

مقاله پژوهشی

حذف علف کش ۲ و ۴ دی کلرو فنوکسی استیک اسید از محلول های آبی توسط نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با گروه های عامل آمینی: مطالعه ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک

علی اسرافیلی^۱، مهدی فرزاد کیا^۱، احمد جنیدی جعفری^۱، مریم ایزانلو^{۲*}^۱ استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز رشد استعداد های پژوهشی و فناوری دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: مریم ایزانلو، دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز رشد استعداد های پژوهشی و فناوری دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران. ایمیل: Maryam.izanloo@gmail.com

DOI: 10.29252/nkjmd-09041

چکیده

مقدمه: امروزه حضور آلاینده های آلی و سمی در منابع آبی، یکی از جدی ترین مشکلات زیست محیطی جهانی تلقی می شود. بر این اساس، روش هایی جهت تصفیه پساب های حاوی آلاینده های سمی در نظر گرفته شده است. در این میان، استفاده از جاذب های مغناطیسی در حذف آلاینده های آلی بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. به همین منظور، تحقیق حاضر جهت جذب علف کش ۲ و ۴ دی کلرو فنوکسی استیک اسید از محلول های آبی توسط نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با آمین انجام گرفت.

روش کار: در مطالعه حاضر، جاذب به روش هم رسوبی سنتز شد. مورفولوژی جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ با استفاده از دستگاه های SEM، FT-IR، XRD، EDX آنالیز گردید. همچنین کارایی جاذب با بررسی تأثیر فاکتورهای pH، غلظت اولیه آلاینده، دوز جاذب در زمان های ۱۲۰-۱۰ دقیقه مطالعه شد. در نهایت از معادلات سینتیک و ایزوترم های دمایی جهت توصیف داده ها استفاده شد.

یافته ها: بیشترین درصد حذف در pH برابر ۶ و غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم در لیتر D-2,4 مشاهده شد. همچنین با گذشت زمان تماس از شروع فرآیند تا زمان ۶۰ دقیقه، میزان ظرفیت جذب سم ۶۵/۳٪ افزایش یافت. نتایج حاصل از مطالعه ایزوترم ها و سینتیک های جذب نشان داد فرآیند جذب از مدل ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم (هر دو $R^2 > 0.99$) پیروی می کند. علاوه بر بررسی های ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب در تحقیق حاضر از نوع اندوترمیک و خود به خودی است.

نتیجه گیری: نتایج آزمایش ها نشان داد نانو ذرات سنتز شده $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ به دلیل کارایی بالا، سادگی و عدم ایجاد آلودگی ثانویه در محلول می تواند روش مناسبی جهت حذف آلاینده ۲ و ۴ دی کلرو فنوکسی استیک اسید از محلول های آبی باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۷/۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۱۱

واژگان کلیدی:

جذب سطحی
نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$
دی کلرو فنوکسی استیک اسید
ایزوترم
سینتیک

مقدمه

استیک اسید (2,4-D) یکی از قدیمی ترین علف کش های انتخابی از گروه فنوکسی استیک اسیدها است که برای اولین بار در جنگ جهانی دوم توسعه داده شد و سپس در جنگ ویتنام به عنوان عامل نارنجی مورد استفاده قرار گرفت [۶]. این ترکیب در سال ۱۹۴۴ به بازار عرضه شد و بر اساس آمار و ارقام کشاورزی در رتبه های اول مصرف قرار گرفت [۷]. 2,4-D اکثراً به منظور حذف علف های هرز پهن برگ از محصولات زراعی مانند نیشکر، گندم، برنج، ذرت، کاکائو، کائوچو و مناطق تفریحی، باغبانی، زمین های گلف و مراتع استفاده می شود [۸-۱۰]. 2,4-D در هنگام مصرف در گیاه می تواند آنزیم ایندول استیک اکسیداز (IAO) گیاه را غیرفعال کرده و باعث افزایش غلظت اوکسین در بافت های گیاهی و در نهایت اختلال در

در قرن حاضر آلوده شدن منابع آبی به ترکیبات شیمیایی مقاوم و سمی همانند آفت کش ها، یکی از جدی ترین مشکلات زیست محیطی در سطح جهانی محسوب می شود [۱، ۲]. آفت کش ها می توانند از طریق رواناب های سطحی، آئروسول های بادی، شسته شدن از سطح خاک و گیاه، تخلیه پساب های کشاورزی، صنعتی و نشت تصادفی به محیط آب های سطحی و زیرزمینی راه پیدا کنند [۳، ۴]. بر اساس آمار ایالت متحده آمریکا در سال ۲۰۰۸، میزان فروش جهانی این ترکیبات به ۴۰ میلیارد دلار افزایش یافته که پیش بینی شده است تا سال ۲۰۱۶ به ۵۹ میلیارد دلار می رسد. در این میان، بیشترین درصد فروش آفت کش ها مربوط به نوع علف کش با درصد فروش ۴۷/۶۰ است [۵]. دی کلرو فنوکسی

داده شده باسیلیس وعاملدار شده با گروه‌های فعال مانند گروه آمین، تیول و کربوکسیل عمدتاً در مطالعات پزشکی توسعه یافته است؛ بنابراین با توجه به آنکه مطالعات کمی در خصوص حذف علف‌کش‌ها از محیط آبی صورت گرفته هدف از مطالعه حاضر بررسی میزان جذب علف‌کش ۲ و ۴ دی کلرو فنوکسی استیک اسید از محلول‌های آبی توسط نانوذرات سنتز شده $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ است.

روش کار

مواد اولیه مورد استفاده در این مطالعه شامل نمک کلرید آهن ۶ آبه $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ و ۴ آبه $(\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS)، آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان (APTMS)، علف‌کش ۲ و ۴ دی کلرو فنوکسی استیک اسید ۹۵٪، آمونیاک ۲۵٪، تولوئن و اتانول (تأمناً شرکت مرک) بوده است. نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ در سه مرحله زیر سنتز گردید:

سنتز نانوذره مغناطیسی Fe_3O_4 : ساخت نانوذره به روش هم رسوبی (Co-precipitation) صورت گرفت. برای این کار نخست ۲۲ گرم کلرید آهن سه ظرفیتی و ۸ گرم کلرید آهن دوظرفیتی داخل بشر به همراه ۴۰۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط گردید و سپس به راکتور انتقال داده شد. در این حین، دمای راکتور روی ۸۰ درجه سلسیوس تنظیم و در حضور گاز نیتروژن به مدت یک ساعت به شدت همزده (۶۰۰ دور در دقیقه) شد. در نهایت با اضافه کردن مقدار معینی از آمونیاک (۲۵٪) به مخلوط حاصل، محلول از رنگ قهوه‌ای به سیاه تغییر رنگ پیدا کرد. سنتز نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$: در مرحله دوم به منظور پوشش دهی لایه SiO_2 ، ۱۵ میلی لیتر از محلول تترا اتیل اورتوسیلیکات به همراه مقداری اتانول به راکتور به صورت قطره قطره تزریق شد. مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت، در دمای ۹۰ درجه سلسیوس در حضور گاز نیتروژن همزده و گرمادهی شد. پس از خنک شدن در دمای اتاق، سوسپانسیون حاصل چندین مرتبه با آب مقطر شسته و نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ تولید گردید. اصلاح نانوذره سیلیس مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$: در این مرحله ۳ گرم از نانوذره مرحله قبل با نسبت ۱ به ۱ از محلول تولوئن و متانول (۳۰۰ میلی لیتر از هر کدام) به همراه ۱۰ میلی لیتر از ماده APTMS (آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان) جهت آمین دار کردن مخلوط گردید و در دمای ۳۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس گرمادهی شد. در این مرحله، هر چه دما بیشتر باشد (۸۰ درجه سلسیوس) زمان واکنش اصلاح افزایش پیدا می‌کند. این عامل باعث خروج بیشتر تولوئن و از بین رفتن باندهای هیدروژنی تشکیل شده ناشی از پیوندهای غیر کووالانسی شده و دانسیته عامل آمینی موجود بر روی نانوذره افزایش می‌یابد. این کار به مدت ۲۴ ساعت انجام گرفت. در نهایت جذب به دست آمده $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ چندین مرتبه با اتانول و آب مقطر شسته شد و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت خشک گردید.

در این مطالعه تأثیر تغییر هر یک از پارامترها بر میزان جذب با ثابت بودن سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفت. کلیه آزمایشات جذب در بشر ۲۰۰ سی سی با مقادیر متغیر دوز جذب، غلظت

رشد و مرگ گیاه شود [۶]. بر این اساس سازمان جهانی بهداشت (WHO) علف‌کش حاضر را جز سموم کلاس II طبقه‌بندی نموده است که می‌تواند باعث بروز بیماری‌هایی همچون سمیت عصبی، سمیت کبدی، ایمونوتوکسیتی، تراژون زایی، اختلال غدد درون ریز، سمیت کلیوی و تولید سلول اپوپتوز در بدن انسان شود [۱۱، ۱۲]. میزان پایداری 2,4-D در محیط زیست بالا بوده و نسبت به دیگر علف‌کش‌ها به آسانی دچار تخریب شیمیایی نمی‌شود [۴]. همچنین به دلیل دارا بودن خاصیت قطبی و حلالیت نسبتاً خوب آن‌ها در آب، بعد از استفاده به آسانی وارد منابع آبی شده و باعث آلوده کردن آب و خاک می‌شود [۱۳]. طبق سازمان بهداشت جهانی مقدار حداکثر مجاز 2,4-D در آب‌های آشامیدنی ۰/۰۳ میلی گرم بر لیتر توصیه شده است. با توجه به این که فرایندهای متداول تصفیه آب آشامیدنی از جمله انعقاد، رسوب گذاری، فیلتراسیون و ضد عفونی، به سختی می‌تواند یک مولکول کوچک و قطبی را حذف کند. در نتیجه استفاده از روش‌های مؤثرتر امری اجتناب ناپذیر است [۱۴]. روش‌های مختلفی در حذف سم 2,4-D از منابع آبی در نظر گرفته شده که شامل فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (فنتون، فوتو- فنتون، uv/TiO_2 ، $\text{uv}/\text{H}_2\text{O}_2$)، ازناسیون، تعویض یونی، الکتروشیمیایی، فتوشیمیایی و فوتوکاتالیستی، بیولوژیکی و جذب سطحی است [۱، ۷، ۱۵، ۱۶]. در میان روش‌های مذکور، جذب سطحی به دلیل مزایایی از جمله حذف مواد آلی و معدنی در غلظت‌های بسیار پایین، سادگی فرایند، نبود تشکیل لجن، بازسازی و احیا جاذب و هزینه پایین سرمایه گذاری بیش تر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۷]. اخیراً جاذب‌های بسیاری از جمله کربن فعال، خاکستر زغال سنگ، اکسید منگنز، اکسید آهن، پوسته بادام، کائولینیت، باگاس، رزین و کمپوست برای جذب فلزات سنگین و برخی از ترکیبات آلی از محیط‌های آبی استفاده شده است؛ اما با توجه به آنکه برخی از این جاذب‌ها نسبت سطح به حجم کمی دارند، می‌توانند باعث پایین آمدن بازده جذب فرایند شوند [۱۸]. در سال‌های اخیر از نانو مواد به دلیل ویژگی‌هایی مانند نسبت سطح به جرم بالا، جذب بهتر مواد و واکنش پذیری زیاد جهت حذف سموم و فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده می‌شود. در این میان، نانو ذرات آهن به دلیل در دسترس بودن، ارزانی، غیر سمی بودن، واکنش سریع و ظرفیت بالا بیشتر مورد مصرف قرار می‌گیرد [۲۰]. از آنجایی که استفاده از نانو ذرات مگنتیت خالص باعث تمایل و تجمع بیشتر نانو ذرات مغناطیسی به یکدیگر و ناپایداری آن‌ها در محلول‌های اسیدی می‌شود، نیاز است که آن‌ها را با پوشش‌های معدنی مختلفی پوشش داد. در این میان پوشش سیلیسی یکی از گزینه‌های مؤثر است که می‌تواند منجر به بهبود ثبات و پایداری نانو ذرات در سوسپانسیون، ایجاد اتصال بیشتر نانو ذرات با لیگاند‌های آلی و جلوگیری از اکسیداسیون در برابر هوا یا اکسیژن شود [۲۱]. از سوی دیگر امروزه تمایل به استفاده از اصلاح کننده‌ها همانند سیلانول بر روی سطح جاذب به علت مزایای فراوانی همچون ایجاد گروه‌های فعال فرعی و سطح تماس بیشتر، افزایش حلالیت نانو ذرات در حلال‌های مختلف، بهبود ظرفیت جذب و قابلیت جداسازی فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی در شرایط اسیدی و بازی افزایش یافته است [۲۲، ۲۳]. نانو ذرات مغناطیسی پوشش

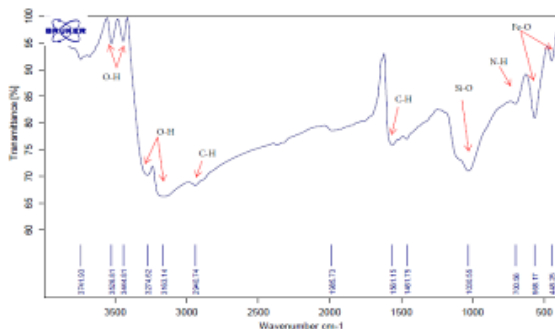
پارامترهای ایزوترم لانگمویر از رسم نمودار C_e/q_e در مقابل C_e و برای فروندلیخ نمودار $\ln q_e$ در مقابل $\ln C_e$ تعیین مقدار می‌شوند [۲۴]. به منظور بررسی ترمودینامیک فرآیند جذب از روابط شماره ۳ و ۴ استفاده گردید. در این رابطه k_c (ثابت تعادل)، R نشان دهنده ثابت جهانی گازها (8.314 J/mol.K) و T دمای مطلق بر حسب کلوین می‌باشد؛ و برای تعیین پارامترهای آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) نمودار $1/T$ در مقابل $\ln k_d$ رسم گردید. ΔG° نیز انرژی آزاد گیبس بر حسب kJ/mol است [۲۵].

$$(\ln k_d) = -(\Delta H^\circ)/RT + (\Delta S^\circ)/R \quad (3)$$

$$G^\circ = -RT \ln k_c \quad (4)$$

یافته ها

خصوصیات جاذب سنتز شده: جهت تعیین مشخصه‌های جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ از دستگاه‌های طیف سنج مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، دستگاه انرژی پراش پرتو ایکس (EDX) و دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده گردید. نتایج حاصل از FT-IR (تصویر ۱) نشان داد که دو پیک cm^{-1} $446/41$ و $564/96$ مربوط به ارتعاشات $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}$ و $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ است. باند $1010/10$ cm^{-1} مربوط به ارتعاش O-Si بوده که نشان می‌دهد پوشش سیلیکا با موفقیت بر روی نانوذره Fe_3O_4 قرار گرفته است. همچنین پیک CH_2 - حاصل از ماده APTMS است. طبق تصویر ۲ مورفولوژی نانوذره سنتز شده با دقت بالا توسط دستگاه SEM مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از آن نشان می‌دهد که نانوذرات سنتز شده دارای ساختار کروی و سطح یکنواخت است که متوسط اندازه قطر آن حدود 20 nm به دست آمده است. همچنین نتایج حاصل از آنالیز XRD در تصویر ۳ نشان داد که پیک‌های ایجاد شده در زوایای 2θ 35.11° ، 41.41° ، 50.50° ، 63.32° ، 67.33° ، 74.23° ، 84.79° و 88.73° مربوط به هسته Fe_3O_4 سنتز شده در جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ بوده و دارای ساختار مکعبی است. حضور عناصر موجود در نانو ذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ به وسیله دستگاه EDX نیز مورد بررسی قرار گرفت. عناصر اصلی موجود در جاذب طبق تصویر ۴، شامل آهن (26.16%)، کربن (1.52%)، نیتروژن (3.4%)، اکسیژن (45.92%) و سیلیس (1.6%) است. حضور نیتروژن نشان می‌دهد که گروه عاملی آمین به خوبی بر روی سطح SiO_2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ قرار گرفته است. همچنین مقدار آهن 26.16% جهت انجام تکنیک جداسازی مغناطیسی ضروری است.



تصویر ۱: طیف FTIR مربوط به نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

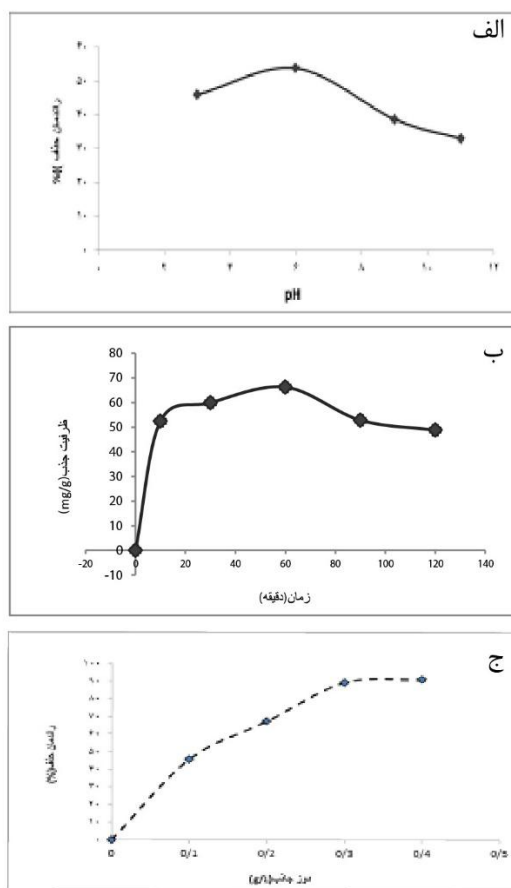
اولیه، pH در زمان های ۰ تا ۱۲۰ دقیقه انجام گرفت. ابتدا pH نمونه‌های مورد آزمایش با استفاده از اسید نیتریک ($0.1 \text{ (HNO}_3\text{)}$) و نرمال و سدیم هیدروکسید (0.1 (NaOH)) نرمال در محدوده ۳ تا ۱۱ تنظیم شد. پس از تعیین pH بهینه، نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف ۵۰-۱۰ میلی گرم بر لیتر علف کش ۲,۴-D و پس از آن دوز جاذب ($0.1, 0.3, 0.4, 0.6$) گرم بر لیتر مورد آزمایش قرار گرفت. در نهایت پس از زمان‌های (۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) جاذب به روش مغناطیسی با کمک آهنربا با شدت ۱/۰۶ تسلا در کمتر از ۷۰ ثانیه از محلول جدا گردید و غلظت‌های قبل و بعد از جذب علف کش با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا مدل Cecil CE4200 در طول موج 230 nm مورد آنالیز قرار گرفت. کلیه آزمایشات جذب جهت تعیین سینتیک و ایزوترم ها و ترمودینامیک در مقادیر بهینه به دست آمده انجام شده است. درصد حذف و ظرفیت جذب ۲,۴-D توسط $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ نیز طبق روابط ۱ و ۲ محاسبه شد.

$$\text{Removal efficiency}(\%) = \frac{C_i - C_0}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

که به ترتیب C_i و C_0 غلظت اولیه و نهایی ۲,۴-D می‌باشد.

$$q\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \times 100 \quad (2)$$

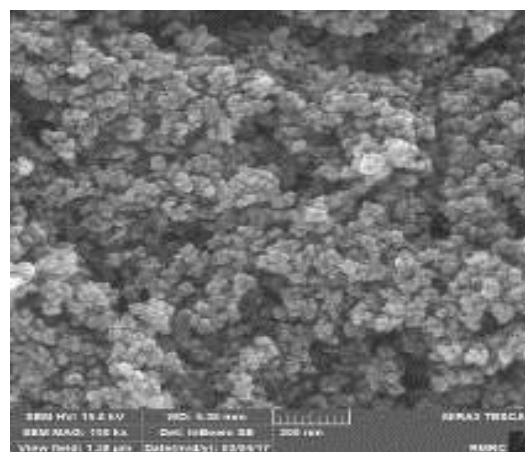
در اینجا q ظرفیت جذب مقدار ۲,۴-D جذب شده بر واحد جرم جاذب) بر حسب mg/g و C_e و C_0 به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در حالت تعادل بر حسب mg/l است. V نیز حجم محلول بر حسب L و M مقدار نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ بر حسب g است. همچنین جهت بررسی مکانیزم کنترلی فرآیند جذب ماده جاذب شونده بر سطح جاذب از دو مدل سینتیک شبه درجه اول (لاگ‌گرن ۱۸۹۸) و شبه درجه دوم (هو ۱۹۹۹) استفاده شد. معادلات این دو سینتیک در جدول ۲ نشان داده شده است. طبق این معادلات پارامترهای q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان t می‌باشند. همچنین پارامترهای k_1 و k_2 هم به ترتیب ثابت‌های سرعت در مدل شبه درجه اول و دوم هستند. مقدار k_1 را می‌توان از رسم نمودار خطی $\ln q_e -$ در مقابل q_t به دست آورد که شیب نمودار نشان دهنده مقدار k_1 است. به همین ترتیب مقدار k_2 نیز از رسم نمودار t/q_t در مقابل t تعیین مقدار می‌شود که عرض از مبدأ نمودار مقدار k_2 می‌باشد. در این مطالعه جهت رسم داده‌های جذب نیز از مدل‌های گسترده و رایج ایزوترمی فروندلیخ و لانگمویر استفاده شد. ایزوترم پارامتری است که بیان کننده رابطه میان غلظت ماده جاذب شونده و ظرفیت جذب جاذب می‌باشد. مدل لانگمویر نشان می‌دهد که محل‌های فعال روی سطح جاذب به صورت یکنواخت و همگن توزیع شده است و تداخلی میان مولکول‌های ماده جاذب شونده بر روی سطح جاذب صورت نمی‌گیرد. در حالی که مدل فروندلیخ بیان کننده جذب چند لایه‌ای با توزیع غیر یکنواخت ماده جاذب شونده است. معادلات ایزوترم های لانگمویر و فروندلیخ در جدول ۳ ارائه شده‌اند. در این رابطه C_e غلظت تعادلی ماده جذب شونده (mg/L)، q_e ظرفیت جذب جاذب در زمان تعادل (mg/g)، q_m ماکزیمم ظرفیت جذب (mg/g)، k_1 ثابت تعادل لانگمویر (L/mg) که وابسته به آنتالپی جذب است. در مدل ایزوترم فروندلیخ k_f و $1/n$ به ترتیب معرف ثابت فروندلیخ و شدت جذب است. مقادیر



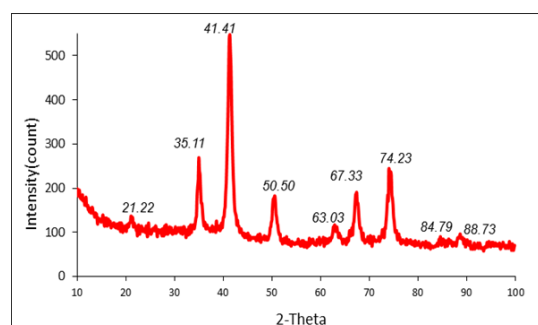
تصویر ۵: الف) تأثیر pH محلول بر کارایی جذب سم 2,4-D توسط جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (ب) تأثیر زمان تماس بر روی ظرفیت جذب سم 2,4-D توسط جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ($\text{pH} = 6$)، دوز جاذب ۰/۲ g/L، غلظت ۲۵ mg/L، دور همزن ۴۰۰ rpm، (ج) تأثیر دوز جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ در جذب 2,4-D

تأثیر زمان تماس بر میزان جذب سم 2,4-D در **تصویر ۵-ب** نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود با افزایش زمان تماس از شروع فرآیند تا زمان ۶۰ دقیقه میزان ظرفیت جذب (q_t) سم 2,4-D افزایش پیدا کرده به گونه ای که مقدار آن از ۰ به ۶۵/۳٪ رسیده و پس از آن میزان ظرفیت جذب تقریباً ثابت بوده است. از این رو زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل جذب 2,4-D انتخاب گردید. در اینجا دوز جاذب بر میزان جذب در چهار حالت مختلف بررسی شد. در اینجا غلظت های مختلف از نانوذرات در مقادیر (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ g/L) در pH برابر ۶، غلظت اولیه ۱۰ mg/L آلاینده، سرعت همزن ۴۰۰ و دمای ۲۵ °C مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آن طبق **تصویر ۵-ج** نشان می دهد که با افزایش دوز جاذب تا مقدار بهینه، راندمان جذب افزایش یافته است.

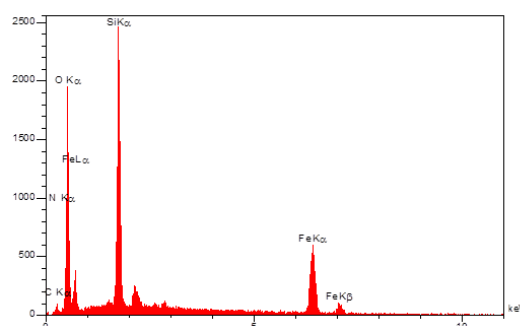
تأثیر دمای محلول در غلظت بهینه ۱۰ mg/L از 2,4-D و دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی نشان داد که افزایش دما تأثیر مثبتی بر روی میزان جذب دارد به گونه ای که با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سلسیوس، میزان جذب برای غلظت



تصویر ۲: تصویر FSEM نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$



تصویر ۳: آنالیز XRD نانوذره Fe_3O_4



تصویر ۴: آنالیز EDX نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$

اثر pH در **تصویر ۵-الف** نشان داده شده است. تأثیر pH بر روی جذب 2,4-D با تغییر در pH [۳، ۶، ۹]، غلظت اولیه ۲۵ mg/L، دوز جاذب ۰/۲ mg/L، زمان تماس ۶۰ min، سرعت همزن ۴۰۰ rpm و دمای ۲۵ °C مورد بررسی قرار داده شد. همان طوری که در نمودار مشاهده می شود بالاترین میزان جذب در pH = ۶ رخ داده و مقدار بازده جذب آن ۵۳/۷۸٪ است و کمترین میزان جذب هم در pH = ۱۱ صورت گرفته و مقدار بازده جذب ۲۰/۳٪ بوده است. بعلاوه ملاحظه می شود با افزایش pH، راندمان درصد حذف 2,4-D کاهش یافته است. بازدهی بالا در pH های اسیدی به خصوص در pH برابر ۶ در این مطالعه، می تواند به علت برقراری نیروی الکترواستاتیکی میان مولکول های با بار منفی 2,4-D و سطح با بار مثبت جاذب باشد.

رزین MIEX، ۹۰ دقیقه در نظر گرفته شده است [۲۹]. در مطالعه تانگ و همکاران حداکثر زمان تماس حذف 2,4-D با غلظت بالای ۱۰۰ mg/L از محلول، ۵ دقیقه به دست آمد. این امر ممکن است ناشی از تمایل زیاد 2,4-D به گروه‌های کربوکسیل موجود بر روی جاذب Fe/OMC باشد [۲۶]. دلیل اختلاف زمان تعادل در مطالعه‌های مذکور و حاضر را می‌توان به نوع جاذب مورد استفاده جهت حذف و تفاوت در غلظت‌های اولیه آلاینده مورد نظر نسبت داد. به دلیل آنکه با افزایش در غلظت اولیه آلاینده جذب شونده، شانس برخورد مولکول‌های ماده جذب شونده با سطح جاذب زیاد شده و از این رو سطح قابل دسترس جاذب کم می‌شود و پس از آن جاذب تأثیر چندانی در حذف آلاینده مورد نظر نخواهد داشت [۳۰]. در بررسی تأثیر دوز جاذب در شکل ۵- ج نشان داد که راندمان حذف 2,4-D به شدت وابسته به میزان جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ است. به طوری که با افزایش میزان جاذب از ۰/۱ به ۰/۴ g/L مقدار 2,4-D از ۴۵/۷۳٪ به ۹۱/۲۱٪ افزایش یافت. افزایش درصد جذب در این مورد ممکن است ناشی از وجود سایت‌های فعال و مساحت سطحی بیشتر بر روی سطح جاذب باشد که منجر به افزایش جذب 2,4-D در سطح می‌شود. از سوی دیگر پس از دوز ۰/۳ گرم در لیتر، مقدار درصد حذف سم به علت کمبود مولکول‌های 2,4-D کمتر از ۲٪ افزایش یافته است. به این ترتیب دوز بهینه جاذب ۰/۳ g/L انتخاب گردید.

اثر دمای مختلف محلول (۳۵، ۴۵ و ۴۵) بر راندمان فرآیند جذب با غلظت اولیه ۱۰ mg/L از 2,4-D نشان داد که با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ °C مقدار q_m آلاینده بر روی جاذب نیز به مراتب بیش‌تر می‌شود که نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب است [۳۱]. افزایش دما می‌تواند باعث بهبود حلالیت ماده جذب شونده و افزایش در اندازه منافذ سطح جاذب شود [۲۳]. در مطالعه حاضر جهت بررسی عوامل مؤثر بر سرعت واکنش فرآیند جذب آلاینده 2,4-D بر روی جاذب $\text{NH}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ ، از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم که بیش‌ترین استفاده را در مطالعات جذب دارند، استفاده گردید. مقادیر پارامترهای سینتیکی در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: مقادیر پارامترهای سینتیکی جذب 2,4-D بر روی $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$

مدل سینتیکی	معادله	q_e	K_1, K_2	R^2
شبه درجه اول	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	۱۰/۰۳۵	۰/۰۱۵۲	۰/۶۹۲۸
شبه درجه دوم	$t/q_t = t/q_e + 1/k_2 q_e^2$	۱/۲۳	۰/۰۳۱۸	۰/۹۹۷۲

جدول ۲: مقادیر پارامترهای ایزوترم های تعادلی جذب 2,4-D بر روی $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$

پارامتر	۲۵	۳۵	۴۵
فروندلیخ			
$\ln q_e = \ln k_f + n^{-1} \ln C_e$			
n	۲/۳۹	۹/۶۱	۶/۷۱
K_f	۳۱/۲۸۹	۳۰/۴۰۱	۲۹/۱۸۷
R^2	۰/۹۷۶۹	۰/۹۷۳۳	۰/۹۵۹۱
لانگمویر			
$C_e/q_e = C_e/q_0 + 1/k_1 q_0$			
q_m	۳۰/۰۶	۳۰/۷۴	۳۱/۹۳
K_L	۰/۶۲۸۸	۰/۶۸۵۷	۰/۷۰۳
R^2	۰/۹۹۳۱	۰/۹۹۵	۰/۹۹۴۵

اولیه ۱۰ mg/L سم افزایش یافته است و مقدار آن از ۸۹/۳٪ به ۹۴/۶۶٪ رسیده است. همچنین مقادیر تعیین شده پارامترهای ترمودینامیکی جذب سم 2,4-D بر روی جاذب $\text{SiO}_2\text{-NH}_2 @ \text{Fe}_3\text{O}_4$ در جدول ۳ نشان داده شده است.

بحث

در فرآیند جذب سطحی، pH محلول نقش مهمی بر ظرفیت جذب دارد و می‌تواند بار سطحی و گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح جاذب را تحت تأثیر قرار دهد. طبق نشان به دست آمده از مطالعه حاضر، میزان درصد جذب 2,4-D در pH های پایین و اسیدی نسبت به pH های بالا و قلیایی بیش‌تر شده زیرا در pH پایین درصد پروتونه شدن گروه‌های NH_2 افزایش می‌یابد؛ و از سوی دیگر میزان درصد حذف سم از pH برابر ۶ تا ۱۱ از ۵۳/۷۸ به ۳۲/۹۶ کاهش یافته است. این امر می‌تواند به دلیل حضور زیاد یون‌های بازی OH- در محلول باشد. این یون‌ها می‌توانند باعث منفی شدن سطح جاذب و به دنبال آن ایجاد نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین مولکول‌های با بار منفی 2,4-D و سطح با بار منفی جاذب شود. این پدیده منجر می‌شود تا سهم کمتری از 2,4-D توسط جاذب جذب شود [۹]. در مطالعه تانگ و همکاران pH بهینه برای حذف 2,4-D با استفاده از جاذب Fe/OMC حدود ۳ گزارش شده است [۲۶]. در مطالعه یو و همکاران pH بهینه حدود ۳ به دست آمده است [۲۷]. در بررسی تأثیر زمان تماس نشان می‌دهد که با گذشت زمان از صفر تا ۶۰ دقیقه، میزان درصد جذب زیاده بوده و در ۶۰ دقیقه اول به مقدار حداکثر خود رسیده است. افزایش شیب در ۶۰ دقیقه اول ممکن است به علت وجود سایت‌های فعال و اشباع نشده موجود بر روی سطح خارجی جاذب باشد. از سوی دیگر پس از زمان ۶۰ دقیقه شیب تغییرات زمان ناچیز و تقریباً ثابت شده است و حتی در برخی موارد عمل واجذب از سطح جاذب اتفاق افتاد. این امر می‌تواند به دلیل پر شدن مکان‌های فعال بر روی سطح جاذب باشد که قادر به نگه داشتن یون‌ها بر روی سطح نبوده و ظرفیت جذب به تدریج رو به کامل شدن است [۲۸]. در مطالعه دیانگ و همکاران مدت زمان بهینه حذف 2,4-D توسط

جدول ۳: پارامترهای ترمودینامیکی جذب سم 2,4-D بر روی جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$

$T(^{\circ}\text{C})$ $T(^{\circ}\text{K})$	$\ln k_c$	$\Delta G^{\circ}(\text{kJ/mol})$	$\Delta H^{\circ}(\text{J/mol})$	$\Delta S^{\circ}(\text{kJ/mol}^{\circ}\text{K})$
۲۵ ۲۹۸	۲/۳۹	-۵/۸۲۲	۰/۱۲۱	۳۰/۲۸
۳۵ ۳۰۸	۲/۶	-۶/۶۵۷	۰/۱۲۱	۳۰/۲۸
۴۵ ۳۱۸	۲/۱۶۳	-۸/۳۶۲	۰/۱۲۱	۳۰/۲۸

نیز راندمان فرآیند افزایش خواهد یافت. همچنین مقدار انرژی آزاد گیبس (ΔG°) در دماهای ۳۵، ۴۵ و ۵۵ C^۰ به ترتیب -۵/۸۲۲، -۶/۶۵۷ و -۸/۳۶۲ kJ/mol به دست آمده که علامت منفی نشان دهنده خود به خودی بودن فرآیند جذب است؛ و اگر چنانچه مقدار ΔG° مثبت باشد، نشان می‌دهد که یک سد انرژی در محلول وجود دارد که باعث شده میزان آزادی مولکول‌ها و یون‌های جذب شونده در محلول را برای اتصال به جاذب کاهش دهد [۲۵]. در مطالعه رنگ مقادیر ΔH° و ΔS° هر دو مثبت به دست آمد که نشان می‌دهد فرآیند جذب آلاینده آبی بر روی جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ اندوترمیک بوده است [۲۷]. همچنین در مطالعه سلمان مقادیر ΔH° و ΔS° هر دو مثبت تعیین شده است [۸] که با مطالعه حاضر هم خوانی دارند.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه مشاهده شد که جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ به دلیل کارایی بالا، سادگی و عدم ایجاد آلودگی ثانویه در محلول می‌تواند روش مناسبی جهت حذف آلاینده ۲ و ۴ دی کلرو فنوکسی استیک اسید از محلول‌های آبی باشد. در مقیاس آزمایشگاهی، pH برابر ۶، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۳ گرم در لیتر در غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر به عنوان بهترین شرایط حذف ۲ و ۴ دی کلرو فنوکسی استیک اسید حاصل شد. نتایج حاصل نشان داد که جذب سم بر روی جاذب سنتز شده از مدل سینتیک شبه درجه دوم و ایزوترم دمایی لانگمویر پیروی می‌کند. این عمل بیانگر آن است که جذب سم بر روی جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ به صورت همگن و از نوع شیمیایی است. علاوه بر آن، مطالعه ترمودینامیک نیز رابطه مستقیم بین گرما و درصد حذف را آشکار ساخت.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله نویسندگان مقاله حاضر از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به لحاظ حمایت مالی از این مطالعه که منتج از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد با شماره طرح ۲۹۳۹۶-۲۷-۰۳-۹۵ می‌باشد، سپاسگذاری می‌گردد.

طبق این جدول مشاهده می‌شود که مقدار ضریب همبستگی دو مدل سنتیکی شبه درجه اول و دوم به ترتیب ۰/۶۹۲۸ و ۰/۹۹۷۲ به دست آمده است. همچنین با توجه به مقادیر ثابت سرعت (K_2) و ظرفیت جذب تعادل (q_e) محاسبه‌ای، می‌توان گفت که رفتار جذب از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند؛ بنابراین نتایج نشان می‌دهد که جذب 2,4-D بر روی جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ بستگی به وجود محل‌های فعال بر روی جاذب داشته و فرآیند جذب از نوع شیمیایی است [۲۲]. در مطالعه سانو همکاران از جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ جهت حذف مالاشیت سبز استفاده گردید؛ که نتایج این تحقیق از مدل سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کند و با مطالعه حاضر هم خوانی دارد [۳۰]. همچنین جهت بررسی تعادل جذب 2,4-D بر روی جاذب $\text{NH}_2-\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، از مدل‌های ایزوترمی لانگمویر و فروندلیخ استفاده گردید. جدول ۲ مقادیر پارامترهای مربوط به دو مدل را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ C^۰ حداکثر ظرفیت جذب در مدل لانگمویر از ۳۰/۰۶ به ۳۱/۹۳ افزایش یافته است و این نشان دهنده آن است که فرآیند جذب در این مطالعه گرماگیر است. همچنین با توجه به مقایسه ضرایب همبستگی می‌توان بیان کرد که جذب 2,4-D بر روی جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ از مدل تک لایه‌ای لانگمویر پیروی می‌کند ($R^2 > ۰/۹۹$). مدل لانگمویر نشان می‌دهد که محل‌های فعال روی سطح جاذب به صورت یکنواخت و همگن توزیع شده است و تداخلی بین مولکول‌های جذب شونده 2,4-D بر روی جاذب صورت نمی‌گیرد. در حالی که مدل فروندلیخ بیان کننده جذب چند لایه‌ای با توزیع غیر یکنواخت ماده جذب شونده است [۳۳]. از سوی دیگر، مقدار n چنانچه در محدوده ۱-۱۰ باشد نشان دهنده جذب مطلوب مولکول‌های 2,4-D بر روی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ است که با توجه به مقادیر به دست آمده n صدق می‌کند. در بررسی نتایج ترمودینامیک طبق جدول ۳ مشاهده شد که مقادیر ΔH° و ΔS° به ترتیب ۰/۱۲۱ J/mol^۰K و ۳۰/۲۸ kJ/mol^۰K به دست آمده است. مثبت بودن این دو پارامتر بیان گر اندوترمیک بودن فرآیند جذب 2,4-D بر روی جاذب و امکان اتصال محکم مولکول 2,4-D بر روی سطح جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ است [۳۴]. و هر چه دمای محلول افزایش یابد میزان جذب 2,4-D توسط جاذب افزایش و به دنبال آن

References

- Chingombe P, Saha B, Wakeman RJ. Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water. J Colloid Interface Sci. 2006;297(2):434-42. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.10.054 PMID: 16337952
- Zhang F, Song Y, Song S, Zhang R, Hou W. Synthesis of magnetite-graphene oxide-layered double hydroxide composites and applications for the removal of Pb(II) and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions. ACS Appl Mater Interfaces. 2015;7(13):7251-63. DOI: 10.1021/acsami.5b00433 PMID: 25791354
- Ayranci E, Hoda N. Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solutions at the high area activated carbon-cloth. Chemosphere. 2004;57(8):755-62. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.08.042 PMID: 15488566
- Aksu Z, Kabasakal E. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. Separat Purific Technol. 2004;35(3):223-40. DOI: 10.1016/s1383-5866(03)00144-8

5. Vats S. Herbicides: history, classification and genetic manipulation of plants for herbicide resistance. *Sustainable Agriculture Reviews*: Springer; 2015. p. 153-92.
6. Tu M, Hurd C, Randall JM. Weed control methods handbook: tools & techniques for use in natural areas 2001.
7. Pirsaeheb M, Dargahi A. Performance of granular activated carbon to diazinon removal from aqueous solutions. *J Environ Sci Technol*. 2016;18(3):117-26.
8. Salman JM, Al-Saad KA. Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid onto date seeds activated carbon: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Int J Chem Sci*. 2012;690(10):677-83.
9. Koner S, Pal A, Adak A. Use of surface modified silica gel factory waste for removal of 2, 4-D pesticide from agricultural wastewater: a case study. *Int J Environ Res*. 2012;6(4):995-1006.
10. Hameed BH, Salman JM, Ahmad AL. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. *J Hazard Mater*. 2009;163(1):121-6. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2008.06.069](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.069) PMID: [18667269](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18667269/)
11. Ova D, Ovez B. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid removal from aqueous solutions via adsorption in the presence of biological contamination. *J Environ Chem Eng*. 2013;1(4):813-21. DOI: [10.1016/j.jece.2013.07.024](https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.07.024)
12. Raouf GA, Qusti SY, Ali AM, Dakhakhni TH. The mechanism of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid neurotoxicity on rat brain tissue by using FTIR spectroscopy. *Life Sci J*. 2012;9(4):1686-97.
13. Hoover DG, Borgonovi GE, Jones SH, Alexander M. Anomalies in mineralization of low concentrations of organic compounds in lake water and sewage. *Appl Environ Microbiol*. 1986;51(2):226-32. PMID: [3954341](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/3954341/)
14. Jung BK, Hasan Z, Chung SH. Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water with a metal-organic framework. *Chem Eng J*. 2013;234:99-105. DOI: [10.1016/j.cej.2013.08.110](https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.110)
15. Bazrafshan E, Kord Mostafapour F, Faridi H, Farzadkia M, Sargazi S, Sohrabi A. Removal of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2, 4-D) From Aqueous Environments Using Single-Walled Carbon Nanotubes. *Health Scope*. 2013;2(1):39-46. DOI: [10.17795/jhealthscope-7710](https://doi.org/10.17795/jhealthscope-7710)
16. Diaz-Flores PE, Leyva-Ramos R, Rangel-Mendez JR, Ortiz MM, Guerrero-Coronado RM, Mendoza-Barron J. Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution on activated carbon cloth. *J Environ Eng Manage*. 2006;16(4):249-57.
17. Han D, Jia W, Liang H. Selective removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from water by molecularly-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent. *J Environ Sci (China)*. 2010;22(2):237-41. PMID: [20397412](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20397412/)
18. Kakavandi B, Jonidi Jafari A, Rezaei Kalantary R, Nasseri S, Esrafil A, Gholizadeh A, et al. Simultaneous adsorption of lead and aniline onto magnetically recoverable carbon: optimization, modeling and mechanism. *J Chem Technol Biotechnol*. 2016;91(12):3000-10. DOI: [10.1002/jctb.4925](https://doi.org/10.1002/jctb.4925)
19. Zhan S, Yang Y, Shen Z, Shan J, Li Y, Yang S, et al. Efficient removal of pathogenic bacteria and viruses by multifunctional amine-modified magnetic nanoparticles. *J Hazard Mater*. 2014;274:115-23. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2014.03.067](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.067) PMID: [24769848](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24769848/)
20. Bahrami M, Brumand-Nasab S, Kashkooli H-A, Farrokhan Firouzi A, Babaei A-A. Cadmium removal from aqueous solutions using modified magnetite nanoparticles. *Iranian J Health Environ*. 2013;6(2):221-32.
21. Mdoe J. Direct synthesis of sh/nh2-bi-functionalized mesoporous silica using cardanol as a template. *Clean Water Today Tomorrow*. 17.
22. de Dios AS, Diaz-Garcia ME. Multifunctional nanoparticles: analytical prospects. *Anal Chim Acta*. 2010;666(1-2):1-22. DOI: [10.1016/j.aca.2010.03.038](https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.03.038) PMID: [20433959](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20433959/)
23. Tzvetkova P, Vassileva P, Nickolov R. Modified silica gel with 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol for heavy metal ions removal. *J Porous Mater*. 2009;17(4):459-63. DOI: [10.1007/s10934-009-9308-1](https://doi.org/10.1007/s10934-009-9308-1)
24. Jiang L, Li S, Yu H, Zou Z, Hou X, Shen F, et al. Amino and thiol modified magnetic multi-walled carbon nanotubes for the simultaneous removal of lead, zinc, and phenol from aqueous solutions. *Appl Surf Sci*. 2016;369:398-413. DOI: [10.1016/j.apsusc.2016.02.067](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.067)
25. Uslu G, Tanyol M. Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead (II) and copper (II) ions onto *Pseudomonas putida*: effect of temperature. *J Hazard Mater*. 2006;135(1-3):87-93. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2005.11.029](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.029) PMID: [16406287](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16406287/)
26. Tang L, Zhang S, Zeng GM, Zhang Y, Yang GD, Chen J, et al. Rapid adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by iron oxide nanoparticles-doped carboxylic ordered mesoporous carbon. *J Colloid Interface Sci*. 2015;445:1-8. DOI: [10.1016/j.jcis.2014.12.074](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.074) PMID: [25594883](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25594883/)
27. Si YB, Fang GD, Zhou J, Zhou DM. Reductive transformation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by nanoscale and microscale Fe3O4 particles. *J Environ Sci Health B*. 2010;45(3):233-41. DOI: [10.1080/10934520903430020](https://doi.org/10.1080/10934520903430020) PMID: [20390956](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20390956/)
28. Singh S, Barick KC, Bahadur D. Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens. *J Hazard Mater*. 2011;192(3):1539-47. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2011.06.074](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.074) PMID: [21784580](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21784580/)
29. Ding L, Lu X, Deng H, Zhang X. Adsorptive Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) from Aqueous Solutions Using MIE X Resin. *Ind Eng Chem Res*. 2012;51(34):11226-35. DOI: [10.1021/ie300469h](https://doi.org/10.1021/ie300469h)
30. Teker M, İmamoğlu M, Saltabaş Ö. Adsorption of copper and cadmium ions by activated carbon from rice hulls. *Turk J Chem*. 1999;23(2):185-92.
31. Wang J, Zheng S, Shao Y, Liu J, Xu Z, Zhu D. Amino-functionalized Fe(3)O(4)@SiO(2) core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. *J Colloid Interface Sci*. 2010;349(1):293-9. DOI: [10.1016/j.jcis.2010.05.010](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.010) PMID: [20542278](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20542278/)
32. Rudzinski W, Plazinski W. On the applicability of the pseudo-second order equation to represent the kinetics of adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical analysis based on the statistical rate theory. *Adsorption*. 2009;15(2):181-92. DOI: [10.1007/s10450-009-9167-8](https://doi.org/10.1007/s10450-009-9167-8)
33. Sağ Y, Aktay Y. Application of equilibrium and mass transfer models to dynamic removal of Cr(VI) ions by Chitin in packed column reactor. *Proc Biochem*. 2001;36(12):1187-97. DOI: [10.1016/s0032-9592\(01\)00150-9](https://doi.org/10.1016/s0032-9592(01)00150-9)
34. Xin X, Wei Q, Yang J, Yan L, Feng R, Chen G, et al. Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe3O4 nanoparticles. *Chem Eng J*. 2012;184:132-40. DOI: [10.1016/j.cej.2012.01.016](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.016)
35. Ayar N, Bilgin B, Atun G. Kinetics and equilibrium studies of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption on bituminous shale. *Chem Eng J*. 2008;138(1-3):239-48. DOI: [10.1016/j.cej.2007.06.032](https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.06.032)



Research Article

Removal of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid Herbicide From Aqueous Solutions by Functionalization Nanoparticles Magnetic: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies

Ali Esrafiy¹, Mahdi Farzadkia², Ahmad Jonidi Jafari³, Maryam Izanloo^{4,*}

¹ Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² MSc Student, Department of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

* **Corresponding author:** Maryam Izanloo, MSc Student, Department of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran. E-mail: Maryam.izanloo@gmail.com

DOI: [10.29252/nkjmd-09041](https://doi.org/10.29252/nkjmd-09041)

How to Cite this Article:

Esrafiy A, Farzadkia M, Jonidi Jafari A, Izanloo M. Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid herbicide from aqueous solutions by Functionalization nanoparticles magnetic: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. JNKUMS. 2018; 9 (4) :1-8

URL: <http://journal.nkums.ac.ir/article-1-1306-fa.html>

Received: 07 Oct 2017

Accepted: 07 Jan 2018

Keywords:

Absorption

Fe₃O₄@SiO₂-NH₂

Nanoparticles

2, 4-Dichlorophenoxyacetic

Acid

Kinetic

Isotherm

Abstract

Introduction: Today, toxic organic pollutants are considered as the most serious environmental problems in water resources worldwide. To cope with the problem, different wastewater treatment techniques are developed. In recent years, one of the methods welcomed by researchers is the adsorption of contaminants with magnetic nanoparticles. Therefore, the current study aimed at investigating the removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) herbicide from aqueous solutions by Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ synthesized nanoparticles.

Methods: The Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ was prepared using a co-precipitation method. The characteristics of the prepared adsorbent were determined based on scanning electron microscope (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and EDX results. In the current study, the effect of pH, initial concentration of pollutant, and adsorbent dose in the contact time of 0-120 minutes on the removal efficiency of 2,4-D from aqueous solutions was evaluated. Also, the kinetic equations and equilibrium isotherm studies were conducted.

Results: In the current study, the optimum pH and contact time were 6 and 30 minutes, respectively. Also, by increasing the contact time from 0 to the balance time of 60 minutes, the absorption capacity of 2,4-D was also increased to 65.3%. The results of the kinetic equations and isotherms showed that the adsorption process of 2,4-D followed the second-order kinetic equation and Langmuir isotherm ($R^2 > 0.99$). Also, thermodynamic parameters assessment showed that the adsorption was an endothermic and spontaneous procedure.

Conclusions: The results of the current study showed the application of Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ synthesized nanoparticles as a good method for the removal of 2,4-D from aqueous solutions due to its advantages such as quick and easy separation of contaminants and no secondary pollution of the solution.