

سنتز نانوذرات Fe_3O_4 اصلاح شده با دندیرمهای پرشاخه برای حذف آنتراسن از آب های آلوده

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

(۱) گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

(۲) گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکز، تهران، ایران

(۳) دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۱۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۸/۱۱

چکیده

مقدمه: آنتراسن از آلاینده های شیمیایی و پایدار است که با انتشار در محیط زیست وارد زنجیره غذایی شده و آسیب های جبران ناپذیری به سیستم ایمنی بدن وارد می کند. هدف از این پژوهش حذف آنتراسن از محلول های آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده است.

مواد و روش ها: ابتدا نانوذرات Fe_3O_4 با پوشش دی اکسید سیلیسیوم سنتز شده و سپس با دندیرمهای آلی اصلاح شدند. مشخصات جاذب با XRD، FTIR و SEM تعیین شد. سپس تاثیر فاکتورهای مختلف در فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت. از دستگاه اسپکتروفتومتر (UV/Vis) برای اندازه گیری میزان آنتراسن در محلول ها استفاده شد. هم چنین قابلیت احیاء جاذب مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته های پژوهش: بیشترین راندمان حذف در زمان واکنش ۱۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۷ گرم بر لیتر، غلظت آنتراسن ۲۰ میلی گرم بر لیتر در pH=۷ به دست آمد. نتایج این آزمایش نشان داد که فرآیند جذب، وابسته به ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم است. هم چنین بر اساس یافته ها، جاذب قابلیت احیاء تا ۵ دوره را دارد.

بحث و نتیجه گیری: با توجه به نتایج، دندیرم مغناطیسی سنتز شده می تواند آنتراسن را با راندمان بالایی از محلول های آبی حذف کند و جاذبی مناسب و کارآمد برای حذف آنتراسن از آب های آلوده است.

واژه های کلیدی: آنتراسن، جذب، آب آلوده، دندیرمهای پرشاخه

* نویسنده مسئول: گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

Email: ahh1346@gmail.com

Copyright © 2019 Journal of Ilam University of Medical Science. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution international 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits copy and redistribute the material, in any medium or format, provided the original work is properly cited.

مقدمه

هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای گروه بزرگی از ترکیبات آلی دارای دو تا هفت حلقه بنزنی می باشند. این ترکیبات به دلیل عدم تجزیه بیولوژیکی سریع توسط میکروارگانیسم ها و ایجاد سمیت، اثرات مخربی بر روی سیستم ایمنی بدن می گذارند و خطر جدی برای سلامتی انسان تلقی می شوند (۱). مشخصه های فیزیکی PAHs با توجه به وزن ملکولی و ساختار آن ها متفاوت می باشد. فشار بخار PAHs و حلالیت آن ها با افزایش وزن ملکولی کاهش می یابد (۲). PAHs با مقدار قابل ملاحظه ای در تولید مشتقات قطران زغال سنگ به وجود می آیند. این ترکیبات هم چنین از طریق پالایشگاه ها و نشت نفت از نفتکش ها وارد محیط زیست می شوند. گازهای خروجی از موتورهای بنزین سوز و دیزلی، دود ناشی از سوختن چوب و زغال سنگ یا سایر فرآورده های احتراق ناقص، از منابع تولید PAHs هستند (۳،۴). آنتراسن به عنوان یک ترکیب واسطه برای تولید رنگ ها و ساخت رزین ها استفاده می شود. این ماده به عنوان رقیق کننده برای محافظت از چوب، حشره کش یا قارچ کش برای محصولات زراعی نیز به کار می رود (۵). هنگامی که آنتراسن وارد بدن می شود، پوست، خون، معده، روده ها، سیستم لنفاوی، کلیه ها و کبد را هدف قرار می دهد. افرادی که در معرض آنتراسن قرار دارند معمولاً سردرد، تهوع، التهاب معده و روده و هم چنین آسیب های پوستی مانند سوزش و خارش را تجربه می کنند. این ماده در بدن خاصیت جهش زایی دارد و باعث ایجاد انواع سرطان ها می شود (۶،۷).

فرآورده های مختلفی برای حذف PAHs از آب های آلوده بررسی شده است. انواع فرآورده های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی که شامل روش های متداولی مانند تجزیه بیولوژیکی، فیلتراسیون، انعقاد، جذب، تبادل یونی، و الکترولیز هستند (۸،۹). فرآیند جذب متداول ترین روش برای حذف PAHs ها است. از مزایای استفاده از تکنیک جذب می توان به هزینه های پایین این فرآیند، طراحی و بهره برداری آسان، راندمان بالای حذف و قابلیت احیاء جاذب اشاره

کرد (۱۰). در تحقیقات گذشته برای حذف PAHs از محیط های آبی با روش جذب از مواد مختلفی مانند کربن فعال (۱۱)، گرافن (۱۲) و انواع جاذب های مغناطیسی (۱۳) استفاده شده است. در بین جاذب های مختلف، نانوذرات مغناطیسی به علت مزایایی نظیر کارایی بالا، قابلیت بازیابی سریع، مساحت سطح بالا، حمل و نقل راحت و هزینه پایین توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۱۴،۱۵).

طی دهه های گذشته، نانوذرات اکسید آهن کاربرد وسیعی در زمینه های مختلف از جمله حامل های دارویی، کاتالیزور برای واکنش های شیمیایی، جذب میکروویو، برنامه های کاربردی پزشکی و زمینه های محیط زیستی داشته است (۱۶). دندیرمها ماکرومولکول های شاخه داری هستند که از یک هسته منشعب شده و به شکل تکرار شونده ای به یکدیگر متصل هستند. در ساخت دندیرمها اندازه و جرم مولکولی آن ها به طور دقیق قابل کنترل است (۱۷،۱۸). امروزه به کارگیری نانوساختارها در فرآورده های تصفیه آب و فاضلاب بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از قابلیت های دندیرم می توان به حمل مولکول های مهمان در حفره های خالی موجود بین شاخه های دندیرم و اتصال آن ها به سطح دندیرم اشاره کرد. این امتیاز باعث شده که دندیرمها برای کاربردهای مختلفی مانند جداسازی مولکول های آلاینده از محیط های آبی، تصفیه فاضلاب، ساخت حسگرها و حامل دارو مورد استفاده قرار گیرند (۱۸).

این مطالعه برای حذف آنتراسن از محیط های آبی به منظور حفظ سلامت و بهداشت انسان و تعیین میزان کارایی نانوساختار سنتز شده صورت گرفته است. میزان پارامترهای موثر در جذب، قابلیت احیاء جاذب، هم چنین ایزوترم و سینتیک جذب نیز بررسی شد.

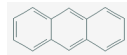
مواد و روش ها

مواد شیمیایی و دستگاه ها: در این پژوهش مواد شیمیایی استفاده شده همگی از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. در تمامی مراحل آزمایش از آب دوبار تقطیر برای کاهش عوامل مزاحم در آب استفاده شد. از دستگاه pH متر Jenway مدل ۳۵۱۰ برای تنظیم میزان pH در محلول های آبی، ترازوی دیجیتال

آزمایشگاهی با دقت ± 0.0001 مدل ED124S Sartorius و اسپکتروفتومتر شرکت HACH (مدل DR5000) استفاده شد. برای آنالیز نانوساختار تولید شده از شرکت Panalytical مدل XRD

FTIR، XPERT-PRO شرکت PerkinElmer مدل Spectrum Two و SEM شرکت TE-SCAN مدل MIRA3 استفاده شد. مشخصات آنتراسن در جدول شماره ۱ نمایش داده شده است.

جدول شماره ۱. مشخصات آنتراسن

ساختار شیمیایی	فرمول شیمیایی	جرم مولکولی (g/mol)	چگالی (g/cm ³)	نقطه جوش (°C)	نقطه ذوب (°C)	حلالیت در آب (g/L)
	C ₁₄ H ₁₀	178.23	1.13	340	213-217	< 0.0001

سنتز نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده با دی اکسید سیلیسیوم ($Fe_3O_4 @ SiO_2$): برای ساخت نانوذرات Fe_3O_4 از روش هم رسوبی استفاده شد. به این منظور نمک های کلرید آهن II و III (نسبت مولی ۲:۱) در بالن شیشه ای حاوی ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونایز حل شدند. رنگ محلول در این مرحله نارنجی بود. سپس محلول آمونیاک ۲۵ درصد به آرامی به بالن اضافه شد تا محلول به طور کامل سیاه رنگ شد و pH آن به ۱۰ رسید. محلول در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت هم زده شد. تمامی مراحل سنتز جاذب از ابتدا تا انتها تحت گاز نیتروژن انجام گرفت. سپس نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده با آهنربای خارجی از بالن جدا شد. در ادامه برای ایجاد پوشش دی اکسید سیلیسیوم (SiO_2) بر روی نانوذرات Fe_3O_4 از تترا اتیل اورتو سیلیکات استفاده شد. به این منظور محلول تترا اتیل اورتوسیلیکات در اتانول (با غلظت مولی ۲/۲۵ مول بر لیتر) تهیه شد. برای ساخت این محلول ۴۰ میلی لیتر تترا اتیل اورتو سیلیکات و ۸۰ میلی لیتر اتانول با هم مخلوط شده و به Fe_3O_4 سنتز شده اضافه شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. رسوب حاصله در آن در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد خشک گردید. در این مرحله نانوذرات Fe_3O_4 با پوشش SiO_2 آماده شدند (۱۹،۲۰).

اصلاح سطح نانوذرات $Fe_3O_4 @ SiO_2$ به وسیله دندریمرهای پرشاخه: در این مرحله برای اصلاح سطح نانوذرات $Fe_3O_4 @ SiO_2$ به وسیله دندریمرهای پرشاخه از ماده ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) به عنوان حد واسط استفاده شد. به

این منظور ۲ گرم از $Fe_3O_4 @ SiO_2$ ساخته شده در مرحله قبل داخل یک بالن ته گرد ریخته شد. سپس در ظرفی جداگانه محلول APTES در تولوئن (با غلظت مولی ۰/۲۲ مول بر لیتر) تهیه شد. برای ساخت این محلول ۲/۵ میلی لیتر APTES و ۴۷/۵ میلی لیتر تولوئن با هم مخلوط شده و سپس به $Fe_3O_4 @ SiO_2$ موجود در بالن اضافه شدند. مخلوط حاصل روی حرارت ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴۸ ساعت هم زده شد. در نتیجه APTES بر روی نانوذرات $Fe_3O_4 @ SiO_2$ پیوند زده شد و نانوذرات مغناطیسی حاصله آماده اصلاح به وسیله پلیمرهای دندریمری شدند (۲۱). برای انجام این کار نانوذرات مغناطیسی در یک بالن دو دهانه ریخته شدند. سپس برای ساخت نسل های دندریمر از دو واکنش متوالی استفاده شد. در واکنش اول و برای پیوند نیم نسل دندریمر بر روی نانوذرات مغناطیسی، در ظرفی جداگانه محلول متیل آکریلات در متانول (با غلظت مولی ۱/۱۱ مول بر لیتر) تهیه شد. برای این کار ۱۵ میلی لیتر متیل آکریلات با ۱۵۰ میلی لیتر متانول مخلوط شد. مخلوط حاصله به نانو ذرات مغناطیسی موجود در بالن اضافه شد. محتویات بالن در حمام آب با دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۲۴ ساعت مخلوط شد. سپس نانوذرات حاصله به وسیله آهنربا جدا شدند. این ذرات در واقع نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با نیم نسل دندریمر هستند. در واکنش دوم و برای ساخت یک نسل کامل دندریمر، در ظرفی جداگانه محلول اتیلن دی آمین در متانول (با غلظت مولی ۲/۹۸ مول بر لیتر) تهیه شد. برای این کار ۳۰ میلی لیتر اتیلن دی آمین با

۱۵۰ میلی لیتر متانول مخلوط شد. این مخلوط به نانوذرات بدست آمده از واکنش اول اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد در حمام آب مخلوط شدند. در این مرحله یک نسل کامل دندریمر ساخته شد. برای ساخت نسل های بیشتر دندریمر این دو واکنش به صورت متوالی تکرار شدند تا در نهایت ۱۲ نسل دندریمر تولید شد (۲۲،۲۳).

آزمایش های ناپیوسته جذب: این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است. به دلیل حلالیت بسیار کم آنتراسن در آب، از اتانول با درجه خلوص بالا (>۹۹ درصد) به عنوان حلال استفاده شد. محلول آنتراسن در اتانول به مدت ۲ ساعت در شیکر و سپس ۳۰ دقیقه در شیکر دمایی و ۱۵ دقیقه در اولتراسونیک قرار گرفت تا محلول کاملاً یکنواخت به دست آمد. به منظور بررسی اثر pH، محلول هایی از آنتراسن با

غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر و حجم ۲۵ میلی لیتر در ارلن تهیه شد. در تمامی آزمایشات بهینه یابی، محلول های آنتراسن با حجم ۲۵ میلی لیتر تهیه شدند و واکنش ها در ارلن انجام شد. pH نمونه ها در دامنه ۱۰-۳ با استفاده از محلول های اسیدکلریدریک ۰/۰۱ مولار (برای اسیدی کردن نمونه ها) و هیدروکسیدسدیم ۰/۰۱ مولار (برای قلیایی کردن نمونه ها) تنظیم شده و با دستگاه pH متر بررسی شد. سپس مقدار ۰/۵ گرم بر لیتر از جاذب ساخته شده به هر کدام از آن ها اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شدند. در ادامه، نمونه ها سانتریفوژ (۷۰۰۰ دور در دقیقه) و فیلتر شدند. میزان آنتراسن موجود در نمونه ها با دستگاه اسپکتروفتومتر ($\lambda_{max} = 251 \text{ nm}$) قرائت شد. مقدار جذب آنتراسن با استفاده از فرمول ۱ محاسبه شد:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M}$$

فرمول ۱

در این فرمول C_0 و C_e غلظت آنتراسن در زمان صفر و تعادل است (برحسب میلی گرم بر لیتر)، q_e میزان جذب (بر حسب میلی گرم بر گرم)، V حجم محلول (بر حسب لیتر)، M جرم جاذب (بر حسب گرم) است. بعد از تعیین pH بهینه، آزمایشات جذب برای تعیین بهینه غلظت جاذب در محدوده ۱/۵-۰/۰۱ گرم بر لیتر و تعیین بهینه زمان واکنش در محدوده زمانی ۱-۴۵ دقیقه انجام شد. برای بررسی اثر غلظت اولیه آنتراسن در فرآیند جذب نیز آزمایشاتی با غلظت های مختلف آنتراسن (۴۰-۱ میلی گرم بر لیتر) انجام شد. برای اطمینان از صحت آزمایشات انجام شده، تمامی آزمایشات ۳ مرتبه تکرار شدند. در ادامه قابلیت احیاء جاذب بررسی شد. در آزمایشات احیاء تمامی پارامترها در حالت بهینه خود مورد استفاده قرار گرفتند. به این منظور در هر مرحله ۱۰ میلی لیتر از حلال اتانول بر روی جاذب ریخته شده و جاذب به مدت ۱۵ دقیقه در شیکر دمایی و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در اولتراسونیک قرار گرفت. با انجام عملیات احیاء، جاذب می تواند به طور نسبی قابلیت جذب اولیه خود را به

دست آورد. سپس به منظور شستشوی جاذب و استفاده مجدد از آن، به مدت ۵ دقیقه سانتریفوژ شد (۲۴). هم چنین از ۳ مدل ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای بررسی مطالعات جذب تعادلی و از ۲ مدل سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای بررسی سینتیک جذب استفاده شد.

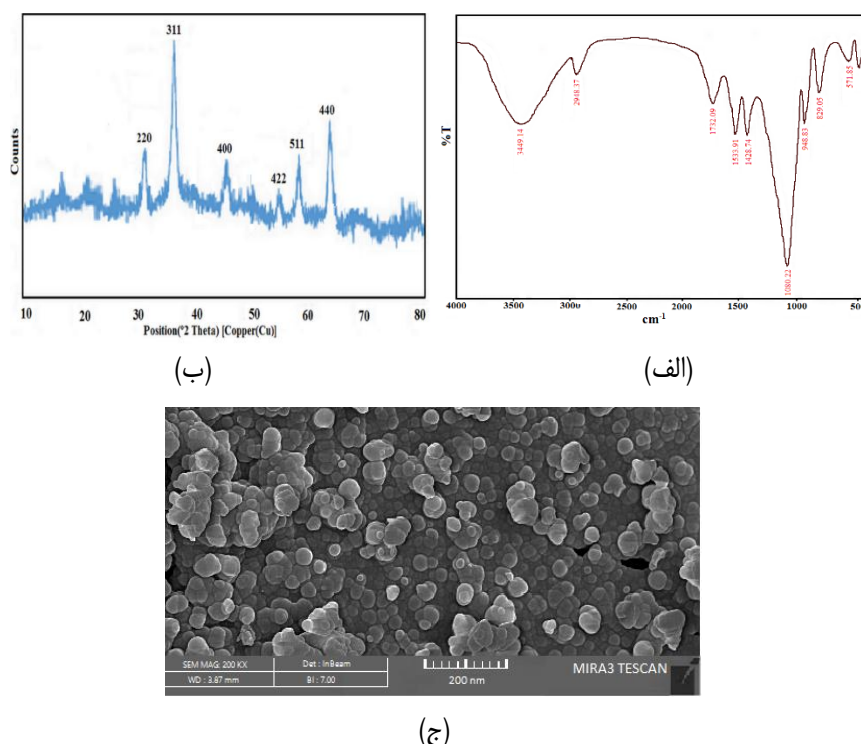
مقایسه ای بین درصد حذف آنتراسن توسط نانوجاذب اولیه ($Fe_3O_4 @ SiO_2$) و نانوجاذب اصلاح شده با نسل های دندریمر: به منظور بررسی تاثیر اصلاح نانوذرات با دندریمر در افزایش میزان جذب آنتراسن، مقایسه ای بین میزان حذف آنتراسن توسط نانوجاذب اولیه و نانوجاذب های اصلاح شده صورت گرفت. برای انجام این آزمایش در ۴ ارلن به مقدار ۲۵ میلی لیتر از محلول آنتراسن با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر ریخته شد. این آزمایش ها در شرایط بهینه انجام شد. سپس هر یک از ۴ جاذب ساخته شده در مراحل مختلف سنتز به یک ارلن اضافه شدند (غلظت جاذب در ارلن ۰/۷ گرم بر لیتر بود). نمونه ها به مدت ۱۰ دقیقه روی شیکر قرار گرفتند. سپس سانتریفوژ (۷۰۰۰ دور در

دقیقه) و فیلتر شدند، و میزان آنتراسن موجود در محلول به وسیله اسپکتروفتومتر UV-Vis اندازه گیری شد. تعیین پتانسیل زتا (pH_{PZC}): نقطه ای است که در آن بار سطحی جاذب خنثی است. به منظور بررسی pH نقطه بار سطح صفر (pH_{PZC})، ابتدا در ۸ بشر محلول NaCl ۰/۰۱ مولار (با حجم ۲۵ میلی لیتر) ریخته شد و pH آن ها به وسیله دستگاه pH اندازه گیری شد. سپس برای تنظیم و ساخت pH ۳ تا ۱۰، از محلول های ۰/۱ مولار اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم استفاده گردید که به صورت قطره قطره به بشرها اضافه شدند. سپس جاذب با غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر به هر کدام از بشرها اضافه شد. نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت در روی شیکر مخلوط شدند. پس از آن میزان pH محلول های مورد نظر دوباره به وسیله دستگاه pH اندازه گیری شد (۲۵).

یافته های پژوهشی

تعیین ویژگی های دندریمر مگنتیت سنتز شده: به منظور بررسی صحت پیوندهای تشکیل شده و تشخیص گروه های عاملی موجود در نانوجاذب، آنالیز FTIR به کار گرفته شد. هم چنین برای تشخیص و شناسایی فاز جاذب، از آنالیز XRD و برای بررسی شکل ظاهری و مورفولوژی نانوساختار سنتز شده، از آنالیز SEM استفاده شد. نتایج آنالیزهای FTIR،

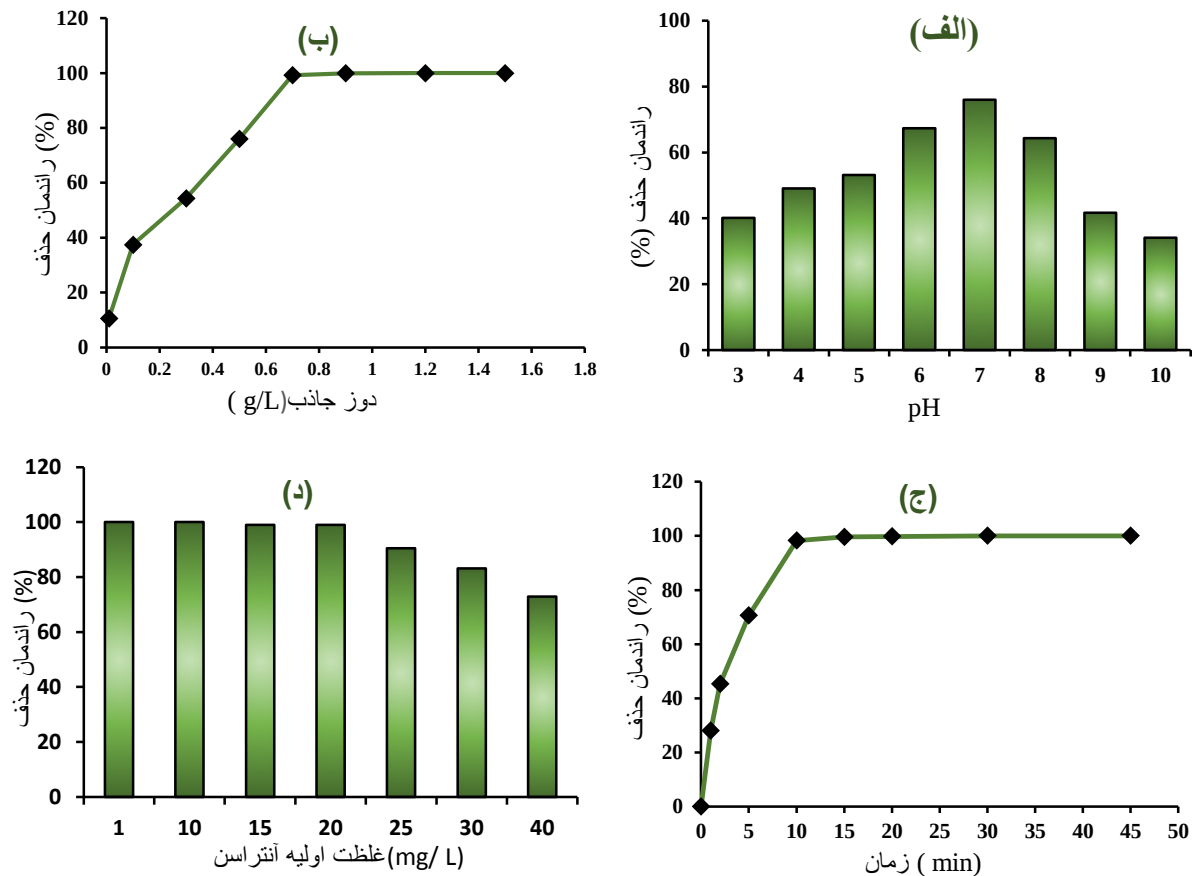
XRD و SEM به ترتیب در شکل شماره ۱ (الف)، ۱ (ب) و ۱ (ج) نشان داده شده است. بر طبق نتایج آنالیز FTIR، پیک ناحیه 3449 cm^{-1} مربوط به آب جذب شده و ناشی از ارتعاشات کششی پیوند OH است. پیک موجود در 948 cm^{-1} مربوط به باندهای کششی Si-OH است. پوشش دی اکسید سیلیسوم بر روی نانوذره Fe_3O_4 با پیک بلند در ناحیه 1080 cm^{-1} اثبات شده است. پیک 571 cm^{-1} و 829 cm^{-1} نشان دهنده پیوند Fe-O است و سنتز صحیح ذرات Fe_3O_4 را مشخص می کند (۲۶). پیک 1428 cm^{-1} مربوط به باند CH_2 و پیک 2948 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات CH آلیفاتیک است که نشان دهنده حضور APTES هستند. پیک 1732 cm^{-1} مربوط به باند C=O و نشان دهنده متیل آکریلات و پیک 1533 cm^{-1} مربوط به گروه های N-H و نشان دهنده اتیلن دی آمین است (۲۷). نتایج آنالیز XRD بیانگر این است که نانوذرات Fe_3O_4 به خوبی تشکیل شده اند. صفحات کریستالی (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مگنتیت بودن جاذب را نشان می دهند. نتایج آنالیز SEM بیانگر این است که ذرات سنتز شده اکثراً به شکل کروی و تقریباً هم اندازه هستند. قطر متوسط این نانو ذرات دندریمری ۳۰-۵۰ نانومتر است.



شکل شماره ۱. (الف) طیف FTIR، (ب) طیف XRD، (ج) تصویر SEM، نانوساختار سنتز شده

با $\text{pH}=3$ به $75/99$ درصد در $\text{pH}=7$ رسیده است. با افزایش میزان pH از 7 تا 10 درصد حذف آنتراسن کمتر شده است. با توجه به نتایج، pH بهینه در حالت خنثی و معادل 7 در نظر گرفته می شود. شکل شماره ۲ (ب) اثر تغییرات دوز جاذب در فرآیند حذف آنتراسن را نشان می دهد. داده ها بیانگر این است که بازدهی جاذب با زیاد شدن مقدار جاذب افزایش یافته و در دوز جاذب $0/7$ گرم بر لیتر به حداکثر مقدار خود ($99/22$ درصد) رسیده است. با زیادتد شدن دوز جاذب از $0/7$ گرم بر لیتر، راندمان حذف تغییر محسوسی نمی کند.

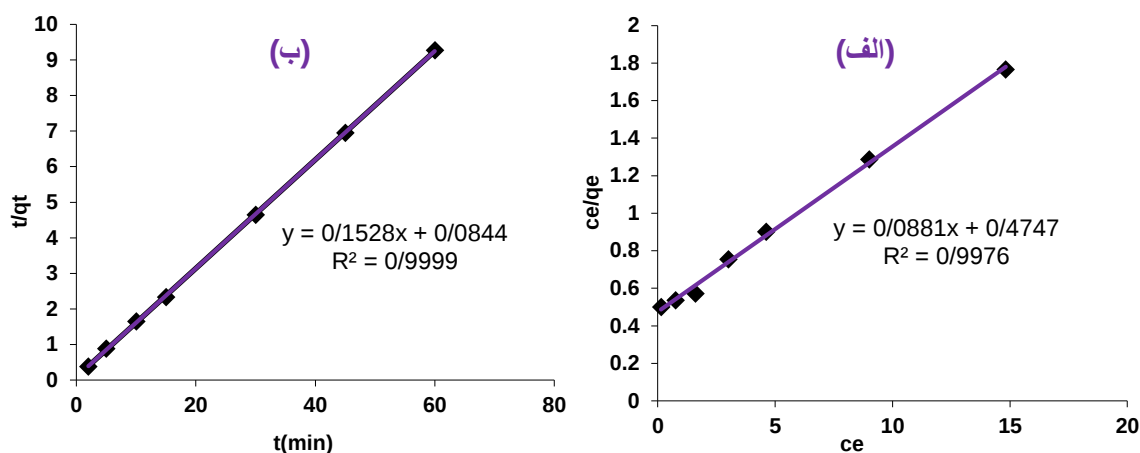
بهینه سازی پارامترهای جذب: طبق نتایج به دست آمده، pH_{PZC} جاذب سنتز شده 7 بود، در نتیجه pH معادل 7 بار سطحی جاذب خنثی است. هم چنین در pH های کمتر از 7 سطح جاذب دارای بار مثبت و در pH های بالاتر از 7 سطح نانوجاذب دارای بار منفی است. علاوه بر آن درصد جذب آنتراسن بر روی جاذب دندریمری در pH های مختلف در شکل شماره ۲ (الف) مشاهده می شود. همان طور که نمودار نشان می دهد با افزایش مقدار pH از 3 به 7 ، درصد حذف نیز بیشتر شده و میزان حذف از $40/12$ درصد در



شکل شماره ۲. تاثیر (الف) pH اولیه محلول (ب) مقدار جاذب (ج) زمان تماس (د) غلظت اولیه آنتراسن، بر میزان جذب آنتراسن توسط جاذب سنتز شده

کند. راندمان حذف در ۵ دوره اول به ترتیب برابر با ۱۰۰، ۹۷/۵۵، ۹۲/۴۳، ۸۶/۸۹ و ۸۱/۱۲ درصد است. در مطالعات ایزوترم، سه مدل ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بررسی شد. نتایج حاصل از پارامترهای محاسبه شده این مدل ها در جدول شماره ۲ قابل مشاهده است. داده ها نشان دادند که ایزوترم غالب در این مطالعه، ایزوترم لانگمویر است ($R^2 = 0.9976$). در شکل شماره ۳ (الف) نمودار ایزوترم لانگمویر نشان داده شده است. در بررسی سینتیک جذب نیز، داده ها با دو مدل سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم بررسی شدند. نتایج حاصل از پارامترهای محاسبه شده سینتیک ها در جدول شماره ۲ قابل مشاهده است. داده ها بیانگر این است که سینتیک شبه درجه دوم با ضریب همبستگی $R^2 = 0.9999$ ، مطابقت بهتری را با فرآیند جذب نشان می دهد. در شکل شماره ۳ (ب) نمودار سینتیک شبه درجه دوم نشان داده شده است.

شکل شماره ۲ (ج) اثر تغییرات زمان تماس را بر میزان جذب آنتراسن نشان می دهد. با افزایش زمان تماس از ۱ تا ۱۰ دقیقه راندمان حذف افزایش می یابد. و در زمان های بالاتر از ۱۰ دقیقه راندمان حذف تغییر محسوسی ندارد و این زمان به عنوان زمان تعادل در نظر گرفته می شود. شکل شماره ۲ (د) اثر غلظت های اولیه مختلف را بر حذف آنتراسن با جاذب سنتز شده نمایش می دهد. داده ها نشان می دهند که افزایش غلظت آنتراسن با راندمان حذف نسبت عکس دارد و با زیاد شدن غلظت اولیه آنتراسن درصد حذف کاهش می یابد به طوری که از حذف ۱۰۰ درصدی در غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر به حذف ۷۳ درصدی در غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر رسیده است. با انجام سری آزمایشات اجزاء جاذب مشخص شد که دندریمر مگنتیت ساخته شده این قابلیت را دارد که آنتراسن را تا ۵ دوره متوالی با درصد حذف بالای ۸۰ درصد، جذب



شکل شماره ۳. جذب آنتراسن توسط نانوجاذب سنتز شده بر اساس (الف) ایزوترم جذب لانگمویر (ب) ینتیک جذب شبه درجه دوم ($pH=7$ ، دوز جاذب 0.7 گرم بر لیتر، زمان تماس 10 دقیقه، غلظت آنتراسن 20 میلی گرم بر لیتر)

جدول شماره ۲. پارامترهای ایزوترم ها و سینتیک ها برای جذب آنتراسن بر روی دندریمر مگنتیت سنتز شده

نوع ایزوترم	معادله	پارامتر	مقدار
لانگمویر	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} \cdot K_L}$	$q_{max} (mg g^{-1})$	$11/350$
		$K_L (L mg^{-1})$	$0/203$
		R_L	$0/109$
		R^2	$0/9976$
فروندلیچ	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$K_f (mg g^{-1})(L mg^{-1})^{1/n}$	$1/927$
		n	$1/703$
		R^2	$0/9934$
تمکین	$q_e = B \ln C_e + B \ln A$	$A (L g^{-1})$	$2/094$
		B	$1048/747$
		$b (J mol^{-1})$	$993/875$
		R^2	$0/9892$
نوع سینتیک	معادله	پارامتر	مقدار
شبه درجه اول	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$	$q_e (mg g^{-1})$	$20/058$
		$K_1 (min^{-1})$	$0/2816$
		R^2	$0/9268$
شبه درجه دوم	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$q_e (mg g^{-1})$	$6/544$
		$K_2 (g mg^{-1} min^{-1})$	$0/276$
		R^2	$0/9999$

آمده در جدول شماره ۳، با اصلاح نانوذرات مغناطیسی اولیه به وسیله دندریمر میزان جذب آنتراسن بالا رفته و با افزایش تعداد نسل های دندریمر بازدهی حذف به بالاترین مقدار خود رسیده است.

تاثیر اصلاح نانوجاذب اولیه به وسیله دندریمر در افزایش میزان حذف آنتراسن: در این سری از آزمایشات مقایسه ای بین ۴ نانوجاذب اصلاح شده در فرآیند سنتز انجام شد و توانایی جذب آنتراسن توسط هر کدام از آن ها مورد آزمایش قرار گرفت. بر طبق نتایج به دست

جدول شماره ۳. مقایسه درصد حذف آنتراسن بین جاذب های اصلاح شده در این مطالعه

شماره	جاذب	جذب آنتراسن (%)
۱	نانوجاذب مغناطیسی اولیه ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$)	۳۹/۴۴
۲	نانوجاذب مغناطیسی اصلاح شده با ۴ نسل دندریمر	۶۲/۰۵
۳	نانوجاذب مغناطیسی اصلاح شده با ۸ نسل دندریمر	۸۱/۶۳
۴	نانوجاذب مغناطیسی اصلاح شده با ۱۲ نسل دندریمر (نانوجاذب نهایی)	۱۰۰

بحث و نتیجه گیری

آنالیزهای FTIR، SEM و XRD بر روی دندریمر مگنتیت ساخته شده نشان داد که نانوذره Fe_3O_4 با موفقیت به وسیله نسل های دندریمر اصلاح شده است. بر طبق نتایج، pH بهینه برای این تحقیق معادل با ۷ است. این موضوع را می توان به حلالیت متفاوت آنتراسن در مقادیر مختلف pH نسبت داد (۲۸). میزان pH_{PZC} تعیین کننده بار سطحی جاذب در مقادیر مختلف می باشد، میزان pH_{PZC} جاذب معادل ۷ به دست آمد. در نتیجه در pH معادل ۷ بار سطحی جاذب خنثی است، هم چنین در pH های زیر ۷ بار سطحی جاذب مثبت و در pH های بالای ۷ بار سطحی شبیه منفی است. آنتراسن یک ترکیب آروماتیک غیر یونیزه و غیر قطبی است. با توجه به این که در pH معادل ۷ بار سطحی جاذب و آنتراسن هر دو خنثی است، بنا بر این بالاترین میزان جذب صورت گرفته است. تغییرات اسیدیته (از ۳ تا ۱۰)، باعث تغییر نیروی الکترواستاتیک بین جاذب و آنتراسن می شود، در نتیجه کاهش یا افزایش pH در حالت های غیر از خنثی سبب کاهش میزان جذب می گردد (۲۷). از ویژگی های ممتاز نانوساختار سنتز شده، جذب آلاینده در محدوده خنثی است، زیرا در جذب آنتراسن از نمونه های واقعی آب احتیاجی به تنظیم pH ندارد. داده های تحقیق با پژوهش بودوانی و همکاران در سال ۲۰۱۵ مطابقت دارد. آن ها از جاذب های طبیعی برای حذف PAHs استفاده کردند. در تحقیق آن ها برای بررسی اثر تغییرات pH محلول بر روی جذب، بالاترین راندمان حذف این ترکیبات در pH محدوده خنثی به دست آمد (۲۹).

بر طبق نتایج حاصل از این پژوهش، راندمان حذف با افزایش دوز جاذب بیشتر می شود. با افزایش دوز جاذب تعداد جایگاه های خالی در دسترس برای جذب آنتراسن افزایش می یابد. این افزایش میزان حذف تا

رسیدن دوز جاذب به ۰/۷ گرم بر لیتر ادامه پیدا می کند، ولی در دوزهای بالاتر از این مقدار تغییر محسوسی در بازدهی جذب رخ نمی دهد. نتایج حاصل از این آزمایش با تحقیقات داس و همکاران در سال ۲۰۱۶ مطابقت دارد. آن ها در بررسی حذف PAHs به وسیله جاذب گرافن به این نتیجه رسیدند که راندمان حذف با زیاد شدن مقدار گرافن افزایش می یابد تا این که در دوز ۱ گرم بر لیتر تقریباً ثابت می شود (۳۰). در پژوهش حاضر، بیشترین مقدار حذف آنتراسن در دقیقه ۱۰ رخ داده است. جایگاه های جذب کننده جاذب در دقایق اولیه واکنش به صورت گسترده در دسترس هستند در نتیجه فرآیند جذب با سرعت بیشتری اتفاق می افتد. با زیادتر شدن زمان واکنش از ۱ تا ۱۰ دقیقه راندمان حذف بیشتر می شود تا به زمان تعادل می رسد. نتایج به دست آمده با مطالعات ال خمس و همکاران در سال ۲۰۱۴ مطابقت دارد. آن ها با بررسی حذف آنتراسن با کربن فعال زمان بهینه برای حذف آنتراسن را ۳۰ دقیقه گزارش کردند (۳۱). یافته ها نشان دادند که افزایش غلظت اولیه آنتراسن با راندمان حذف نسبت عکس دارد و با افزایش تعداد مولکول های آنتراسن بازدهی جذب کاهش می یابد، زیرا با زیاد شدن غلظت آنتراسن تعداد جایگاه های جذب خالی کمتر شده و اکثر مکان های جذب به وسیله آنتراسن پر شده است. نتایج به دست آمده با تحقیقات حسن و همکاران در سال ۲۰۱۸ مطابقت دارد. آن ها برای حذف پلی آروماتیک ها با جاذب به این نتیجه رسیدند که زیاد شدن غلظت این آلاینده باعث کاهش درصد حذف می شود (۳۲).

از دیگر امتیازات نانوساختار دندریمری سنتز شده، توانایی استفاده مجدد از جاذب برای جذب آنتراسن حداقل تا ۵ دوره احیاء با راندمان حذف بالای ۸۰ درصد است. بررسی مدل های مختلف ایزوترم جذب بیانگر این است که داده ها بیشتر از مدل لانگمویر ($R^2=0/9976$) تبعیت می کنند و فرآیند جذب در این

تحقیق بیشتر به صورت همگن اتفاق افتاده است. ضریب جداسازی (R_L) در مدل لانگمویر، میزان قدرت جذب برای جداسازی آلاینده است. محدوده مطلوب آن بین ۰ تا ۱ است که در این تحقیق مقدار $R_L=0/109$ به دست آمده که بسیار مطلوب است. نتایج به دست آمده با مطالعات ال خمس و همکاران در سال ۲۰۱۴ مطابقت دارد. آن ها نیز با استفاده از کربن فعال به حذف آنتراسن پرداختند و با بررسی ایزوترم های مختلف در فرآیند جذب به این نتیجه رسیدند که مدل لانگمویر، مدل غالب در فرآیند جذب مذکور است (۳۱). بررسی سینتیک واکنش جذب و مقایسه ضریب

همبستگی سینتیک ها نشان داد که داده ها به ترتیب از سینتیک شبه درجه دوم و سپس سینتیک شبه درجه اول تبعیت می کنند و جذب شیمیایی، فرآیند جذب را کنترل می کند. ضریب همبستگی در سینتیک درجه دوم $0/9999$ به دست آمد.

در جدول شماره ۴ مقایسه ای بین عملکرد جذب مغناطیسی سنتز شده در این پژوهش با جذب های به کار رفته در سایر مطالعات به منظور حذف آنتراسن از محلول های آبی، آورده شده است.

جدول شماره ۴. مقایسه عملکرد جذب سنتز شده در این مطالعه با سایر جاذب ها برای حذف آنتراسن از محلول های آبی

نام جاذب	غلظت آنتراسن (mg/L)	مقدار جذب (g/L)	pH	زمان (min)	درصد حذف (%)	ظرفیت جذب (mg/g)	منابع
نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با دندیرم پرشاخه	۲۰	۰/۷	۷	۱۰	۱۰۰	۱۱/۳۵۰	این مطالعه
نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمرهای آلی	۰/۰۵	۴	۷	۱۰	۱۰۰	۴/۱۵	۲۸
جاذب طبیعی <i>Posidonia oceanica</i>	۴	۱۰	مستقل از pH	۳۰	-	۰/۱۴	۳۱
کربن فعال به دست آمده از ضایعات لاستیک وسایل نقلیه	۴-۲۰	۰/۰۸	۲	۸۰	$99\% <$	۷۸/۱۲	۳۳
زئولیت اصلاح شده با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و اکسید مس	۲۰	۲۰	۷	۱۲۰	۳۰/۲۷	-	۳۴

در تحقیق حاضر به منظور بالا بردن راندمان حذف و افزایش کارایی و قدرت نانوذره مغناطیسی Fe_3O_4 به اصلاح سطح آن با دندیرمهای متیل آکریلات و اتیلن دی آمین پرداخته شد. بالاترین بازدهی جذب در pH برابر ۷، زمان تماس ۱۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۷ در غلظت اولیه آنتراسن ۲۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. با افزایش زمان تماس و دوز جاذب درصد حذف افزایش یافته و با زیاد شدن غلظت آنتراسن راندمان

حذف کاهش پیدا کرد. از طرفی کاهش نسبتاً کم راندمان حذف نانو ساختار برای جذب آنتراسن در طی ۵ دوره احیاء، بیانگر توانایی بالای این دندیرم مغناطیسی برای استفاده در کاربردهای صنعتی است. این پژوهش نشان داد که دندیرم مغناطیسی سنتز شده به عنوان جاذبی کارا و مناسب، عملکرد بالایی در حذف آنتراسن از محلول های آبی دارد.

References

- Huang Y, Fulton AN. Simultaneous removal of PAHs and metal contaminants from water using magnetic nanoparticle adsorbents. *Sci Tot Environ* 2016; 571: 1029-36. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.07.093.
- Pozzoli L, Gilardoni S, Perrone MG, Gennaro G, Rienzo M, Vione D. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere

- monitoring, sources sinks and fate. *Moni Source Ann Chim* 2004; 94: 17-32. doi: 10.1002/adich.200490031.
- Kumar R, Rani M, Gupta H, Gupta B. Trace metal fractionation in water and sediments of an urban river stretch. *Chem Spe Bioavailabl* 2014; 26: 200-09. doi:10.3184/095422914X141423690695 68.

4. Cai S, Syage JA, Hanold KA, Balogh MP. Ultra performance liquid chromatography atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometry for high sensitivity and high throughput analysis of US. *Anal Chem* 2009; 81:2123-8. doi: 10.1021/ac802275e.
5. Hassan SSM, Elazab WIM, Ali HR, Mansour MSM. Green synthesis and characterization of ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of anthracene. *Adv Nat Sci Nanosci Nanotechnol* 2015; 12;6: 45012. doi:10.1088/2043-6262/6/4/045012.
6. Torabian A, Kazemian H, Seifi L, Nabibidhendi G, Azimi A, Ghadiri K. Removal of petroleum aromatic hydrocarbons by surfactant modified natural zeolite the effect of surfactant. *Clean Soil Air Water* 2010; 38:77-83. doi:10.1002/clen.200900157.
7. Gupta H. Photocatalytic degradation of phenanthrene in the presence of akaganeite nano rods and the identification of degradation products. *RSC Adv* 2016; 6: 112721-27. doi: 10.1039/C6RA24602H.
8. Eslami A, Borghei SM, Rashidi A. Preparation of activated carbon dots from sugarcane bagasse for naphthalene removal from aqueous solutions. *Sep Sci Technol* 2018;2:1-14. doi:10.1080/01496395.2018.1462832.
9. Lamichhane S, Krishna KC, Sarukkalige R. Polycyclic aromatic hydrocarbons removal by sorption. *Chemosphere* 2016; 148:220-6.
10. Akbari Z, Ghiassi R. Remediation of soil and groundwater polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Am J Civ Environ Eng* 2017; 2: 8-20.
11. Asenjo NG, Alvarez P, Granda M, Blanco C, Santamaria R, Menendez R. High performance activated carbon for benzene toluene adsorption from industrial wastewater. *J Hazard Mater* 2011; 192:1525-32. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.06.072.
12. 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. *Coll Sur Physicochem Eng Asp* 2013; 422:118-25. doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.11.063.
13. Zhu J, Gu H, Guo J, Chen M, Wei H, Luo Z, et al. Mesoporous magnetic carbon nanocomposite fabrics for highly efficient Cr removal. *J Mater Chem* 2014; 2:2256-65. doi:C3TA13957C.
14. Horst MF, Lassalle V, Ferreira ML. Nanosized magnetite in low cost materials for remediation of water polluted with toxic metals azo and antraquinonic dyes. *Frontiers Environ Sci Eng J* 2015; 9: 746-69. doi:org/10.1007/s11783-015-0814-x.
15. Namvari M, Namazi H. Clicking graphene oxide and Fe₃O₄ nanoparticles together an efficient adsorbent to remove dyes from aqueous solutions. *Int J Environ Sci Technol* 2014; 11: 1527-36. doi:10.1007/s13762-014-0595-y.
16. Kurtan U, Baykal A. Fabrication and characterization of Fe₃O₄ highly active and recyclable magnetic nanocatalyst catalytic reduction of 4 nitrophenol. *Mater. Res Bull* 2014;60: 79-87. doi:10.1016/j.materresbull.2014.08.016.
17. Khodadust R, Unsoy G, Yalcın S, Gunduz G, Gunduz U. Pamam dendrimer coated iron oxide nanoparticles synthesis and characterization of different generations. *J Nanoparticle Res* 2013;15:1488. doi.org/10.1007/s11051-013-1488-6.
18. Ilaiyaraja P, Singha AK, Ponraju D, Venkatraman B. Removal of cobalt from aqueous solution using xanthate functionalized dendrimer. *Des Water Treat* 2014; 2:438-45. doi:10.1080/19443994.2013.808454.
19. Sobhanardakani S, Zandipak R. Synthesis and application of TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ nanoparticles as novel adsorbent for removal of CdII and Hg II and NiII ions from water samples. *Clean Technol Environ Pol* 2017; 19: 1913-25. doi:10.1007/s10098-017-1374-5.
20. Yu W, Xie H. A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications. *J Nanomater* 2012; 1-17. doi: 10.1155/2012/435873.
21. Mirzapour H, Ahmadpanahi HA, Moniri E, Feizbakhsh A. Magnetic nanoparticles modified with organic dendrimers containing methyl methacrylate and ethylene diamine for the microextraction of rosuvastatin. *Microchim Acta* 2018; 185: 440. doi:10.1007/s00604-018-2956-6.

- 22.Subbiah L, Palanisamy S, Sivaprakasam BT, Elamurugan D. Synthesis and Evaluation of polyamidoamine dendrimer as a carrier of cefixime drug. *World J Pharm Sci* 2016; 5: 858-67. doi:10.20959/wjpps20165-6644.
- 23.Rajeshprasanna P, Selvamani P, Gomathi E. Waste water treatment through dendrimer conjugated magnetic nanoparticles. *Int J Chem Tech Res* 2013; 5:1239-45.
- 24.Parham N. Panahi HA. Feizbakhsh AR, Moniri E. Grafting organic dendrimers on magnetic nanoparticles for interaction and absorption Rivaroxaban. *Islam Azad Uni Ph.D Thesis* 2018.
- 25.Sobhanardakani S, Zandipak R. 2and 4 dinitrophenylhydrazine functionalized sodium dodecyl sulfatecoated magnetite nanoparticles for effective removal of Cd II and Ni II ions from water samples. *Environ Moni Ass* 2015; 187: 1-14. doi: 0.1007/s10661-015-4635-y.
- 26.Khalkhali M, Sadighian S, Rostamizadeh K, Khoeni F, Naghibi M, Bayat N et al. Synthesis and characterization of dextran coated magnetite nanoparticles for diagnostics and therapy. *BioImpacts* 2017; 5: 141-50. doi:10.15171/bi.2015.19.
- 27.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. doi : 10.1016/j.microc.2018.11.043.
- 28.Torabian A, Panahi HA, Nabibid Hendi GR, Mehrdadi N. Synthesis modification and graft polymerization of magnetic nano particles for PAH removal in contaminated water. *J Environ Heal Sci Eng* 2014; 12: 105. doi:10.1186/2052-336X-12-105.
- 29.Budhwani N. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons present in tyre pyrolytic oil using low cost natural adsorbents. *Environ Ecol Eng* 2015; 9:186-90. doi :10.5281/zenodo.1099886.
- 30.Das P, Goswami S, Maiti S. Removal of naphthalene present in synthetic waste water using novel graphene oxide nano sheet synthesized from rice straw comparative analysis isotherm and kinetics. *Front Nanosci Nanotechnol* 2016; 2:123. doi: 10.15761/FNN.1000107.
- 31.Elkhames Saad M, Khiari R, Elaloui E, Moussaoui Y. Adsorption of anthracene using activated carbon and *Posidonia oceanica*. *Arab J Chem* 2014; 7:109-13. doi : 10.1016/j.arabjc.2013.11.002.
- 32.Hassan SSM, Abdelshafy 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; 29:9: 15006. doi:10.1088/2043-6254/aaa6f0.
- 33.Himanshu G. Anthracene removal from water onto activated carbon derived from vehicular tyre. *Sep Sci Technol* 2018; 53:4, 613-625. doi:10.1080/01496395.2017.1405038.
- 34.Rafiealhosseini N, Ebrahimi A, Borghei SM. [Evaluation of the removal efficiency of anthracene from aqueous solution using natural zeolite compared to modified zeolite]. *J Health Sys Res* 2017; 13: 180-6. (Persian)

Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles Modified with Hyper Branched Dendrimers to Remove Anthracene from Contaminated Water

Aliannejadi S¹, Hassani A^{1*}, Ahmadpanahi H², Borghei S³

(Received: November 2, 2019

Accepted: January 4, 2020)

Abstract

Introduction: Anthracene is one of the chemical and persistent pollutants released into the environment and the food chain causing irreparable damage to the immune system. This study aimed at removing anthracene from aqueous solutions using modified magnetic nanoparticles.

Materials & Methods: Initially, Fe₃O₄ nanoparticles were synthesized with silicon dioxide shell and then modified with organic dendrimers. The adsorbent product characterized by Fourier-transform infrared, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy. Following that, the effects of different operational parameters in the adsorption process were investigated in this study, and the UV-Vis spectrophotometer was used to measure the anthracene content in the solutions. The adsorbent resuscitation was also assessed in this study.

Findings: The highest level of removal efficiency was obtained at the reaction time of 10 min, the adsorbent dosage of 0.7 g/L, and anthracene concentration of 20 mg L⁻¹ at pH=7. The results showed that the adsorption process followed the Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetics. Furthermore, the adsorbent product was capable of resuscitation up to 5 cycles.

Discussion & Conclusions: According to the results, the synthesized magnetic dendrimer was able to remove anthracene from aqueous solutions of contaminated water with high efficiency.

Keywords: Anthracene, Adsorption, Contaminated water, Hyperbranched dendrimers

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

2. Dept of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

3. Dept of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

*Corresponding author Email: ahh1346@gmail.com

Scientific Journal of Ilam University of Medical Sciences