. قله جذبی قوی و پهنی در ناحیه 3394 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی پیوند O-H (، C-OH،

OC-OH) است. باندهای جذبی کششی شاخصه گروه کربونیل (C=O) موجود در واحدهای COOH که در لایه‌های گرافن اکسید قرار گرفته‌اند، در محدوده 1710 cm^{-1} نمایان شده است. اتصال C-O در گروه‌های اپوکسی یا الکل (COC/COH) در محدوده 1055 و 1232 cm^{-1} ظاهر شده است (Vukovi et al. 2010) مطابق شکل (۲-ب) پس از پیوند زدن پلیمری روی گرافن اکسید، ارتعاشات کششی مربوط به پیوند C=O استری در ناحیه cm^{-1} 1731 ظاهر شد که بیانگر حضور آلایل استوات

می‌باشد (Jos et al., 2009). پیک ظاهر شده در ناحیه ۱۱۲۷ و 1361 cm^{-1} نشان‌گر حضور پیوند S=O در ساختار دی‌وینیل سولفون می‌باشد.

می‌باشد. همچنین پیک ظاهر شده در ناحیه 1637 cm^{-1} مربوط به C=O متصل به گروه آمیدی در ساختار دی-متیل‌آکریل آمید و پیک 1404 cm^{-1} مربوط به پیوند C-N



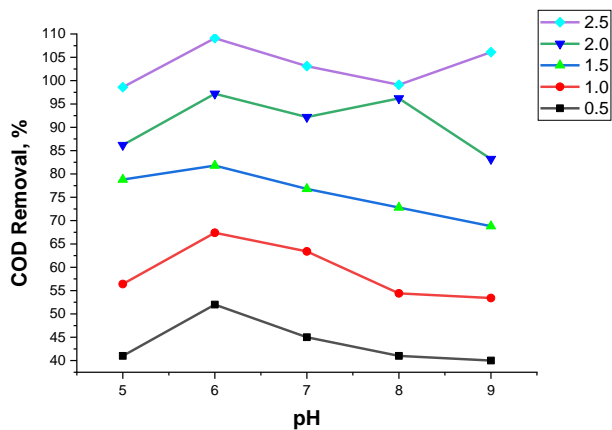
شکل ۲- طیف FT-IR مربوط به الف) گرافن اکسید خالص و ب) گرافن اکسید اصلاحی

Fig. 2 FTIR spectra of a) GO and b) GAA-GO

شکل کاغذ مچاله شده و دارای خلل و فرج بسیار می‌باشند که به جذب بالا کمک خواهند کرد. لازم به ذکر است که در شکل (۳) کلوخگی به صورت ماکرو در طول دیده می‌شود. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای تصویر گرفتن از ریزساختار در بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰۰ برابر به کار

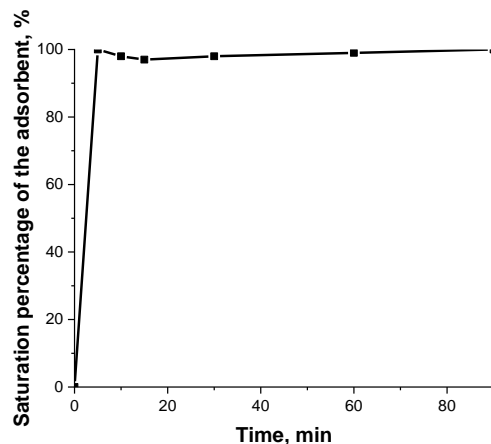
میکروسکوپ رویش الکترونی یکی از ابزار مشاهده سطوح با بزرگ‌نمایی برای نمونه‌های ضخیم است. تصاویر SEM - FE اصولاً برای مطالعه ساختار نمونه‌های حجیم در سطح یا نزدیک سطح استفاده می‌شود. بر اساس شکل (۳)، طول صفحات بین ۱۰۰ تا ۷۰۰ nm می‌باشند. همچنین لایه‌ها به

محلول است که اثر الکترواستاتیک اتصال یون‌ها به متناظر گروه‌های عاملی می‌باشد. حضور گروه‌های عاملی جایگاه ویژه‌ای در واکنش‌های جذب فلزات سنگین دارد (Abdel Salam et al.2010). در حذف آلاینده‌ها به روش جذب سطحی، صرف زمان کم‌تر، اهمیت زیادی دارد. به خصوص اگر به بهینه‌کردن شرایط روش روی ستون و سیستم پیوسته نیاز باشد، سینتیک سریع جزء گزینه‌های ضروری است.



شکل ۵- درصد حذف سم مالاتیون در pH ها و دزازه‌های مختلف گرافن اکسید

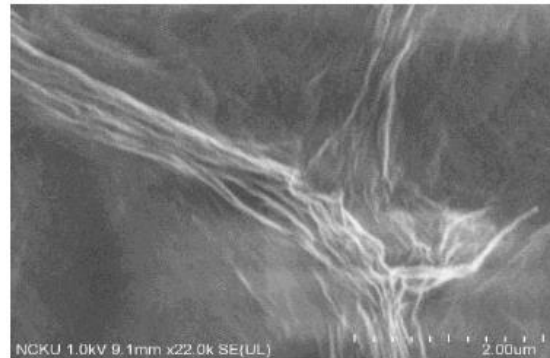
Fig. 5 Removal percentage of malathion at different pH and adsorbent dosages



شکل ۶- اثر زمان تماس بر حذف سم با استفاده از گرافن اکسید اصلاح شده

Fig. 6 Effect of contact time on the toxin removal using GAA-GO

می‌رود و جزئیات ساختاری با قدرت تفکیک کم‌تر از ۱ nm نمایش داده می‌شوند. هم‌چنین برای تعیین ساختار و جهت کریستالی، اجزایی به کوچکی ۳۰ nm و تهیه تصویر صفحات کریستالی با فاصله بیشتر از ۰/۱۲ nm از یکدیگر از TEM استفاده می‌شود. طبق شکل (۴) و هم‌چنین بر اساس آنالیز XRD تعداد لایه‌ها در ساختار، زیر ۱۰ لایه و سایز ذرات در حد نانو می‌باشد.



شکل ۳- تصویر FE-SEM گرافن اکسید عامل دار (GO-GAA)
Fig. 3 FESEM of GAA-GO



شکل ۴- تصویر TEM از گرافن اکسید عامل دار شده (GO-GAA)
Fig. 4 TEM of GAA-GO

در این پژوهش کارایی جاذب سنتز شده جهت حذف محلول سم مالاتیون در pH های مختلف (۳/۸-۵) مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در نمودار شکل (۵) مشاهده می‌شود، در pH های خنثی و به‌ویژه pH برابر ۷، بیش‌ترین جذب سم مالاتیون به‌دست آمد. مطالعات زیادی نشان داده‌اند که مهم‌ترین پارامتر در حذف سموم توسط جاذب، pH محلول می‌باشند. مکانیسم جذب با فعل و انفعالات فیزیکوشیمیایی در محلول ارتباط دارد. جذب یون‌های فلزی وابسته به pH

۱- برتری شایان توجه جاذب از جمله توانایی بالا در جذب سم مالاتیون، قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از جاذب در دفعات متوالی، که می‌تواند در کاهش هزینه‌ها مثرتر واقع شود.

۲- حفظ پایداری و دوام در برابر تغییرات شیمیایی، یکی از خصوصیات منحصربه‌فرد این جاذب جهت جذب سریع سموم شیمیایی می‌باشد.

۳- جذب در مدت زمان کوتاه نسبت به سایر جاذب‌های پایه کربنی، از ویژگی‌های جاذب می‌باشد.

۴- تهیه و اصلاح جاذب به روش نوین نشانگر مناسب بودن جاذب سنتزی در حذف سم مالاتیون از محیط‌های آبی می‌باشد.

در شکل (۶) نتایج تأثیر زمان تماس در فرآیند جذب نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود جذب مالاتیون به وسیله جاذب با سرعت بالا صورت گرفته طوری که در زمان ۲ min تمام سم مالاتیون را جذب نموده است. طبق شکل (۶)، در زمان ۲ min بیشترین جذب از مالاتیون توسط جاذب سنتزی صورت گرفته که این سرعت بالا در جذب بیانگر دسترسی مطلوب سایت‌های کیلیت‌کننده می‌باشد. در این مرحله سینتیک وابسته به سرعت انتقال یون فلزی به سایت‌های جذبی می‌باشد (Ho and McKay, 1999).

۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، جهت افزایش کارایی گرافن اکساید در جذب سم مالاتیون، عمل پیوند زدن پلیمری لیگاند کیلیت-کننده آلیل استو استات بر روی بدنه گرافن اکساید صورت گرفت. نتایج این تحقیق به صورت زیر قابل بیان است:

Reference

- Abdel Salam, M. M. M., Basahel S. N., Al-Thabaiti, S. A. and Obaid A. Y. (2010). Removal of chlorophenol from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes: Kinetic and thermodynamic studies. *J. Alloy. Comp.*, 500, 87-92.
- Alavanja M. C., Hoppin J. A. and Kamel F. (2004). Health effects of chronic pesticide exposure: cancer and neurotoxicity. *Ann. Rev. Public Health*, 25, 155-197.
- Arcury T. A., Quandt S. A. and Mellan B. G. (2003). An exploratory analysis of occupational skin disease among Latino migrant and seasonal Frameworkers in North Carolina. *J. Agri. Safety Health*, 9(3), 221-232.
- El Bakouri H., Morillo J., Usero J. and Ouassini A. (2008). Potential use of organic waste substances as an ecological technique to reduce pesticide ground water contamination. *J. Hydrol.*, 353, 335-342.
- Fang M., Wang K. G., Lu B., Yang Y. L. and Nutt S. (2010). Nano materials, polymers, and devices. *J. Mater. Chem.*, 20, 1982-1992.
- Fireston J. A., Smith Weller T., Franklin G. S. and Wanson P. (2005), Pesticides and risk of parkinson disease: a populationbased case-control study. *Arch. Neurol.*, 1, 91-95.
- Gao C., Yu X., Xu R., Liu J. and Huang X. (2012). AlOOH-reduced graphene oxide nanocomposites: one-pot hydrothermal synthesis and their enhanced electrochemical activity for intestinal cell line Caco-2. *Toxicol. in Vitro*, 23, 1491-1496.
- Garcia-Valdez O., Ledezma-Rodriguez R., Saldivar-Guerra E., Yate L., Moya S. and Ziolo R. F. (2014). *Polymer*, 55, 2347-2355.
- Guo C., Cai Y., Zhao H., Wang D., Hou Y., Lv J., Qu H., Dai D., Cai X., Lu J. and Cai J. (2019). Efficient synthesis of graphene oxide by Hummers method assisted with an electric field. *Mat. Res. Express.*, 6(5), (In Press).

- Hadeian Z. and Azizi M. H. (2006). Determination pesticides residue in Tehran vegetables and fruits by GC/MS in 2005. *Food Sci. Food Indus. Iran*, 2, 13-20 [in Persian].
- Ho Y. S. and McKay G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, 34(5), 451-465.
- Jos A., Pichardo S., Puerto M., Sanchez E., Grilo A. and Camean A. M. (2009). Toxicology in vitro cytotoxicity of carboxylic acid functionalized single wall carbon nanotubes on the human of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.*, 157, 238-248.
- Kamel F. (2003), Neurobehavioral performance and work experience in floride framewokers. *Environ. Health Perspect.*, 111, 1765-1772.
- Khamsi R. (2006). Pesticide exposure raises risk of Parkinson's. available at: <https://www.newscientist.com/article/dn9408-pesticide-exposure-raises-risk-of-parkinsons/>.
- Khara H., Salar Amoli J., Mazlomi H., Nezami S. H., Zolfinejad K. and Khodaparast S. H. (2009). Survey on season agricultural pesticides (hinozan, machete, diazinon) in the Ashmak River of Gilan. *J. Bio. Sci. Lahijan*, 1, 29-43 [in Persian].
- Khodabakhshi S. and Karami B. (2014). Graphene oxide nanosheets as metal-free catalysts in the three-component reactions based on aryl glyoxals to generate novel pyranocoumarins. *New J. Chem.*, 38, 3586-3590.
- Khodadadi M., Samadi M. T., Rahmani A. R., Maleki R., Allahresani A. and Shahidi R. (2009). Determination organophosphorous and carbamat pesticides residue in drinking Water resourses of Hamadan in 2007. *Iran. J. Health Environ.*, 4, 250-256 [In Persian].
- Li R. B. K. D. (2008). Materials science. Graphene-based materials. *Sci.*, 320, 1170-1171.
- Liu Y., Liu C. Y. and Liu Y. (2011). Investigation on fluorescence quenching of dyes by graphite oxide and grapheme. *Appl. Surf. Sci.*, 257, 5513-5518.
- Madadrang C. J., Kim H. Y., Gao G., Wang N., Zhu J. and Feng H. (2012). Adsorption Behavior of EDTA-Graphene Oxide for Pb (II) Removal Matthew Goring, Marc L. Kasner, and Shifeng Hou. *ACS Appl. Mater. Interfa.*, 4, 1186-1193.
- Shahbazi A., Younesi H. and Badiei A. (2011). Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column. *Chem. Eng. J.*, 168, 505-518.
- Shen X. J., Pei X.Q., Fu S - Y. and Friedrich K. (2013). Significantly modified tribological performance of epoxy nanocomposites at very low graphene oxide content. *Polymer*, 54, 1234-1242.
- Stankovich S., Dikin D. A., Dommett G. H. B., Kohlhaas K. M., Zimney E. J., Stach E. A., Piner R. D., Nguyen S. T. and Ruoff R. S. (2006). Graphene-based composite materials. *Nat.*, 442, 282-286.
- Sutter P. W., Flege J. I. and Sutter E. A. (2000). Epitaxial grapheme on ruthenium. *Nat., Mater.*, 7, 406-411.
- Travlou N. A., Kyzas G. Z., Lazaridis N. K. and Deliyanni, E. A. (2013). Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal. *Chem. Eng. J.*, 217, 256-265.
- USEPA. Summary of pesticide removal/transformation efficiencies from various drinking water treatment processes. USA: USEPA; (2000), [cited 12 Jun 2018]. Available from: <http://www.epa.gov/oppfead1/carat/2000/oct/dw4.pdf>.
- USEPA. What is a pesticide? USA: (2006). [cited 12 Feb 2018]. Available from:

- <http://www.epa.gov/pesticide/about/index.html>.
- Vukovi G. D., Marinkovi A. D., Oli M., Risti M., Aleksi R., Peri – Gruji A. A. and Uskokovi P. S. (2010). Removal adsorption toward toxic metal ions results in selective response: electrochemical studies on a polypyrrole/reduced graphene oxide nanocomposite. *Chem. Commun.*, 48, 2180-2182.
- Wang N., Zhu J. and Feng H. (2012). Adsorption Behavior of EDTA-Graphene Oxide for Pb (II) Removal Matthew Gorring, Marc L. Kasner, and Shifeng Hou. *ACS Appl. Mater. Interfac.*, 4, 1186-1193.
- Zandmoghaddam A., Kalantary H. A., Mohammadpour A. and Jafarzadeh Haghifard N. (2002). Determination of organochlorine pesticides (aldrin, dieldrin, DDT and its derivatives) in Karoon River by HPLC. *Sci. Med. J.*, 33, 10-18 [In Persian].
- Zhao G., Li J., Ren X., Chen C. and Wang X. (2012). Preparation of chelating polymer grafted magnetic adsorbent and its application for removal of Pb(II) ions few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 10454-10462.
- Zhao G., Wen T., Yang X., Yang S., Liao J., Hu J., Shao D. and Wang X. (2014). Preconcentration of U(VI) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions. *Dalton Trans*, 41, 6182-6188.

Efficiency evaluation of graphene oxide in adsorption of malathion toxin from aqueous media

Maral Rashidifard¹ and Majid Amiri^{2*}

¹M.Sc., Department of Environmental Technologies, Institute of Environment, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

²M.Sc., Department of Environment, Faculty of Natural Resources and Desertology, University of Yazd, Yazd, Iran

*Corresponding author: majidamiri841@yahoo.com

Original Paper

Received: April 09, 2019

Revised: June 03, 2019

Accepted: August 06, 2019

Abstract

The introduction of pesticides into drinking water sources has harmful effects on human health and the environment. In recent years, several methods for the removal of organophosphate pesticide water sources have emerged. Fenton, photo Fentone, coagulation and flocculation methods and the use of nano-based adsorbents can be found from methods for removing toxins. In the present study, to remove the malathion from the adsorbent, which is done by the synthesis of nano-graphene oxide by Modified Hummers. In this study, optimization of effective parameters in the adsorption process including pH and collision time was performed. Measuring the absorbance of malathion spraying was carried out by atomic absorption. The results of pH experiments showed that the optimal pH for malathion trapping was 7. The removal percentage at this pH was 99.8. The study of the time of absorption by metal ion showed that in 2 minutes, the highest adsorption rate was obtained.

Keywords: Organophosphate Pneumatic Toxins; Graphene Oxide Synthesis; Malathion Poison; Modified Hummers.