

# جذب آنیلین از پساب مصنوعی توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن ( $Fe_3O_4$ ) و کربن فعال

احمد جنیدی جعفری<sup>۱</sup>      روشنگ رضایی کلانتری<sup>۱</sup>      بابک کاکاوندی<sup>۲</sup>  
سیمین ناصری<sup>۳</sup>      احمد عامری<sup>۴</sup>      علی اسرافیلی<sup>۵</sup>

(دریافت ۹۱/۳/۲۸      پذیرش ۹۱/۱۱/۲۰)

## چکیده

در مطالعه حاضر با استفاده از کربن فعال بودری (PAC) و نانوذرات اکسید آهن (III)، نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$ -کربن فعال ( $Fe_3O_4$ -ACMNP) به روش هم ترسیبی سنتز شد و به عنوان جاذب برای جذب آنیلین مورد استفاده قرار گرفت. ویژگی‌ها و مشخصات فیزیکی جاذب با استفاده از آنالیزهای XRD، SEM، TEM و BET بررسی شد و همچنین پارامترهای مؤثر فرایند جذب نظیر pH، زمان تماس، دز جاذب، غلظت اولیه آنیلین و دما مورد بررسی قرار گرفتند. داده‌های حاصل از آزمایش‌ها با مدل‌های ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر و دو مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم بررسی شدند. نتایج نشان داد که جذب آنیلین روی  $Fe_3O_4$ -ACMNP از مدل ایزوترم لانگمیر و مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند. مطابق با مدل لانگمیر حداکثر ظرفیت جذب آنیلین در دمای ۲۰ درجه سلسیوس و دز بهینه ۲ گرم در لیتر جاذب و pH برابر ۶، ۹۰/۹۱ میلی‌گرم بر گرم شد. نهایتاً، پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه گردید؛ مقادیر منفی  $\Delta H^0$  (۱۴۰- کیلوژول بر مول) نشان از اگزوترمیک بودن این فرایند داشت. جاذب سنتز شده (کربن فعال مغناطیسی) به دلیل دارا بودن مزایایی چون جداسازی ساده و سریع از محلول می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر و مفید برای حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب به کار رود.

**واژه‌های کلیدی:** کربن فعال مغناطیسی، جذب، آنیلین، نانوذرات اکسید آهن،  $Fe_3O_4$

## Aniline Adsorption from Effluent Synthetic by Magnetic Nanoparticles of Iron Oxide ( $Fe_3O_4$ ) and Activated Carbon

A. Jonidi Jafari<sup>1</sup>  
S. Nasseri<sup>3</sup>

R. Rezaei Kalantary<sup>1</sup>  
A. Ameri<sup>4</sup>

B. Kakayandi<sup>2</sup>  
A. Esrafilii<sup>5</sup>

(Received June 17, 2012      Accepted Feb. 8, 2013)

## Abstract

In this study powder activated carbon (PAC) and  $Fe_3O_4$  magnetic nanoparticles were combined by using co-precipitation method to preparation of magnetic nanoparticles  $Fe_3O_4$ -activated carbon ( $Fe_3O_4$ -AC MNPs) as an adsorbent for removal of aniline from wastewater. Physical characteristic properties of adsorbent were analyzed by SEM, TEM, XRD and BET. Also, the effect of various parameters such as pH, contact time, adsorbent dosage, initial aniline concentration and solution temperature were investigated. The experimental data considered by Langmuir and Freundlich adsorption isotherms and two models kinetically of pseudo first-order and pseudo second-order. The results showed that the adsorption followed Langmuir and pseudo second-order models. According to Langmuir isotherm, the maximum adsorption capacity was 90.91 mg/g at pH 6, and adsorbent

1. Assoc. Prof. of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
2. Ph.D. Student of Environmental Eng., Faculty of Public Health, Jundishapur University of Medical Sciences, Ahwaz (Corresponding Author) 09181304929 kakavandibvch@yahoo.com
3. Prof., Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
4. Prof., Faculty of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
5. Assist. Prof. of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

- ۱- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
- ۲- دانشجوی دکترای تخصصی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور، اهواز (نویسنده مسئول) ۰۹۱۸۱۳۰۴۹۲۹ kakavandibvch@yahoo.com
- ۳- استاد، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران
- ۴- استاد، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
- ۵- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

optimum dose of 2g/L and 20°C. Finally, the thermodynamic parameters were calculated and negative value of  $\Delta H^0$  (-140(kJ/mol)) indicated that the adsorption process of was exothermic. The synthesized adsorbent (magnetic activated carbon) due to have advantages such as easy and rapid separation from solution could be applied as an effective and useful adsorbent for removal of pollutants from water and wastewater.

**Keywords:** Magnetic Activated Carbon, Adsorption, Aniline, Iron Oxide Nanoparticles,  $Fe_3O_4$ .

## ۱- مقدمه

رشد صنایع و به دنبال آن افزایش دفع آلاینده‌ها به منابع آبی و محیط‌زیستی، به‌خصوص در زمینه ترکیبات آلی، پیامدهای محیط‌زیستی جدی و نامطلوبی را سبب شده است. آنیلین یک ترکیب ساده آروماتیک حلقوی است که دارای یک حلقه بنزنی با یک پیوند  $NH_2$  می‌باشد و به‌عنوان ماده اولیه در صنایع پتروشیمی، صنایع تولید سموم کشاورزی، پلاستیک، رنگ و داروسازی استفاده می‌شود، همچنین به‌عنوان محصول جانبی صنایع کاغذ و نساجی مطرح شده است [۱ و ۲]. در ایران به دلیل عدم تولید آنیلین، میانگین واردات این ماده به کشور ۳۸ تن در سال است [۳]. آنیلین به میزان ۳/۵ درصد در آب محلول بوده و این میزان حلالیت، احتمال حضور آلودگی آن را در چنین منابعی افزایش می‌دهد. این ترکیب همچنین سمی، سرطانزا و جهش‌زا بوده و حضور آن در خون سبب تبدیل هموگلوبین به متهموگلوبین و نهایتاً بیماری سیانوزیس می‌شود و در تماس‌های طولانی و مکرر می‌تواند سبب آنمی، کاهش اشتها، کاهش وزن و اختلالات عصبی، کلیوی، کبدی و مغز استخوان شود [۴ و ۵].

آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا<sup>۱</sup> و انجمن اقتصادی اروپا<sup>۲</sup> آنیلین را جزء آلاینده‌های آلی مقاوم طبقه‌بندی نموده‌اند [۶]. با توجه به ویژگی‌های شیمیایی این آلاینده و پیامدهای بهداشتی و محیط‌زیستی ناشی از آن، توجه به به‌کارگیری و استفاده از روشهای پیشرفته، سریع و مؤثر در حذف آن ضروری است. فرایندهای متداول در این زمینه عمدتاً شامل اکسیداسیون با ازن، جذب با کربن فعال، رس و جاذب‌های دیگر، تجزیه زیستی، الکترولیز و تبادل لیگاند<sup>۳</sup> بوده که معمولاً حذف کامل آنیلین و مشتقات آن با برخی از این فرایندها مشکل و یا حتی غیر ممکن می‌باشد [۷-۱۲]. در برخی فرایندها نظیر تجزیه زیستی و الکترولیز، هزینه بسیار بالا عامل محدود کننده تلقی می‌شود. اما فرایند جذب با استفاده از کربن فعال، نسبت به روش‌های دیگر در حذف آلاینده‌ها حتی در غلظت‌های بسیار کم (۱ میلی‌گرم در لیتر) به دلیل غیر حساس بودن به ترکیبات سمی، امکان احیای جاذب و بازیابی ماده جذب شونده و همچنین عدم تشکیل مواد خطرناک نظیر ازن و رادیکال‌های آزاد،

تأثیر زیادی دارد و بسته به نوع جاذب، این روش ساده، کاربردی و دارای هزینه بهره‌برداری نسبتاً کمی است [۱۳].

کربن فعال به‌عنوان یک جاذب به دلیل ساختار تخلخلی و مساحت سطحی بالا، یک گزینه مناسب برای حذف مؤثر آلاینده‌های آلی از محیط‌های آبی پیشنهاد شده است. اما استفاده از آن در مقیاس بزرگ (در فرایندهای مهندسی) به دلیل وجود مشکلاتی نظیر فیلتراسیون، پراکندگی و ایجاد کدورت و هزینه بالای احیا، محدود است [۱۴]. از این رو مغناطیسی کردن و جداسازی کربن فعال به همراه آلاینده جذب شده به کمک یک آهنربای خارجی، می‌تواند شرایطی را برای استفاده بهینه از کربن فعال و تولید پساب با کدورت خیلی کم فراهم کند.

اخیراً استفاده از میدان مغناطیسی به دلیل هزینه کم، سادگی و سرعت مناسب در جداسازی و همچنین راندمان بالا به‌طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته است و در این راستا جاذب‌های مختلفی نظیر رزین‌های تعویض یونی، ژئولیت‌ها، فیبرهای کربن فعال، جاذب‌های پلیمری و زاندا و حتی نانوذرات، مغناطیسی شده‌اند [۱۵]. لیو و همکاران در سال ۲۰۱۱ از خاک اره، یانگ و همکاران در سال ۲۰۰۸ از سبوس برنج و موهان و همکاران در سال ۲۰۱۱ از پوست بادام به‌عنوان منبع کربن برای سنتز کربن فعال مغناطیسی استفاده نمودند [۱۷-۱۵]. اما لازمه جداسازی مغناطیسی جاذب‌ها، سنتز و یا ترکیب آنها با نانوذرات اکسیدهای فلزی است. این نانوذرات عمدتاً به شکل  $Fe_3O_4$  MNPs هستند که همراه با ترکیب یا آلاینده هدف توسط یک آهنربا جذب و نهایتاً از محیط‌های آبی جداسازی و یا حذف می‌شوند. علاوه بر این وجود اکسید آهن مغناطیسی ( $Fe_3O_4$ ) منجر به پایداری شیمیایی، کاهش سمیت و قابلیت بازیافت عالی جاذب می‌شود.

در مطالعه ژنگ و همکاران در سال ۲۰۰۹ در مورد جذب آنیلین روی کروم-بنتونیت حداکثر میزان جذب بر اساس مدل لانگمیر ۲۱/۶ میلی‌گرم بر گرم در ۳۰ درجه سلسیوس گزارش شده است [۱۸]. در مطالعه دیگری جذب آنیلین روی متاکریلیک اسید قرار داده شده روی ذرات سیلیکازل، توسط فوکیانگ و همکاران در سال ۲۰۰۹ مورد بررسی قرار گرفت که بیشترین مقدار جذب در شرایط بهینه ۵۲ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد [۱۹]. در مطالعه حاضر بستر جدیدی برای حذف آنیلین فراهم شد و شرایط آزمایشگاهی برای افزایش ظرفیت جذب آن، بهینه‌سازی شد و

<sup>1</sup> U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)

<sup>2</sup> Europe's Economic Community (EEC)

<sup>3</sup> Ligandexchanger

سپس برای تشریح حالت و چگونگی واکنش جزء جذب شونده با جاذب، از معادلات ایزوترم جذب و همچنین برای توصیف رفتار فرایند جذب در واحد زمان و پیش‌بینی سرعت جذب به‌منظور طراحی و مدل‌سازی فرایند، از معادلات سینتیکی جذب استفاده شد. بنابراین هدف از این مطالعه سنتز نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -کربن فعال ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AC MNPs)، به‌عنوان یک جاذب به‌منظور جذب آنیلین از پساب مصنوعی با مطالعه ایزوترم‌ها، سینتیک‌ها و ترمودینامیک فرایند جذب بود.

## ۲- مواد و روشها

این مطالعه یک مطالعه تجربی-کاربردی است که در آن عملکرد نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -کربن فعال به‌عنوان یک جاذب در حذف آنیلین از نمونه فاضلاب مصنوعی در مقایسه آزمایشگاهی، مورد مطالعه قرار گرفت.

### ۲-۱- مواد

کلیه مواد شیمیایی مورد نیاز در این مطالعه، شامل نیترات آهن  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، کربن فعال پودری (PAC)، اسید نیتریک  $(65\% \text{HNO}_3)$  و آنیلین از شرکت مرک<sup>۱</sup> آلمان تهیه شد. همچنین به‌منظور تعیین غلظت‌های باقیمانده آنیلین و pH محلول‌ها به ترتیب از اسپکتروفتومتر UV-Visible مدل CECILY400 و CE pH متر مدل HACH-HQ-USA استفاده شد و برای جداسازی مغناطیسی جاذب از محلول نیز از یک آهنربا با شدت مغناطیسی ۱/۳ تسلا و با ابعاد  $4 \times 4 \times 5$  سانتی‌متر استفاده شد.

در این مطالعه برای سنتز و تولید کربن فعال مغناطیسی از روش هم‌ترسیبی مطابق روش ارائه شده توسط لیو و همکاران در سال ۲۰۱۱ با تغییرات اساسی استفاده شد [۱۶]. در این روش ابتدا مقدار ۰/۵ گرم پودر کربن فعال در اسید نیتریک ۶۵ درصد اشباع شد و سپس نمونه به‌مدت ۳ ساعت تحت دمای ۸۰ درجه سلسیوس در داخل دستگاه حمام التراسونیک به‌منظور هم‌وزن‌سازی قرار داده شد. در مرحله بعد نمونه کربن فیلتر شده با ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حاوی نیترات آهن  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  مخلوط و در دستگاه حمام التراسونیک برای مدت یک ساعت قرار داده شد. در تحقیق موهان و همکاران در سال ۲۰۱۱ و لیو و همکاران از کلرید آهن (III) و اسید سولفوریک در این زمینه استفاده شده بود [۱۵ و ۱۶]. پس از فیلتراسیون، پودر حاصله به‌مدت ۳ ساعت در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس در داخل کوره الکتریکی تحت گاز نیتروژن قرار داده شد. نانوذرات مغناطیسی تولید شده قبل از استفاده در مجاورت آهنربا

چندین بار با آب مقطر شستشو داده شدند و سپس در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک و نهایتاً برای استفاده در داخل دسیکاتور نگهداری شدند.

مورفولوژی سطح جاذب، شکل و اندازه نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۲</sup> مدل فیلیپس ۳۰-XL و میکروسکوپ الکترونی انتقالی<sup>۳</sup> مدل فیلیپس EM۲۰۸ بررسی شد. همچنین برای تعیین ویژگی‌های فیزیکی جاذب نظیر مساحت سطحی، اندازه و حجم حفرات و توزیع آنها بر روی جاذب از آنالیز BET<sup>۴</sup> و BJH<sup>۵</sup> مدل NOVA، ۲۰۰۰ Quantachrome، استفاده شد و در نهایت به‌منظور تعیین الگوی پراش اشعه ایکس و تعیین خلوص نانوذرات تولیدی از دستگاه پراش اشعه ایکس<sup>۶</sup> مدل Quantachrome، NOVA۲۰۰۰ استفاده شد.

### ۲-۲- روش اجرای مطالعه

در ابتدا محلول ذخیره ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر آنیلین با استفاده از آب دوبار تقطیر تهیه و سپس با رقیق‌سازی آن محلول‌های با غلظت ۵ تا ۴۰ میلی‌گرم در لیتر ساخته شد. در این مطالعه کلیه آزمایش‌های جذب در محیط بسته و در داخل ارلن‌های با حجم ۱۰۰ سی‌سی حاوی ۵۰ میلی‌لیتر از غلظت‌های مختلفی از آنیلین به‌همراه مقادیر معینی از جاذب در pH، دما و زمان‌های مختلف انجام شد. برای تنظیم pH محلول‌ها، از اسید کلریدریک ۰/۱ مولار و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار استفاده شد. نمونه‌ها سپس در داخل شیکر (همزن) با دور ۲۲۰ rpm به‌منظور اختلاط مناسب جاذب و ماده جذب شونده، قرار داده شدند و پس از زمان مشخصی، جاذب به‌روش مغناطیسی به وسیله آهنربا خارجی، از محلول جدا شد و غلظت‌های باقیمانده آلاینده با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Visible در طول موج ۲۸۰ نانومتر مورد سنجش قرار گرفت. هر کدام از این آزمایش‌ها دوبار تکرار و میانگین آنها به‌صورت نتایج نهایی ارائه شد. به‌منظور بررسی تأثیر هر پارامتر، در کلیه مراحل آزمایش ۴ پارامتر ثابت و با تغییر پارامتر مورد نظر تأثیر آن بررسی شد.

۲-۳- تعیین شرایط بهینه جذب آنیلین روی نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AC  
شرایط بهینه جذب با بررسی تأثیر پارامترهای مهم فرایند جذب نظیر pH، زمان تماس، غلظت اولیه آنیلین، دز جاذب و دما تعیین شد. ابتدا تأثیر pH محلول روی جذب آنیلین در محدوده ۲ تا ۱۰

<sup>2</sup> Scanning Electron Microscopy (SEM)

<sup>3</sup> Transmission Electron Microscopy (TEM)

<sup>4</sup> Brunauer, Emmett, and Teller (BET)

<sup>5</sup> Barrett, Joyner and Halenda (BJH)

<sup>6</sup> X-ray Diffraction (XRD)

<sup>1</sup> Merck

بررسی و pH بهینه تعیین شد. سپس برای تعیین پارامترهای سینتیکی جذب، تأثیر زمان تماس در pH بهینه و در غلظت‌های اولیه مختلف آلاینده (۵۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر) طی ۷ ساعت مطالعه شد و زمان تماس بهینه مشخص گردید. در مرحله بعد با استفاده از pH و زمان تماس بهینه، تأثیر دو فاکتور، غلظت‌های اولیه آنیلین و دزهای مختلف جاذب بر روی جذب، مورد بررسی قرار گرفت و سپس مدل‌های ایزوترم جذب تعیین گردید و در نهایت به منظور مطالعه ترمودینامیک جذب، تأثیر فاکتور دمای محلول بر فرایند جذب در غلظت‌های مختلف آنیلین و همچنین pH و زمان تماس بهینه در دماهای ۲۰، ۳۵ و ۵۰ درجه سلسیوس بررسی شد.

### ۳- ایزوترم جذب

ایزوترم مهم‌ترین پارامتر در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف کننده رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب یک جاذب است. در مطالعه حاضر به منظور بررسی حالت تعادل ماده جذب شونده (آنیلین) بین فاز جامد (نانوذرات مغناطیسی-AC- $Fe_3O_4$ ) و مایع از مدل‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. مدل ایزوترم لانگمیر بر مبنای جذب یک لایه‌ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است که رابطه خطی آن به صورت زیر است [۲۰]

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_0} + \frac{1}{k_L q_0} \quad (1)$$

که در این رابطه

$C_e$  غلظت تعادلی آنیلین بر حسب میلی‌گرم در لیتر،  $q_e$  مقدار آنیلین جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $k_L$  ثابت لانگمیر و  $q_0$  حداکثر ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم است. پارامترهای  $q_m$  و  $k_L$  به ترتیب عرض از مبداء و شیب نمودار خطی  $C_e/q_e$  در مقابل  $C_e$  می‌باشند. ویژگی‌های اساسی و نوع فرایند جذب در مدل لانگمیر می‌تواند با استفاده از مقادیر فاکتور بدون بعد  $R_L$  مشخص شود، به طوری که مقادیر  $R_L > 1$  جذب نامطلوب،  $R_L = 1$  جذب خطی،  $R_L = 0$  جذب برگشت ناپذیر و  $0 < R_L < 1$  جذب مطلوب را نشان می‌دهد [۲۰]. فاکتور  $R_L$  با استفاده از رابطه ۲ محاسبه می‌گردد

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (2)$$

که در این رابطه  $C_0$  غلظت اولیه آنیلین قبل از جذب سطحی می‌باشد. ایزوترم فروندلیچ برخلاف مدل لانگمیر، بر مبنای جذب

چند لایه‌ای و ناهمگن ماده جذب شونده روی جاذب بوده و رابطه خطی آن به صورت زیر است

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

که در این رابطه

$C_e$  غلظت تعادلی آنیلین بر حسب میلی‌گرم در لیتر،  $q_e$  مقدار آنیلین جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $k_F$  و  $n$  نیز ثابت‌های فروندلیچ هستند.  $n$  شاخص میزان مطلوبیت فرایند جذب و  $k_F$  ظرفیت جذب جاذب بر حسب  $(mg/g(L/mg)^{1/n})$  است. در این مدل مقادیر  $n$  کمتر از یک نشان دهنده جذب ضعیف و مقادیر ۱-۲ و ۲-۱۰ به ترتیب بیانگر جذب مشکل و مطلوب می‌باشد [۱۳]. مقادیر پارامترهای  $n$  و  $k_1$  به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبداء نمودار خطی  $\ln q_e$  در مقابل  $\ln C_e$  تعیین می‌شوند.

### ۴- سینتیک جذب

به منظور مطالعه سینتیک جذب آنیلین روی نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$ -AC از معادلات سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم استفاده شد. معادله خطی شبه درجه اول به صورت رابطه ۴ بیان می‌شود [۲۰]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

که در این رابطه

$q_e$  و  $q_t$  به ترتیب ظرفیت جذب آنیلین در زمان تعادل و زمان  $t$  بر حسب میلی‌گرم بر گرم و  $k_1$  ضریب سرعت بر حسب یک بر دقیقه می‌باشد. در این رابطه مقادیر پارامترهای  $q_e$  و  $k_1$  به ترتیب عرض از مبداء و شیب نمودار خطی  $\ln(q_e - q_t)$  در مقابل  $t$  می‌باشند. معادله خطی سینتیکی شبه درجه دوم نیز به صورت زیر بیان می‌شود [۲۰]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

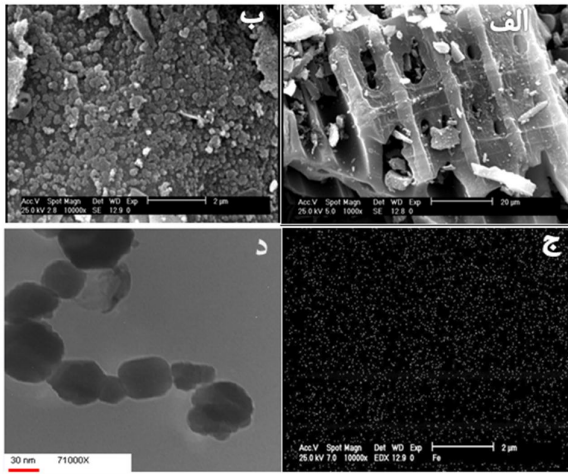
که در این رابطه

$k_2$  ثابت واکنش شبه درجه دوم  $(mg/g \text{ min})$  است که عرض از مبداء نمودار خطی  $t/q_t$  در مقابل  $t$  است.

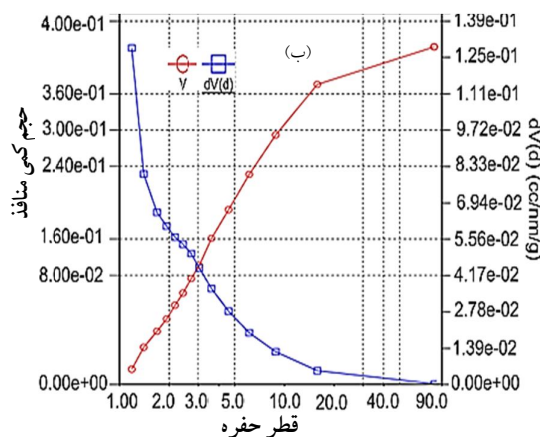
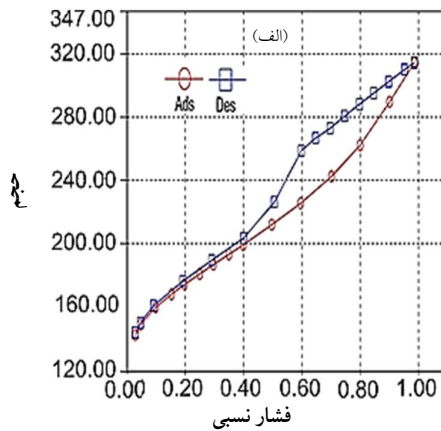
### ۵- نتایج و بحث

#### ۵-۱- ویژگی‌های نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4$ -AC

به منظور تعیین فاز کریستالی نانوذرات اکسید آهن (IONPs)، آنالیز XRD با استفاده از پرتو  $Cu K\alpha$  در محدوده زاویه‌ای  $2\theta = 10$  و  $2\theta = 25$  درجه سلسیوس انجام شد. شکل ۱ الگوی XRD نانوذرات  $Fe_3O_4$  را نشان می‌دهد. بالاترین پیک‌ها در

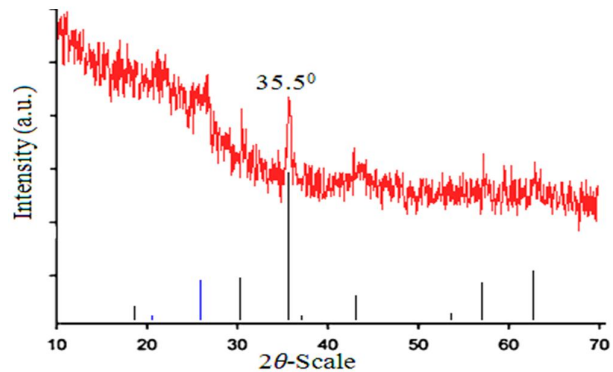


شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف، ب و ج) و انتقالی (د) از جاذب سنتز شده (نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$ -AC)



شکل ۳- (الف) ایزوترمهای جذب و واجذب نیتروژن، (ب) توزیع اندازه منافذ و حجم آنها برای کربن فعال مغناطیسی

زاویه‌های  $2\theta$  از  $35.5^\circ$ ،  $30.2^\circ$ ،  $26.3^\circ$ ،  $35.5^\circ$ ،  $54.9^\circ$  و  $62.9^\circ$  به ترتیب برابر با  $172$ ،  $342$ ،  $511$ ،  $122$  و  $106$  بود که در مقایسه با استاندارد (JCPDS NO. ۰۱-۰۸۸-۰۸۶۶) حضور کریستال‌های مکعبی  $Fe_3O_4$  با خلوص ۱۰۰ درصد تأیید گردید و بنابراین مشخص شد که سنتز  $Fe_3O_4$  روی PAC موفقیت آمیز بوده و مشابه نتایج گزارش شده در مطالعات سایر محققان، پیک آن در زاویه  $2\theta = 35.5^\circ$  بود [۱۶ و ۲۱].



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) جاذب تولیدی (کربن فعال مغناطیسی)

شکل‌های ۲- الف و ۲- ب، مورفولوژی و ویژگی‌های سطحی جاذب تولیدی را توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (PHILIPS XL-۳۰) در  $25\text{ keV}$  نشان می‌دهد. تخلخل و منافذ موجود در سطح کربن فعال مغناطیسی با اندازه‌های مختلف و همچنین سطح جاذب در تصویر مذکور به‌طور واضح مشخص است. شکل ۲- ج نیز توزیع عنصر آهن را روی سطح جاذب نشان می‌دهد؛ این آنالیز همچنین بیان می‌کند که توزیع ذرات آهن که غالباً به شکل اکسید آهن ( $Fe_3O_4$ ) بوده، روی سطوح کربن فعال تقریباً یکنواخت بوده است. شکل و اندازه نانوذرات  $Fe_3O_4$  به وسیله میکروسکوپ الکترونی انتقالی در  $100\text{ KeV}$  مطالعه شد، تصویر TEM در شکل ۲- د نشان داده شده است. در این تصویر مشاهده می‌شود که نانوذرات تقریباً یکنواخت بوده و دارای اندازه متوسط  $30-80$  نانومتر می‌باشند. علاوه بر این در تصویر مذکور مطابق با نتایج حاصل از آنالیز XRD ساختار مکعبی شکل نانوذرات  $Fe_3O_4$  نیز قابل مشاهده است.

مساحت سطح ویژه، حجم و توزیع اندازه حفرات روی کربن فعال مگنتیت نیز با استفاده از تئوری‌های BET و BJH بر اساس ایزوترم‌های جذب و واجذب گاز نیتروژن در دمای  $77/3$  درجه کلوین (نقطه جوش گاز  $N_2$  در فشار اتمسفر) و محدوده نسبت فشار  $0.05-1$  محاسبه و در شکل ۳- الف نشان داده شده است.

می‌یابند. حداکثر بازدهی جذب آنیلین (۷۶/۴۳ درصد) در pH برابر ۶ بوده که ظرفیت جذب در آن معادل با ۳۸/۲۲ میلی‌گرم بر گرم است و کمترین مقدار جذب شده آنیلین یعنی ۳۴/۱۳ میلی‌گرم بر گرم مربوط به pH برابر ۲ است که بازدهی حذف در آن ۶۸/۲۶ درصد است. در pH های خیلی پایین دافعه الکترواستاتیکی بین پروتون‌های سطح کربن فعال و ملکول‌های با بار مثبت آنیلین و در pH های قلیایی دافعه ناشی از بارهای منفی روی جذب و آنیلین، باعث کاهش جذب آنیلین می‌شود. ژانگ و همکاران شرایط اسیدی و خنثی را برای حذف مطلوب آنیلین با استفاده از نانوذرات  $Fe_3O_4$  گزارش نمودند [۲۶]. ژانگ و همکاران در حذف آنیلین با کربن فعال گرانولی، pH برابر ۶/۵ را به عنوان pH بهینه گزارش نموده‌اند [۲۷]. بنابراین pH برابر ۶ به عنوان pH بهینه جذب آنیلین بر روی نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$ -AC انتخاب شد و آزمایش‌های بعدی فرایند جذب در این pH انجام شد.

#### ۲-۲-۵- زمان تعادل جذب آنیلین

شکل ۵ تأثیر زمان تماس را در جذب آنیلین بر روی نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$ -AC در غلظت‌های مختلف آنیلین (۵۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و pH بهینه طی یک دوره ۷ ساعته نشان می‌دهد. همان طوری که مشاهده می‌شود با افزایش زمان از ۰ تا ۴۰ دقیقه میزان جذب آنیلین نیز بیشتر می‌شود و در زمان ۵ ساعت فرایند جذب برای غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر آنیلین به نقطه تعادل می‌رسد و از آن به بعد میزان جذب به دلیل کامل شدن ظرفیت جذب، ثابت می‌ماند. اما در غلظت‌های اولیه ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر زمان رسیدن به تعادل طولانی‌تر می‌شود. این امر می‌تواند به دلیل تعداد زیاد ملکول‌های آنیلین و پراکندگی ناشی از

مطابق طبقه‌بندی ایوپاک<sup>۱</sup> ایزوترم به دست آمده از نمونه، ایزوترم نوع ۴ را نشان می‌دهد، که بیانگر مزوپور بودن ساختار منافذ موجود در سطح جذب است [۲۲]. سطح ویژه جذب در مقایسه با کربن فعال پودری غیر مغناطیسی ( $1301 \text{ m}^2/\text{g}$ ) برابر با  $671/2 \text{ m}^2/\text{g}$  بوده که این کاهش سطح می‌تواند ناشی از حضور اکسیدهای فلزی ( $Fe_3O_4$ ) با مساحت سطحی پایین ( $1/9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) باشد [۲۳]. فالکونر و همکاران گزارش نمودند که با افزایش نسبت کربن به آهن (C:Fe) مساحت سطحی بیشتر می‌شود و در نسبت 1:1 C:Fe مساحت سطحی PAC حدود ۵۰ درصد کاهش می‌یابد و مشاهده می‌شود که نتایج مطالعه حاضر نیز مشابه این موضوع است [۲۴]. همچنین شکل ۳-ب توزیع اندازه منافذ را به همراه حجم منافذ نشان می‌دهد. متوسط اندازه منافذ در آنالیز BET و BJH به ترتیب برابر با ۳/۵ و ۱/۲ نانومتر بوده که بر اساس تقسیم‌بندی آیوپاک: میکروپور ( $d < 2 \text{ nm}$ )، مزوپور ( $2 < d < 50 \text{ nm}$ ) و ماکروپور ( $d > 50 \text{ nm}$ )، متوسط قطر ۳/۵ نانومتر در دسته مزوپور قرار می‌گیرد [۲۵]. حجم کلی منافذ نیز در BET با فشار نسبی ( $P/P_0 = 0/99$ ) برابر با ۴/۸۷ cc/g و در BJH برابر با ۳/۷ cc/g بود.

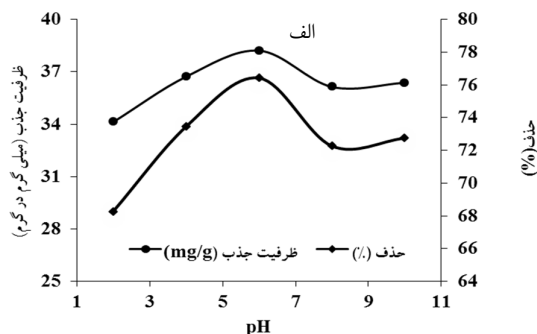
#### ۲-۵- شرایط بهینه جذب آنیلین روی نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4$ -AC

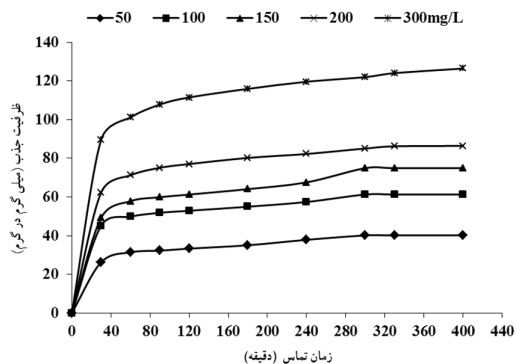
تأثیر pH های مختلف (۲ تا ۱۰) بر کارایی جذب آنیلین روی  $Fe_3O_4$ -AC MNPs در زمان تماس ۴ ساعت در شکل ۴ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که با افزایش pH از ۲ به ۶ ظرفیت و کارایی جذب افزایش و سپس در pH های بالاتر کاهش

<sup>1</sup> International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

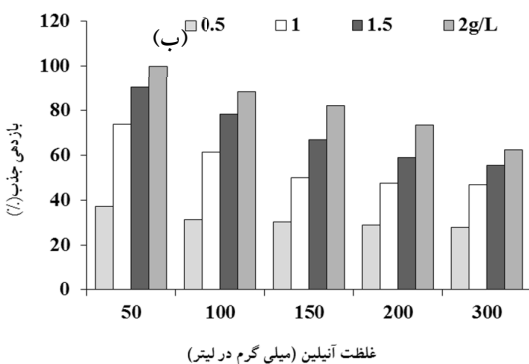
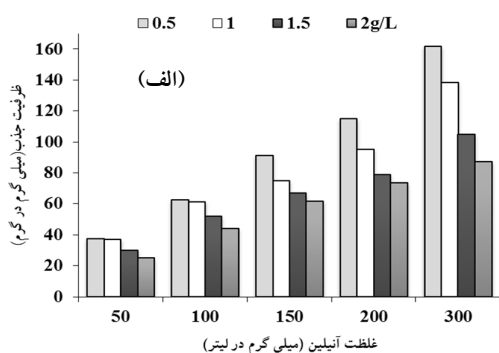


شکل ۴- الف) تأثیر pH در جذب آنیلین توسط نانوذرات  $Fe_3O_4$ -AC در  $C_0 = 50 \text{ mg/L}$  و  $M = 1 \text{ g/L}$  (مقدار جذب) و دمای  $20^\circ \text{C}$  (ب) نحوه جداسازی جاذب از محلول





شکل ۵- تأثیر زمان تماس در حذف آنیلین توسط  $Fe_3O_4-AC$  در  $pH=6$  بهینه و  $M=1g/L$  تحت دمای  $20^{\circ}C$



شکل ۶- تأثیر غلظت‌های مختلف آنیلین و مقدار جذب  $(MNP_sFe_3O_4-AC)$  بر روی (الف) ظرفیت جذب و (ب) بازدهی جذب آنیلین در  $pH=6$  و  $t=300 min$  و دمای  $20^{\circ}C$

به  $86/22$  درصد کاهش می‌یابد. همچنین ظرفیت جذب به ترتیب از  $25$  به  $21/55$  میلی‌گرم در گرم کاهش می‌یابد. الجوهانی و تانگ نیز در حذف آنیلین به ترتیب با استفاده از نانوتیوب‌های کربن و کربن فعال گرانولی یافتند که با افزایش دمای محلول، میزان جذب کاهش می‌یابد [۲۷ و ۲۸]. بنابراین کاهش کارایی حذف با افزایش

برخورد آن‌ها به لایه‌های مرزی جاذب باشد [۲۸]. بنابراین زمان تعادل برای جذب آنیلین روی نانوذرات مغناطیسی  $300$  دقیقه انتخاب شد. این مدت زمان تماس نیز در مطالعه حذف آنیلین با استفاده از ذرات متاکریلیک اسید قرار داده شده روی ذرات سیلیکاژل توسط فوکیانگ و همکاران گزارش شده است [۲۹].

### ۵-۲-۳- تأثیر غلظت اولیه آنیلین و مقدار جاذب

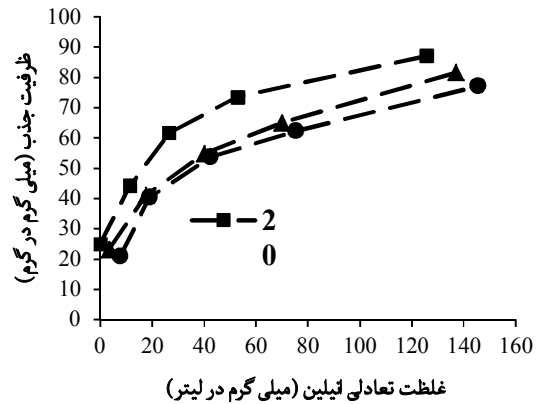
تأثیر غلظت‌های مختلف جاذب و ماده جذب شونده در  $pH$  و زمان تماس بهینه بر روی ظرفیت جذب و بازدهی جذب به ترتیب در شکل ۶-الف و ۶-ب نشان داده شده است. از شکل ۶-الف پیداست که ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب از  $0/5$  به  $2$  گرم در لیتر، کاهش و با افزایش غلظت اولیه آنیلین از  $50$  به  $300$  میلی‌گرم در لیتر، افزایش می‌یابد. افزایش ظرفیت جذب در این حالت ممکن است به دلیل افزایش فعل و انفعالات بین ملکول‌های آنیلین و سطح جاذب و یا افزایش نیروی رانشی ناشی از گرادیان غلظت باشد [۲۰].

شکل ۶-ب همچنین نشان می‌دهد که بازدهی جذب با افزایش مقدار جاذب و غلظت اولیه آنیلین به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد. به طوری که با افزایش مقدار جاذب از  $0/5$  به  $2$  گرم در لیتر برای غلظت اولیه  $50$  میلی‌گرم در لیتر آنیلین، بازدهی حذف به دلیل افزایش سطح جاذب و یا افزایش میزان دسترسی ملکول‌های آنیلین به مکان‌های فعال روی جاذب، از  $37/27$  به  $100$  درصد افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه آنیلین از  $50$  به  $300$  میلی‌گرم در لیتر در مقدار جاذب  $2$  گرم در لیتر، بازدهی از  $100$  به  $58/07$  درصد کاهش می‌یابد که این امر ممکن است ناشی از محدود بودن تعداد محل‌های فعال روی جاذب بوده که در غلظت‌های بالای آنیلین اشباع می‌شود [۳۰]. به عبارتی دیگر در غلظت‌های پایین میزان دسترسی ملکول‌های آنیلین به مکان‌های جذب بیشتر از غلظت‌های بالاست. در تحقیق ژانگ و همکاران در سال  $2009$  و گوانگ کیان و همکاران در سال  $2012$  در حذف آنیلین به ترتیب با نانوذرات  $Fe_3O_4$  و کربن فعال نیز با افزایش مقدار جاذب، بازدهی جذب افزایش یافت [۴ و ۲۶]. از این رو در مطالعه حاضر مقدار  $2$  گرم در لیتر به عنوان دز بهینه جاذب انتخاب گردید.

### ۵-۲-۴- دمای بهینه جذب آنیلین

شکل ۷ تأثیر دماهای مختلف را بر فرایند جذب آنیلین در شرایط بهینه نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش دما بازدهی جذب و ظرفیت جذب هر دو کاهش می‌یابند، به طوری که با افزایش دما از  $20$  به  $50$  درجه سلسیوس در غلظت اولیه  $50$  میلی‌گرم در لیتر آنیلین، بازدهی جذب به ترتیب از  $100$  به

دما نشان می‌دهد که جذب آنیلین روی نانوذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AC ایزوترمیک بوده است.



شکل ۷- تأثیر دماهای مختلف بر جذب آنیلین روی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AC MNPs در pH=۶ و t=۳۰۰ min و M=۲ g/L

### ۳-۵- ایزوترم جذب آنیلین

مقادیر پارامترهای مربوط به مدل‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ در جدول ۱ ارائه شده است. حداکثر میزان جذب به روش تجربی برای غلظت اولیه ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر آنیلین در میزان مقادیر ۰/۵، ۱/۵ و ۲ گرم در لیتر جاذب و دمای ۲۰ درجه سلسیوس به ترتیب برابر با ۱۶۱/۵۴، ۱۳۸/۲۱، ۱۰۴/۹۶ و ۸۷/۱۱۵ میلی‌گرم در گرم به دست آمد و حداکثر ظرفیت جذب محاسباتی حاصل از ثابت لانگمیر برای همان غلظت اولیه آنیلین مطابق جدول ۱ در دماهای ۲۹۳ درجه کلوین برابر ۹۰/۹۱ میلی‌گرم در گرم شد. همچنین در جدول ۱ مشاهده می‌شود که ضریب همبستگی برای مدل لانگمیر بیشتر از مدل فروندلیچ بوده، به طوری که در هر سه دمای مطالعه شده در مدل ایزوترم لانگمیر  $R^2 < 0.98$  بوده و بیان می‌کند که توزیع جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب یکنواخت و همگن بوده است. علاوه بر این از آنجایی که مقادیر  $R_L$  در مدل لانگمیر بین صفر و یک و همچنین مقادیر ثابت فروندلیچ ( $1/n$ ) کمتر از یک بوده، نتیجه می‌شود که جذب آنیلین روی نانوذرات مغناطیسی مطلوب بوده است. بنابراین با توجه به ضرایب رگرسیون به دست آمده در دو مدل ایزوترم مشاهده می‌شود که داده‌های حاصل از فرایند جذب با مدل ایزوترم لانگمیر بهتر توصیف می‌شوند. به عبارتی دیگر بیان می‌کند که جذب آنیلین روی نانوذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AC یک لایه‌ای و به صورت همگن بوده است. تانگ و گوانگ کیان در سال ۲۰۱۲ در حذف آنیلین با استفاده از کربن فعال، مدل لانگمیر را به عنوان ایزوترم مناسب گزارش نمودند [۴ و ۲۷].

### ۴-۵- سینتیک جذب آنیلین

مقادیر به دست آمده از پارامترهای سینتیکی جذب آنیلین روی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AC MNPs در جدول ۲ نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود که ظرفیت جذب محاسباتی در مدل شبه درجه اول در کلیه غلظت‌های اولیه آنیلین با مقادیر میزان جذب حاصل از روش تجربی مغایرت داشته و نشان می‌دهد که جذب آنیلین روی کربن فعال مغناطیسی شده از مدل سینتیکی شبه درجه اول پیروی نمی‌کند. اما در مقابل دیده می‌شود که ضریب رگرسیون در مدل سینتیکی شبه درجه دوم در تمام غلظت‌های اولیه مطالعه شده در مقایسه با مدل شبه درجه دوم بیشتر و تقریباً برابر با ۱ بوده است و همچنین مقادیر محاسباتی ظرفیت جذب ( $q_{e,cal}$ ) مربوط به مدل درجه دوم نسبت به درجه اول، نزدیکی و همخوانی بیشتری با ظرفیت جذب حاصل از آزمایش‌های تجربی ( $q_{e,exp}$ ) داشته است. این نتایج نشان می‌دهد که رفتار جذب آنیلین روی جاذب مطالعه شده در واحد زمان مشابه مطالعات قبلی از معادله سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند [۳۱]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که مکانیسم قالب در فرایند جذب آنیلین روی کربن فعال مغناطیسی، جذب شیمیایی است [۱۸].

### ۵-۵- ترمودینامیک جذب آنیلین

به منظور مطالعه ترمودینامیکی فرایند جذب، سه پارامتر عمده ترمودینامیک باید تعیین مقدار شوند. این سه پارامتر عبارت‌اند از آنتالپی استاندارد ( $\Delta H^0$ )، انرژی آزاد استاندارد ( $\Delta G^0$ ) و آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^0$ ). مقادیر  $\Delta H^0$  و  $\Delta S^0$  با استفاده از روابط زیر محاسبه می‌شوند [۳۲]

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (۶)$$

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (۷)$$

که در این روابط

R ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ J/mol K)، T درجه حرارت محلول بر حسب کلوین و  $k_c$  (L/g) نسبت مقدار آنیلین جذب شده روی جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم به مقدار باقیمانده آنیلین در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر است. مقادیر  $\Delta H^0$  و  $\Delta S^0$  از رسم نمودار خطی  $\ln k_c$  در مقابل  $1/T$  به دست می‌آیند که به ترتیب شیب و عرض از مبدا معادله خطی نمودار مذکور می‌باشند. مقادیر  $\Delta G^0$  نیز از رابطه زیر محاسبه می‌گردد [۲۰]

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_c \quad (۸)$$



جدول ۱- مقادیر پارامترهای ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ برای جذب آنیلین روی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AC در مقدار جاذب ۲g/L، pH=۶ و C<sub>0</sub>=۵۰-۳۰۰mg/L

دما (کلوین)			مدل ایزوترم
۳۲۳	۳۰۸	۲۹۳	
لانگمیر			
۸۹/۲۸۵	۹۰/۱	۹۰/۹۱	q <sub>0</sub> (mg/g)
۰/۰۳۷	۰/۰۵	۰/۱۱۵	K <sub>L</sub> (L/mg)
۰/۹۹۴	۰/۹۸۱	۰/۹۸۷۶	R <sup>2</sup>
۰/۰۸۲-۰/۳۵۱	۰/۰۶۲-۰/۲۸۵	۰/۰۲۸-۰/۱۴۸	R <sub>L</sub>
فروندلیچ			
۹/۹۸۴	۱۵/۲۷	۳۸/۴۲۴۷	K <sub>f</sub> (mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>
۰/۴۲۶	۰/۳۴۲	۰/۱۴۷۴	1/n
۰/۹۵	۰/۹۹۹۵	۰/۹۳۱۷	R <sup>2</sup>

جدول ۲- پارامترهای سینتیکی جذب آنیلین روی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AC در دمای ۲۰°C و مقدار جاذب ۱g/L و pH=۶

مدل سینتیکی						q <sub>e, exp</sub>	غلظت اولیه آنیلین (میلی‌گرم در لیتر)
شبه درجه دوم			شبه درجه اول				
R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g/mg) (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e, cal</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e, cal</sub> (mg/g)		
۰/۹۹۷	۰/۰۰۰۸	۴۲/۹۱۸	۰/۸۷۱۸	۰/۰۰۹۸	۲۳/۰۲۱	۴۰/۱۴	۵۰
۰/۹۹۷۷	۰/۰۰۰۷	۶۴/۱۰۲	۰/۷۹۲۹	۰/۰۰۹۲	۲۸/۸۴۹	۶۱/۲۹۳	۱۰۰
۰/۹۹۴۲	۰/۰۰۰۴	۸۰	۰/۷۸۴	۰/۰۰۷۸	۳۹/۳۷۷	۷۴/۹۳	۱۵۰
۰/۹۹۹۴	۰/۰۰۰۶	۹۰/۰۹	۰/۸۷۸۳	۰/۰۱۲۳	۴۱/۲۲۷	۸۵/۰۷	۲۰۰
۰/۹۹۹۳	۰/۰۰۰۴	۱۲۹/۸۷۰	۰/۹۶۹	۰/۰۱۶	۱۰۲/۷۴	۱۲۲	۳۰۰

جدول ۳- پارامترهای ترمودینامیکی جذب آنیلین روی نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AC

دما (K)	Ink <sub>c</sub>	ΔG <sup>0</sup> (kJ/mol)	ΔH <sup>0</sup> (kJ/mol)	ΔS <sup>0</sup> (kJ/mol.K)
۲۹۳	۶/۵۴۲	-۱۶/۲۰۸		
۳۰۸	۱/۸۹۳	-۴/۸۴۷	-۱۴۷	-۰/۴۵۲
۳۲۳	۰/۹۹۴	-۲/۶۷		

طول فرایند جذب، کاهش می‌یابد و یا جذب احتمالاً مطلوب است). این پدیده می‌تواند ناشی از تغییرات جزئی در ساختار ماده جذب شونده و جاذب در دماهای مختلف باشد [۳۲].

#### ۶- نتیجه‌گیری

در این مطالعه با ترکیب نانوذرات اکسیدهای فلزی و کربن فعال پودری، جاذب نانوذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AC به‌طور موفقیت آمیزی سنتز شد و در حذف آنیلین از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که بازدهی جذب آنیلین روی این جاذب در pH نزدیک به خنثی بهتر بوده و با افزایش مقدار جاذب و زمان تماس مقدار آن بیشتر و با افزایش غلظت اولیه و دما، مقدار آن کمتر شده است. مطالعات تعادلی و سینتیکی جذب آنیلین روی

سه پارامتر ترمودینامیکی جذب آنیلین روی نانوذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AC، در جدول ۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که مقادیر ΔH<sup>0</sup> منفی و برابر با ۱۴۰- کیلوژول بر مول و همچنین مقادیر ΔG<sup>0</sup> برای هر سه دمای ۲۰، ۳۵ و ۵۰ درجه سلسیوس منفی و به ترتیب برابر با ۱۶/۲۰۸-، ۴/۸۴۷- و ۲/۶۷- کیلوژول بر مول بوده است. مقادیر منفی ΔH<sup>0</sup> و ΔG<sup>0</sup> نشان می‌دهند که فرایند جذب آنیلین روی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AC MNPs دارای طبیعت آگزوترمیک و خودبخودی بوده است. کاهش مقادیر ΔG<sup>0</sup>- با افزایش دما نشان می‌دهد که فرایند جذب در دماهای بالاتر نامطلوب است. جدول ۳ همچنین نشان می‌دهد که مقادیر ΔS<sup>0</sup> منفی بوده و بیانگر این مطلب است که راندمان با افزایش دما در فاز مشترک جامد و مایع در طول فرایند جذب کاهش می‌یابد (یا به عبارتی دیگر درجه بی نظمی در

تناسب داشته و بررسی ترمودینامیک جذب نیز نشان داد که جذب آنیلین آگزوترمیک و خودبخودی بوده است. نتایج حاصل از مطالعه فعلی نشان می‌دهد که جاذب مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AC علاوه بر دارا بودن ویژگی‌هایی چون جداسازی و استخراج آسان از محلول‌ها و عدم نیاز به فیلتراسیون، از تخلخل، مساحت سطحی و ظرفیت جذب خوبی نیز برخوردار بوده است. این جاذب را به آسانی و با استفاده از پراکسید هیدروژن می‌توان احیاء نمود و به‌طور مکرر مورد استفاده قرار داد، لذا می‌تواند به‌عنوان یک جاذب مؤثر و

کارآمد در حذف بسیاری از آلاینده‌ها به ویژه آلاینده‌های آلی از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

#### ۷- قدردانی

مقاله حاضر بخشی از پایان نامه کارشناسی ارشد با عنوان "جذب همزمان سرب و آنیلین از فاضلاب مصنوعی با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-کربن فعال (AC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> MNPs): مطالعات ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک" در سال ۹۰ است که با حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو اجرا گردید.

#### ۸- مراجع

1. Tang, H. Q., Li, J., Bie., Y., Zhu, L., and Zou, J. (2010). "Photochemical removal of aniline in aqueous solutions: Switching from photocatalytic degradation to photo-enhanced polymerization recovery." *J. of Hazardous Materials*, 175(1-3), 977-984.
2. Qi, X. H., Zhuang, Y.Y., Yuan, Y. C., and Gu, W.X. (2002). "Decomposition of aniline in supercritical water." *J. of Hazardous Materials*, 90(14), 51-62.
3. Deputy for Planning and Economic Affairs Min. (2008). *Commerce department statistics order*, Trade Promotion Organization of Iran. (In Persian)
4. Guang-Qian, W., Zhang, X., and Hui, H. (2012). "Adsorptive removal of aniline from aqueous solution by oxygen plasma irradiated bamboo based activated carbon." *J. Chemical Engineering*, 185-186, 201-210.
5. Kamble, S. P., Sawant, S. B., and Schouten, J. C. (2003). "Photocatalytic and photochemical degradation of aniline using concentrated solar radiation." *J. Chemical Technology and Biotechnology*, 78, 865-872.
6. Li, J. M., and Jin, Z. X. (2009). "Effect of hypersaline aniline-containing pharmaceutical wastewater on the structure of activated sludge-derived bacterial community." *J. of Hazardous Materials*, 172, 432-438.
7. Faria, P.C.C., Órão, J.J.M., and Pereira, M.F.R. (2007). "Ozonation of aniline promoted by activated carbon." *J. Chemosphere*, 67, 809-815.
8. Unuabonah, E.I., Adebowale, K.O., and Dawodu, F.A. (2008). "Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of Aniline blue dye by sodium tetraborate modified Kaolinite clay adsorbent." *J. of Hazardous Materials*, 157, 397-409.
9. Xie, X., Gao, L., and Sun, J. (2007). "Thermodynamic study on aniline adsorption on chemical modified multi-walled carbon nanotubes." *J. Colloid and Surface*, 308, 54-59.
10. Orshansky, F., and Narkis, N. (1997). "Characteristics of organics removal by PACT simultaneous adsorption and biodegradation." *J. Water Research*, 31, 391-398.
11. Han, Y., Quan, X., Chen, S., and Zhao, H. (2006). "Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers." *Separation and Purification Technology*, 50, 365-372.
12. Gürten, A.A., Uc, S., and Özler, M.A. (2005). "Removal of aniline from aqueous solution by PVC-CDAE ligand-exchanger." *J. of Hazardous Materials*, 120, 81-87.
13. Iram, M., Guo, Ch., and Guan, Y. (2010). "Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres." *J. of Hazardous Materials*, 181, 1039-1050.
14. Ai, L., and Jiang, J. (2010). "Fast removal of organic dyes from aqueous solutions by AC/ferrospinel composite." *J. Desalination*, 262, 134-140.
15. Mohan, D., Sarswat, A., and Singh, V.K. (2011). "Development of magnetic activated carbon from almond shell for trinitrophenol removal from water." *J. Chemical Engineering*, 172, 1111-1125.

16. Liu, Zh., Zhang, F-Sh., and Sasai, R., (2010). "Arsenate removal from water using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> loaded activated carbon prepared from waste biomass." *J. Chemical Engineering*, 160, 57-62.
17. Yang, N., Zhu, Sh., Zhang, D., Xu, S.H. (2008). "Synthesis and properties of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-activated carbon nanocomposite particles for dye removal." *Materials Letters*, 62, 645-647.
18. Zheng, H., Liu, D., Zheng, Y., Liang, Sh., and Liu, Zh. (2009). "Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite." *J. of Hazardous Materials*, 167, 141-147.
19. Fuqiang, A., Feng, X., and Gao, B. (2009). "Adsorption of aniline from aqueous solution using novel adsorbent PAM/SiO<sub>2</sub>." *Chemical Engineering Journal*, 151, 183-187.
20. Kakavandi, B., Jonidi, A., Rezaei, R., Nasser, S., Ameri, A., and Esrafil, A. (2013). "Synthesis and properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies." *J. of Environmental Health Science and Engineering*, 10, 1-9.
21. Zhao, X., Wang, J., and Wu, F. (2010). "Removal of fluoride from aqueous media by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Al(OH)<sub>3</sub> magnetic nanoparticles." *J. of Hazardous Materials*, 173, 102-109.
22. Huang, L., Sun, Y., and Wang, W. (2011). "Comparative study on characterization of activated carbons prepared by microwave and conventional heating methods and application in removal of oxytetracycline (OTC)." *J. Chemical Engineering*, 171, 1446-1453.
23. Do, M.H., Phan, N.H., and Nguyen, T.D. (2011). "Activated carbon/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle composite: Fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide." *J. Chemosphere*, 85, 1269-1279.
24. Faulconer, E.K., Hoogesteijn von Reitzenstein, N.V., and Mazyck, D.W. (2012). "Optimization of magnetic powdered activated carbon for aqueous Hg (II) removal and magnetic recovery." *J. Hazardous Materials*, 199-200, 9-14.
25. IUPAC (1982). *Manual of symbols and terminology of colloid surface*, Butterworth, London.
26. Zhang, Sh., Zhao, X., and Niu, H. (2009). "Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds." *J. of Hazardous Materials*, 167, 560-566.
27. Tang, B., Liu, Y., and Yu, P. (2012). "Study of aniline/ε-caprolactam mixture adsorption from aqueous solution onto granular activated carbon: Kinetics and equilibrium." *J. Chemical Engineering*, 187, 69-78.
28. Hameed, B.H., and El-Khaiary, M.I. (2008). "Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption activated carbon prepared from bamboo by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation and subsequent gasification with CO<sub>2</sub>." *J. of Hazardous Materials*, 157, 344-351.
29. Fuqiang, A., Feng, X., and Gao, B. (2010). "Adsorption property and mechanism of composite adsorbent PMAA/SiO<sub>2</sub> for aniline." *J. of Hazardous Materials*, 178, 499-504.
30. Lin, Y.B., Fugestu, B., Terui, N., and Tanaka, S. (2005). "Removal of organic compounds by alginate gel beads with entrapped activated carbon." *J. of Hazardous Materials*, 120, 237-241.
31. Al-Johani, H., and Abdel Salam, M. (2011). "Kinetics and thermodynamic study of aniline adsorption by multi-walled carbon nanotubes from aqueous solution." *J. Colloid Inter. Sci.*, 360, 760-767.
32. Kakavandi, B., Esrafil, A., Mohseni-Bandpi, A., Jonidi, A., Rezaei, R. (2014). "Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C nanoparticle as adsorbents for removal of amoxicillin from aqueous solution." *Water Science and Technology*, (In Press)