



## حذف همزمان سرب و آنتیلین از فاضلاب صنایع توسط کامپوزیت مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAC

روشنک رضایی کلانتری<sup>۱</sup>، احمد جنیدی جعفری<sup>۲</sup>، بابک کاکاوندی<sup>۳</sup>، سیمین ناصری<sup>۴</sup>، احمد عامری<sup>۵</sup>، علی اسرافیلی<sup>۶</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۲۷

تاریخ ویرایش: ۹۳/۰۷/۱۴

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۱/۲۸

### چکیده

**زمینه و هدف:** امروزه استفاده از جاذب‌های مغناطیسی و به دنبال آن جداسازی مغناطیسی آلاینده‌ها از فاضلاب‌های صنایع، به دلیل سادگی، هزینه کم و سرعت بالا بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. از این رو هدف از انجام مطالعه حاضر، سنتز کامپوزیت مغناطیسی کربن فعال/نانو ذرات (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAC) و استفاده از آن به عنوان یک جاذب مغناطیسی برای حذف همزمان سرب و آنتیلین از فاضلاب سنتتیک بود.

**روش بررسی:** خصوصیات فیزیکی، سطحی و مورفولوژی جاذب و همچنین عملکرد فرآیند جذب با بررسی تغییرات پارامترهایی همچون pH، زمان تماس، غلظت جاذب و جذب‌شونده و دما در یک سیستم ناپوسته مورد مطالعه قرار گرفت. برای توصیف داده‌های حاصل از آزمایشات جذب از ایزوترم‌های تعادلی فروندلیچ و لانگمیر و همچنین معادلات سینتیکی لاگرگرن، هو و ایلوویچ استفاده شد.

**یافته‌ها:** نتایج مطالعه حاضر نشان داد که ۹۰٪ سرب و ۹۴٪ آنتیلین با استفاده از جاذب سنتز شده تحت شرایط بهینه (pH=۶، زمان ۶۰ min و مقدار ۲ g/L جاذب) قابل حذف بوده است. داده‌های حاصل از آزمایشات تجربی جذب با دو مدل ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ و مدل سینتیکی شبه درجه دوم همبستگی بهتری داشتند.

**نتیجه‌گیری:** با توجه به نتایج تحقیق حاضر، می‌توان اظهار داشت که Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAC ظرفیت جذب مؤثری را برای حذف همزمان سرب و آنتیلین داشته و بنابراین استفاده‌ی بهینه از آن به عنوان یک جاذب کارآمد در تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی این آلاینده‌ها پیشنهاد می‌گردد.

**کلیدواژه‌ها:** جذب سطحی، سرب، کربن فعال، آنتیلین، فاضلاب صنعتی، کامپوزیت مغناطیسی.

### مقدمه

بیماری‌هایی از قبیل سرطان‌های ریه، بینی و استخوان، اختلالات ذهنی و عصبی، درماتیت، مسمومیت و یا آسیب‌های مغزی به عنوان یک ماده خطرناک طبقه‌بندی شده است [۵، ۶]. این ترکیبات (سرب و آنتیلین) عمدتاً و به صورت همزمان در فاضلاب‌های صنایع پتروشیمی، نفت، صنایع تولید سموم و آفت‌کش‌ها، رنگ و پیگمان‌ها، صنایع تولید مواد منفجره و مواد فتوگرافیک و صنایع لاستیک‌سازی یافت می‌شوند [۴، ۷].

حذف فلزات سنگین و ترکیبات آلی از منابع آبی به دلیل داشتن طبیعت غیرقابل تجزیه زیستی و پایداری در محیط، به وسیله روش‌های متداول

افزایش سریع صنایع و به دنبال آن افزایش دفع آلاینده‌ها به منابع آبی و محیط‌زیست، به خصوص در زمینه ترکیبات آلی و فلزات سنگین، پیامدهای زیست‌محیطی جدی و نامطلوبی را سبب شده است [۱، ۲]. این ترکیبات معمولاً در منابع آبی از سمیت، مقاومت و پایداری بالایی برخوردار هستند. آنتیلین یک ترکیب آلی سمی است و به میزان ۳/۵٪ در آب محلول است که سرطان‌زا و جهش‌زا بوده و حضور آن در خون منجر به تبدیل هموگلوبین به متهموگلوبین می‌شود [۳، ۴]. سرب نیز یک فلز سنگین است که به دلیل ایجاد

۱- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

۲- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

۳- (نویسنده مسئول) دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران. kakavandibvch@yahoo.com

۴- استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.

۵- استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

۶- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

و همکارانش (۲۰۱۲) در بررسی جذب همزمان فلز مس و آتزازین توسط کربن نانوتیوب مغناطیسی شده، نشان دادند که در شرایط اسیدی کارایی فرایند بهتر بوده و یون‌های فلزی مس تأثیر بازدارندگی بر روی جذب مولکول‌های آتزازین دارند. در این مطالعه زمان ۶ ساعت به‌عنوان زمان رسیدن فرایند جذب به نقطه تعادل مشخص شد [۱۵].

استفاده از کربن فعال امروزه در مقیاس‌های بزرگ به دلیل وجود مشکلاتی نظیر فیلتراسیون، پراکندگی و ایجاد کدورت و آلودگی ثانویه و هزینه بالای احیاء محدود شده است [۱۶]. لذا فراهم کردن شرایطی جهت استفاده بهینه از کربن فعال و حتی سایر جاذب‌های با سایز نانو و پودری، می‌تواند القاء خاصیت مغناطیسی در آن‌ها از طریق سنتز نانوذرات اکسید آهن نظیر  $Fe_3O_4$  و یا ترکیب آن‌ها با این نانوذرات باشد. این‌گونه جاذب‌ها (مغناطیسی) معمولاً پس از سنتز، به همراه آلاینده‌های جذب شده از طریق یک آهنربای خارجی جداسازی می‌شوند. علاوه بر این وجود مواد اکسید آهن مغناطیسی ( $Fe_3O_4$ ) منجر به پایداری شیمیایی، کاهش سمیت و همچنین قابلیت بازیافت عالی جاذب می‌شود [۱۷، ۱۸]. Kakavandi و همکاران (۲۰۱۳) در بررسی تأثیر تغییرات pH، دما، زمان ماند، مقدار جاذب و غلظت اولیه آنیلین در فرایند جذب آنیلین توسط کربن فعال مغناطیسی حداکثر ظرفیت جذب را  $mg/g$  ۹۰/۹۱ گزارش کردند [۱۹]. در ارتباط با روش جداسازی مغناطیسی و استفاده از اکسیدهای آهن مغناطیسی، محققان بسیاری کربن فعال را برای حذف آلاینده‌هایی همچون فنل، جیوه، کلروبنزن، سیانید و آموکسی سیلین مگنتیت کرده‌اند [۲۰-۲۲].

در مطالعه حاضر به‌منظور تهیه فاضلاب صنعتی سنتتیک، آنیلین به‌عنوان یک آلاینده آلی و سرب نیز به‌عنوان الگوی از فلزات سنگین که هر دو

تصفیه، مشکل و در برخی مواقع غیرممکن است. عمده این فرایندها عبارت‌اند از: تعویض یونی، فیلتراسیون غشایی، استخراج توسط حلال‌ها، روش‌های الکتروشیمیایی، جذب، ته‌نشینی شیمیایی، روش‌های بیولوژیکی، اکسیداسیون‌های الکتروشیمیایی، کاتالیزتی و فنتون [۱۰-۱۸]. کارایی بالا، طراحی و بهره‌برداری ساده، هزینه کم و عدم تولید مواد خطرناک از ویژگی‌های اساسی فرایند جذب به شمار می‌آید و از این‌رو توجه بسیاری از محققان را بر کاربرد آن در حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی به خود جلب کرده است. شمار متعددی از جاذب‌ها نظیر کربن فعال، خاکستر و زغال‌سنگ، اکسیدهای منگنز، پوست بادام و مواد دیگر، کاتولینیت، باگاس، رزین‌ها و کود کمپوست به‌عنوان جاذب برای جذب فلزات سنگین و برخی از ترکیبات آلی از محیط‌های آبی استفاده شده است؛ اما برخی از این جاذب‌ها دارای سطح و ظرفیت‌های جذب کم و به دنبال آن راندمان پایین جذب هستند، درحالی‌که کربن فعال به دلیل سطح و حجم بالای منافذ، ظرفیت بالای جذب و قابلیت بازیافت متداول‌تر است [۱۱-۱۳]. از طرفی دیگر برخی خصوصیات کربن فعال نظیر تولید ساده و ارزان و دسترسی آسان منجر به استفاده گسترده آن توسط بسیاری از محققان در تصفیه آب و فاضلاب شده است.

Wu (۲۰۱۲) زمان تعادل ۴۸۰ دقیقه را برای جذب آنیلین از محیط‌های آبی توسط کربن فعال گزارش کرد و مدل سینتیکی شبه درجه دوم را به‌عنوان مدل مناسب برای توصیف داده‌ها گزارش کرد [۷]. Cechinel و همکاران (۲۰۱۳) داده‌های تجربی فرایند جذب یون‌های سرب بر روی کربن فعال را متناسب با مدل سینتیکی شبه درجه دوم و مدل ایزوترمی لانگمیر گزارش کردند و یافتند که زمان رسیدن به نقطه تعادل جذب با افزایش غلظت اولیه سرب کاهش می‌یابد و حداکثر ظرفیت جذب برابر با  $mg/g$  ۴۷/۶ بوده است [۱۴]. Tang

در ۲۰ cc اسید نیتریک ۶۵٪ اشباع و به مدت ۳ ساعت تحت دمای ۸۰°C توسط دستگاه حمام التراسونیک هموژن شد. سپس نمونه با پمپ خلأ فیلتر و پودر حاصله در محلول نترات آهن (۰/۴g/L) اشباع گردید و پس از هموژن سازی مجدد، نمونه به کمک فیلتر کاغذی صاف شد. در مرحله بعد نمونه در داخل کوره الکتریکی طی مدت زمان ۳ ساعت و دمای ۷۵۰°C در تماس گاز نیتروژن قرار داده شد. جاذب سنتز شده بعد از چندین بار شستشو با آب مقطر و جداسازی آن در مجاورت آهنربا، نهایتاً تحت دمای ۱۰۵°C خشک و به منظور استفاده در داخل دسیکاتور نگهداری شد. خصوصیات فیزیکی، ساختاری و مورفولوژیکی جاذب و همچنین اندازه نانوذرات سنتز شده، با استفاده از تکنیک‌های لیست شده در جدول ۱ مورد آنالیز قرار گرفتند.

**روش مطالعه جذب:** آزمایشات مربوط به فرایند جذب همزمان سرب و آنیلین بر روی کامپوزیت Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAC در راکتور بسته و در داخل ارلن‌های با حجم ۱۰۰ cc انجام شدند. ابتدا محلول‌های استوک سرب و آنیلین با غلظت ۱۰۰۰ mg/L تهیه شدند و به منظور بررسی عملکرد جاذب سنتز شده، مقدار ۰/۰۵ g از جاذب به ارلن حاوی ۵۰ mL محلول حاوی ۵۰ mg/L سرب و آنیلین (به صورت همزمان) اضافه و برای مدت معینی توسط دستگاه شیکر با دور ۲۴۰ rpm همزده شد. پس از این مدت به کمک جداسازی مغناطیسی، جاذب از محلول جدا و غلظت‌های باقی‌مانده سرب و آنیلین مورد سنجش قرار گرفت. لازم به ذکر است که در کلیه مراحل آزمایش از نمونه‌های با غلظت مشابه آنیلین و سرب اما بدون جاذب به عنوان نمونه‌های شاهد استفاده شد. به منظور بهینه‌سازی شرایط جذب و تعیین مقادیر بهینه فاکتورهای مؤثر بر فرایند جذب، تأثیر هر یک از آن‌ها به صورت pH (۲ تا ۱۰)، زمان تماس (۳۰۰ دقیقه)، مقدار جاذب (۰/۵ تا ۲ g/L)، غلظت اولیه سرب و آنیلین (۵۰ تا

به صورت همزمان در فاضلاب خروجی از برخی صنایع موجود می‌باشند، انتخاب شدند و بستر جدیدی برای حذف همزمان آن‌ها تهیه و سپس شرایط آزمایشگاهی جهت افزایش ظرفیت جذب آن‌ها بهینه شد؛ بنابراین هدف از این مطالعه بررسی میزان حذف همزمان سرب و آنیلین از نمونه فاضلاب سنتتیک با استفاده از کامپوزیت مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAC است.

### روش بررسی

**مواد و وسایل:** مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی بوده که در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. تمام مواد مورد نیاز در این مطالعه شامل کربن فعال پودری (PAC)، نترات آهن (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O)، نترات سرب (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)، آنیلین (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>) و اسید نیتریک (HNO<sub>3</sub>) از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. کلیه محلول‌های مورد استفاده در مطالعه حاضر از آب دیونیزه با خلوص بالا تهیه شدند. pH محلول‌ها با استفاده از اسید کلریدریک ۰/۱ مولار (HCl) و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار (NaOH) تنظیم و با استفاده از pH متر مدل (-HACH-HQ) (USA) سنجش شدند. به منظور جداسازی مغناطیسی جاذب از محلول از آهنربا مکعبی شکل با شدت مغناطیسی ۱/۳ تسلا استفاده شد. غلظت‌های باقی‌مانده سرب و آنیلین به ترتیب با استفاده از دستگاه‌های طیف‌سنج جذب اتمی شعله‌ای<sup>۱</sup> مدل (Perkin Elmer Analyst ۲۰۰) و اسپکتروفتومتری مدل (CE CECILV۴۰۰) مورد سنجش قرار گرفتند.

**تهیه کامپوزیت مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAC:** کربن فعال مغناطیسی شده با نانوذرات مگنتیت (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAC) به روش هم رسوبی و مطابق روش ذکر شده در کار قبلی تهیه گردید [۲۲]. در این روش، ابتدا مقدار مشخصی از PAC

<sup>۱</sup>. Atomic Absorption

سینتیکی فوق در جدول ۲ ارائه شده‌اند. در جدول فوق  $k_1$  (1/min) و  $k_2$  (mg/(g.min)) به ترتیب ضریب سرعت و ثابت واکنش شبه درجه دوم،  $q_e$  و  $q_t$  (mg/g) به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان  $t$  و پارامترهای  $\alpha$  (mg/g min) و  $\beta$  (g/mg) نیز به ترتیب بیانگر میزان نرخ جذب اولیه و اندازه پوشش سطحی (انرژی فعال‌سازی برای جذب شیمیایی) هستند. در مدل سینتیکی شبه درجه دوم میزان جذب اولیه ( $h$  (mg/g.min)) از رابطه  $h=k_2q_e^2$  قابل محاسبه است. در مدل نفوذ درون‌ذره‌ای نیز  $k_i$  (mg/g.min<sup>0.5</sup>) ثابت معادله و  $C_i$  (mg/g) ثابت معرف ضخامت لایه مرزی هستند.

**معادلات تعادل جذب:** ایزوترم‌های تعادلی به‌عنوان یک پارامتر مهم در طراحی سیستم‌های جذب کاربرد دارند و در واقع توصیف‌کننده رابطه‌ی بین غلظت جذب‌شونده و ظرفیت جذب جاذب هستند. در مطالعه حاضر از دو مدل متداول یعنی فروندلیچ و لانگمیر برای این منظور استفاده شده است که در جدول ۲ نمایش داده شده‌اند.  $k_F$  (mg/g(L/mg)<sup>1/n</sup>) و  $n$  ثابت‌های فروندلیچ هستند که در واقع  $1/n$  شاخص مطلوبیت یا شدت فرایند جذب و  $k_F$  ظرفیت جذب جاذب است. همچنین  $k_L$  (L/mg) ثابت لانگمیر و  $q_0$  (mg/g) حداکثر مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب هستند. فاکتور بدون بعد  $R_L$  برای تعیین نوع مطلوبیت فرایند جذب در مدل لانگمیر استفاده می‌شود و از رابطه‌ی زیر تعیین مقدار می‌شود.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (3)$$

**ترمودینامیک جذب:** پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب عمدتاً شامل آنتالپی استاندارد ( $\Delta H^0$ )، انرژی آزاد استاندارد ( $\Delta G^0$ ) و آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^0$ ) هستند. مقادیر این پارامترها با استفاده از روابط ۴ و ۵ محاسبه می‌شوند.

و دما (۲۰ تا ۵۰°C) مورد مطالعه قرار گرفت. در هر مرحله از آزمایشات با ثابت نگه‌داشتن سایر پارامتر، تنها اثر تغییر یک پارامتر بر بازدهی جذب مورد بررسی قرار گرفت. تعداد آزمایشات جذب در هر مرحله با احتساب سه بار تکرار ۳۴۰ عدد بود و میانگین مقادیر آن‌ها به‌صورت نتایج نهایی در محاسبات مورد استفاده قرار گرفت. در پایان هر آزمایش میزان سرب و آنیلین جذب شده بر روی جاذب ( $q_e$ ) و همچنین درصد جذب (Adsorption%) برای هر نمونه به ترتیب طبق معادلات (۱) و (۲) محاسبه گردید:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} \quad (1)$$

(۲)

$$Adsorption (\%) = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100$$

در اینجا  $C_0$  (mg/L) غلظت اولیه مواد جذب‌شونده (سرب و آنیلین)،  $C_e$  (mg/L) غلظت تعادلی آلاینده‌ها و  $w$  جرم جاذب در حجم محلول (g/L) هستند.

**معادلات سینتیک جذب:** معادلات سینتیکی به‌منظور تشریح رفتار انتقال مولکول‌های ماده جذب‌شونده در واحد زمان استفاده می‌شوند و ممکن است فرایند جذب در چند مرحله و با سرعت‌های مختلف انجام شود. در مطالعه حاضر از چهار مدل سینتیکی، لاگ‌گرن<sup>۲</sup> (شبه درجه اول)، هوو<sup>۳</sup> (شبه درجه دوم)، مدل ایلوویچ<sup>۴</sup> و مدل نفوذ درون‌ذره‌ای برای مدل‌سازی فرایند جذب استفاده شده است. معادلات خطی مربوط به مدل‌های

2. Lagergren

3. Ho

3. Elovich

4. Intraparticle Diffusion

جدول ۱- تکنیک مورد استفاده برای تعیین ویژگی های جاذب (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAC)

کاربرد (هدف)	مدل دستگاه	آنالیز
تعیین مشخصه های سطحی و مورفولوژی جاذب	PHILIPS, XL-۳۰	میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
تعیین خصوصیات فیزیکی جاذب (مساحت سطح ویژه، اندازه و حجم منافذ)	Quantachrome, NOVA۲۰۰۰	Brunauer, Emmett and Teller(BET)
آنالیز ساختار کریستالی جاذب سنتز شده	Quantachrome, NOVA۲۰۰۰	دستگاه تفرق اشعه ایکس (XRD)
تعیین سایز نانوذرات سنتز شده	PHILIPS, EM۲۰۸	میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM)

جدول ۲- مدل های سینتیکی و تعادلی مورد استفاده برای فرایند جذب همزمان سرب و آنیلین بر روی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAC

پارامترها	نمودار	معادله خطی	مدل سینتیکی
$q_{e,exp}, k_1$	$\log(q_e - q_t)$ در مقابل $t$	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303}$	شبه درجه اول
$q_{e,exp}, k_2$	$t/q_t$ در مقابل $t$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	شبه درجه دوم
$\alpha, \beta$	$\ln t$ در مقابل $q_t$	$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t$	ایلوویچ
$k_i, C_i$	$t^{0.5}$ در مقابل $q_t$	$q_t = k_i t^{1/2} + C_i$	نفوذ درون ذره ای
$k_F, n$	$\log C_e$ در مقابل $\log q_e$	$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e$	ایزوترم تعادلی
$k_L, q_0$	$C_e/q_e$ در مقابل $C_e$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_0} + \frac{1}{k_L q_0}$	فروندلیچ
			لانگمیر

### یافته ها

**خصوصیات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAC:** سطح ویژه، متوسط اندازه و حجم منافذ برای جاذب سنتز شده به وسیله آنالیز BET به ترتیب برابر با ۲ m<sup>2</sup>/g و ۳/۵ nm، ۷۷۱/ cc/g و ۴/۸۷ تعیین شد. شکل ۱ تصویر مربوط به آنالیز SEM را برای جاذب سنتز شده قبل از فرایند جذب نشان می دهد. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) و تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای ذرات اکسید آهن (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) در شکل ۲ ارائه شده است. آنالیز TEM نشان داد که ذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> دارای ساختار مکعبی شکل و اندازه ای کمتر از ۸۰ نانومتر بوده اند.

**تأثیر pH:** اسیدیته محیطی که در آن فرایند جذب سطحی اتفاق می افتد تا حد زیادی در میزان جذب و کارایی حذف مؤثر است. بخشی از این موضوع مربوط به یون های هیدروژن است که

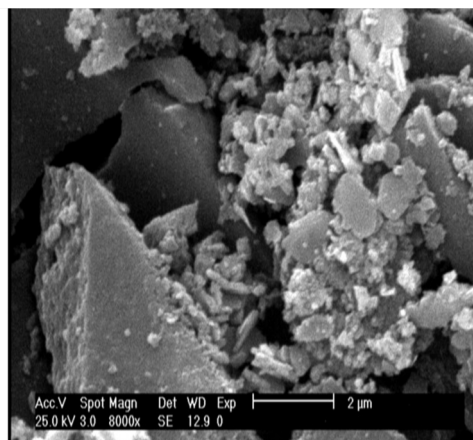
$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (۴)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (۵)$$

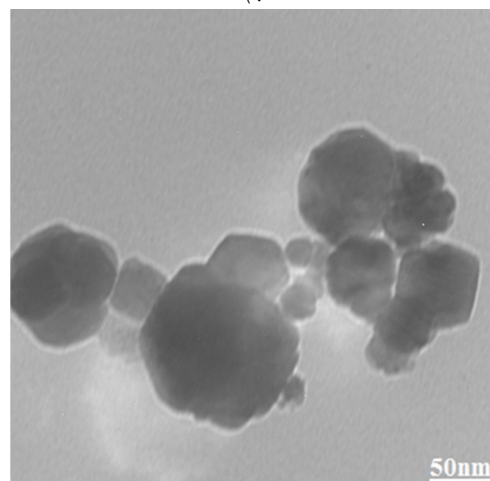
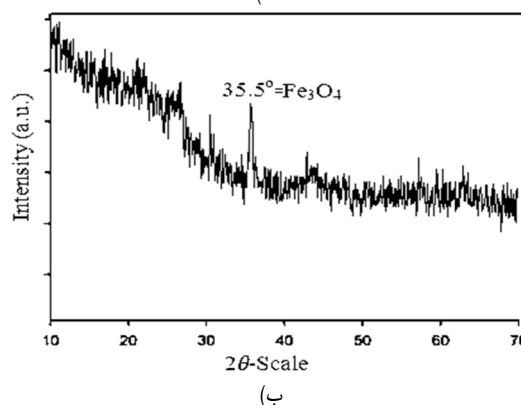
در روابط ۴ و ۵، R ثابت جهانی گازها J/mol (۸/۳۱۴K) و نسبت مقدار آلاینده جذب شده روی جاذب (mg/g) به مقدار باقی مانده ی آن در محلول (mg/L) هستند. مقادیر  $\Delta H^0$  و  $\Delta S^0$  از رسم نمودار خطی  $\ln K_L$  در مقابل  $1/T$  محاسبه می شوند که به ترتیب شیب و عرض از مبدأ معادله خطی نمودار مذکور هستند [۲۲].

کننده عمل کنند و سبب کاهش جذب یون‌های مثبت شوند و بخشی دیگر به تأثیر pH که در یونیزاسیون بعضی از ترکیبات مؤثر است برمی‌گردد. در بررسی تأثیر تغییرات pH بر روی میزان جذب همزمان سرب و آنیلین توسط کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAC}$ ، ۵۰ mL محلول حاوی ۲ g/L جاذب و غلظت‌های اولیه ۵۰ mg/L سرب و آنیلین استفاده شد که نتایج آن در شکل ۳ ارائه شده است. نتایج نشان داد، بازدهی حذف برای هر دو آلاینده با افزایش pH از ۲ به ۶ افزایش و در مقادیر pH بالاتر از ۶ کاهش می‌یابد. بالاترین بازدهی حذف برای آنیلین و سرب مربوط به pH ۶ و به ترتیب برابر با ۹۴/۲٪ و ۹۰/۱٪ بود. لذا آزمایشات بعدی فرایند جذب همزمان سرب و آنیلین در pH ۶ به‌عنوان pH بهینه انجام شد.

**زمان تعادل:** زمان تعادل برای فرایند جذب همزمان سرب و آنیلین طی یک دوره ۳۰۰ دقیقه‌ای در غلظت‌های اولیه ۵۰ mg/L از هر یک از آلاینده‌ها در pH بهینه مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۴). در شکل فوق مشاهده می‌شود که سرعت جذب مواد جذب‌شونده در زمان‌های ابتدایی بسیار بیشتر از زمان‌های بعدی آن بوده و یا به عبارتی دیگر، با افزایش زمان تماس، ظرفیت جذب برای هر دو آلاینده افزایش یافته است اما در زمان‌های بعد از ۶۰ دقیقه، تقریباً تغییرات قابل‌ملاحظه‌ای در ظرفیت جذب مشاهده نشده است. برای مثال با افزایش زمان تماس از ۶۰ به ۳۰۰ دقیقه، ظرفیت جذب برای سرب و آنیلین به ترتیب از ۲۲/۵ و ۲۳/۵ mg/g به ۲۲/۶ و ۲۳/۷ mg/g افزایش یافته است. این نتایج نشان می‌دهد که فرایند جذب همزمان سرب و آنیلین در زمان ۶۰ دقیقه به تعادل رسیده است و بنابراین این زمان برای ادامه آزمایشات جذب به‌عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شد.

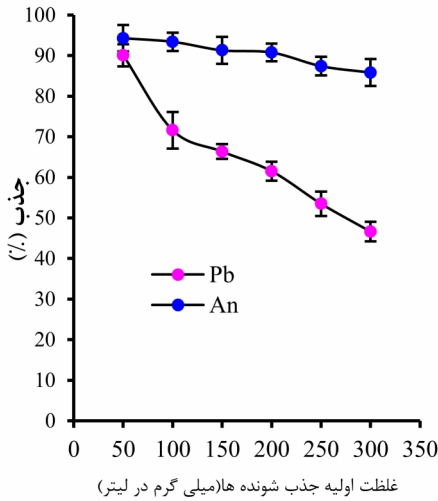
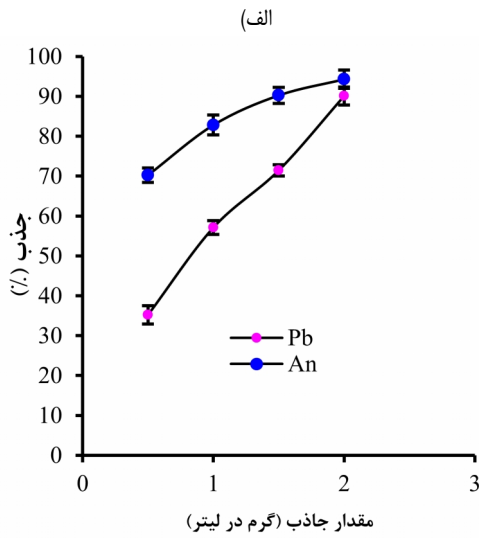


شکل ۱- تصویر SEM برای کامپوزیت مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAC}$  (الف)



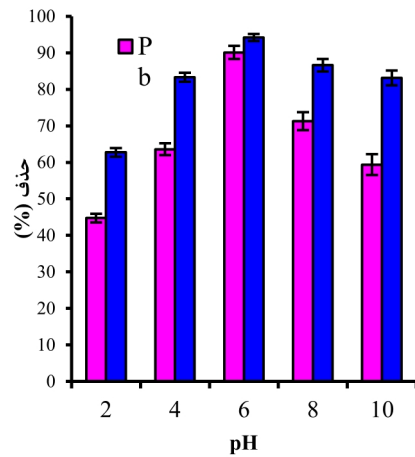
شکل ۲- (الف) آنالیز پراکنش اشعه ایکس (XRD) و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

به شدت جذب می‌شوند و می‌توانند به‌عنوان رقابت

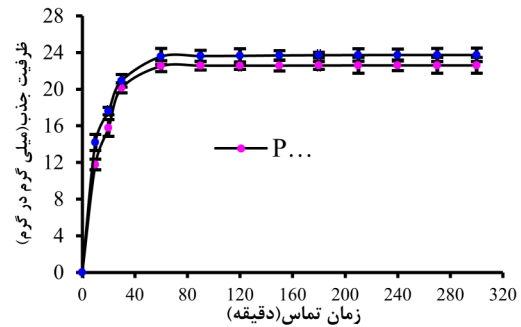


(ب)

شکل ۵- الف) تاثیر تغییرات مقدار جاذب و (ب) تاثیر تغییرات غلظت جذب شونده ها بر بازدهی حذف توسط  $Fe_3O_4/PAC$  (pH=۶, t=۶۰ min, T=۲۰°C)



شکل ۳- تاثیر تغییرات pH بر میزان حذف همزمان سرب و آنتیلین توسط  $Fe_3O_4/PAC$  ( $C_0(Pb,An)=۵۰ mg/L$ ,  $W=۲g/L$ ,  $t=۳۰ min$  و  $T=۲۰°C$ )

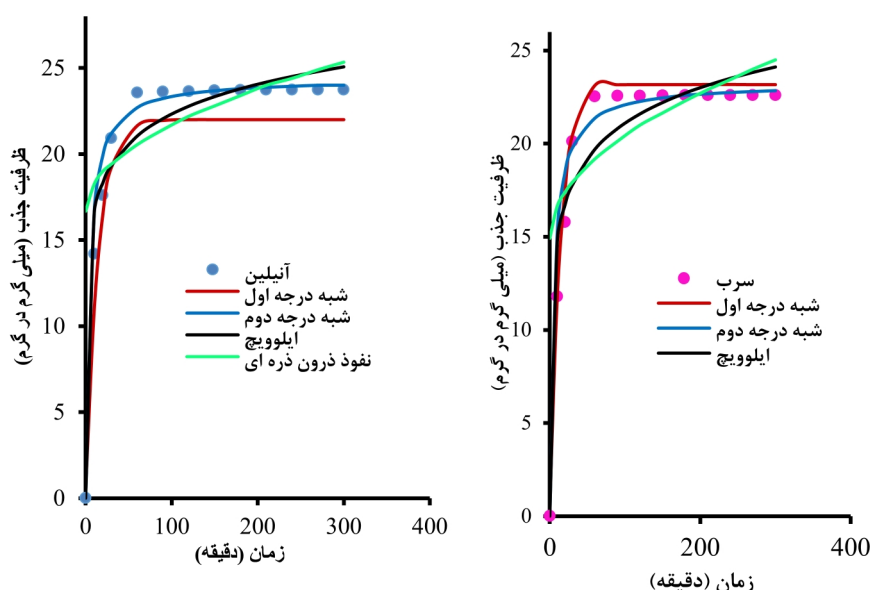


شکل ۴- تاثیر تغییرات زمان تماس بر روی جذب همزمان سرب و آنتیلین توسط  $Fe_3O_4/PAC$  (pH=۶,  $C_0(Pb,An)=۵۰ mg/L$ ,  $T=۲۰°C$  و  $W=۲g/L$ )

**تأثیر غلظت‌های مختلف جاذب و جذب شونده:** نتایج نشان داد که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۵ به ۲g/L، میزان جذب برای سرب از ۳۵ به ۹۰٪ و برای آنتیلین از ۷۰ به ۹۴٪ افزایش می‌یابد؛ بنابراین با توجه به این که در مقدار ۲g/L از جاذب، بازدهی حذف برای هر دو ترکیب بالای ۹۰٪ بوده است، لذا این مقدار به‌عنوان غلظت بهینه جاذب انتخاب شد. شکل ۵ (الف) و (ب) به ترتیب نتایج حاصل از بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف جاذب ( $Fe_3O_4/PAC$ ) و جذب شونده

(سرب و آنتیلین) را تحت شرایط بهینه (pH ۶ و زمان تماس ۶۰ min) نشان می‌دهند. در شکل ۵ (ب) مشاهده می‌شود که تغییرات غلظت اولیه بر روی میزان جذب تأثیر منفی داشته است، به طوری که با افزایش غلظت اولیه سرب و آنتیلین از ۵۰ به ۳۰۰ mg/L، بازدهی حذف به ترتیب از ۹۰٪ و ۹۴/۳ به ۴۶/۶ و ۸۵/۶٪ کاهش می‌یابد.

**سینتیک جذب:** مقادیر ظرفیت جذب محاسباتی ( $q_{e,cal}$ ) برای مدل‌های شبه درجه اول و



شکل ۶- منحنی مدل های سینتیکی برای فرایند جذب همزمان سرب و آنیلین بر روی  $Fe_3O_4/PAC$  (pH=۶,  $mg/L$ )  
 $(T=20^{\circ}C$  و  $W=2$  g/L ,  $C_0(Pb,An)=50$ )

سرب و آنیلین در محدوده دمای  $20-50^{\circ}C$  نشان می‌دهد. در جدول فوق مشاهده می‌شود که ضریب همبستگی برای هر دو آلاینده در مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ  $R^2 > 0.97$  است. **ترمودینامیک جذب:** در مطالعه حاضر مقادیر آنتالپی استاندارد ( $\Delta H^{\circ}$ ) و آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^{\circ}$ ) برای جذب هر دو آلاینده، مثبت و مقادیر انرژی آزاد استاندارد ( $\Delta G^{\circ}$ ) منفی حاصل شده است. در جدول ۵ نیز مقادیر به دست آمده برای هریک از پارامترهای ترمودینامیکی فرایند فوق ارائه شده است.

### بحث و نتیجه‌گیری

تصویر SEM (شکل ۱) مربوط به جاذب سنتز شده در  $25$  keV است که در آن حضور منافذ و خلل و فرج روی کربن فعال با توزیع یکنواخت قابل مشاهده است و در واقع آنالیز فوق گویای این مطلب است که جاذب سنتز شده از تخلخل خوبی برخوردار بوده و می‌تواند ظرفیت جذب خوبی را برای جذب آلایندها فراهم نماید. در آنالیز XRD

دوم به ترتیب برای سرب  $22/2$  و  $23/1$   $mg/g$  و برای آنیلین  $22$  و  $24/2$   $mg/g$  به دست آمد. ضمن اینکه ظرفیت جذب تجربی ( $q_{e,exp}$ ) حاصل از آزمایشات که در مرحله بررسی تأثیر زمان تماس حاصل شد، برای سرب  $22/5$  و برای آنیلین  $23/5$   $mg/g$  بوده است. مقادیر پارامترهای سینتیکی فرایند جذب همزمان سرب و آنیلین برای غلظت اولیه  $50$   $mg/L$  از آن‌ها، در جدول ۳ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که کمترین ضریب همبستگی مربوط به دو مدل ایلووویچ و نفوذ درون ذره‌ای است. منحنی مدل‌های سینتیک مطالعه شده برای جذب همزمان سرب و آنیلین در مقایسه با داده‌های تجربی حاصل از آزمایشات در شکل ۶ ارائه شده است.

**ایزوترم جذب:** حداکثر ظرفیت جذب ( $q_0$ ) بر مبنای مدل لانگمیر در دمای  $50^{\circ}C$  برای سرب  $94/3$  و برای آنیلین  $206/6$   $mg/g$  حاصل شد. جدول ۴ مقادیر پارامترهای ایزوترم‌های تعادلی لانگمیر و فروندلیچ را برای فرایند جذب همزمان



جدول ۳- پارامترهای سینتیکی فرایند جذب همزمان سرب و آنتیلین توسط  $Fe_3O_4/PAC$

جذب شونده		مدل سینتیک
سرب	آنتیلین	
		شبه درجه اول
۲۲/۳	۲۲	$q_{e, Cal} (mg/g)$
۰/۰۷۲	۰/۰۷	$k_1 (min^{-1})$
۰/۹۸۸۴	۰/۹۸۵۳	$R^2$
		شبه درجه دوم
۲۳/۱۵	۲۴/۲	$q_{e, Cal} (mg/g)$
۰/۰۰۸	۰/۰۰۹	$k_2 (g/mg)(min^{-1})$
۴/۲۸	۵/۳۷	$h (mg/g \cdot min)$
۰/۹۹۹۴	۰/۹۹۹۷	$R^2$
		ایلوویج
۷/۷۸	۳۱/۱	$\alpha$
۲/۷۵	۲/۵	$\beta$
۰/۷۶۱	۰/۷۹۲	$R^2$
		نفوذ درون ذره ای
۰/۵۵	۰/۵	$k_i$
۱۴/۹	۱۶/۷	$C_i$
۰/۵۷۲	۰/۶۰۶	$R^2$
۲۲/۵۲	۲۳/۵۷	$q_{e, exp}$

جدول ۴- پارامترهای ایزوترم های تعادلی فرایند جذب همزمان سرب و آنتیلین توسط  $Fe_3O_4/PAC$

مدل ایزوترم							دمای محلول ( $^{\circ}C$ )	آلاینده
رونلیچ	لانگمیر		فراندلیچ					
$R^2$	$1/n$	$k_f (mg/g)(L/mg)^{1/n}$	$R^2$	$R_L$	$K_L (L/mg)$	$q_0 (mg/g)$		
۰/۹۸۲۲	۰/۶۹۶	۹/۴۵	۰/۹۹۱	۰/۰۹-۰/۳۸۴	۰/۰۳۲	۲۰/۱/۱	۲۰	
۰/۹۷۶۸	۰/۶۴	۱۲/۰۳	۰/۹۹۲۴	۰/۰۷۷-۰/۳۴	۰/۰۴	۲۰۴/۰/۸	۳۵	
۰/۹۷۹۱	۰/۶۲۳	۱۳/۲۳	۰/۹۹۱۱	۰/۰۷-۰/۴۵۴	۰/۰۴۴	۲۰۶/۶	۵۰	
۰/۹۷۷۲	۰/۳۴۶	۱۲/۵۴	۰/۹۸۲۵	۰/۰۷۷-۰/۳۴	۰/۰۴	۸۰	۲۰	
۰/۹۷	۰/۳۵۹	۱۳/۴	۰/۹۸۷	۰/۰۶۸-۰/۳	۰/۰۴۵	۹۰/۹	۳۵	
۰/۹۷۳۵	۰/۳۷۶	۱۳/۷۳	۰/۹۸۳۱	۰/۰۶۷-۰/۳	۰/۰۴۶	۹۹/۸	۵۰	

اندازه منافذ موجود در ساختار جاذب: (میکروپور  $d < 2 \text{ nm}$ )، مزوپور ( $2 < d < 50 \text{ nm}$ ) و ماکروپور ( $d > 50 \text{ nm}$ )، نتیجه می شود که منافذ موجود در ساختار  $Fe_3O_4/PAC$  با متوسط قطر  $3/5 \text{ nm}$ ، در دسته مزوپور قرار می گیرند [۲۳].

شکل ۳ نشان می دهد که بازدهی حذف همزمان

مطابق شکل ۲ الف پیک ایجاد شده در زاویه  $2\theta = 35/5$ ، مؤید این مطلب است که ذرات اکسید آهن در ساختار کربن فعال حضور داشته و بنابراین می توان ادعان نمود که ذرات  $Fe_3O_4$  به طور موفقیت آمیزی سنتز و بر روی کربن فعال نشانده شده اند. با توجه به تقسیم بندی (IUPAC) برای

جدول ۵- پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب همزمان سرب و آنیلین بر روی  $Fe_3O_4/PAC$ 

آلاینده	Temperature(°C)	lnk <sub>c</sub>	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (kJ/mol.K)
آنیلین	۲۰	۱/۷۱	-۴/۱۶	۹/۳۳	۰/۰۴۶
	۳۵	۱/۹۲	-۴/۹۱		
	۵۰	۲/۰۶	-۵/۵۴		
سرب	۲۰	۱/۵	-۳/۶۸	۷/۵۵	۰/۰۳۸
	۳۵	۱/۷	-۴/۳۵		
	۵۰	۱/۸	-۴/۸۳		

مکان‌های فعال زیاد و اشباع نشده در سطوح خارجی  $Fe_3O_4/PAC$  باشد؛ اما در ادامه با افزایش زمان تماس مشاهده می‌شود که ظرفیت جذب برای هر دو آلاینده تثبیت شده است. ثابت شدن ظرفیت جذب و یا رسیدن به نقطه تعادل در زمان‌های بعد از ۶۰ دقیقه ممکن است ناشی از پر شدن مکان‌های فعال روی سطح جاذب و یا کامل شدن ظرفیت جاذب باشد [۲۸]. به‌طور کلی با افزایش زمان تماس میزان دسترسی یون‌های جذب‌شونده به مکان‌های فعال خالی روی سطح جاذب کمتر شده و در نهایت این مکان‌ها اشباع شده و فرایند به نقطه تعادل می‌رسد. در برخی مطالعات زمان تعادل ۵۰ و ۳۰۰ دقیقه برای جذب به ترتیب سرب و آنیلین بر روی کربن فعال گزارش شده است [۷، ۲۹]. این اختلاف در زمان‌های تعادل را می‌توان به دلیل تفاوت در غلظت‌های اولیه مواد جذب‌شونده دانست؛ زیرا با افزایش غلظت اولیه ماده جذب‌شونده، راندمان حذف کاهش و زمان رسیدن به تعادل نیز کوتاه‌تر می‌گردد و برعکس با کاهش غلظت اولیه، شانس برخورد ملکول‌های ماده جذب‌شونده با سطح جاذب کم شده و نهایتاً رسیدن به زمان تعادل نیازمند افزایش تماس خواهد بود [۲۲].

افزایش بازدهی حذف در بررسی تغییرات مقدار جاذب (شکل ۵ الف)) ممکن است به دلیل افزایش سطح جاذب و یا افزایش دسترسی مولکول‌های ماده جذب‌شونده به منافذ موجود در سطح کربن فعال مغناطیسی شده بوده باشد. از

سرب و آنیلین با افزایش pH از ۲ به ۶، افزایش پیدا کرده و یا به عبارتی بازدهی حذف در pH‌های زیر ۶ روند کاهشی داشته است. این وضعیت در مورد سرب ممکن است به دلیل وجود یون‌های بیش‌ازحد هیدروژن باشد که برای جذب روی سطح کربن فعال با کاتیون‌های سرب رقابت شدید دارند؛ اما در مورد آنیلین، دافعه الکترواستاتیکی بین پروتون‌های سطح کربن فعال و مولکول‌های با بار مثبت آنیلین در pH‌های اسیدی ( $pH < pK_a = 4/6$ ) می‌تواند دلیل کاهش بازدهی حذف باشد [۲۴، ۲۵]. همان‌طور که از شکل ۱ پیداست، با افزایش pH از ۶ به ۱۰، بازدهی حذف برای هر دو آلاینده دارای یک‌روند کاهشی بوده است. این امر در مورد آنیلین احتمالاً ناشی از رقابت شدید بین  $OH^-$  های بیشتر و مولکول‌های با بار منفی آنیلین برای جذب بر روی سطح کربن فعال بوده است، البته دافعه الکترواستاتیکی ناشی از بارهای منفی روی آنیلین ( $pH > pK_a$ ) و کربن فعال در این شرایط نیز منجر به کاهش بازدهی حذف می‌شود [۲۶]؛ اما برای سرب دلیل آن می‌تواند تشکیل رسوبات هیدروکسید فلزی (هیدروکسید سرب) و بنابراین جذب مقادیر کم باقی‌مانده سرب در محلول پس از تشکیل رسوب باشد. مشابه این حالت در مطالعه جذب سرب با استفاده از کربن فعال توسط سایر محققین گزارش شده است [۵، ۲۷].

افزایش قابل‌ملاحظه‌ی ظرفیت جذب در ابتدای زمان تماس (شکل ۴)، می‌تواند ناشی از وجود

فنل و آنیلین روی کربن فعال، هر دو مدل سینتیکی شبه درجه اول و دوم را برای توصیف داده‌ها مناسب گزارش کردند [۳۲].

مطابق جدول ۳ مشاهده می‌شود که مقادیر مربوط به ثابت واکنش درجه اول ( $k_1$ ) و دوم ( $k_2$ ) برای سرب و آنیلین تقریباً یکسان است و این نشان می‌دهد که مولکول‌های سرب و آنیلین با سرعت برابری بر روی  $Fe_3O_4/PAC$  جذب شده‌اند [۳۳]. در جدول فوق همچنین مشاهده می‌شود که مقادیر ضخامت لایه مرزی ( $C_i$ ) در مدل نفوذ درون‌ذره‌ای برای هر دو آلایند برابر با صفر نبوده و این بیان می‌کند که نفوذ درون‌ذره‌ای تنها مرحله کنترل‌کننده فرایند نبوده و ممکن است علاوه بر نفوذ درون‌ذره‌ای، مکانیسم جذب سطحی خارجی نیز به‌عنوان عامل کنترلی در فرایند جذب تأثیرگذار بوده باشد [۲۲].

در بررسی ایزوترم‌های جذب همزمان سرب و آنیلین (جدول ۴) مشاهده می‌شود که ضرایب رگرسیون به دست آمده در دو مدل فروندلیچ و لانگمیر برای هر سه دما و هر دو آلایند بیشتر از ۰/۹۷ بوده است و در واقع این نتایج بیان می‌کند که هر دو مدل برای توصیف داده‌های آزمایشات تجربی، مناسب هستند. در جدول ۴ مشاهده می‌شود که مقادیر حداکثر ظرفیت جذب در مدل لانگمیر برای آنیلین تقریباً ۲/۵ برابر مقادیر آن برای سرب بوده است. این اختلاف می‌تواند به دلیل تشکیل کمپلکس بین آنیلین و سرب از طریق جفت الکترون آزاد نیتروژن ( $NH_2$ ): موجود در ساختار آنیلین باشد و احتمالاً هر اتم سرب با چهار اتم آنیلین تشکیل کمپلکس داده و به دنبال آن یک ساختار تتراهدرال را به وجود آورده‌اند؛ بنابراین می‌توان گفت که فلز سرب با تشکیل کمپلکس، تأثیر سینرژیکی بر روی جذب آنیلین داشته است. در جدول فوق همچنین قابل توجه است که مقادیر حداکثر ظرفیت جذب بر مبنای مدل ایزوترم لانگمیر برای هر دو آلایند با افزایش

طرفی دیگر در شکل ۵ (ب) مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت‌های اولیه سرب و آنیلین، کارایی حذف کاهش پیدا کرده است. احتمالاً ثابت بودن تعداد محل‌های فعال روی جاذب در برابر افزایش تعداد مولکول‌های دو ماده جذب‌شونده و یا اشباع شدن سطح جاذب در غلظت‌های بالای دو آلایند دلیل عمده کاهش بازدهی حذف با افزایش غلظت اولیه آلاینده‌ها بوده است [۲۲]. افزایش بازدهی حذف آلاینده‌های سرب و آنیلین با افزایش مقادیر جاذب همچنین در مطالعات قبلی گزارش شده است که با نتایج تحقیق حاضر همخوانی دارد [۷، ۲۹، ۳۰].

نتایج حاصل از بررسی سینتیک جذب همزمان سرب و آنیلین توسط  $Fe_3O_4/PAC$ ، مطابق جدول ۳ نشان داد که بر مبنای ضرایب همبستگی محاسبه شده، رفتار جذب هر دو آلایند در واحد زمان از دو مدل شبه درجه اول و دوم پیروی می‌کند؛ اما مشاهده می‌شود که ضریب همبستگی در سینتیک شبه درجه دوم برای سرب و آنیلین به ترتیب ۰/۹۹۹۴ و ۰/۹۹۹۷ حاصل شده که از مقادیر به دست آمده آن برای مدل سینتیک درجه اول بیشتر است و لذا می‌توان اذعان کرد که مدل فوق در مطالعه حاضر نسبت به سه مدل دیگر از اعتبار بیشتری برخوردار بوده است. از منحنی‌های مربوط به مدل‌های سینتیکی مطالعه شده در فرایند جذب همزمان سرب و آنیلین در شکل ۶ نیز مشاهده می‌شود که داده‌های تجربی مربوط به هر دو آلایند همبستگی زیادی با مدل شبه درجه دوم دارند؛ بنابراین می‌توان به این نتیجه رسید که مرحله کندکننده در فرایند جذب همزمان سرب و آنیلین، جذب شیمیایی بوده است [۳۱]. Tang و همکاران (۲۰۱۲) در مطالعه‌ای پیرامون جذب همزمان آنیلین و کاپرولاکتام توسط کربن فعال گرانبولی یافتند که رفتار جذب آلاینده‌ها در واحد زمان از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند [۲۴]. همچنین Valderrama در بررسی جذب همزمان

کمتر از  $40 \text{ kJ/mol}$  بوده، بنابراین نتیجه می‌شود که فرایند جذب مکانیسم فیزیکی داشته است [۸]. همچنین مقادیر به دست آمده  $\Delta G^0$  برای هر دو آلاینده در تمام دماهای بررسی شده، کمتر از  $20 \text{ kJ/mol}$  - به دست آمده که تأیید می‌کند فرایند جذب سطحی از نوع فیزیکی بوده است [۲۲]. در مطالعه پیرامون حذف سرب توسط نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و دیگر جاذب‌های با سطوح اکسید فلزی نتایج مشابه مشاهده شده است [۸، ۳۹].

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که استفاده از نانوذرات مغناطیسی با هدف القاء خاصیت مغناطیسی در جاذب‌های پرکاربرد و به‌ویژه کربن فعال، به دلیل نداشتن مشکلات مربوط به جداسازی، فیلتراسیون و سانتریفیوژ یک روش ساده، سریع و کاربردی است. در مطالعه حاضر شرایط بهینه برای فرایند جذب همزمان سرب و آنیلین در  $\text{pH}$  ۶، زمان تماس  $60 \text{ min}$ ، مقدار جاذب  $2 \text{ g/L}$  و دمای  $50^\circ\text{C}$  حاصل شد. حداکثر ظرفیت جذب برای سرب و آنیلین بر مبنای مدل تعادلی لانگمیر به ترتیب  $94/3 \text{ mg/g}$  و  $206/6 \text{ mg/g}$  به دست آمد. بازدهی جذب دو آلاینده با افزایش زمان تماس، مقدار جاذب و دمای محلول افزایش یافت، در حالی که غلظت‌های اولیه سرب و آنیلین تأثیر غیرمستقیم بر روی بازدهی جذب آن‌ها داشت. نتایج این مطالعه همچنین نشان داد که فلز سرب تأثیر سینرژیک بر روی جذب آنیلین داشته است. کربن فعال مغناطیسی شده به دلیل مساحت سطح ویژه بالا می‌تواند به‌عنوان یک جاذب مؤثر، کارآمد و مقرون‌به‌صرفه در حذف بسیاری از آلاینده‌های زیست‌محیطی از منابع آبی مطرح گردد و لذا انتظار می‌رود برای جداسازی سریع و آسان انواع مختلف جاذب از محلول‌ها در سطح وسیعی استفاده گردد.

### تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از معاونت محترم پژوهشی

دمای محلول افزایش یافته است. برای مثال با افزایش دما از  $20$  به  $50^\circ\text{C}$ ، حداکثر ظرفیت جذب برای سرب به ترتیب از  $80$  به  $94/3 \text{ mg/g}$  و برای آنیلین نیز از  $201/1$  به  $206/6 \text{ mg/g}$  افزایش یافته است. این روند بیان می‌کند که افزایش دما روی ظرفیت جذب تأثیر مثبت داشته است.

به‌علاوه مقادیر پارامتر بدون بعد  $R_L$  مربوط به مدل لانگمیر در کلیه دماهای مطالعه شده و برای هر دو ماده جذب‌شونده کمتر از یک ( $0 < R_L < 1$ ) حاصل شده است و با توجه به این که مقادیر  $R_L > 1$  جذب نامطلوب،  $R_L = 1$  جذب خطی،  $R_L = 0$  جذب برگشت‌ناپذیر و  $0 < R_L < 1$  جذب مطلوب را نشان می‌دهد [۱۹]. لذا نتیجه می‌شود که جذب همزمان آنیلین و سرب روی  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAC}$  مطلوب بوده است [۳۴]. در جدول ۴ همچنین قابل مشاهده است که مقادیر  $1/n$  مربوط به ایزوترم فروندلیچ در هر سه دمای مطالعه شده کمتر از یک بوده که این نیز نشان دهند نوع جذب مطلوب دو آلاینده روی جاذب است [۳۵].

با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۵ مشاهده می‌شود که مقادیر آنتالپی استاندارد ( $\Delta H^0$ ) برای هر دو آلاینده مثبت حاصل شده که نشان می‌دهد فرایند جذب همزمان سرب و آنیلین اندوترمیک (گرماگیر) و جذب در دماهای بالاتر مطلوب بوده است [۳۶، ۳۷]. مقادیر مربوط به آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^0$ ) برای هر دو آلاینده مثبت حاصل شد که نشان‌دهنده تمایل جاذب برای ماده جذب‌شونده و افزایش راندمان با افزایش دما در فاز مشترک جامد و مایع در طول فرایند جذب است [۳۸]؛ اما مقادیر مربوط به پارامتر انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^0$ ) در هر سه دمای مطالعه شده و برای هر دو آلاینده منفی حاصل شد. این مقادیر منفی حاکی از آن است که واکنش جذب همزمان سرب و آنیلین روی  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAC}$  خودبه‌خودی و امکان‌پذیر است [۳۷]. از آنجایی که مقادیر  $\Delta H^0$  آنیلین در مطالعه حاضر برای هر دو جذب‌شونده،

171:510-516.

12. Liu Z, Zhang FS, Sasai R. Arsenate removal from water using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> loaded activated carbon prepared from waste biomass. *Chem Eng.* 2010; 160:57-62.

13. Gupta V, Suhas K. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Environ Manage.* 2009; 90:2313-2342.

14. Cechinel MAP, Souza S, Souza S. Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone. *J Cleaner Production.* 2013; 1-8

15. Tang B, Lin Y, Yu P, Luo Y. Study of aniline/caprolactam mixture adsorption from aqueous solution onto granular activated carbon: Kinetics and equilibrium. *Chem Eng.* 2012; 187:69-78.

16. Ai L, Jiang J. Fast removal of organic dyes from aqueous solutions by AC/ferrospinel composite. *Desalination.* 2010; 262:134-140.

17. Zhong LS, Hu JS, Liang HP. Self-assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment. *Adv Mater.* 2006; 18:2426-2431.

18. Hu JS, Zhong LS, Song WG. Synthesis of hierarchically structured metal oxides and their application in heavy metal ion removal. *Adv Mater.* 2008; 20:2977-2982.

19. Kakavandi B, Jonidi A, Rezaei R, Nasserli S, Ameri A, Esrafilly A. 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 Env Heal Sci Eng.* 2013;10:1-9.

20. Depci T. Comparison of activated carbon and iron impregnated activated carbon derived from Golbas lignite to remove cyanide from water. *Chem Eng.* 2012; 181-182:467-478

21. Faulconer EK, Hoogesteijn von Reitzenstein NV, Mazyck DW. Optimization of magnetic powdered activated carbon for aqueous Hg(II) removal and magnetic recovery. *Hazard Mater.* 2012;199-200:9-14.

22. Kakavandi B, Esrafilly A, Mohseni-Bandpi A, Jonidi A, Rezaei R. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C nanoparticles as adsorbents for removal of amoxicillin from aqueous solution. *Wat Sci Tech.* 2014; 69(1):147-155.

23. IUPAC Manual of Symbols and Terminology of Colloid Surface, Butterworth, London, 1982.

24. Tang WW, Zeng GM, Gong JL, Liu Y. Simultaneous adsorption of atrazine and Cu (II)

دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران و همچنین ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به جهت حمایت مالی از این پژوهش، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

## منابع

1. Rahmani A, Mousafi H, Fazli M. Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination.* 2008; 253:94-100.

2. Bai L, Hu H, Fu W. Synthesis of a novel silica-supported dithiocarbamate adsorbent and its properties for the removal of heavy metal ions. *Hazard Mater.* 2011; 195:261-275.

3. Ress NB, Witt KL, Xu J, Haseman JK, Bucher JR. Micronucleus induction in mice exposed to diazoaminobenzene or its metabolites, benzene and aniline: implications for diazoaminobenzene carcinogenicity. *Mutat Res.* 2002; 521:201-208.

4. Kamble SP, Sawant SB, Schouten JC. Photocatalytic and photochemical degradation of aniline using concentrated solar radiation. *J Chem Tech Biotech.* 2003; 78: 865-872.

5. Li G, Zhao Z, Liu J, Jiang G. Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica. *Hazard Mater.* 2011;192: 277-283.

6. Hua M, Zhang S, Pan B. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: review. *Hazard Mater.* 2011; 21:426-434.

7. Wu GQ, Zhang X, Hui H. Adsorptive removal of aniline from aqueous solution by oxygen plasma irradiated bamboo based activated carbon. *Chem Eng.* 2012; 185-186:201-210.

8. Nassar NN. Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. *Hazard Mater.* 2010; 184:538-546.

9. Singh S, Barick KC, Bahadur D. Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens. *Hazard Mater.* 2011;192:1539-1547.

10. Vinodh R, Padmavathi R, Sangeetha D. Separation of heavy metals from water samples using anion exchange polymers by adsorption process. *Desalination.* 2011; 267:267-276.

11. Azmier AM, Alrozi R. Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chem Eng.* 2011;

acidic treated pumice as an adsorbent for the removal of azo dye from aqueous solutions: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Iran J Environ Health Sci Eng.* 2012; 9(1):33-44.

36. Gao B, Gao Y, Li Y. Preparation and chelation adsorption property of composite chelating material poly(amidoxime)/SiO<sub>2</sub> towards heavy metal ion. *Chem Eng J.* 2010; 158:542-549.

37. Greluk M, Hubicki Z. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of reactive black 5 removal by acid acrylic resins. *Chem Eng.* 2010;162:919-926.

38. Kakavandi B, Rezaei R, Esrafiy A, Jonidi A, Azari A. Isotherm, kinetic and thermodynamic of reactive blue 5 (RB5) dye adsorption using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and activated carbon magnetic composite. *J Color Sci Tech.* 2013;7:237-248. [Persian].

39. Eren E. Removal of lead ions by Unye (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-coated forms. *J Hazard Mater.* 2009; 165(1): 63-70.

from wastewater by magnetic multi-walled carbon nanotube. *Chem Engin.* 2012; (211-212): 470-478.

25. Sprynskyy M, Buszewski B, Terzyk AP, Jacek N. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>) adsorption on clinoptilolite. *J Coll Inter Sci.* 2006; 304:21-28.

26. Al-Johani H, Abdel Salam M. Kinetics and thermodynamic study of aniline adsorption by multi-walled carbon nanotubes from aqueous solution. *J Coll Inter Sci.* 2011; 360:760-767.

27. Mohammadi SZ, Karimi MA, Afzali D, Mansouri F. Removal of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon from Sea-buckthorn stones by chemical activation. *Desalination.* 2010; 262:86-93.

28. Kakavandi B, Jonidi A, Rezaei R, Nasser S, Ameri A, Esrafiy A. [Aniline adsorption from effluent synthetic by synthesized of magnetic nanoparticles Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-activated carbon]. *J Water and Wastewater.* In Press. [Persian].

29. Acharya J, Sahu JN, Mohanty CR, Meikap BC. Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. *Chem Eng J.* 2009; 149(1): 249-262.

30. Rezaei Kalantary R, Jonidi Jafari A, Kakavandi B, Nasser S, Ameri A, Azari A. [Adsorption and magnetically separation of lead from synthetic wastewater by using composite of iron oxide nanoparticles and carbon (ION/C)]. *J Maz Univ Med.* 2014;24(113):172-183. [Persian].

31. Zheng H, Liu D, Zheng Y, Liang S, Liu Z. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *Hazard Mater.* 2009; 167:141-147.

32. Valderrama CI, Barios J, Caetano M. Kinetic evaluation of phenol/aniline mixtures adsorption from aqueous solutions onto activated carbon and hypercrosslinked polymeric resin (MN200). *React Func Poly.* 2010; 70:142-150.

33. Gholizadeh A, Gholami M, Kermani M, Farzadkia M, Kakavandi B, Rastegar A, Poureshgh Y. [Kinetic and equilibrium models for biosorption of Phenolic compounds on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*]. *J Nor Khorasan Univ Med Sci.* 2012;4(4):694. [Persian].

34. Asgari G, Ghanizadeh G, Seyd Mohammadi A. Adsorption of Humic Acid from Aqueous Solutions onto Modified Pumice with Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide. *J Babol Univ Med. Sci;* 14(Suppl 1); Winter 2012; 14-22.

35. Samarghandi MR, Zarrabi M, Noori Sepehr M, Amrane A, Safari GH, Bashiri S. Application of

## Simultaneous removal of Lead and Aniline from industrial wastewater using magnetic composite of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAC

R. Rezaei Kalantary<sup>1</sup>, A. Jonidi Jafari<sup>2</sup>, B. Kakavandi<sup>3</sup>, S. Nasseri<sup>4</sup>, A. Ameri<sup>5</sup>, A. Esrafil<sup>6</sup>

Received: 2014/04/17

Revised: 2014/10/06

Accepted: 2015/02/16

### Abstract

**Background and aims:** Today, using magnetic adsorbents and the subsequent magnetically separation of pollutants is highly considered by researchers due to its ease of use, low cost and rapid results. Therefore the aim of this study was the synthesis of a magnetic composite of activated carbon/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAC), and its application as a magnetic adsorbent for simultaneous removal of lead and aniline from industrial wastewater.

**Methods:** Physical, surface and morphological features of the adsorbent, as well as, the performance of adsorption process were studied in a batch system by investigating the changes in parameters such as pH, contact time, adsorbent and adsorbate concentrations, and temperature. In order to explain experimental data, Freundlich and Langmuir equilibrium isotherms, in addition to Lagergren, Ho and Elovich kinetic equations were applied.

**Results:** Results of this study demonstrated that 90 % of lead and 94 % of aniline were removable by the synthesized adsorbent under the optimal conditions (pH 6, a contact time 60 min and adsorbent dose of 2 g/L). Experimental data from adsorption were better described by both Langmuir and Freundlich isotherm models, and the pseudo-second-order kinetic model.

**Conclusion:** According to these results, it can be claimed that Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAC had an effective adsorption capacity for simultaneous adsorption of lead and aniline, and thus, it is recommended to optimally use Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAC as an efficient adsorbent for treatment of wastewaters containing these pollutants.

**Keywords:** Adsorption, Lead, Aniline, Activated Carbon, Industrial wastewater, Magnetic Nanocomposite.

1. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

2. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

3. (**Corresponding author**) PhD student, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Ahvaz, Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran. kakavandi.b@ajums.ac.ir

4. Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

5. Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

6. Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.