

Anthracene Removal from Aqueous Media using Functionalized Magnetic Nanoparticles with Poly (amidoamine) Dendrimer

Shahrzad Aliannejadi¹ , Amir-Hessam Hassani^{2*} , Homayon Ahmad-Panahi³ , Seyed Mehdi Borghei⁴ 

1. PhD Student of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2. Department of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

3. Department of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

4. Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

*Corresponding Author: ahh1346@gmail.com

Abstract

Background and Objective: Polycyclic aromatic hydrocarbons are hazardous contaminants in aquatic environments due to their mutagenic, cancer-causing properties which are a threat for people in the community. Therefore, it is essential to remove them from water sources to protect public health and the environment. The purpose of this study was to remove anthracene from contaminated water by magnetic dendrimer nanoparticles.

Methods and Materials: In this study, magnetic nanoparticles were fabricated by dendrimer-functionalized PAMAM polymers and modified with benzaldehyde ligand on the surface. The adsorbent properties were characterized by SEM, XRD, and FTIR. Then, in a batch study, the effect of operative parameters on the adsorbent and reusability of the sorbent was studied, and residual anthracene concentration in aqueous solution was determined by spectrophotometer. The obtained data were fitted to different isotherm models and kinetic models. Ethical considerations in this study were adhered based on the Helsinki guidelines.

Results: The results showed that anthracene removal efficiency increased with contact time up to 20 minutes and adsorbent content up to 0.6 g / L at pH 7 in the solutions. It was also found that the adsorption process follows the Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetic model. The highest adsorption capacity of the adsorbent with $q_{max}=105$ mg / g indicates a high adsorption capacity of the synthesized magnetite dendrimer. The reusability of the adsorbent also showed that the nanostructure could be recovered by maintaining anthracene uptake efficiency for up to 7 cycles.

Conclusion: Based on the obtained results, it can be concluded that the synthesized nanopolymer can be used as an efficient adsorbent with high adsorption potential and capacity for anthracene removal from aqueous media.

Keywords: Anthracene, Hazardous Pollutants, Water Purification, Dendrimer, Magnetite Nanoparticles, Adsorption.

How to cite this article:

Aliannejadi SH, Hassani AH, Ahmad-Panahi H, Borghei SM. Anthracene Removal from Aqueous Media using Functionalized Magnetic Nanoparticles with Poly (amidoamine) Dendrimer. J Saf Promot Inj Prev. 2019; 7(1):55 -64.

حذف آنتراسن از محیط‌های آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با دندریمر پلی‌آمیدوآمین

شهرزاد علیان نژادی^۱، امیرحسام حسنی^{۲*}، همایون احمدپناهی^۳، سید مهدی برقی^۴

۱. دانشجوی دکترای مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.
۲. گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.
۳. گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکز، تهران، ایران.
۴. دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

چکیده

سابقه و هدف: هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای آلاینده‌هایی خطرناک در محیط‌های آبی هستند که به علت داشتن ویژگی‌های جهش‌زایی و سرطان‌زایی، تهدیدی جدی برای سلامت افراد جامعه تلقی می‌شوند. بنابراین برای حفظ بهداشت عمومی و محیط زیست، حذف آن‌ها از منابع آبی امری ضروری است. هدف از این پژوهش حذف آنتراسن از آب آلوده با نانوجاذب دندریمری مغناطیسی است.

روش بررسی: در این تحقیق نانوذرات مغناطیسی توسط پلیمرهای PAMAM دندریمر عامل‌دار شده و با لیگاند سطحی بنزالدئید اصلاح شده است. ویژگی‌های ظاهری جاذب با SEM، XRD و FTIR بررسی شد. اثر پارامترهای موثر در جذب و قابلیت احیاء جاذب در شرایط آزمایشگاهی ناپیوسته مطالعه گردید و غلظت باقی‌مانده آنتراسن در محلول آبی با دستگاه اسپکتروفتومتر خوانده شد. داده‌ها با مدل‌های مختلف ایزوترم و سینتیک جذب تطابق داده شدند. ملاحظات اخلاقی در این مطالعه بر اساس دستورالعمل هلسینکی رعایت شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که کارایی حذف آنتراسن در مقدار pH معادل ۷، با افزایش زمان تماس تا ۲۰ دقیقه و مقدار جاذب ۰/۶ گرم بر لیتر، افزایش می‌یابد. هم‌چنین مشخص شد فرایند جذب از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کند. بیشترین ظرفیت جذب جاذب با مقدار q_{max} : ۱۰۵ mg/g بیانگر بالا بودن قدرت جذب دندریمر مگنتیت سنتز شده است. بررسی قابلیت استفاده مجدد از جاذب نیز نشان داد که این نانوساختار می‌تواند با حفظ راندمان بالای خود در جذب آنتراسن تا ۷ دوره احیاء شود.

نتیجه‌گیری: با استناد به نتایج به‌دست آمده می‌توان بیان کرد که از نانوپلیمر ساخته شده می‌توان به عنوان جاذبی قوی و کارآمد با پتانسیل و ظرفیت جذب بالا برای حذف آنتراسن از محیط‌های آبی استفاده کرد.

کلمات کلیدی: آنتراسن، آلاینده‌های خطرناک، تصفیه آب، دندریمر، نانوذرات مگنتیت، جذب.

مقدمه

کارخانه کک‌سازی و صنایع نفتی آزاد می‌شود، که به علت مقاوم و پایدار بودن می‌تواند در ماتریس‌های محیطی برای مدت طولانی باقی بماند (۳،۴). آنتراسن در غلظت‌های بسیار کم هم اثرات مخربی روی سیستم ایمنی بدن دارد و مقدار استاندارد آن بر طبق راهنمای آب محیط زیست کانادا ۰/۱۲ میکروگرم بر لیتر تعیین شده است. آنتراسن حلالیت کمی در آب دارد ولی از آن جایی که به سرعت جذب گل و لای و رسوبات می‌گردد، غلظت آن در آب بالاتر از حد حلالیت آن است. کاربرد آنتراسن معمولاً در تولید رنگ‌های مصنوعی، حشره‌کش‌ها و مواد پوشش‌دار می‌باشد. هنگامی که آنتراسن وارد بدن می‌شود، به‌طور مستقیم به معده، روده و سیستم لنفاوی آسیب وارد کرده و می‌تواند باعث ایجاد تومور شود. هم‌چنین اثرات پوستی،

یکی از مهم‌ترین مسائلی که به سلامت افراد، بهداشت جامعه و حفظ محیط زیست مربوط می‌شود، آب آشامیدنی است (۱). در سال‌های اخیر به علت توزیع گسترده و اثرات نامطلوب ترکیبات پلی‌هیدروکربن‌های حلقوی (PAHs) بر انسان‌ها و بیماری‌زایی آن بر روی افراد، نگرانی‌های زیادی در مورد حضور آن‌ها در محیط‌های آبی وجود دارد (۲).

آنتراسن یک هیدروکربن پلی‌آروماتیک جامد با سه حلقه بنزنی است که از طریق احتراق ناقص سوخت‌های فسیلی تولید می‌شود. این ترکیب در سیستم‌های آبی عمدتاً از طریق فاضلاب‌های صنعتی آدرس نویسنده مسئول مکاتبات: ahh1346@gmail.com

قرم تبدیل فوریه PerkinElmer مدل Spectrum Two استفاده شد.

سنتز جاذب :

ابتدا نانوذرات مگنتیت با استفاده از پیش ماده‌های کلرید آهن II و III (نسبت مولی ۲:۱) در ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونایز شکل گرفت. در ادامه محلول آمونیاک ۲۵٪ به آن افزوده شد تا pH در گستره ۱۰-۱۱ ثابت بماند. رنگ محلول سیاه رنگ شد و به مدت ۲ ساعت در حضور گاز نیتروژن و دمای ۸۰ درجه سانتیگراد هم‌زده شد. رسوب حاصل به‌وسیله آهنربای خارجی جدا شد (۱۵). سپس برای ایجاد پوشش سیلیکا بر روی نانوذرات مگنتیت به ۸۰ میلی لیتر اتانول و ۴۰ میلی لیتر TEOS به رسوب حاصله اضافه شد و فرایند همگن شدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط انجام گرفت. ذرات مغناطیسی به‌دست آمده ۲ بار با آب مقطر و اتانول شسته شده و در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در آن خلا خشک شدند (۱۶). سپس برای اتصال گروه‌های پلیمری از حدواسط APTES استفاده شد. برای این کار ۲/۵ میلی لیتر APTES در ۴۷/۵ تولوئن حل شده و به نانوذرات مگنتیت اضافه شد. این مخلوط به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد مخلوط شد. ذرات حاصله در آن خلا خشک شدند. برای عامل‌دار کردن سطح نانوذرات مگنتیت ساخته شده به‌وسیله پلیمرهای (پلی‌آمیدو آمین) PAMAM دندریمر، دو واکنش تولید نسل دندریمر به‌طور متوالی انجام شدند. برای این کار محلول متیل آکریلات و اتیلن دی آمین به‌طور جداگانه در متانول تهیه شدند که هر کدام از واکنش‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد در حضور نیتروژن انجام گرفت و به این ترتیب نیم نسل و نسل اول دندریمر تولید شد (۱۷). با تکرار این دو واکنش دندریمری، شاخه‌ها و نسل‌های دندریمر رشد داده شدند تا این که دندریمرها به نسل سوم رسیدند. در نهایت محلول بنزآلدئید در اتانول تهیه و طی واکنشی ۶ ساعته در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد بر روی پلیمر دندریمر پیوند زده شد.

روش انجام آزمایش‌های جذب:

این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی و در شرایط ناپیوسته انجام شد. ابتدا محلول استوک ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر آنتراسن تهیه شد. با انجام رقیق‌سازی (با نسبت ۱ به ۵۰، ۱۰، ۵، ۳/۳، ۲/۵، ۱/۶۶ و ۱/۲۵) غلظت آنتراسن ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر آب حاصل شد. سپس تاثیر فاکتورهای مختلف جذب در حذف آنتراسن بررسی شد. برای تعیین مقدار بهینه متغیرها ۳۲ نمونه آب حاوی آنتراسن در محیط آزمایشگاهی ساخته شد. با ثابت نگه داشتن چند متغیر، راندمان حذف آنتراسن به‌وسیله جاذب دندریمری براساس

خارش، سوختگی و ادم نیز ایجاد می‌کند (۳-۵). این ترکیب جهش‌زا و سرطان‌زا بوده و آسیب‌های شدیدی به سیستم ایمنی بدن وارد می‌کند، به همین دلیل از طرف سازمان جهانی بهداشت (EPA) در لیست مواد شیمیایی خطرناک اولویت‌دار قرار گرفته است (۱، ۶). فرایند جذب روشی مناسب برای حذف این ترکیبات از محیط‌های آبی است. تحقیقات زیادی در این زمینه انجام گرفته است، مانند حذف پلی‌آروماتیک‌ها توسط جاذب گرافن (۷)، کربن فعال (۸) و نانوجاذب‌های مغناطیسی (۹). در دهه‌های اخیر استفاده از نانوذرات مغناطیسی به منظور تولید جاذب‌های کامپوزیتی و نانوپلیمری برای تصفیه منابع آبی رواج زیادی پیدا کرده است. نانوذرات مغناطیسی به خاطر اندازه کوچک، خواص شیمیایی و فیزیکی، پایداری شیمیایی بالا و خواص مغناطیسی قابل توجه، کارایی بالایی در جذب آلاینده‌ها در محلول‌های آبی دارند (۹، ۱۰).

دندریمرها، پلیمرهایی مصنوعی دارای ساختاری مشخص و سه بعدی هستند که برای اصلاح نانوذرات مغناطیسی کاربرد دارند. از آنجایی که الگوهای بسیار منظم و قابل پیش‌بینی در رشد و سنتز دارند، می‌توان ویژگی‌های داخلی و خارجی آن‌ها را در جهت بهبود قابلیت جذب آن‌ها دستکاری کرد (۱۱، ۱۲). ساختار آن‌ها شامل هسته، شاخه‌ها و گروه‌های عاملی پایانی است، و می‌توانند مولکول‌های آلاینده را در بین شاخه‌های خود به دام انداخته و با استفاده از لیگاند‌های سطحی مولکول‌های آلاینده را به خود متصل کنند (۱۳، ۱۴، ۱۱).

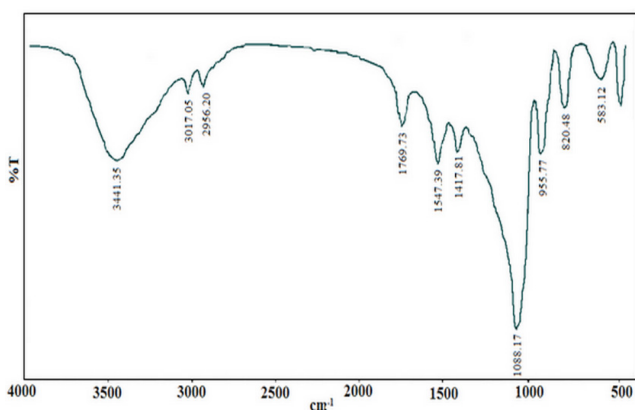
این پژوهش یک مطالعه کاربردی، بنیادی است که به منظور تعیین کارایی جاذب نوین سنتز شده در تصفیه آب آلوده و در نتیجه حفظ سلامت جوامع صورت گرفته است. هم‌چنین مقدار بهینه پارامترهای تاثیرگذار در فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

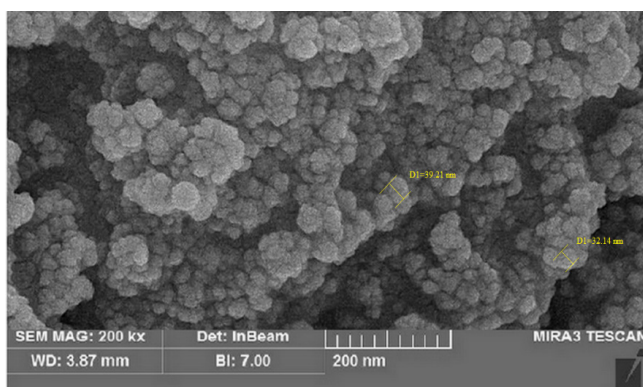
مواد شیمیایی و دستگاه‌ها :

تمامی مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده در این تحقیق با درجه خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شده‌اند. نمونه‌های آب حاوی آنتراسن (با استفاده از آب دوبار تقطیر)، با رعایت ملاحظات اخلاقی بر اساس دستورالعمل هلسینکی، در شرایط ناپیوسته مورد آزمایش قرار گرفتند و غلظت آنتراسن باقی‌مانده با دستگاه اسپکتروفتومتر (HACH مدل DR۵۰۰۰) قرائت شد. دستگاه pH متر Jenway مدل ۳۵۱۰ و ترازوی دیجیتال آزمایشگاهی با دقت ± 0.0001 مدل ED۱۲۴S Sartorius مورد استفاده قرار گرفت. هم‌چنین برای آنالیز جاذب سنتز شده از (SEM) میکروسکوپ الکترونی روبشی (TE-SCAN مدل XRD)، آنالیز پراش پرتو X شرکت Panalytical مدل XPERT-PRO و (FTIR) طیف سنج مادون

با توجه به آنالیز FTIR، پیک $cm^{-1} 583$ و $cm^{-1} 1088$ مربوط به پیوند Fe-O و بیانگر وجود Fe_3O_4 است، پیک ناحیه $cm^{-1} 3441$ ناشی از ارتعاشات کششی پیوند OH و مربوط به آب جذب شده است. پیک موجود در ناحیه $cm^{-1} 1088$ مربوط به باند Si-O بوده و پوشش سیلیسی روی هسته مگنتیت را تایید می‌کند. پیک $cm^{-1} 955$ باندهای کششی Si-OH را نشان می‌دهد. در ناحیه $cm^{-1} 2956$ ارتعاشات CH آلیفاتیک و در ناحیه $cm^{-1} 1417$ پیک ناشی از باند CH_2 دیده می‌شود که معین حضور APTES هستند. پیک‌های ایجاد شده در نواحی $cm^{-1} 1769$ و $cm^{-1} 1547$ به ترتیب دلالت دارد بر حضور باند C=O مربوط به متیل آکریلات و گروه‌های N-H مربوط به اتیلن دی آمین. پیک ظاهر شده در ناحیه $cm^{-1} 3017$ به پیوند C-H آروماتیک موجود در حلقه بنزنی مربوط می‌شود. با توجه به آنالیز SEM، متوسط اندازه قطر ذرات حاصله ۳۰-۴۰ نانومتر بوده و همه ذرات تقریباً هم‌اندازه و به شکل کروی هستند. نتایج XRD نشان داد صفحات کریستالی (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مربوط به نانوذرات مغناطیسی بوده و به Fe_3O_4 اختصاص دارد.



شکل ۱ - طیف FTIR دندریمر مگنتیت سنتز شده



شکل ۲ - تصویر SEM دندریمر مگنتیت سنتز شده

یک پارامتر متغیر بررسی شد تا مقدار بهینه متغیرها به دست آید. محلول‌هایی از آنتراسن با غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر برای بهینه‌یابی pH تهیه شد و pH آن‌ها در دامنه ۱۰-۳ (با استفاده از محلول‌های اسیدکلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۰۱ مولار) تنظیم شد. سپس جذب با دوز ۰/۴ گرم بر لیتر به محلول آنتراسن اضافه شد. نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه بر روی شیکر (۱۵۰ دور در دقیقه) هم‌زده شد. غلظت آنتراسن باقی‌مانده با دستگاه اسپکتروفتومتر در بیشینه طول موج جذب ۲۵۱ نانومتر پس از سانتریفیوژ نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۷۰۰۰ دور در دقیقه و صاف‌سازی، خوانده شد. درصد حذف آنتراسن و میزان جذب از رابطه ۱ و ۲ محاسبه شد (۱۸، ۱۹).

$$R_E = \frac{(C_0 - C_E)}{C_0} \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

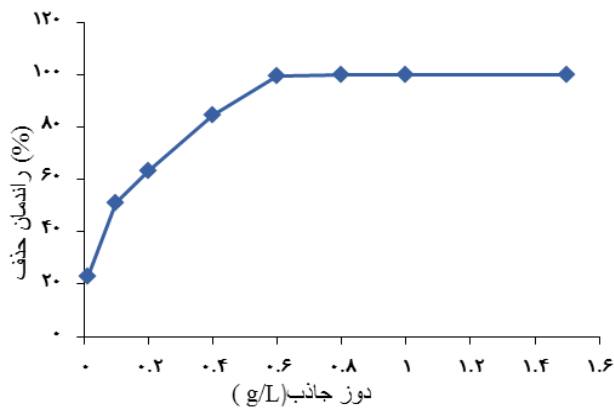
$$q_E = \frac{(C_0 - C_E) \times V}{M} \quad \text{رابطه ۲}$$

در این روابط: C_0 و C_E غلظت آنتراسن در زمان صفر و تعادل (برحسب میلی‌گرم بر لیتر)، q_E میزان جذب (بر حسب میلی‌گرم بر گرم)، V حجم محلول (بر حسب لیتر) و M جرم جاذب (بر حسب گرم) است. محلول‌های آنتراسن با غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر در pH بهینه به دست آمده تهیه شد و دوزهای مختلفی از جاذب در گستره غلظت ۱/۵-۰/۱ گرم بر لیتر به آن‌ها افزوده و با انجام آزمایشات لازم میزان دوز بهینه جاذب به دست آمد. سپس زمان بهینه واکنش در بازه‌های زمانی ۲-۶۰ دقیقه بررسی شد. در ادامه، سری آزمایش تعیین اثر گستره غلظت‌های مختلف آنتراسن (۴۰-۱ میلی‌گرم بر لیتر) انجام شد. تمامی این آزمایشات سه مرتبه تکرار شدند. برای بررسی ایزوترم‌های تعادلی و ارزیابی سیستم جذب آنتراسن بر روی جاذب سنتزی ۳ مدل ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و همچنین ۲ مدل سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم بررسی شدند. قابلیت استفاده مجدد از جاذب نیز تا ۷ دوره مورد مطالعه قرار گرفت. در هر دوره برای احیاء جاذب، اتانول به عنوان حلال بر روی جاذب افزوده شده، به مدت ۱۵ دقیقه در شیکر دمایی و ۱۵ دقیقه در اولتراسونیک قرار گرفت.

یافته‌ها

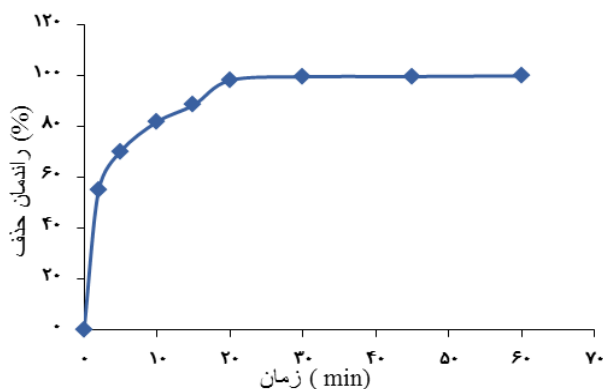
تعیین ویژگی‌های دندریمر مگنتیت سنتز شده:

برای شناسایی گروه‌های عاملی در نانوجاذب سنتز شده، بررسی مورفولوژی ذرات و شناسایی فاز نانوساختار، آنالیزهای FTIR و SEM و XRD به کار گرفته شدند که نتایج حاصل از آن‌ها به ترتیب در شکل‌های ۱، ۲ و ۳ نمایش داده شده است.



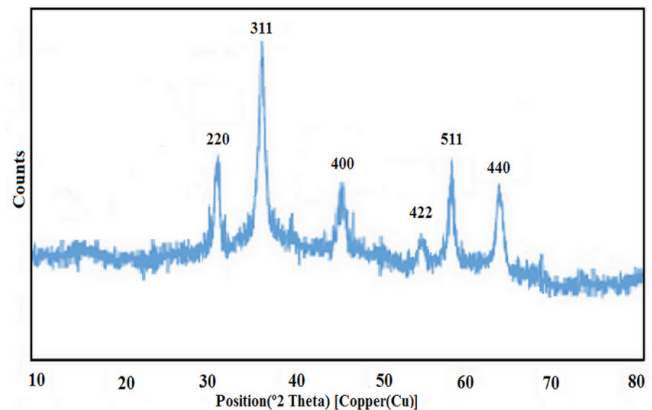
نمودار ۲. تاثیر مقدار جاذب بر میزان جذب آنتراسن توسط نانوجاذب سنتز شده (pH معادل ۷، زمان تماس ۳۰ دقیقه، غلظت آنتراسن ۱۵ میلی گرم بر لیتر)

با توجه به نتایج حاصله از آزمایشات تاثیر زمان واکنش (نمودار ۳)، با افزایش زمان تماس و تا رسیدن به زمان تماس ۲۰ دقیقه، میزان جذب آنتراسن با شیب مناسبی افزایش یافته، ولی پس از آن افزایش زمان تاثیر چندانی بر عملکرد فرایند جذب نداشت. زمان ۲۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل محسوب می‌گردد.



نمودار ۳. تاثیر زمان تماس بر میزان جذب آنتراسن توسط نانوجاذب سنتز شده (pH معادل ۷، دوز جاذب ۰/۴ گرم بر لیتر، زمان تماس ۳۰ دقیقه، غلظت آنتراسن ۱۵ میلی گرم بر لیتر)

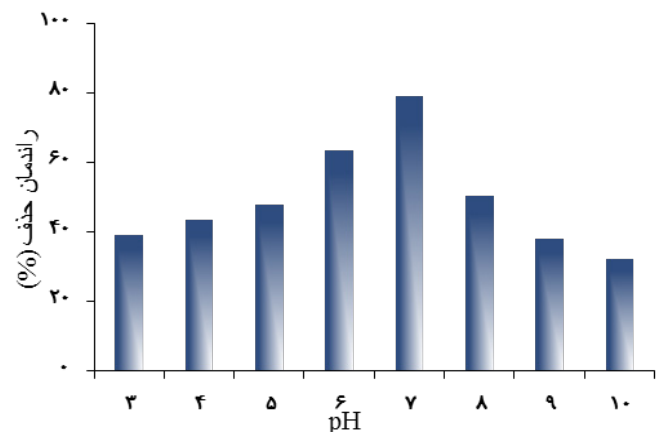
داده‌های به‌دست آمده از تغییر غلظت اولیه آنتراسن بر بازدهی جذب، در نمودار ۴ دیده می‌شود. با افزایش غلظت میزان حذف آنتراسن کاهش می‌یابد، به‌طوری‌که در غلظت‌های پایین مانند ۵ میلی‌گرم بر لیتر بازدهی حذف ۱۰۰ درصد بوده و در غلظت‌های بالای آنتراسن (۴۰ میلی‌گرم بر لیتر) راندمان حذف به ۷۳ درصد رسیده و کاهش یافته است.



شکل ۳- طیف XRD دندریمر مگنتیت سنتز شده

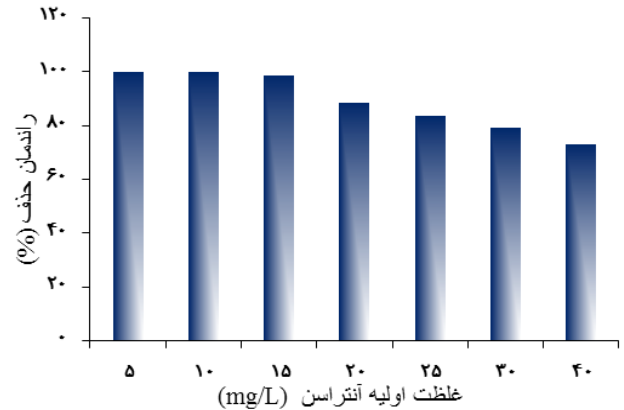
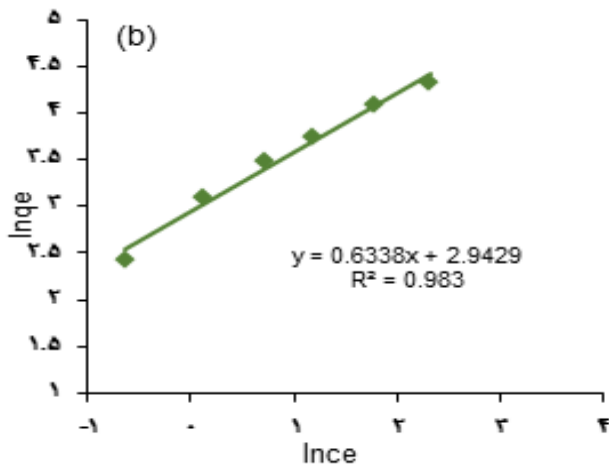
بهینه‌سازی پارامترهای جذب:

در نمودار ۱ میزان تغییرات جذب آنتراسن بر روی جاذب در pH های مختلف نشان داده شده است، که در آن با افزایش مقدار pH از ۳ به ۷، میزان حذف آنتراسن از ۳۸/۹۷ درصد به ۷۹/۰۵ درصد رسیده است. بنابراین بیش‌ترین بازدهی جذب در pH خنثی (معادل ۷) مشاهده شد.

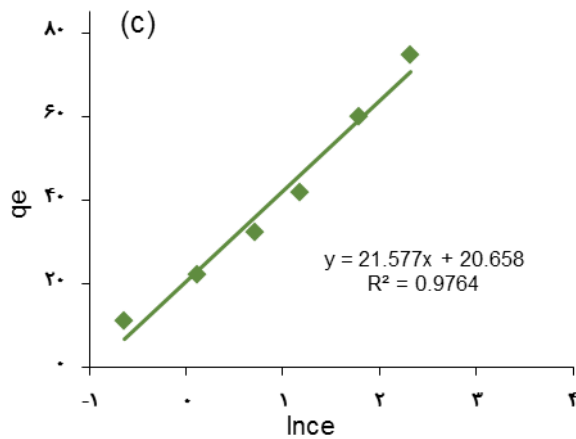


نمودار ۱. تاثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب آنتراسن توسط نانوجاذب سنتز شده (دوز جاذب ۰/۴ گرم بر لیتر، زمان تماس ۳۰ دقیقه، غلظت آنتراسن ۱۵ میلی گرم بر لیتر)

آزمایشات بهینه‌یابی دوز جاذب در فرایند جذب آنتراسن در نمودار ۲ نمایش داده شده است. که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ به ۰/۶ گرم بر لیتر، راندمان حذف آنتراسن از ۲۲/۸۷ به ۹۹/۶۱ درصد افزایش یافته است. اما در مقادیر بیش از ۰/۶ گرم بر لیتر جاذب، راندمان حذف تقریباً ثابت است.



نمودار ۴- تاثیر غلظت اولیه آنتراسن بر میزان جذب آنتراسن توسط نانوجاذب سنتز شده (pH معادل ۷، دوزجاذب ۰/۶ گرم بر لیتر، زمان تماس ۲۰ دقیقه)

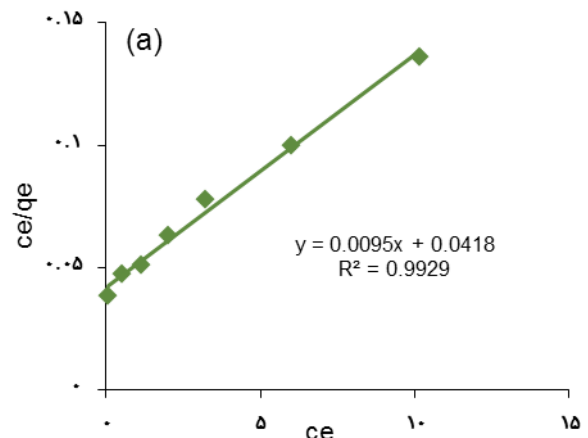


نمودار ۵- جذب آنتراسن توسط نانوجاذب سنتز شده بر اساس مدل جذب (a) لانگمویر (b) فروندلیچ (c) تمکین

سینتیک‌های شبه درجه اول و دوم در نمودار ۶ و پارامترهای به‌دست آمده از آن‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. این نتایج بیانگر این است که سینتیک شبه درجه دوم با $R^2 = 0.9998$ بهتر از سینتیک درجه اول جذب آنتراسن بر روی نانوساختار مغناطیسی را بیان می‌کند.

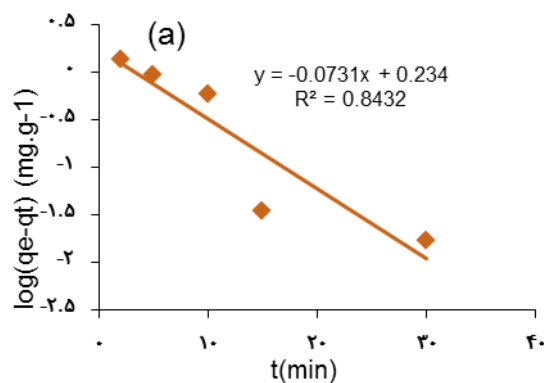
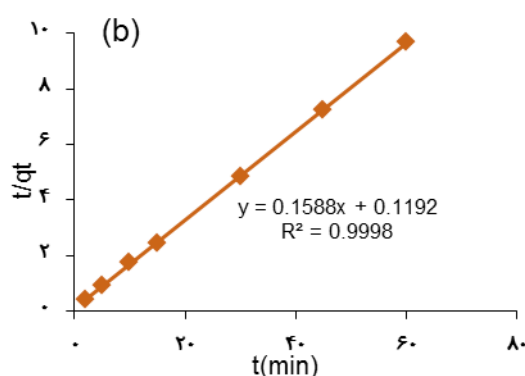
داده‌های به‌دست آمده از آزمایشات قابلیت استفاده مجدد از جاذب بیان می‌کند که راندمان حذف جاذب در ۷ دوره احیا متوالی به ترتیب ۱۰۰، ۹۸/۱۶، ۹۵/۴۳، ۹۰/۷۸، ۸۶/۲۳، ۸۲/۵۷، ۷۷/۰۹ درصد به‌دست آمد. داده‌ها بیانگر این است که کاهش چشمگیری در راندمان حذف جاذب‌های احیاء شده به‌خصوص در ۳ دوره اول احیاء دیده نمی‌شود.

نمودار ۵ ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب آنتراسن بر روی جاذب و جدول ۱ پارامترهای محاسبه شده از این ایزوترم‌ها را نشان می‌دهد. از مقایسه داده‌های حاصله و ضرایب همبستگی این سه مدل جذب می‌توان نتیجه گرفت که ایزوترم لانگمویر با ضریب همبستگی $R^2 = 0.9929$ بهتر از ایزوترم‌های دیگر می‌تواند تشریح کننده فرایند جذب آنتراسن توسط نانوساختار سنتز شده باشد. هر چند که سایر ایزوترم‌ها نیز دارای ضریب همبستگی بالایی هستند ولی با توجه به بیشتر بودن ضریب همبستگی لانگمویر می‌توان گفت که فرایند جذب بیشتر از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند. میزان q_{max} محاسبه شده ۱۰۵ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد که بیان کننده ظرفیت بالای جاذب در جذب آنتراسن است.



جدول ۱. پارامترهای ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب آنتراسن بر روی دندریمر مگنتیت سنتز شده

نوع ایزوترم	معادله	پارامتر	مقدار
لانگمویر	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} \cdot K_L}$	$q_{max} (mg g^{-1})$	۱۰۵/۲۶۳
		$K_L (L mg^{-1})$	۱
		R_L	۰/۰۲۴
		R^2	۰/۹۹۲۹
فروندلیچ	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$K_f [(mg g^{-1})(Lm g)^{1/n}]$	۱۸/۹۷۰
		n	۱/۵۷۷
		R^2	۰/۹۸۳
تمکین	$q_e = B \ln C_e + B \ln A$	$A (L g^{-1})$	۲/۶۰۵
		B	۲۱/۵۷۷
		$b (J mol^{-1})$	۱۱۴/۸۸۲
		R^2	۰/۹۷۸۶



نمودار ۶. جذب آنتراسن توسط نانوجاذب سنتز شده بر اساس مدل سینتیکی (a) شبه درجه اول (b) شبه درجه دوم

جدول ۲. پارامترهای سینتیک شبه درجه اول و دوم برای جذب آنتراسن بر روی دندریمر مگنتیت سنتز شده

نوع سینتیک	معادله	پارامتر	مقدار
شبه درجه اول	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$	$q_e (mg g^{-1})$	۲۰/۰۵۸
		$K_1 (min^{-1})$	۰/۲۶۲۳
		R^2	۰/۸۴۳۲
شبه درجه دوم	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$q_e (mg g^{-1})$	۶/۲۹۷
		$K_2 (g mg^{-1} min^{-1})$	۰/۲۱۱۵
		R^2	۰/۹۹۹۸

بحث

نتایج حاصل از آنالیز جاذب بوسیله FTIR، SEM و XRD نشان داد که سنتز نانوذرات با موفقیت انجام گرفته و پلیمریزاسیون گروه‌های عاملی و اصلاح سطح هسته مغناطیسی به‌درستی انجام شده است (۲۰، ۲۱).

انجام آزمایشات مربوط به فاکتورهای جذب نشان داد که pH نقش مهمی در فرایند جذب سطحی و ظرفیت جذب دارد که ناشی از بارسطحی جاذب، میزان یونیزاسیون مواد موجود در محلول و همچنین تفکیک گروه‌های عاملی موجود در جایگاه‌های جذب است. در این پژوهش pH بهینه در محدوده خنثی و معادل ۷ به‌دست آمد. در اثر تغییرات اسیدیته نیروی الکترواستاتیک میان سطح آلاینده و کاتالیست تغییر می‌کند، در نتیجه کاهش یا افزایش pH در حالت‌های غیر از خنثی سبب کاهش میزان جذب می‌شود (۲۰). علاوه بر آن آنتراسن هیچ گروه عاملی در سطح خود ندارد به‌همین دلیل در pH های خنثی جذب بهتری را نشان می‌دهد. نتایج به‌دست آمده با تحقیقات قبلی برای جذب هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای از آب مشابهت دارد. در آن مطالعه با افزایش مقدار pH، راندمان حذف نیز بیشتر شده و درصد حذف در pH معادل ۷ به بالاترین مقدار خود رسید (۲۲). برخلاف مطالعه حاضر، تحقیقاتی نیز وجود دارند که با افزایش مقدار pH در آن‌ها، میزان جذب ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای کاهش پیدا کرده و بیشترین راندمان حذف در pH معادل ۲ به‌دست آمده است (۴). از مقایسه مطالعه مخالف با تحقیق حاضر می‌توان گفت که جذب آنتراسن در محدوده pH خنثی به عنوان امتیازی برای جاذب سنتز شده در این تحقیق محسوب می‌شود، زیرا برای جذب این آلاینده از منابع آبی با استفاده از این جاذب نیازی به تنظیم pH وجود ندارد.

مقدار جاذب عامل مهمی در تعیین ظرفیت جاذب است. بررسی تاثیر جاذب بر فرایند جذب آنتراسن نشان داد که با افزایش مقدار جاذب تا ۰/۴ گرم بر لیتر، کارایی حذف به دلیل افزایش سایت‌های فعال جذب قابل دسترس برای آنتراسن زیادتر شده است. اما با زیادتر شدن مقدار جاذب از ۰/۴ گرم بر لیتر، بازدهی حذف افزایشی پیدا نکرده و تاثیری بر راندمان حذف نداشت که این پدیده را می‌توان به غیراشباع ماندن تعدادی از جایگاه‌های جذب سطحی نسبت داد که نتیجه آن کاهش میزان جذب نسبت به قبل است. بنابراین افزایش مقدار جاذب فقط باعث زیادتر شدن هزینه سنتز جاذب می‌شود (۲۳). نتایج حاضر با مطالعات قبلی برای جذب PAHs ها به وسیله جاذب مطابقت دارد. در آن مطالعات اثر دوز جاذب (در محدوده ۰/۰۵ تا ۲ گرم بر لیتر) بر راندمان حذف مورد آزمایش قرار گرفت که در آن‌ها با افزایش دوز جاذب راندمان حذف هم بیشتر شد و سپس در غلظت جاذب ۱ گرم بر لیتر به میزان بهینه خود رسید و

ثابت باقی‌ماند (۲۴).

نتایج بررسی تاثیر زمان واکنش بر جذب آنتراسن توسط جاذب بیانگر آن بود که جذب در دقایق اولیه با سرعت زیادی انجام گرفت و این به علت تعداد سایت‌های خالی فعال و جایگاه‌های تبادل‌پذیر جاذب است. با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش یافته تا این که در ۲۰ دقیقه به تعادل می‌رسد و پس از آن میزان جذب تقریباً ثابت است. به عبارت دیگر با گذشت زمان به مرور جایگاه‌های فعال جذب انباشت شده و تعداد آن‌ها در جاذب کاهش می‌یابد (۲۵). نتایج به‌دست آمده با تحقیقات قبلی برای جذب هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای از آب مشابهت دارد. در آن مطالعه با زیاد شدن زمان تماس راندمان حذف هم بیشتر شده و زمان ۳۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل به‌دست آمد (۲۶). برخلاف مطالعه حاضر که در دقایق اولیه سرعت جذب بالایی دارد و در زمان نسبتاً کوتاهی به بالاترین راندمان حذف رسیده است، تحقیقاتی نیز در این زمینه وجود دارند که درصد حذف PAHs ها به وسیله جاذب در دقایق اولیه بسیار کم بوده و زمان رسیدن به بالاترین راندمان حذف حدود ۴ ساعت است (۳). مطالعاتی نیز با زمان جذب بسیار طولانی‌تر (حدود ۲۴ ساعت) برای حذف این ترکیبات گزارش شده است (۶). بنابراین در مطالعه حاضر با توجه به کوتاه بودن زمان تعادل، استفاده از نانوجاذب سنتز شده برای حذف آنتراسن می‌تواند از اهمیت بالایی برخوردار باشد. نتایج بررسی غلظت آنتراسن بر فرایند جذب مشخص کرد که افزایش غلظت آنتراسن منجر به کاهش راندمان حذف می‌شود. چون به ازای مقدار معینی از جاذب، جایگاه‌های جذب ثابت هستند. بنابراین با افزایش غلظت آلاینده و در نتیجه اشباع شدن جایگاه‌های خالی جذب، بازدهی حذف کاهش می‌یابد (۲۷). نتایج حاضر با مطالعات قبلی برای جذب PAHs ها به وسیله جاذب مطابقت دارد. در آن مطالعات نیز با افزایش غلظت این ترکیبات (از ۱۰۰ به ۴۰۰ میکروگرم بر لیتر)، راندمان حذف (از ۹۸ درصد به ۷۸ درصد) کاهش یافت (۲۸). برخلاف مطالعه حاضر، تحقیقاتی نیز وجود دارند که افزایش غلظت اولیه PAHs ها (از ۰/۱ به ۱۵ میلی گرم بر لیتر) باعث افزایش راندمان حذف می‌گردد (۲۹).

داده‌های به‌دست آمده از سری آزمایشات بررسی قابلیت استفاده مجدد از دندریمر مگنتیت ساخته شده نشان داد که این جاذب می‌تواند حداقل تا ۷ دوره احیاء، راندمان بالای خود در حذف آنتراسن را حفظ کند. که پتانسیل بالای جاذب را نشان می‌دهد.

ایزوترم‌های جذب مبتنی بر ویژگی‌های جذبی و داده‌های تعادلی می‌توانند به توصیف چگونگی واکنش جذب شونده با مواد جاذب کمک کنند و در بهینه سازی میزان مصرف جاذب نقش اساسی دارند. داده‌های آزمایشگاهی با سه مدل ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بررسی شدند. داده‌های به‌دست آمده نشان دادند که مطابقت

راندمان حذف در pH برابر ۷، زمان تماس ۲۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۴ در غلظت اولیه آنتراسن ۱۵ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. از جمله برتری‌های شایان توجه و نقاط قوت جاذب می‌توان به پتانسیل بالای آن در جذب آنتراسن، قابلیت احیاء جاذب و زمان کوتاه جذب اشاره کرد. علی‌رغم مزایای بالای جاذب، هزینه بالای سنتز آن را می‌توان از جمله مهم‌ترین محدودیت‌های این پژوهش محسوب کرد. در مجموع نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با دندریمر، جاذبی موثر در حذف آنتراسن از محیط‌های آبی است و کاربرد آن در تصفیه آب آلوده و پساب‌های صنعتی پیشنهاد می‌شود.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه با عنوان سنتز و اصلاح نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن توسط پلیمرهای دندریمر به منظور حذف ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه ای از آب (مطالعه موردی : نفتالین و آنتراسن) در مقطع دکتری است. نویسندگان مقاله از حمایت آزمایشگاهی گروه مهندسی محیط زیست (مهندسی آب و فاضلاب) دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

داده‌ها با مدل لانگمویر بیش از بقیه مدل‌ها است و بنابراین جذب بر روی جاذب بیش‌تر به صورت تک لایه و همگن است. از طرفی پارامتر $R_L = 0/214$ به دست آمده در این مدل در محدوده ۰-۱ بود که بیانگر مطلوب بودن نوع فرایند جذب است. همچنین مقدار بالای q_{max} در این مدل، بالا بودن ظرفیت جذب جاذب را نشان می‌دهد که ناشی از ساختار حفره‌ای دندریمرها و وجود مقادیر زیاد گروه‌های عملکردی سطحی در آن‌ها است. علاوه بر آن ایجاد پیوند $\pi-\pi$ بین لیگاند سطحی جاذب و مولکول‌های آنتراسن باعث افزایش میزان جذب و بازدهی حذف می‌شود. نتایج به دست آمده با مطالعات قبلی که از مدل لانگمویر پیروی می‌کند مطابقت دارد (۲۶). مقادیر به دست آمده از ضریب همبستگی و سایر داده‌های مدل‌های سینتیکی جذب آنتراسن بر روی نانوذره مغناطیسی اصلاح شده با پلیمرهای دندریمر نشان داد که جذب از مدل سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌نماید و داده‌ها با این مدل بهتر توصیف می‌شوند. بنابراین مکانیسم غالب در فرایند جذب حاضر، بیشتر جذب شیمیایی است. به طور کلی، به منظور افزایش ظرفیت جذب نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، پلیمریزاسیون دندریمرها بر روی هسته مگنتیت انجام گرفت و لیگاندهای سطحی بنزآلدئید نیز با ایجاد پیوند $\pi-\pi$ با مولکول‌های آنتراسن توانستند کارایی حذف را افزایش دهند. بهترین

REFERENCES

1. Karyab H, Yunesian M, Nasseri S, Mahvi AH, Ahmadkhaniha R, Rastkari N, et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in drinking water of Tehran, Iran. *J Environ Heal Sci Eng*. 2013;11(1):25.
2. Yang K, Wu W, Jing Q, Zhu L. Aqueous Adsorption of Aniline, Phenol, and their Substitutes by Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Environ Sci Technol*. 2008;42(21):7931-6.
3. Rasheed A, Farooq F, Rafique U, Nasreen S, Aqeel Ashraf M. Analysis of sorption efficiency of activated carbon for removal of anthracene and pyrene for wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(1):145-50.
4. Gupta H. Anthracene removal from water onto activated carbon derived from vehicular tyre. *Sep Sci Technol*. 2018;53(4):613-25.
5. Hassan SSM, El Azab WIM, Ali HR, Mansour MSM. Green synthesis and characterization of ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of anthracene. *Adv Nat Sci Nanosci Nanotechnol*. 2015;6(4):045012.
6. Yakout SM, Daifullah AAM, El-Reefy SA. Adsorption of Naphthalene, Phenanthrene and Pyrene from Aqueous Solution Using Low-Cost Activated Carbon Derived from Agricultural Wastes. *Adsorpt Sci Technol*. 2013;31(4):293-302.
7. Yang X, Li J, Wen T, Ren X, Huang Y, Wang X. Adsorption of naphthalene and its derivatives on magnetic graphene composites and the mechanism investigation. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2013;422:118-25.
8. Asenjo NG, Álvarez P, Granda M, Blanco C, Santamaría R, Menéndez R. High performance activated

- carbon for benzene/toluene adsorption from industrial wastewater. *J Hazard Mater*. 2011;192(3):1525–32.
9. Zhu J, Gu H, Guo J, Chen M, Wei H, Luo Z, et al. Mesoporous magnetic carbon nanocomposite fabrics for highly efficient Cr (VI) removal. *J Mater Chem A*. 2014;2(7):2256–65.
 10. Maleki A, Rahimi R, Maleki S. Preparation and characterization of magnetic chlorochromate hybrid nanomaterials with triphenylphosphine surface-modified iron oxide nanoparticles. *J Nanostructure Chem*. 2014;4(4):153–60.
 11. Khodadust R, Unsoy G, Yalcin S, Gunduz G, Gunduz U. PAMAM dendrimer-coated iron oxide nanoparticles: synthesis and characterization of different generations. *Journal of nanoparticle research*. 2013;15(3):1488.
 12. Touzani R. Dendrons, Dendrimers New Materials for Environmental and Science Applications. *J Mater Environ Sci*. 2011;2(3):201–14.
 13. Rajesh Prasanna P, Selvamani P, Gomathi E. Waste water treatment through dendrimer - Conjugated magnetic nanoparticles. *Int J ChemTech Res*. 2013;5(3):1239–45.
 14. Ilaiyaraja P, Singha Deb AK, Ponraju D, Venkatraman B. Removal of cobalt from aqueous solution using xanthate functionalized dendrimer. *Desalination and Water Treatment*. 2014;52(1-3):438-45.
 15. Gao M, Li W, Dong J, Zhang Z, Yang B. Synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂ core-shell composite nanoparticles. *World Journal of Condensed Matter Physics*. 2011;1(02):49 –54.
 16. Yu W, Xie H. A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications. *J Nanomater*. 2012;2012:1–17.
 17. Chou C-M, Lien H-L. Dendrimer-conjugated magnetic nanoparticles for removal of zinc (II) from aqueous solutions. *J Nanoparticle Res*. 2011;13(5):2099–107.
 18. Aliannejad SH, Kashi G, Khezri SM M. Removal of Fluoride from Drinking Water Using an Electrocoagulation Reactor, Batch Experiments. *J Saf Promot Inj Prev*. 2014;2(1):47–54.
 19. Sahlabadi F, Jasemi zad T GSM. Evaluation of Barberry Stems ash on Chromium (VI) Removal Efficiency from Aqueous Solutions. *J Saf Promot Inj Prev*. 2017;5(1):25–32.
 20. Aliannejadi S, Hassani AH, Panahi HA, Borghei SM. Fabrication and characterization of high-branched recyclable PAMAM dendrimer polymers on the modified magnetic nanoparticles for removing naphthalene from aqueous solutions. *Microchem J*. 2019;145:767–77.
 21. Ladani NK, Patel MP, Patel RG. ChemInform Abstract: A Convenient One-Pot Synthesis of Series of 3-(2,6-Diphenyl-4-pyridyl)hydroquinolin-2-one under Microwave Irradiation and Their Antimicrobial Activities. *ChemInform*. 2009;40(24).
 22. Budhwani N. Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Present in Tyre Pyrolytic Oil Using Low Cost Natural Adsorbents. *Environ Ecol Eng*. 2015;9(2):186–90.
 23. Zazouli MA BD. Adsorption of 2-Chlorophenol on Activated Carbon Prepared from Orange and Banana Husk: Equilibrium and Kinetic Studies. *J Saf Promot Inj Prev*. 2016;4(2):117–28.
 24. Das P, Goswami S, Maiti S. Removal of naphthalene present in synthetic waste water using novel Graphene /Graphene Oxide nano sheet synthesized from rice straw: comparative analysis, isotherm and kinetics. *Front Nanosci Nanotechnol*. 2016;2(1):38-42
 25. Massoudinejad MR, Eslami A KM. Removal of Mn²⁺ from aqueous solution using Clinoptilolite

coated with manganese dioxide. *J Saf Promot Inj Prev.* 2015;2(4):265–72.

26. El Khames Saad M, Khiari R, Elaloui E, Moussaoui Y. Adsorption of anthracene using activated carbon and *Posidonia oceanica*. *Arab J Chem.* 2014 Jan;7(1):109–13.

27. Mousavi SA, Khashij M SP. Adsorption Isotherm Study and Factor Affected on Methylene Blue Decolorization using Activated Carbon Powder Prepared Grapevine Leaf. *J Saf Promot Inj Prev.* 2016;3(4):249–56.

28. Hassan SSM, Abdel-Shafy HI, Mansour MSM. Removal of pyrene and benzo(a)pyrene micropollutant from water via adsorption by green synthesized iron oxide nanoparticles. *Adv Nat Sci Nanosci Nanotechnol.* 2018 Jan 29;9(1):015006.