

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

شهرزاد علیان نژادی^۱، امیرحسام حسنه^{۲*}، همایون احمدپناهی^۲، سید مهدی برقعی^۳

- (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 دندریمرهای آبی اصلاح شدند. مشخصات جاذب با SEM و XRD و FTIR تعیین شد. سپس تاثیر فاکتورهای مختلف در فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت. از دستگاه اسپکتروفوتومتر (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 $7/0$ گرم بر لیتر، غلظت آنتراسن 20 میلی گرم بر لیتر در pH=۷ به دست آمد. نتایج این آزمایش نشان داد که فرآیند جذب، وابسته به ایزووترم لانگمویر و سینتیک شبیه درجه دوم است. هم چنین بر اساس یافته ها، جاذب قابلیت احیاء تا 5 دوره را دارد.

بحث و نتیجه گیری: با توجه به نتایج، دندریمر مغناطیسی سنتز شده می تواند آنتراسن را با راندمان بالای 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، دندریمرهای 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

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 نظری 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 مایکرووبو، برنامه های کاربردی پزشکی و زمینه های محیط زیستی داشته است(۱۶). دندریتمرها ماکرومولکول های شاخه داری هستند که از یک هسته منشعب شده و به شکل تکرار شونده ای به یکدیگر متصل هستند. در ساخت دندریتمرها اندازه و جرم مولکولی آن ها به طور دقیق قابل کنترل است(۱۷،۱۸). امروزه به کارگیری نانوساختارها در فرآیندهای تصفیه آب و فاضلاب بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از قابلیت های دندریمر می توان به حمل مولکول های مهمان در حفره های خالی موجود بین شاخه های دندریمر و اتصال آن ها به سطح دندریتمر اشاره کرد. این امتیاز باعث شده که دندریتمرها 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 سیستیک 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

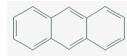
هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای گروه بزرگی از ترکیبات آلی دارای دو تا هفت حلقه بنزنی می باشند. این ترکیبات به دلیل عدم تجزیه بیولوژیکی سریع توسط میکرووارگانیسم ها و ایجاد سمیت، اثرات مخربی بر روی سیستم ایمنی بدن می گذارند و خطر جدی برای سلامتی انسان تلقی می شوند(۱). مشخصه های فیزیکی PAHs با توجه به وزن مولکولی و ساختار آن ها متفاوت می باشد. فشار بخار PAHs و حلایلت آن ها با افزایش وزن ملکولی کاهش می یابد(۲). PAHs ها به 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 ها هستند(۳،۴). آنتراسن به عنوان یک ترکیب واسطه برای تولید رنگ ها و ساخت رزین ها استفاده می شود. این ماده به عنوان رفیق 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).

فرآیندهای مختلفی برای حذف PAHs ها از آب های آلوده بررسی شده است. انواع فرآیندهای 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 مزایایی 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

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

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

جدول شماره ۱. مشخصات آنتراسن

حالت در آب (g/L)	نقاطه ذوب (°C)	نقاطه جوش (°C)	چگالی (g/cm³)	جرم مولکولی (g/mol)	فرمول شیمیایی	ساختار شیمیایی
< ۰.۰۰۱	۲۱۳-۲۱۷	۳۴۰	۱/۱۳	۱۷۸/۲۳	C _{۱۴} H _{۱۰}	

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 $2/5$ میلی لیتر APTES و $47/5$ میلی لیتر تولوئن با هم مخلوط شده و سپس به Fe_3O_4 @ SiO_2 موجود در بالن اضافه شدند. مخلوط حاصل روی حرارت 80 درجه سانتی گراد به مدت 48 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 دندریمیری شدند (۲۱). برای انجام این کار نانوذرات مغناطیسی در یک بالن دو دهانه ریخته شدند. سپس برای ساخت نسل های دندریمیر از دو واکنش متوالی استفاده شد. در واکنش اول و برای پیوند نیم نسل دندریمیر بر روی نانوذرات مغناطیسی، در ظرفی جداگانه محلول متیل آکریلات در متانول (با غلظت مولی $1/11$ مول بر لیتر) تهیه شد. برای این کار 15 میلی لیتر متیل آکریلات با 150 میلی لیتر متانول مخلوط شد. مخلوط حاصله به نانوذرات مغناطیسی موجود در بالن اضافه شد. محتویات بالن در حمام آب با دمای 50 درجه سانتی گراد و به مدت 24 ساعت مخلوط شد. سپس نانوذرات حاصله به وسیله آهنربای جدا شدند. این ذرات در واقع نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با نیم نسل دندریمیر هستند. در واکنش دوم و برای ساخت یک نسل کامل دندریمیر، در ظرفی جداگانه محلول اتیلن دی آمین در متانول (با غلظت مولی $2/98$ مول بر لیتر) تهیه شد. برای این کار 30 میلی لیتر اتیلن دی آمین با

سترنر نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده با دی اکسید سیلیسیوم(SiO_2) برای ساخت نانوذرات Fe_3O_4 از روش هم رسوی استفاده شد. به این منظور نمک های کلرید آهن II و III (نسبت مولی $2:1$) در بالن شیشه ای حاوی 100 میلی لیتر آب دیونایز حل شدند. رنگ محلول در این مرحله نارنجی بود. سپس محلول آمونیاک 25 درصد به آرامی به بالن اضافه شد تا محلول به طور کامل سیاه رنگ شد و pH آن به 10 رسید. محلول در دمای 80 درجه سانتی گراد به مدت 2 ساعت هم زده شد. تمامی مراحل سترنر جاذب از ابتدا تا انتهای تحت گاز نیتروژن انجام گرفت. سپس نانوذرات Fe_3O_4 سترنز 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 اورتو سیلیکات در اتانول (با غلظت مولی $2/25$ مول بر لیتر) تهیه شد. برای ساخت این محلول 40 میلی لیتر تترا اتیل اورتو سیلیکات و 80 میلی لیتر اتانول با هم مخلوط شده و به Fe_3O_4 سترنز شده اضافه شد. سپس به مدت 24 ساعت هم زده شد. رسوی حاصله در آون در دمای 50 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 به وسیله دندریمیرهای پرشاخه: در این مرحله برای اصلاح سطح نانوذرات Fe_3O_4 @ SiO_2 به وسیله دندریمیرهای پرشاخه از ماده ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان(APTES) به عنوان حد واسط استفاده شد. به

غلهٔ ۲۰ میلی گرم بر لیتر و حجم ۲۵ میلی لیتر در ارلن تهیه شد. در تمامی آزمایشات بهینه یابی، محلول‌های آنتراسن با حجم ۲۵ میلی لیتر تهیه شدند و واکنش‌ها در ارلن انجام شد. pH نمونه‌ها در دامنه ۳-۱۰ با استفاده از محلول‌های اسید‌کلریدریک ۱۰٪ مولار (برای اسیدی کردن نمونه‌ها) و هیدروکسید‌سدیم ۰/۰۱ مولار (برای قلیابی کردن نمونه‌ها) تنظیم شده و با دستگاه pH متر بررسی شد. سپس مقدار ۰/۵ گرم بر لیتر از جاذب ساخته شده به هر کدام از آن‌ها اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شدند. در ادامه، نمونه‌ها سانتریفوژ (۷۰۰۰ دور در دقیقه) و فیلتر شدند. میزان آنتراسن موجود در نمونه‌ها با دستگاه اسپکتروفوتومتر ($\lambda_{\text{max}} = ۲۵۱ \text{ nm}$) قرائت شد. مقدار جذب آنتراسن با استفاده از فرمول ۱ محاسبه شد:

$$\text{فرمول ۱} \\ q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M}$$

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

مقایسه‌ای بین درصد حذف آنتراسن توسط نانوجاذب اولیه ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$) و نانوجاذب اصلاح شده با نسل‌های دندریم؛ به منظور بررسی تاثیر اصلاح نانوذرات با دندریم در افزایش میزان جذب آنتراسن، مقایسه‌ای بین میزان حذف آنتراسن توسط نانوجاذب اولیه و نانوجاذب‌های اصلاح شده صورت گرفت. برای انجام این آزمایش در ۴ ارلن به مقدار ۲۵ میلی لیتر از محلول آنتراسن با غلهٔ ۲۰ میلی گرم بر لیتر ریخته شد. این آزمایش‌ها در شرایط بهینه انجام شد. سپس هر یک از ۴ جاذب ساخته شده در مراحل مختلف سنتر باشد (غلهٔ جاذب در ارلن ۰/۷ گرم بر لیتر بود). نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه روی شیکر قرار گرفتند. سپس سانتریفوژ (۷۰۰۰ دور در

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 دندریم ساخته شد. برای ساخت نسل‌های بیشتر دندریم این دو واکنش به صورت متوالی تکرار شدند تا در نهایت ۱۲ نسل دندریم تولید شد (۲۲، ۲۳).

آزمایش‌های ناپیوسته جذب: این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است. به دلیل حالیت 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، محلول‌هایی از آنتراسن با

در این فرمول C_0 و C_e غلهٔ آنتراسن در زمان صفر و تعادل است (برحسب میلی گرم بر لیتر)، q_e میزان جذب (برحسب میلی گرم بر گرم)، V حجم محلول (برحسب لیتر)، M جرم جاذب (برحسب گرم) است. بعد از تعیین pH بهینه، آزمایشات جذب برای تعیین بهینه غلهٔ آنتراسن در محدوده ۱/۵-۱۰٪ گرم بر لیتر و تعیین بهینه زمان واکنش در محدوده زمانی ۱-۴۵ دقیقه انجام شد. برای بررسی اثر غلهٔ آنتراسن در فرآیند جذب نیز آزمایشاتی با غلهٔ اولیه مختلف آنتراسن (۱-۴۰ 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 می‌تواند به طور نسبی قابلیت جذب اولیه خود را به

XRD و SEM به ترتیب در شکل شماره ۱ (الف)، ۱ (ب) و ۱ (ج) نشان داده شده است.

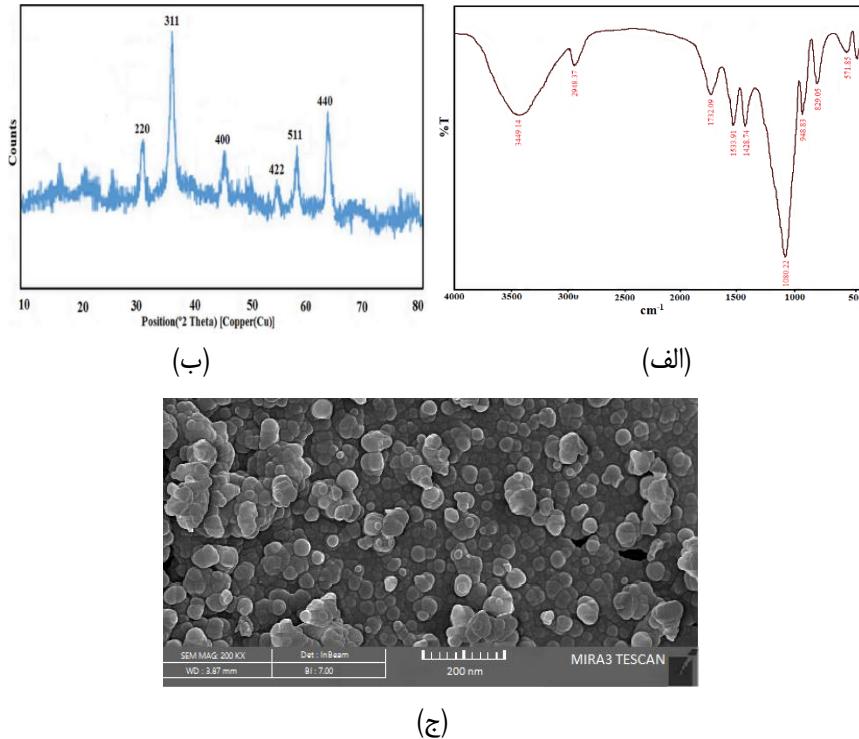
بر طبق نتایج آنالیز FTIR، پیک ناحیه 3449cm^{-1} مربوط به آب جذب شده و ناشی از ارتعاشات کششی پیوند OH است. پیک موجود در 948 cm^{-1} مربوط به باندهای کششی Si-OH است. پوشش دی اکسید سیلیسوم بر روی نانوذره Fe_3O_4 با پیک بلند در ناحیه 1080 cm^{-1} اثبات شده است. پیک 829cm^{-1} و 571cm^{-1} نشان دهنده پیوند 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 آلیافاتیک 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 اکثرًا به شکل کروی و تقریباً هم اندازه هستند. قطر متوسط این نانو ذرات دندریمری ۳۰-۵۰ نانومتر است.

دقیقه) و فیلتر شدند، و میزان آنتراسن موجود در محلول به وسیله اسپکتروفوتومتر UV-VIS اندازه گیری شد. تعیین پتانسیل زتا($\rho\text{H}_{\text{PZC}}$): 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 ۰/۰۱ NaCl مولار(با حجم ۲۵ میلی لیتر) pH 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 ۱/۰ 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 پژوهش

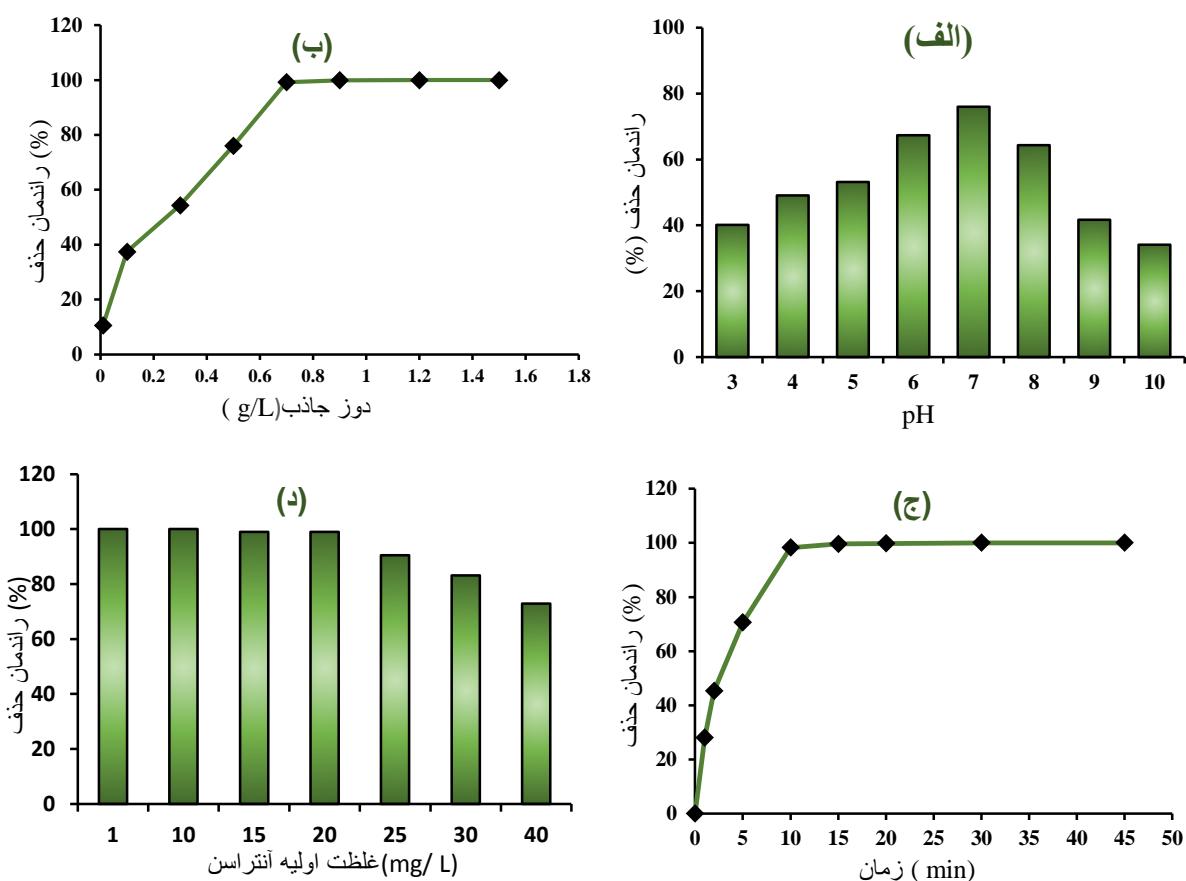
تعیین ویژگی های دندریمر مگنتیت سنتز شده: به منظور بررسی صحت پیوندهای تشکیل شده و تشخیص گروه های عاملی موجود در نانوجاذب، آنالیز FTIR به کار گرفته شد. هم چنین برای تشخیص و شناسایی فاز جاذب، از آنالیز XRD و برای بررسی شکل ظاهری و مورفولوژی نانوساختار سنتز شده، از آنالیز SEM استفاده شد. نتایج آنالیزهای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



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

$\text{pH}=3$ به $75/99$ درصد در $\text{pH}=7$ رسیده است. با افزایش میزان pH از ۷ تا ۱۰ درصد حذف آنتراسن کمتر شده است. با توجه به نتایج، pH بهینه در حالت خنثی و معادل ۷ در نظر گرفته می‌شود. شکل شماره ۲ (ب) اثر تغییرات دوز جاذب در فرآیند حذف آنتراسن را نشان می‌دهد. داده‌ها بیانگر این است که بازدهی جاذب با زیاد شدن مقدار جاذب افزایش یافته و در دوز جاذب $7/0$ گرم بر لیتر به حداقل مقدار خود ($99/22$ درصد) رسیده است. با زیادتر شدن دوز جاذب از $7/0$ گرم بر لیتر، راندمان حذف تغییر محسوسی نمی‌کند.

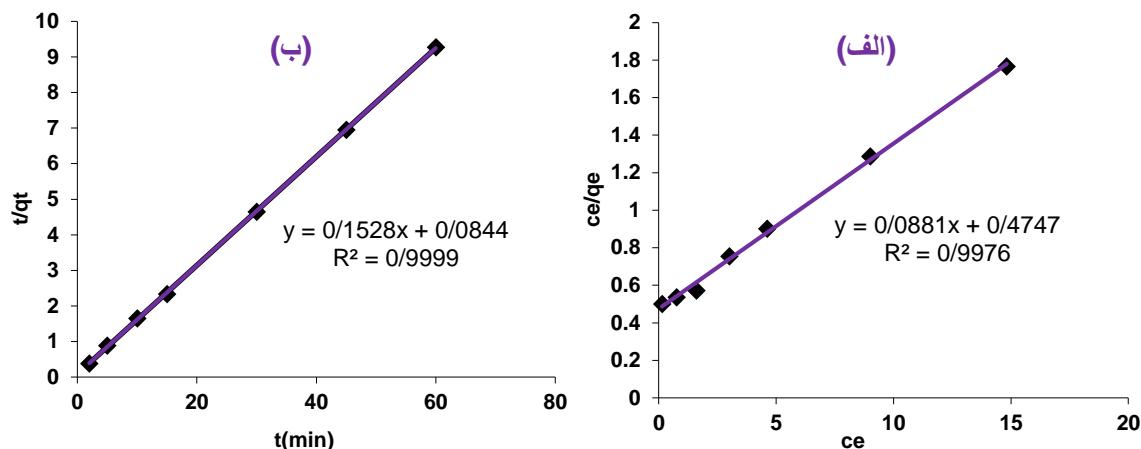
بهینه سازی پارامترهای جذب: طبق نتایج به دست آمده، pH_{PZC} جاذب سنتز شده ۷ بود، در نتیجه pH معادل ۷ بار سطحی جاذب خنثی است. هم چنین در pH های کمتر از ۷ سطح جاذب دارای بار مثبت و در pH های بالاتر از ۷ سطح نانوجاذب دارای بار منفی است. علاوه بر آن درصد جذب آنتراسن بر روی جاذب دندریم‌ی در pH های مختلف در شکل شماره ۲ (الف) مشاهده می‌شود. همان‌طور که نمودار نشان می‌دهد با افزایش مقدار pH از ۳ به ۷، 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، ۹۷/۴۳، ۹۶/۸۹ و ۸۱/۱۲ درصد است. در مطالعات ایزووترم، سه مدل ایزووترم 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 ایزووترم غالب در این مطالعه، ایزووترم لانگمویر است ($R^2 = 0.9976$). در شکل شماره ۳ (الف) نمودار ایزووترم لانگمویر نشان داده شده است. در بررسی سیتیک جذب نیز، داده ها با دو مدل سیتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم بررسی شدند. نتایج حاصل از پارامترهای محاسبه شده سیتیک ها در جدول شماره ۲ قابل مشاهده است. داده ها بیانگر این است که سیتیک شبه درجه دوم با ضریب همیستگی $R^2 = 0.9999$ ، مطابقت بهتری را با فرآیند جذب نشان می دهد. در شکل شماره ۳ (ب) نمودار سیتیک 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 آنتراسن ۱ میلی گرم بر لیتر به حذف ۷۳ درصدی در غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر رسیده است. با انجام سری آزمایشات احیاء 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) یونتیک جذب شبه درجه دوم ($\text{pH}=7$)، دوز جاذب 70 mg بر لیتر، زمان تماس 10 دقیقه ، غلظت آنتراسن $20\text{ میلی گرم بر لیتر}$

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

نوع ایزوترم	معادله	پارامتر	مقدار
لانگمویر	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} \cdot K_L}$	$q_{max}(\text{mg g}^{-1})$	۱۱/۳۵۰
		$K_L(\text{L mg}^{-1})$	۰/۲۰۳
		R_L	۰/۱۰۹
		R^2	۰/۹۹۷۶
فرونولیچ	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$K_F(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$	۱/۹۲۷
		n	۱/۷۰۳
		R^2	۰/۹۷۳۴
		$A(\text{L g}^{-1})$	۲/۰۹۴
تمکین	$q_e = B \ln C_e + B \ln A$	B	۱۰۴۸/۷۴۷
		$b(\text{J mol}^{-1})$	۹۹۳/۸۷۵
		R^2	۰/۹۸۹۲
		$q_e(\text{mg g}^{-1})$	۲۰/۰۵۸
شبه درجه اول	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t$	$K_1(\text{min}^{-1})$	۰/۲۸۱۶
		R^2	۰/۹۲۶۸
		$q_e(\text{mg g}^{-1})$	۶/۵۴۴
		$K_2(\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	۰/۲۷۶
شبه درجه دوم	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	R^2	۰/۹۹۹۹

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

تأثیر 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	جاذب	جذب آنتراسن(%)
۱	نانوجاذب مغناطیسی اولیه (Fe ₃ O ₄ @ 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	

رسیدن دوز جاذب به ۷/۰ 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 گستردگی 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 آنتراسن بازدهی جذب کاهاش 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 ایزوتروم جذب بیانگر این است که داده ها بیشتر از مدل لانگمویر ($R^2=0.9976$) تبعیت می کنند و فرآیند جذب در این

بحث و نتیجه گیری

آنالیزهای SEM، FTIR و XRD بر روی دندریمر مگنتیت ساخته شده نشان داد که نانوذره Fe₃O₄ با موقعيت 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 حلایت 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 شبکه 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

همبستگی سینتیک‌ها نشان داد که داده‌ها به ترتیب از سینتیک شبه درجه دوم و سپس سینتیک شبه درجه اول تبعیت می‌کنند و جذب شیمیایی، فرآیند جذب را کنترل می‌کند. ضریب همبستگی در سینتیک درجه دوم $0.999/0.999$ به دست آمد.

در جدول شماره ۴ مقایسه‌ای بین عملکرد جاذب مغناطیسی سنتز شده در این پژوهش با جاذب‌های به کار رفته در سایر مطالعات به منظور حذف آنتراسن از محلول‌های آبی، آورده شده است.

تحقیق بیشتر به صورت همگن اتفاق افتاده است. ضریب جداسازی (R_L) در مدل لانگمویر، میزان قدرت جاذب برای جداسازی آلایینده است. محدوده مطلوب آن بین 0 تا 1 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. آن‌ها نیز با استفاده از کربن فعال به حذف آنتراسن پرداختند و با بررسی ایزوتوپ‌های 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

جدول شماره ۴. مقایسه عملکرد جاذب سنتز شده در این مطالعه با سایر جاذب‌ها برای حذف آنتراسن از محلول‌های آبی

منابع	ظرفیت جذب (mg/g)	درصد حذف (%)	زمان (min)	pH	مقادیر جاذب (g/L)	غلظت آنتراسن (mg/L)	نام جاذب
این مطالعه	۱۱/۳۵۰	۱۰۰	۱۰	۷	۰/۷	۲۰	نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با دندریم پرشاخه
۲۸	۴/۱۵	۱۰۰	۱۰	۷	۴	۰/۰۵	نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلیمرهای آلی
۳۱	۰/۱۴	-	۳۰	مستقل از pH	۱۰	۴	Posidonia oceanica
۳۳	۷۸/۱۲	۹۹% <	۸۰	۲	۰/۰۸	۴-۲۰	کربن فعال به دست آمده از خایعات لاستیک و سایل نقیله
۳۴	-	۳۰/۲۷	۱۲۰	۷	۲۰	۲۰	زنولیت اصلاح شده با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و اکسید مس

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

در تحقیق حاضر به منظور بالا بردن راندمان حذف و افزایش کارایی و قدرت نانوذره مغناطیسی Fe_3O_4 ، به اصلاح سطح آن با دندریم‌های متیل آکریلات و اتیلن دی‌آمین پرداخته شد. بالاترین بازدهی جذب در pH برابر ۷، زمان تماس ۱۰ دقیقه و دوز جاذب $0.7/0.7$ در غلظت اولیه آنتراسن 20 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

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/adic.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: 10.3184/095422914X14142369069568.

- 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, Santamaría R, Menendez R. High performance activated carbon for benzene toluene adsorption from industrial wastewater. *J Hazard Mate* 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 Mate 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, Yalcin 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.Ilaiyaraaja 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, Khoeini 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:10.1517/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