

تهیه نانوکامپوزیت جاذب حشره کش دیازینون از آب با استفاده از کربن فعال میوه کاج و نانوذرات اکسید منگنز

نورالدین حسین پورآزاد^{*۱}

gmlant21@gmail.com

احسان شکری^۲

نجمه نصیری^۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۰۱

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۲/۱۲

چکیده

زمینه و هدف: در سال‌های اخیر، استفاده از کربن فعال همراه با نانوکاتالیست‌های فلزی برای حذف بقایای آفت‌کش‌ها از محیط زیست، مورد توجه محققین قرار گرفته است. هدف از این پژوهش، حذف بقایای دیازینون از آب با استفاده از نانوکامپوزیت Nano-MnO₂/PAC ساخته شده از کربن فعال میوه کاج *Pinus eldarica* حاوی نانوذرات دی‌اکسید منگنز می‌باشد.

روش بررسی: ابتدا بقایای پودر شده میوه کاج با استفاده از اسید فسفریک بعنوان فعال کننده و به روش شیمیایی-گرماپی در اتمسفر نرمال تبدیل به کربن فعال گردید و سپس نانوذرات دی‌اکسید منگنز در بستر آن سنتز شده سپس ساختار شیمیایی و ظاهر کربن میوه کاج و نانوکامپوزیت حاصل با روش‌های مشخصه‌یابی SEM، TEM، XRD و IR توصیف شد. در ادامه آزمایشات جذب به منظور ارزیابی کارایی حذف دیازینون از محلول آبی با اعمال متغیرهای عملیاتی شامل pH (۱۰-۲)، دما (۴۲-۱۶ C)، زمان تماس (۱۲۰-۲ min) و در غلظت‌های اولیه دیازینون (۱۰۰-۰/۰۵ mg/L) مطالعه گردید.

یافته‌ها: تصاویر میکروسکوپی و آنالیز طیف نشان داد که نانوذرات دی‌اکسید منگنز با اندازه تقریبی ۳۷/۵ نانومتر با پراکنش مطلوب در ساختار نانوکامپوزیت حضور داشته و مقادیر جزئی از نانوکامپوزیت (۳ mg/L) قادر است ۹۴/۶ درصد از سم با غلظت اولیه ۴۰ mg/L را از آب خارج نماید. بهترین توصیف از فرآیند جذب در pH بهینه ۴ و برآزش داده‌ها در مدل ایزوترم لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۸۵ بدست آمد. **نتیجه‌گیری:** با توجه به نتایج، حضور نانوذرات دی‌اکسید منگنز کارایی قابلیت حذف دیازینون را در مقایسه با کربن فعال میوه کاج به میزان ۱۳/۷ درصد بهبود می‌بخشد.

واژگان کلیدی: دیازینون، جذب سطحی، میوه کاج، کربن فعال، نانوکامپوزیت، نانوذرات دی‌اکسید منگنز

۱- استادیار گروه علوم گیاهی و گیاهان دارویی، دانشکده کشاورزی مشکین شهر، دانشگاه محقق اردبیلی* (مسئول مکاتبات)

۲- استادیار، بخش نانو فناوری، پژوهشگاه بیوتکنولوژی کشاورزی ایران، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران.

۳- دانش آموخته دکترای تخصصی مهندسی ژنتیک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران.

Preparation of Diazinon Adsorbent NanoComposite using Pine Activated Carbon and Manganese Oxide Nanoparticles

N. Hosseinour Azad ^{1*}

E. Shokri ²

N. Nasiri ²

gmlant21@gmail.com

Received: April 8, 2018

Accepted: September 5, 2019

Abstract

Background and Objective: The use of activated carbon in company with metal nano catalysts for pesticides removal from the environment has been considered by researchers, recently. This study aimed to remove diazinon residues from water using Nano-MnO₂/PAC composite making from Pinus eldarica activated carbon containing manganese dioxide nanoparticles.

Method: Initially, the powdered residues of pine cone were treated using phosphoric acid and then converted to activated carbon by chemically heat method under ordinary atmosphere. Then manganese dioxide nanoparticles were synthesized in its substrate. The chemical structure and carbon appearance of the resulting pine fruit and nanocomposite were described by SEM, TEM, XRD, and IR characterization methods. Adsorption tests are performed to evaluate the removal efficiency of diazinon from aqueous solution by applying operational variables including pH (2-10), temperature (16-42 °C), contact time (2-120 min), and at initial concentrations (0.05-100 mg/L) of diazinon was studied.

Findings: Microscopic images and spectroscopy showed that manganese dioxide nanoparticles with an approximate size of 37.5 nm were present in the nanocomposite. The results showed that small amounts of nanocomposite (3 mg/L) were able to remove 94.6% of the diazinon with an initial concentration of 40 mg/L. The best description of the adsorption process at optimal pH 4, with fit in the Langmuir isotherm model with a correlation coefficient of 0.985.

Discussion and Conclusions: According to results, the presence of manganese dioxide nanoparticles improved the removal efficiency of diazinon by 13.7% compared to activated carbon of pine fruit.

1- Department of Plant Sciences and Medicinal Plants, Meshgin shahr Faculty of Agriculture, University of Mohageghe Ardabili *(Corresponding author)

2- Department of Nanotechnology, Agricultural Biotechnology Research Institute of Iran (ABRII), Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran.

3- Graduated in Plant Genetics Engineering, Sari University of Agriculture, Sari, Iran

Keyword: Diazinon, Surface Absorption, Pine Cone, Activated Carbon, MnO₂ Nanoparticles, Nanocomposite.

مقدمه

در دهه‌های اخیر استفاده بی‌رویه از سموم و آفت‌کش‌ها در بخش کشاورزی باعث تخلیه تجمعی و پیوسته حجم بالایی از آلاینده‌ها در آب‌های سطحی و زیر زمینی شده و سلامت زیست‌بوم را با مخاطرات جدی مواجه ساخته است (۱). از طرفی معضل کمبود آب قابل شرب به دلیل افزایش آلودگی‌ها و دفع فاضلاب در محیط شدت گرفته و رشد سریع جمعیت و توسعه شهرنشینی نیاز به آب پاک را در مصارف آشامیدنی و بهداشتی افزایش داده، درحالی‌که مقادیر باقیمانده آفت‌کش‌ها در آب و خاک نگرانی‌های زیادی را موجب شده است. بنابراین تصفیه آب‌های آلوده و نگهداری و تامین آب سالم از ضروریات جوامع مدرن است (۲). دیازینون یکی از سموم ارگانوفسفره با استفاده انبوه در بخش کشاورزی است که بعنوان حشره‌کش و دافع آفات مختلفی مثل انواع مگس‌های میوه، کرم‌های ساقه‌خوار، شته و کنه در مزارع و باغات کشاورزی به وفور استفاده می‌شود. دیازینون به سادگی از طریق پوست جذب شده و با مهار آنزیم استیل کولین استراز باعث عوارض شدیدی در جانوران به ویژه در مراحل جنینی می‌شود. دامنه صدمات دیازینون برای بدن انسان می‌تواند از علایمی مثل سردرد، تشنج، مشکلات کبدی-گوارشی، تهوع و عوارض پوستی بالاتر رفته و منجر به آسیب‌های ژنتیکی پایدار شود (۳). متأسفانه در دهه‌های اخیر پس از مکانیزاسیون گسترده و غلبه تفکر سرمایه‌داری (کسب سود به هر قیمتی) در بخش کشاورزی که توجه و تحلیل درستی از تبعات بلندمدت مصرف بی‌رویه سموم و بحران‌های آتی ندارد- پسماندهای بسیاری از سموم از جمله دیازینون بالاتر از مقادیر مجاز در آب‌های زیرزمینی و رودخانه‌ها تجمع می‌یابد. برای حذف پساب، آلاینده‌های فلزی و سموم از آب، رویکردهای مختلفی از جمله استفاده از غشا، لخته‌سازی، ازرنی، فرآیندهای کمو و فتوکاتالیستی، الکتروشیمی، فرآیندهای بیولوژیکی و جذب سطحی وجود دارد (۴). در حال حاضر، بیشتر مطالعات بر روی

کاهش هزینه‌های ساخت کربن فعال با استفاده از مواد اولیه و فرآیندهای سنتزی ارزان متمرکز است. ضایعات باقیمانده از فعالیت‌های کشاورزی و پسماندهای طبیعی مثل کاه و کلش، سبوس، چوب و پوست درختان و هسته میوه‌ها برای تهیه کربن فعال ارزان استفاده شده‌اند (۵). بر روی مواد اولیه فرآیندهای متوالی انجام می‌گردد تا کربن به صورت فعال درآید و دارای خلل و فرج بسیار زیاد باشد. از دیدگاه صنعتی، در دسترس بودن ماده اولیه و قیمت پایین آن معیار اصلی تولید پایدار و مقرون به صرفه می‌باشد. همچنین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مواد اولیه بر خواص ویژه کربن فعال موثر است. یکی از منابع ارزان و در دسترس برای تولید کربن فعال بقایای گیاهی درختان جنگلی و شهری است. هر ساله مقادیر زیادی بقایای گیاهی در جنگل‌ها، نهالستان‌ها و فضای سبز شهری به طور طبیعی تولید می‌شود که می‌توان از آنها در تولید انواع محصولات از صنایع دستی گرفته تا زغال و کمپوست استفاده نمود. از جمله درختانی که حجم ضایعات و دورریز زیادی دارند می‌توان به کاج‌ها اشاره نمود. درخت کاج بومی کشورهای نیمکره شمالی است و تقریباً بیش از ۱۲۶ گونه‌ی آن در سراسر دنیا یافت می‌شود، ساختار برگ در کاج‌ها به شکل سوزنی محصور شده در غلاف چربی است که بخوبی از تبخیر آب جلوگیری می‌کند و ظاهر همیشه سبز به درخت می‌دهد (۶). نیاز کم به آب، سازگاری بالا و جنبه تزئینی درختان کاج باعث شد مردم و مسئولین در کشور ما از خطرات آن برای اکوسیستم چشم‌پوشی کنند و بطور گسترده در اکثر پارک‌ها و تفرجگاه‌ها مورد استفاده قرار گیرد. ریزش برگ و همچنین مخروط‌های کاج که بعد از باز شدن پس از مدتی از درخت جدا شده و به زمین می‌افتند، ماده اولیه مناسب و بدون هزینه‌ای برای تولید کربن فعال است. در برخی مطالعات استفاده از میوه (مخروط) کاج برای تهیه زغال فعال به روش‌های مختلف گزارش شده است (۷، ۸). همچنین از ضایعات کاج پس از خرد کردن در آسیاب‌های مخصوص برای تهیه کمپوست، خاک

مورفولوژی و اندازه نانوذرات بکار گرفته شده و برای مطالعه ساختار کریستالی مواد از دستگاه پراش اشعه ایکس (مدل PW1800، ساخت شرکت PHILIPS کشور هلند) استفاده شد. جذب محلول‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (مدل VARIAN، ساخت کشور آمریکا) و طیف FTIR با تهیه قرص KBr و با دستگاه Perkin-Elmer 1600 (ساخت کشور آمریکا) اندازه‌گیری شده و نمودارها با استفاده از نرم افزار Excel ترسیم شدند.

آماده سازی پایه کربنی (زغال فعال)

مخروط‌های خشک شده درخت کاج (*Pinus eldarica* Medw.) مورد نیاز به منظور تولید کربن فعال از محوطه پارک چیتگر تهران جمع آوری و بعد از انتقال به آزمایشگاه با آسیاب خرد شدند. فلس‌های حاصل شده از مخروط‌های کاج در مرحله بعد برای حذف مواد زاید و گرد و غبار بخوبی مورد شست و شو قرار گرفته و به مدت یک ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد در داخل آون قرار داده شدند. به دنبال مراحل فوق تبدیل فلس‌های کاج به کربن فعال طی مراحل زیر صورت پذیرفت: مقدار ۵۰ گرم از فلس‌های خشک شده با حجم مشخصی از اسید فسفریک با غلظت ۸۵٪ و با نسبت جرمی یک به شش مخلوط شد به نحوی که سطح فلس‌ها بخوبی به اسید آغشته شدند. برای کربونیزه کردن مخلوط حاصله به داخل راکتوری فلزی انتقال و سپس به داخل کوره الکتریکی به نحوی که دمای آن بتدریج به ۴۸۰ درجه سانتیگراد در مدت ۱ ساعت برسد، انتقال و بعد از رسیدن به دمای ۴۸۰ درجه سانتیگراد، راکتور به مدت یک ساعت دیگر در این دما نگه داشته و بعد از اتمام زمان، کوره خاموش و به آن اجازه داده شد تا دمای آن به آهستگی به دمای محیط برسد. سپس محصول تولید شده را شست‌وشو داده تا pH آن به شش رسید. مجدداً به مدت دو ساعت داخل آون در دمای ۱۲۰ درجه قرار گرفته و با استفاده از هاون آزمایشگاهی خرد و به دنبال آن از الک مشی عبور داده و در نهایت کربن‌های الک شده

پوششی و بستر کشت نیز استفاده شده است (۹). یکی از مشکلات اساسی کربن فعال در صنعت اشباع سریع و نیاز به احیاء مکرر ستون جاذب است. جاذب‌هایی که بتوانند همزمان جذب و تجزیه آلاینده‌ها را در سطح خود انجام دهند، عمر مفید بیشتری داشته و بیشتر مورد استقبال صنعت هستند (۱۰). اکسیدهای فلزی واسطه مثل اکسید منگنز، نیکل، کبالت، آهن، مس، روی و ... به دلیل واکنش‌پذیری زیاد و توان کاتالیزوری بالا برای تجزیه آلاینده‌ها بسیار کارآمد هستند. این مواد را می‌توان به صورت توده‌ای یا در ابعاد نانویی (نانوذره- نانو ساختار) و به شکل آزاد یا متصل به بستر برای حذف آلاینده‌های آلی استفاده نمود (۱۰)، (۱۱). تحقیقات نشان داده که یکی از فعال‌ترین و کارآمدترین اکسیدهای فلزی واسطه در حذف آلاینده‌ها اکسیدهای منگنز هستند. بر اساس مطالعات انجام شده کارایی بالای $MnxOy$ در حذف آلاینده‌ها به چند ظرفیتی بودن ساختار آن و قدرت جابه جایی اکسیژن در شبکه اکسید فلزی نسبت داده شده است به‌علاوه مشخص شده است که وجود جای خالی کاتیون‌ها در ساختار اکسید منگنز کارایی آن را در حذف ترکیبات آلاینده بهبود می‌بخشد (۱۲، ۱۳). در مطالعه حاضر به بررسی اثر نانوذره‌های دی اکسید منگنز جهت فعال‌سازی زغال فعال مخروط کاج بصورت نانوکامپوزیت (Nano-MnO₂/PAC) در حذف و تجزیه دیازینون پرداخته شده است.

مواد و روش

مواد شیمیایی و دستگاه‌وری

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از درجه خلوص تجزیه‌ای برخوردار بوده و از شرکت مرک آلمان یا سیگما آلدریج آمریکا خریداری شد. برای تهیه محلول هر یک از فلزات ابتدا یک محلول مادر ۲۰۰۰ پی‌پی‌ام از هر یک از آن‌ها تهیه کرده و سپس برای آزمایش به میزان لازم از آن رقیق‌سازی گردید. میکروسکوپ الکترونی روبشی به مدل Zeiss DSM-960A و میکروسکوپ الکترونی عبوری به مدل Zeiss EM-900 برای بررسی

میلی‌گرم در یک لیتر آب) پودر زغال فعال مخروط کاج به میزان ۳ گرم اضافه شده سپس مخلوط بدست آمده در دمای اتاق به مدت ۱۲ ساعت روی همزن مغناطیسی با دور متوسط هم زده شد. سپس از محلول $KMnO_4$ (۰/۸ g/۱۰۰ ml) به تدریج و بصورت قطره چکانی تا زمانی که محلول به قهوه‌ای تیره تغییر رنگ دهد اضافه و در ادامه برای خلوص بیشتر محصول بدست آمده چند مرتبه با آب دیونیزه شسته و در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد جهت خشک شدن بمدت یک شبانه روز قرار گرفت. در نهایت محصول در دمای ۴۸۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد (۱۶).

مطالعات جذب دیازینون

پس از تهیه کربن فعال و نانوکامپوزیت، آزمایش‌های ناپیوسته جذب انجام گرفت. بدین منظور ابتدا متغیرهای موثر در فرآیند جذب سطحی دیازینون شامل اثر دما (۱۶-۴۲°C)، اسیدیته (۱۰-۲ pH)، زمان تماس (۱۲۰-۲۰ دقیقه)، مقدار نانوکامپوزیت (۰/۲۵-۱۰ g/L) و غلظت اولیه دیازینون (۰/۰۵-۱۰۰ mg/L) مورد بررسی قرار گرفت. از دستگاه همزن اوربیتالی (IKA آلمان) با دور ۲۵۰ rpm برای اختلاط مواد و همگن‌سازی محلول‌های دیازینون با نانوکامپوزیت استفاده شد. برای به دست آوردن خط کالیبراسیون در اندازه‌گیری غلظت دیازینون گستره غلظت‌های استاندارد ۱۰۰ تا ۰/۰۶ میلی‌گرم بر لیتر از سم تهیه شد و جذب آن با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ماکزیمم ۲۴۷ نانومتر قرائت شد. برای انجام فرآیند ناپیوسته جذب، از دیازینون محلولی با غلظت‌های مختلف ساخته شد. به منظور استخراج ایزوترم‌های جذب مقادیر مختلف از نانوکامپوزیت با ۱۰۰ میلی لیتر از محلول دیازینون با غلظت ۴۰ mg/L در تماس قرار گرفت. این مخلوط به مدت ۶۰ دقیقه در دمای محیط و توسط شیکر با سرعت ۲۰۰ rpm هم زده شد. سپس مخلوط فوق به وسیله کاغذ صافی، صاف شده و کربن فعال در آون محلول جداسازی و میزان غلظت دیازینون قبل و بعد از جذب توسط

به منظور جلوگیری از جذب رطوبت در داخل بطری شیشه‌ای در بسته نگهداری شدند.

تعیین بازده کربن فعال

برای به دست آوردن میزان بازده تولید کربن فعال، مقدار هفت گرم از نمونه چوب (برابر وزن خشک) مطابق با شرایط تیمار به کربن فعال تبدیل شده، سپس بازده از رابطه زیر که در آن M_{ac} جرم کربن فعال و M_w جرم خشک چوب است، به دست آمد.

$$= (M_{ac} / M_w) * 100$$

اندازه‌گیری عدد یدی

به مقدار ید جذب شده در هر گرم از کربن فعال عدد یدی گفته می‌شود. در واقع عدد یدی یک شاخص نسبی از تخلخل کربن فعال می‌باشد. اندازه‌گیری عدد یدی بر اساس استاندارد ASTM D 6407-94 انجام شد. طبق این استاندارد سه میزان مشخص از کربن فعال با مقدار ۱۰۰ میلی لیتر از محلول ید ۰/۱ نرمال تیمار شده و محلول زیر صافی با تیوسولفات سدیم تیتروگراید (۱۴).

محاسبه سطح ویژه کربن فعال

برای محاسبه سطح ویژه کربن فعال از روش جذب گاز نیتروژن در دمای بسیار پایین (۱۹۶-) با دستگاه جاذب گاز اتوماتیک مدل میکرومتریکس استفاده شد. قبل از انجام آنالیز، نمونه‌ها در خلا^{-۴} ۱۰ بار به مدت چهار ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد تحت فرآیند تخلیه گاز قرار گرفتند. مساحت سطح ویژه کربن فعال تهیه شده با استفاده از ثوابت جاذب گاز نیتروژن و معادلات براونر-ایمت-تلر (BET) محاسبه شد (۱۵).

ساخت نانوکامپوزیت کربن/اکسید منگنز

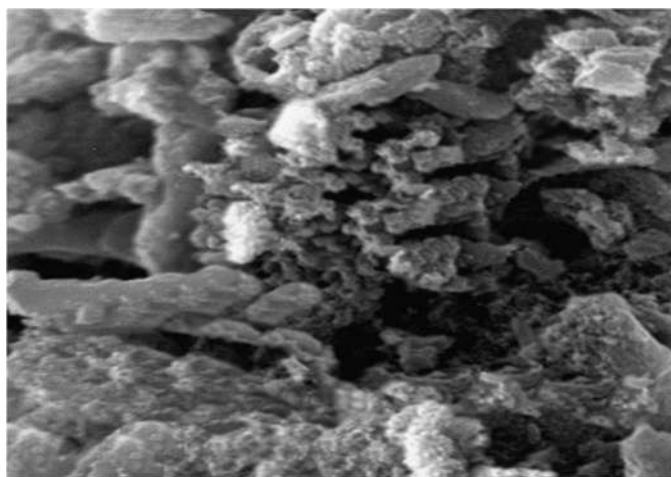
برای تهیه نانوکامپوزیت، نانوذرات منگنز دی‌اکسید در بستر زغال فعال سنتز شدند. برای این منظور، به محلول کلرید منگنز (۰/۳)

$$= \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \times 100 \quad (\text{معادله ۲})$$

یافته‌ها

ارزیابی ساختار کربن فعال کاج با SEM

در ارزیابی نمونه با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، منافذ سطحی و عمیق بی‌شکل به وضوح قابل رویت هستند. لذا بر اساس تصاویر می‌توان نتیجه گرفت کربن فعال بدست آمده از مخروط کاج ساختار متخلخل غیرهمگنی دارد که در آن از لحاظ شکل، اندازه و توزیع منافذ نظم خاصی قابل تشخیص نیست و آرایش تصادفی دارد. همچنین در تصاویر بدست آمده آثار سوختگی و فروپاشی ساختار ناشی از تیمار نمونه‌های با دما زیاد دیده نمی‌شود که مطلوبیت روش تهیه نمونه را می‌رساند (شکل ۱).



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) کربن فعال میوه کاج (PAC)

بررسی ساختار نانوکامپوزیت با TEM

مورفولوژی و اندازه نانوذرات اکسید منگنز در نانوکامپوزیت کربن/نانوذرات دی اکسید منگنز Nano-MnO₂/PAC با تصویربرداری الکترونی TEM تعیین شد. شکل (۲-الف) تصویر میکروسکوپ

نانوکامپوزیت با استفاده از اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. داده‌های حاصل از آزمایشات تعادلی با مدل‌های کلاسیکی جذب سطحی یعنی مدل لانگمویر (Langmuir, 1918) و فروندلیخ (Freundlich, 1906) بررسی شدند. این مدل‌ها مبین ارتباط تعادلی غلظت ماده حذف‌شونده بین ماده جاذب و محلول هستند (۱۷). ظرفیت جذب نانوکامپوزیت ساخته شده (mg/g) q_e در زمان‌های تماس مورد مطالعه با استفاده از معادله زیر تعیین مقدار شد؛ که در این معادله C_0 و C_t غلظت اولیه و تعادلی رنگ در فاز مایع (mg/L) می‌باشد. V حجم محلول و W مقدار جاذب (جرم کربن فعال) مورد استفاده (g) می‌باشد

$$= \frac{(C_o - C_t)V}{W} \quad (\text{معادله ۱})$$

درصد حذف رنگ نیز با استفاده از معادله زیر محاسبه گردید:

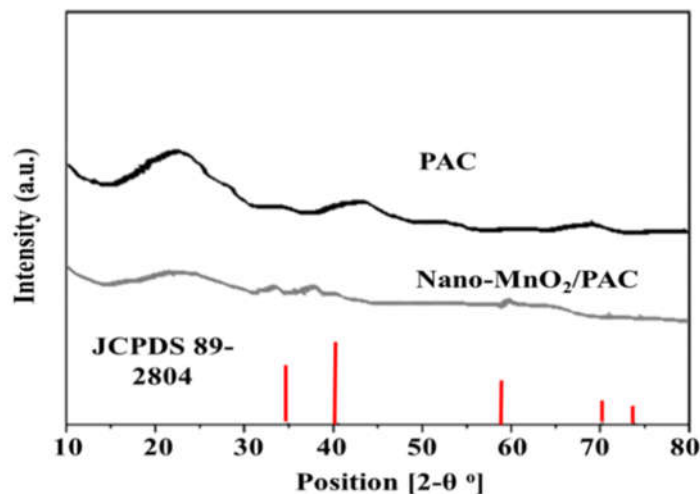
در این رابطه، C_0 و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و نهایی

دیازینون بعد از جذب است.

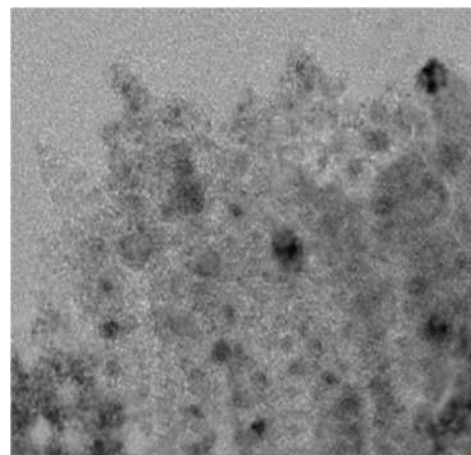
بازده تولید، عدد یونی و مساحت سطح ویژه

عدد یونی برای کربن فعال مخروط کاج به میزان ۷۹۹ mg/g و بازده تولید ۵۲/۵ درصد اندازه‌گیری گردید. همچنین مساحت سطح ویژه کربن فعال به روش BET حدود ۹۶۴/۱۶m²/g بدست آمد.

شکل (۲-ب) نمایش داده شده است. با توجه به الگوی طیف‌ها تنها یک پیک پهن در محدوده زاویه ای ۲۰ الی ۲۶ درجه در الگوی پراش کربن فعال ظاهر شده که بیانگر ساختار آمورف آن بوده و با تصاویر SEM همخوانی دارد. همچنین طیف کربن فعال در مقایسه با طیف نانوکامپوزیت نشان می‌دهد، سنتز نانوذرات اکسید منگنز باعث تغییرات طیفی جزئی در زوایای نسبتا منطبق با طیف نانوپودر اکسید منگنز (JCPDS 89-2804) شده است.



(ب)



(الف)

شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوکامپوزیت Nano-MnO₂/PAC (الف)، الگوهای XRD کربن فعال کاج (PAC) و نانوکامپوزیت (Nano-MnO₂/PAC) در مقایسه با استاندارد نانوذرات دی اکسید منگنز (JCPDS 89-2804) (ب).

مربوط ارتعاشات کششی و خمشی -OH و C-OH برای نمونه کربن فعال کاج بدست آمد. همچنین باندهای ظاهر شده در cm^{-1} ۱۶۵۱ ناشی از گروه‌های کربوکسیل موجود در استرها، آلدئیدها و کتون است درحالیکه باندهای cm^{-1} ۱۴۲۰ و cm^{-1} ۱۳۷۱ معرف گروه‌های C=C و COO- می‌باشند. در طیف FTIR نانوذرات دی‌اکسید منگنز نوار جذب ظاهر شده در cm^{-1} ۸۲۱ به ارتعاش کششی O-Mn-O نسبت داده می‌شود. نوارهای cm^{-1} ۱۶۳۱ مربوط به ارتعاش خمشی مولکول‌های آب جذب شده است و

الکترونی عبوری نانوکامپوزیت Nano-MnO₂/PAC را نشان می‌دهد. بر این اساس اندازه متوسط این نانوذرات ۳۷/۵ نانومتر محاسبه شد. همچنین نانوذرات آگلومره (با اندازه بزرگتر) در تصویر قابل رویت هستند.

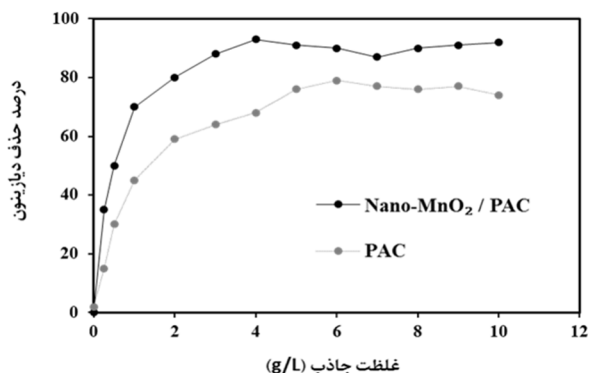
ارزیابی نانوکامپوزیت با XRD

طیف‌های پراش‌سنجی پرتو ایکس (XRD) کربن فعال میوه کاج، نانوذرات اکسید منگنز و نانوکامپوزیت Nano-MnO₂/PAC در

ارزیابی نانوکامپوزیت با FTIR

نمودار شکل (۳) طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) نمونه‌های کربن فعال میوه کاج، نانوذرات دی‌اکسید منگنز و نانوکامپوزیت را در بازه ۴۰۰-۲۰۰۰ واحد عدد موجی نشان می‌دهد. بر این اساس، پیک‌های مشخصه اصلی شامل cm^{-1} ۱۷۲۷ مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های کربوکسیل (C=O) و لاکتونیک (lactonic)، cm^{-1} ۱۶۱۴ مربوط به ارتعاش کششی C=C در حلقه‌های آروماتیک و cm^{-1} ۱۰۶۰ و cm^{-1} ۱۱۶۶ به ترتیب

دیده می‌شود برای حذف دیازینون از محیط آبی جاذب PAC در غیاب نانو ذرات اکسید منگنز حداکثر تا ۷۸ درصد موثر است در حالیکه در حالت نانوکامپوزیت راندمان آن تا ۹۱/۲ درصد ارتقا می‌یابد. همچنین جاذب Nano-MnO₂/PAC در دوز کمتری برابر با ۴ g/L در مقایسه با جاذب PAC (۶ g/L) به حداکثر توان جذبی خود می‌رسد.

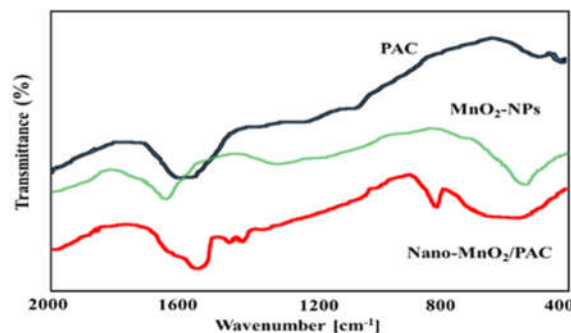


شکل (۴): ارزیابی راندمان حذف دیازینون با جاذب‌های کربن فعال کاج (PAC) و نانوکامپوزیت (Nano-MnO₂/PAC). شرایط آزمایش: غلظت اولیه دیازینون ۲۰ mg/L، غلظت جاذب (۱۰-۲۵ g/L)، دمای محلول ۲۵ درجه سانتی‌گراد و pH=7

اثر دما و اسیدیته (pH)

مطالعات نشان داده‌اند که متغیرهای pH و دمای محلول بر عملکرد و ظرفیت جاذب‌ها به شدت اثر گذارند. در ابتدا، اثر pH در گستره ۱۰-۲ بر راندمان حذف سم از محلول آبی حاوی ۲۰ mg/L دیازینون با افزودن ۴ g/L از جاذب Nano-MnO₂/PAC مطالعه گردید (شکل ۵-الف). همان‌طور که در شکل ۵-الف مشاهده می‌شود جذب دیازینون با استفاده از نانوکامپوزیت کاملاً به pH محلول وابسته بوده به طوری که حذف در محیط نسبتاً اسیدی و در pH اولیه ۴ بیشینه می‌باشد و پس از آن با افزایش قلیائیت محیط، بازده حذف دیازینون در نمونه‌ها افت محسوسی می‌کند. بنابراین pH عملیاتی برای جاذب در محدوده اسیدی بهتر از محدوده بازی بوده و مقدار pH ایده آل

باندها در محدوده ۱۳۶۸ cm⁻¹ تا ۱۰۲۹ cm⁻¹ می‌تواند ناشی از گروه‌های سطحی هیدروکسیل Mn-OH در نانوذرات دی‌اکسید منگنز باشد. همچنین باندهای ۱۵۴۳ cm⁻¹ و ۱۶۲۲ cm⁻¹ مشخصه ارتعاشی باندهای دوگانه C=C آروماتیک و ارتعاشات C-O می‌باشد. در نهایت باند در ۴۸۶ cm⁻¹ مربوط به پیوند کششی Mn-O بوده و نشان دهنده تشکیل نانوذرات MnO₂ در بستر کربن است (شکل ۳).



شکل ۳: طیف‌های FTIR کربن فعال کاج (PAC)، نانوذرات دی‌اکسید منگنز (MnO₂-NPs) و نانوکامپوزیت (Nano-MnO₂/PAC).

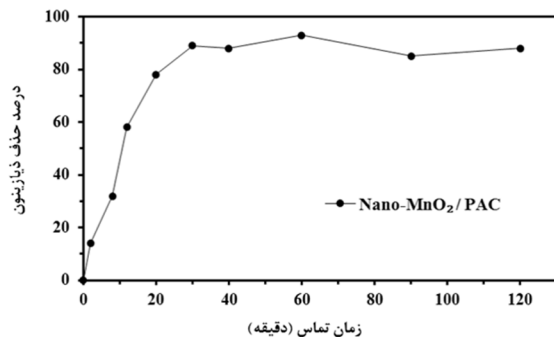
مطالعات جذب نانو کامپوزیت

پس از تهیه کربن فعال از میوه کاج و سپس ساخت نانو کامپوزیت Nano-MnO₂/PAC به روش سنتز نانوذرات دی‌اکسید منگنز در بستر کربن فعال، آزمایش‌های جذب برای تعیین شرایط متغیرها و ارزیابی عملکرد جاذب انجام پذیرفت.

ارزیابی مقایسه ای کربن فعال کاج و نانوکامپوزیت

اثر بخشی تشکیل نانوذرات در بستر کربن فعال میوه کاج به صورت مقایسه راندمان حذف دیازینون (۲۰ mg/L) از محلول آبی با افزودن مقادیر مختلف از جاذب‌های PAC و Nano-MnO₂/PAC انجام شد. نتایج در شکل ۴ نشان می‌دهد که در مقایسه با فرم طبیعی و بدون نانوذرات PAC، سنتز نانوذرات و ایجاد ساختار کامپوزیتی در Nano-MnO₂/PAC باعث افزایش جذب/حذف دیازینون می‌شود. همان‌طور که در نمودار شکل ۴

همانطور که اثر زمان تماس بر درصد حذف سم دیازینون توسط جاذب Nano-MnO₂/PAC در شکل ۶ نشان داده شده است. بالاترین زمان تماس ۱۲۰ دقیقه در نظر گرفته شده و براساس مقادیر جذب در زمان‌های مختلف، زمان رسیدن به تعادل به دست آمده است. هدف از این بررسی تعیین زمان رسیدن به تعادل بین جاذب و ماده جذب شونده است. بر این اساس ملاحظه می‌شود با افزایش زمان تماس نمونه‌ها با جاذب، میزان حذف دیازینون افزایش می‌یابد. در ابتدای فرآیند جذب، سرعت جذب دیازینون توسط نانوکامپوزیت بسیار بالا بود به گونه‌ای که حدود ۹۰ درصد دیازینون در طی زمان ۳۰ دقیقه جذب می‌شود. حداکثر میزان حذف دیازینون توسط نانوکامپوزیت در زمان تماس ۶۰ دقیقه و ۹۳/۳ درصد ثبت گردید. در نهایت افزایش زمان تماس به بیش از ۶۰ دقیقه اثر معناداری بر راندمان حذف نداشت (شکل ۶).



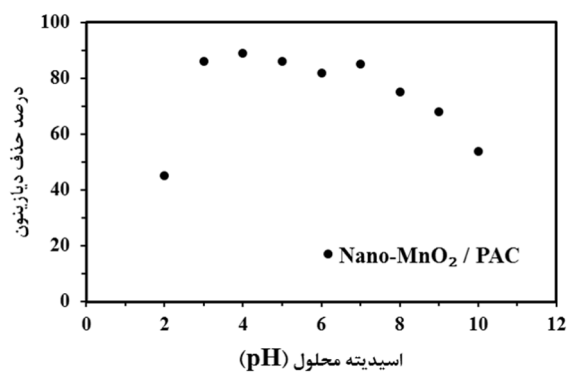
شکل ۶: کارایی حذف دیازینون در زمان‌های تماس مختلف. شرایط آزمایش: غلظت اولیه دیازینون ۲۰ mg/L، غلظت جاذب (۴ g/L)، دمای محلول ۲۵ درجه سانتی گراد و pH=4

اثر غلظت اولیه دیازینون و مقدار (دوز) جاذب

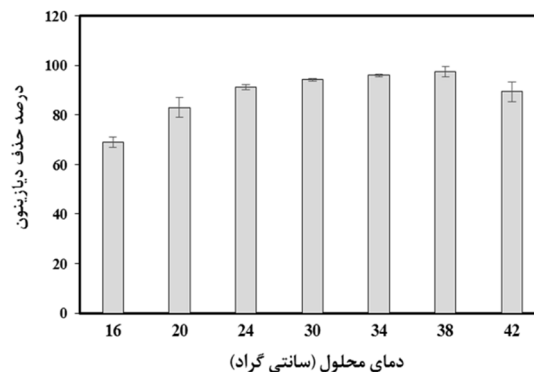
در شکل (۷-الف) اثر غلظت اولیه دیازینون بر جذب سطحی آن توسط جاذب نانوکامپوزیت Nano-MnO₂/PAC نمایش داده شده است. با افزایش غلظت اولیه دیازینون، مقدار ماده جذب شده نیز افزایش یافت به نحوی که می‌توان گفت حذف تحت تاثیر

در این آزمایش ۴ می‌باشد (شکل ۵-الف). در ادامه در آزمایشی مشابه در اسیدیته ثابت pH = ۴، اثر تغییر دمای محلول در بازه ۱۶-۴۲ درجه سانتی‌گراد بر راندمان حذف سم از محلول آبی حاوی ۲۰ mg/L دیازی-نون، با افزودن ۴ g/L از جاذب Nano-MnO₂/PAC مطالعه گردید. نتایج نشان داد که به موازات افزایش دما از ۱۶ به ۳۸ درجه سانتی‌گراد کارایی جذب دیازینون با ۲۸/۵ واحد افزایش از ۶۹ به ۹۷/۵ درصد می‌رسد (شکل ۵-ب).

(الف)



(ب)



شکل ۵: تاثیر تغییرات pH (الف) و دما (ب) بر روی کارایی (%) حذف دیازینون از محلول آبی. شرایط آزمایش: غلظت اولیه دیازینون ۲۰ mg/L، غلظت جاذب (۴ g/L)، دمای محلول و pH متغیر.

تغییرات زمان تماس

شکل ۷: اثر غلظت اولیه دیازینون بر کارایی حذف (الف) و بررسی دوز بهینه جاذب (نانوکامپوزیت) بر کارایی حذف دیازینون و غلظت تعادلی (ظرفیت جذب) در شرایط بهینه: غلظت اولیه دیازینون 40 mg/L ، غلظت جاذب (متغیر)، دمای محلول 25°C درجه سانتی گراد و $\text{pH}=4$ (ب).

ایزوترم جذب

در نهایت به منظور تحلیل فرآیند جذب سطحی دیازینون با استفاده از نانوکامپوزیت ساخته شده از مخروط کاج، ایزوترم‌های جذب فرندلیچ و لانگمویر مورد مطالعه قرار گرفت. در جدول شماره (۱) مشخصه‌های مدل‌های لانگمویر و فرندلیچ در جذب دیازینون توسط کربن فعال کاج آورده شده است.

جدول ۱: مقادیر پارامترهای ثابت معادلات لانگمویر و

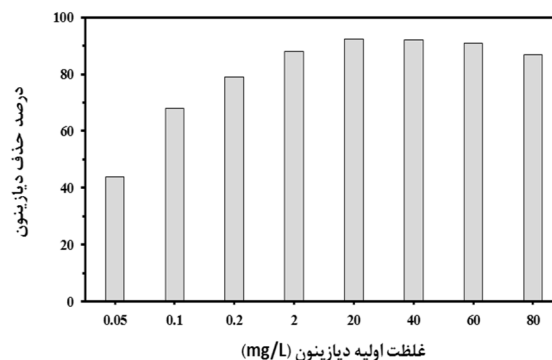
فرندلیچ برای جاذب‌ها

ایزوترم مورد مطالعه	K_f	n	R^2	X^2
فرندلیچ	۲۶۶/۶۶	۸/۲۶	۰/۹۵۷	۹۳۵/۴
	b	q_m		
لانگمویر	۰/۷۹۲	۵۱۲/۱۱	۰/۹۸۵	۴۴۲/۰۲

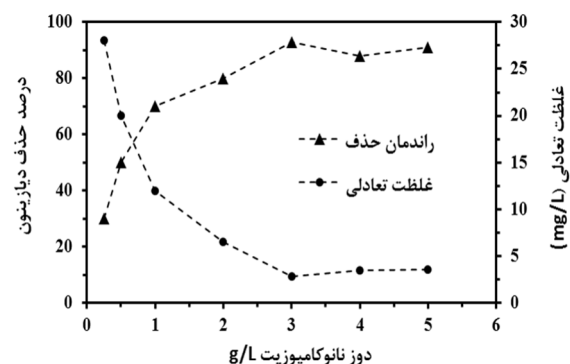
ملاحظه می‌شود که معادلات از ضریب همبستگی (R^2) بسیار خوبی برخوردارند و این نشان دهنده هماهنگ بودن نتایج آزمایش‌های این تحقیق با مدل‌های ایزوترم‌های فرندلیچ و لانگمویر می‌باشد. با این حال مدل ایزوترمی لانگمویر توانسته است به نحو مطلوب تری بر نتایج آزمایش تعادلی منطبق شود. مقدار آماره مربع کای کاهش یافته که از طریق برازش غیر خطی مدل‌ها بر داده‌های آزمایشگاهی تعیین می‌شود، به ترتیب برای مدل‌های لانگمویر و فرندلیچ در جذب دیازینون برابر با $442/02$ و $935/4$ است. مقادیر مشخصه‌های b و q_m برای مدل لانگمویر و مشخصه‌های n و K_f مربوط به مدل فرندلیچ در جذب دیازینون به ترتیب برابر با 0.792 mg/g ، $512/11 \text{ Lmg}^{-1}$ ، $mg^{1-1/n}L^{1/n}$ و $266/66$ تعیین شد (۱۸).

غلظت اولیه دیازینون می‌باشد. بر این اساس با افزایش غلظت اولیه دیازینون از 0.5 تا 40 mg/L راندمان حذف ۴۴ درصد افزایش یافته و به $92/3$ می‌رسد. با افزایش غلظت اولیه دیازینون به بیش از 60 mg/L راندمان حذف اندکی نزولی شد اما تغییرات معنی دار نبود (شکل ۷-الف). همچنین به منظور یافتن مقدار اولیه جاذب با بیشترین بازده، حذف دیازینون در شرایط بهینه ($\text{pH}=4$ ، دمای 25°C ، زمان تماس 60 min و غلظت اولیه سم 20 mg/L)، مقادیر مختلف نانوکامپوزیت ($5-25 \text{ g/L}$) آزمایش گردید. همانطور که در نمودار شکل ۷-ب مشاهده می‌شود، میزان حذف آفت کش دیازینون با افزایش غلظت نانوکامپوزیت به میزان 3 g/L افزایش می‌یابد، بطوریکه راندمان حذف به $94/6$ درصد رسیده است. بنابراین مقدار اولیه جاذب (نانوکامپوزیت) با بیشترین بازده حذف 3 g/L به دست آمد (شکل ۷-ب).

(الف)



(ب)



بحث

در این مطالعه کربن فعال از مخروط‌های خرد شده کاج به روش فعال‌سازی شیمیایی تهیه گردید. مزیت روش شیمیایی این است که نیازی به شرایط محیط خنثی (حضور آرگون یا نیتروژن) نبوده، زیرا آغشته‌سازی مواد اولیه با اسید باعث می‌شود دمای مورد نیاز برای فعال‌سازی حرارتی به شدت کاهش یابد و لذا منجر به سوختن ماده اولیه نشود. با سوختن مواد اولیه ساختار تخلخلی و منافذ کربن فعال تضعیف و تخریب می‌شود، که مطلوب نیست. در این مطالعه از دمای فعال‌سازی ۴۸۰ درجه سانتیگراد استفاده شد در حالیکه تولید کربن فعال در محیط خنثی یا اصطلاحاً روش فعال‌سازی فیزیکی در دمای بالاتر از ۷۰۰ درجه سانتیگراد انجام می‌شود. لذا روشی که در این پژوهش انجام شد از نظر اقتصادی مقرون به صرفه بوده و به امکانات کمتری نیاز دارد. تصاویر SEM از کربن فعال تهیه شده در این تحقیق، ساختارمند هستند و آثار سوختگی بسیار جزئی است که مویید امکان تولید کربن فعال در شرایط بدون اتمسفر خنثی و دمای کم می‌باشد. همچنین در فرآیند فعال‌سازی یا کربونیزاسیون اسید فسفریک به اجزا اصلی مخروط کاج (مواد لیگنوسلولزی، لیگنین، همی سلولز) حمله می‌کند و با آزادسازی هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن بصورت گاز موجب تشکیل ساختارهای سخت و آروماتیکی از کربن می‌شود. این واکنش‌ها با تحولات شیمیایی بیشتری همراه می‌شود که موجب آب زدایی، تخریب و چگالش می‌شود (۱۸)، (۱۹). شاخصه ی قطبیت بالای فسفریک اسید و در نتیجه کنترل برهم کنش‌های فیزیکی و شیمیایی محلول اسیدی با ماده اولیه در طی فرآیند آغشته‌سازی، عامل مهمی در ایجاد ساختار مطلوب است. سطح ویژه یکی از پارامترهای تعیین کننده توانایی جذب ماده جاذب می‌باشد، چرا که هر قدر سطح ویژه ماده بیشتر باشد، ماده دارای خلل و فرج بیشتر و در نتیجه سطح تماس بالاتری با ماده جذب شونده خواهد داشت. آنالیز تعیین سطح ویژه و میزان

جذب به روش‌های مختلفی انجام می‌شود. در این مطالعه از آنالیز BET و جذب ید استفاده شد. در سنجش BET حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده مورد بررسی در دمای ثابت نیتروژن مایع (0°C / $196/15$) اندازه گیری می‌شود. ید نیز مولکولی کوچک است که مقدار جذب آن شاخصی از قابلیت کربن فعال در جذب مولکول‌های کوچکتر می‌باشد و نتایج این سنجش بصورت عددیونی جاذب بحث می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که از نظر میزان تخلل و جذب، کربن فعال تولید شده به روش ملایم در این مطالعه، تفاوت چشمگیر و فاصله آنچنانی در مقایسه با پژوهش‌های صورت گرفته برای تولید کربن فعال در حضور گاز خنثی ندارد (۲۰). لذا با صرف منابع و انرژی کمتر می‌توان به کیفیت‌های مشابه دست یافت. از نظر ساختار منافذ و تخلل‌ها، آنچه از تصاویر میکروسکوپی استنباط می‌شود یک حالت بی نظمی و آرایش تصادفی است که پدیده ی مورد انتظاری بوده و به وفور در گزارش‌های قبلی تهیه و سنتز کربن فعال گزارش شده است. اگرچه بایستی توجه نمود که سازمان یافتگی تخلل‌ها و نظم ساختاری در کربن فعال می‌تواند پارامتر مطلوبی باشد که ظرفیت جذب و عملکرد آن را چندین برابر افزایش دهد، لذا پیشنهاد می‌شود محققین در زمینه راهکارهای سنتز برای تولید کربن فعال منظم پژوهش‌های بیشتری انجام دهند. از اهداف این مطالعه ایجاد ساختاری با تخلل فعال (از نظر شیمیایی) در مقایسه با تخلل‌های خنثی معمول در جاذب‌های کربنی بود. برای این منظور تیمار اسیدی پایه کربنی و سپس سنتز نانوذرات در سطوح و منافذ درونی بستر بعنوان راهکار انتخاب شد. بر پایه آزمون FTIR در تحقیق حاضر، استفاده از روش اسیدی منجر به تشکیل گروه‌های اکسیژنی $\text{OH}-$ ، COOH و $\text{C}=\text{C}$ در پایه کربنی شده است. با ایجاد گروه‌های اکسیژن دار به دلیل نیروهای الکترواستاتیک بین آنها و یون‌های منگنز، مراکز هسته زایی و رشد نانوذرات ایجاد می‌شوند. در آنالیز FTIR پدیدار شدن باند در 486 cm^{-1} نشان دهنده تشکیل

رقابت جذب سطحی یون‌های H^+ و OH^- با ماده جذب شونده تعریف می‌شود. سطوح جذب، آنیون‌ها را در pH پایین و در حضور یون‌های H^+ بهتر جذب می‌کند. در حالی که سطوح با افزایش pH و حضور یون‌های OH^- ، برای جذب کاتیون‌ها فعال می‌گردد (۲۱). به گفته people و همکاران ۲۰۰۹، اکثر آفت کش‌ها در pH نسبتاً اسیدی پایدار هستند بجز دیازینون (۲۱). نیمه عمر دیازینون در pH=۵ برابر ۱۴ روز، در pH=۷ حدود ۷۰ روز و در pH=۹، ۲۹ روز اندازه گیری شده است. ترکیبات دیازینون در شرایط آب‌های اسیدی ناپایدارند و سریعتر تجزیه می‌شوند. در این مطالعه هم جذب در pH اسیدی راندمان جذب بهتری داشت که با نتایج Ouznadji و همکاران ۲۰۱۶ و Baharum و همکاران ۲۰۲۰ هم خوانی دارد (۲۲، ۲۳). Dehghani و همکاران ۲۰۱۷ اظهار کردند که درصد حذف دیازینون از رابطه اسیدی <بازی> خنثی تبعیت می‌کند (۲۴). بطور کلی بر پایه آزمون FTIR در تحقیق حاضر، استفاده از روش اسیدی منجر به تشکیل گروه‌های اکسیژنی $-OH$ ، $COOH$ و $C=C$ در سطح جذب شده است. پروتونه یا دپروتونه شدن گروه‌های شیمیایی حاوی اکسیژن تحت تاثیر pHهای مختلف، بار سطحی نانوکامپوزیت را تغییر می‌دهد (۲۵). افزایش راندمان حذف دیازینون در pHهای اسیدی می‌تواند به بدلیل پروتونه شدن گروه‌های هیدروکسیل در سطح جذب و اتم‌های نیتروژن گروه‌های پیریمیدین در دیازینون می‌باشد. این پدیده باعث می‌شود سطح نانوکامپوزیت زمانی که pH محلول بیشتر از pK_a دیازینون یعنی ۲/۶ باشد، مثبت شود. در این شرایط متعاقباً مولکول‌های دیازینون تحت تاثیر نیروهای الکترواستاتیک سطح جذب به گونه‌های آنیونی تفکیک می‌شوند. همچنین میزان تفکیک یونی دیازینون زمانی که pH محلول بیشتر از pK_a آن باشد افزایش می‌یابد که در این حالت دپروتونه شدن زنجیره جانبی اسید آمینه غالب می‌باشد که نتیجه آن منفی تر شدن شارژ محلول است. از طرفی دیگر در شرایط قلیایی و pH بالا کاهش جذب دیازینون می‌تواند بدلیل منفی تر شدن سطح جذب

نانوذرات MnO_2 در بستر کربن است (شکل ۳). تصاویر TEM نشان داد که نانوذرات کروی اکسید منگنز با فراوانی بالا در بستر کربن فعال با توزیع مناسبی حضور دارند. همچنین کربن فعال روی ساختار کریستالی نانوذرات اثر سوئی نداشته است چراکه الگوی طیف پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت با طیف نانوپودر اکسید منگنز (JCPDS 89-2804) منطبق است. حفره‌ها و تخلخل‌های کربن فعال محیط محصور و کنترل شده ای را برای انجام انواع واکنش‌های شیمیایی از قبیل اکسایشی، تجزیه ای، جانشینی و غیره فراهم می‌کنند که برآیند آنها می‌تواند با افزایش واکنش پذیری به جذب و حتی تجزیه دیازینون کمک کند. این موضوع به روشنی در مطالعه حاضر نشان داده شد که استفاده از نانوذرات اکسید منگنز راندمان جذب دیازینون توسط جذب را بیش از ۱۰ درصد (۱۳/۷) افزایش می‌دهد و باعث می‌شود مقدار کمتری جذب در هر لیتر مصرف شود. این نتیجه ممکن است صرفاً فیزیکی و بعلافت افزایش سطح جذب در حضور نانوذرات، یا ساختاری و بخاطر کوچک شدن ابعاد تخلخل‌ها و یا شیمیایی مثلاً باند شدن و تجزیه دیازینون به ترکیبات دیگر توسط نانوذرات و یا برآیندی از عوامل باشد. بررسی مکانیزم‌های احتمالی موضوع پیچیده ای است و نتیجه گیری قطعی بایستی پس از انجام مطالعات بیشتر به آینده موکول شود. اما فارغ از مکانیزم‌های مولکولی جذب، نقش پارامترهای محیطی و شرایط آزمایش هم در رفتار جذب اهمیت بسزایی دارد. در این مطالعه، در مورد کاهش جذب سطحی دیازینون در اثر افزایش pH تا محدوده قلیایی می‌توان گفت که pH محلول بر شارژ الکتریکی سطح ماده جذب بر اساس درجه یونیزاسیون و گوناگونی آلاینده‌های موجود در محلول اثر می‌گذارد. تغییر در pH بر فرآیند جذب سطحی در طی تجزیه و گسستگی گروه‌های وابسته، در سطوح فعال جذب تاثیر می‌گذارد. در نتیجه این مساله منجر به تغییر در سینتیک واکنش جذب و خصوصیات تعادلی بین جذب و ماده جذب شونده در فرآیند جذب سطحی می‌گردد. جذب سطحی گونه‌های مختلف آنیونی و کاتیونی بر روی چنین جذب‌هایی، بر اساس

۲۵، زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت اولیه سم (۴۰ mg/L)، بازده حذف با مقادیر جزئی نانوکامپوزیت ۳g/L به بیش از ۹۴ درصد می‌رسد. به نظر می‌رسد نانوذرات دی‌اکسید منگنز با افزایش ظرفیت جذب و تخریب دیازینون ساختار جاذب را تقویت می‌کنند. کربن فعال تولید شده از میوه کاج منبع ارزانی است که می‌توان قابلیت‌های زیادی را به سادگی با افزودن انواع نانومواد به آن برای اهداف خاصی از جمله حذف آفت کش‌ها از محیط مهندسی نمود.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

تشکر و قدردانی

مطالعه حاضر برگرفته از طرح تحقیقاتی با شماره ۱۱۷۲۴، مصوب دانشگاه محقق اردبیلی می‌باشد که با حمایت مالی این دانشگاه انجام شد.

منابع مورد استفاده

- 1- Edwards CA. Environmental pollution by pesticides. Springer Science & Business Media; 2013.
- 2- Sergiusz P. Drought and water shortages in Asia as a threat and economic problem. *Journal of modern science*. 2015; 26(3):235-250.
- 3- ČOlović M, Krstić D, Petrović S, Leskovac A, Joksić G, Savić J, et al. Toxic effects of diazinon and its photodegradation products. *Toxicology Letters*. 2010; 193(1):9-18.
- 4- Rajasulochana P, Preethy V. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water - A comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies*. 2016; 2(4):175-184.
- 5- González-García P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the

و اعمال نیروی دافعه روی مولکول‌های دیازینون باشد (۲۶). در مورد اثر دما در این مطالعه نتایج نشان داد که تغییر دمای محلول از ۱۶-۳۴ درجه سانتیگراد راندمان حذف دیازینون توسط جاذب را افزایش می‌دهد. این نتیجه نشان می‌دهد فرآیند حذف دیازینون توسط جاذب گرماگیر (Endothermic) است. دمای بیشتر باعث کاهش ویسکوزیته آب و افزایش انرژی جنبشی و تحرک مولکولی می‌شود که رویهم رفته انتشار از خلال فیلم آبی اطراف جاذب و دسترسی مولکول‌های دیازینون به سطح را تسهیل می‌کند. از طرفی کاهش ویسکوزیته آب احتمال برخورد مولکول‌های دیازینون با سطح جاذب و در نتیجه جذب سطحی را افزایش می‌دهد (۲۷). در نهایت، مشخص شد که رفتار جذبی نانوکامپوزیت Nano-MnO₂/PAC از معادله جذب ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. بالا بودن ضرایب b و q_m به ترتیب نشان دهنده اتصال قوی ماده جذب شونده به جاذب و همچنین بیشینه ظرفیت جذب می‌باشد. ایزوترم لانگمویر نسبت به ایزوترم فرندلیچ برآورد واقع‌گرایانه‌ای را از پوشش واقعی سطح فراهم می‌کند در حالی که ایزوترم فرندلیچ مقدار بینهایتی از مواد جذب شونده را برای جذب در جاذب پیشنهاد می‌نماید. با این حال بایستی در نظر داشت که معادلات ایزوترم جذب نمی‌توانند به تنهایی نشان همه مکانیزم‌های خاص جذب سطحی را نشان دهند.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه مشاهده شد که امکان تبدیل میوه‌های کاج به کربن فعال با اعمال روش‌های کم‌هزینه و سریع با بازدهی بیشتر از ۵۰ درصد وجود دارد. مشخص گردید ایجاد ساختار نانوکامپوزیت با سنتز نانوذرات دی‌اکسید منگنز به روش آغشته‌سازی با مواد شیمیایی در بستر کربن فعال کاج امکان‌پذیر است و کربن فعال کاج در شکل نانوکامپوزیت کارایی بیشتری (افزایش ۱۴ درصدی راندمان) در حذف دیازینون از محیط آبی دارد. یافته‌ها نشان داد که در شرایط بهینه (pH= ۴، دمای ۰C

- activated biocarbon for adsorption of anionic dye from aqueous solution: Isotherm, kinetic, thermodynamic and regeneration studies. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2018; 10:41-49.
- 8- Thakur RS, Katoch SS, Modi A. Assessment of pine cone derived activated carbon as an adsorbent in defluoridation. *SN Applied Sciences*. 2020; 2(8):1-12.
- 9- Syed R, Saggar S, Tate K, Rehm BHA. Assessment of farm soil, biochar, compost and weathered pine mulch to mitigate methane emissions. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2016; 100(21):9365-9379.
- 10- Rezaei F, Moussavi G, Riyahi Bakhtiari AR, Yamini Y. Toluene adsorption from waste air stream using activated carbon impregnated with manganese and magnesium metal oxides. *Iranian Journal of Health & Environment*. (2016); 8(4):491-508.
- 11- Gawande MB, Pandey RK, Jayaram RV. Role of mixed metal oxides in catalysis science-versatile applications in organic synthesis. *Catalysis Science & Technology*. 2012; 2(6):1113.
- 12- Rezaei E, Soltan J, Chen N. Catalytic oxidation of toluene by ozone over alumina supported manganese oxides: Effect of catalyst loading. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013; 136:239-247.
- 13- Wang HC, Liang HS, Chang MB. Chlorobenzene oxidation using ozone over iron oxide and manganese oxide catalysts. *Journal of Hazardous Materials*. 2011; 186(2-3):1781-1787.
- 14- Roohbakhsh Bidaei MR, Azadfallah M, Yarahmadi R. Adsorption of Rhodamine B dye with activated carbon prepared from beech wood. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*. 2018; 33(2):280-289.
- 15- Nakagawa Y, Molina-Sabio M, Rodríguez-Reinoso F. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H₃PO₄ and ZnCl₂. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2007; 103(1-3):29-34.
- 16- Saroyan HS, Arampatzidou A, Voutsas D, Lazaridis NK, Deliyanni EA. Activated carbon supported MnO₂ for catalytic degradation of reactive black 5. *Colloids and synthesis methods, characterization techniques and applications*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018; 82: 1393-1414.
- 6- Salehian P, Karimi K. Alkali Pretreatment for Improvement of Biogas and Ethanol Production from Different Waste Parts of Pine Tree. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013; 52(2): 972-978.
- 7- Bhomick PC, Supong A, Baruah M, Pongener C, Sinha D. Pine Cone biomass as an efficient precursor for the synthesis of Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2019; 566:166-175.
- 17- Rajahmundry GK, Garlapati C, Kumar PS, Alwi RS, Vo DVN. Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection. *Chemosphere*. 2021; 276:130176.
- 18- Jagtoyen M, Derbyshire F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon*. 1998; 36(7-8):1085-1097.
- 19- Timur S, Cem Kantarli I, Ikioglu E, Yanik J. Preparation of Activated Carbons from Oreganum Stalks by Chemical Activation. *Energy & Fuels*. 2006; 20(6):2636-2641.
- 20- Sharifi Darabad H, Adeli M. An investigation on the production of activated carbon from olive stone. *Advanced Processes in Materials Engineering*. 2018; 12(3):71-80.
- 21- Peoples CSL. 2019. Pesticide storage dissipation in surface water samples. In: *Pesticides in Surface Water: Monitoring, Modeling, Risk Assessment, and Management*. American Chemical Society; 2019. p. 89-100.
- 22- Ouznadji ZB, Sahmoune MN, Mezenner NY. Adsorptive removal of diazinon: kinetic and equilibrium study. *Desalin. Water Treat*. 2016; 57 (4):1880-1889.
- 23- Baharum NA, Nasir HM, Ishak MY, Isa NM, Hassan MA, Aris AZ. Highly efficient removal of diazinon pesticide from aqueous solutions by using coconut shell-modified biochar. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020; 13(7):6106-6121.
- 24- Dehghani MH, Niasar ZS, Mehrnia MR, Shayeghi M, Al-Ghouti MA, Heibati B, et al. Optimizing the removal of organophosphorus pesticide Malathion from water using multi-walled carbon nanotubes.

-
- Chemical Engineering Journal. 2017; 310:22–32.
- 25- Ahmed MB, Zhou JL, Ngo HH, Guo W, Johir MAH, Sornalingam K. Single and competitive sorption properties and mechanism of functionalized biochar for removing sulfonamide antibiotics from water. Chemical Engineering Journal. 2017; 311:348–358.
- 26- Hassan AF, Elhadidy H, Abdel-Mohsen AM. Adsorption and photocatalytic detoxification of diazinon using iron and nanotitania modified activated carbons. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2017; 75: 299–306.
- 27- Moussavi G, Hosseini H, Alahabadi A. The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄Cl-induced activated carbon. Chemical engineering journal. 2013; 214: 172-179.