



دانشگاه گواران

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد بیست و پنجم، شماره ششم، ۱۳۹۷

<http://jwsc.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwsc.2019.15351.3057

## بررسی حذف رنگدانه فنلرد با استفاده از نانوجاذب مگنتیت از محلول آبی

حسینعلی فغانی<sup>۱</sup> و \*عباس حشمتی جنت‌مقام<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری تخصصی شیمی فیزیک، دانشگاه پیام‌نور، آستادیار گروه شیمی، دانشگاه پیام‌نور، صندوق پستی ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۴/۱۵؛ تاریخ پذیرش: ۹۷/۸/۷

### چکیده

**سابقه و هدف:** پساب صنعتی و آب آلوده به مواد شیمیایی در محیط‌زیست رها می‌شود و در نتیجه آلودگی جذب خاک شده و با آلوده‌سازی منابع محدود موجود موجب تولید محصولات غیرسالم و مضر برای سلامتی خواهد شد. از بهترین روش‌های حذف آلاینده‌های آلی از آب آلوده جذب سطحی است. هدف این پژوهش حذف رنگدانه فنلرد از محلول‌های آبی توسط نانوذرات مغناطیسی مگنتیت است.

**مواد و روش‌ها:** نانوذرات مگنتیت از روش هم‌رسوبی و احیای هم‌زمان یون‌های  $\frac{Fe^{+3}}{Fe^{+2}}$  با نسبت ۲ به ۱ با محلول سود در محلول آبی و تحت جو نیتروژن سنتز شده و با استفاده از تکنیک‌های FTIR، SEM و XRD شناسایی شدند. برای سنجش غلظت طول موج جذب ماکزیمم فنلرد، دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-VIS در محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر مورد بررسی قرار گرفت که طول موج ماکزیمم فنلرد در ۴۳۱ نانومتر تعیین گردید. جذب فنلرد بر روی نانوذره  $Fe_3O_4$  در محیط ناپیوسته مورد ارزیابی قرار گرفت. پارامترهای مورد بررسی در این پژوهش شامل مقدارهای اولیه نانوذره (۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۱۵ و ۰/۰۲ گرم)، غلظت اولیه فنلرد (۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر)، pH اولیه (۱، ۴، ۷، ۹ و ۱۲)، زمان تماس (۵ تا ۴۰ دقیقه) و فرایند واجذب نانوجاذب می‌باشد. مدل‌های ایزوترم جذب دو پارامتری لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه داده‌های تجربی با مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ بین‌ذره‌ای مطالعه شد. اثر دما بر فرایند جذب سطحی، با بررسی ثابت‌های ترمودینامیکی فرایند جذب سطحی شامل انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^0$ )، تغییر آنتروپی ( $\Delta S^0$ ) و تغییر آنتالپی ( $\Delta H^0$ ) در دماهای ۲۹۳، ۳۰۰، ۳۰۵ و ۳۱۰ درجه کلونین مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** با افزایش و کاهش pH از ۷ میزان حذف فنلرد افزایش می‌یابد. افزایش جذب فنلرد در pH‌های پایین و بالا نسبت به pH خنثی به دلیل تبدیل آلاینده به یون است که موجب افزایش میزان جذب آلاینده فنلرد بر روی نانوجاذب می‌شود. جذب پس از ۳۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. بیش‌ترین ظرفیت جذب در غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر از آلاینده در حضور ۰/۰۱ گرم در میلی‌لیتر از جاذب و در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و در pH=۷ اتفاق می‌افتد. به دلیل

\* مسئول مکاتبه: heshmati@pnu.ac.ir

گرماگیر بودن فرایند، افزایش دما مقدار جذب را افزایش می‌دهد. ایزوترم فروندلیچ مطابقت بهتری با داده‌های تجربی دارد. مدل شبه درجه دوم با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹۹ و ثابت سرعت  $0.0202 \text{ min}^{-1}$  بهترین مدل سینتیکی توصیف‌کننده فرایند جذب است. مقادیر ثابت‌های ترمودینامیکی  $\Delta H^0$  و  $\Delta S^0$  به ترتیب  $\frac{kJ}{mol}$  ۷۹/۲۷۸ و  $\frac{J}{k \cdot mol}$  ۲۸۴/۳۸۹ می‌باشند.  $\Delta H^0$  و  $\Delta S^0$  مثبت به ترتیب نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب و افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک مایع-جامد در طی جذب است.  $\Delta G^0$  منفی نشان‌دهنده خود به خودی بودن فرایند جذب است.

**نتیجه‌گیری:** نانوجاذب مگنتیت می‌تواند به عنوان یک جاذب مناسب در حذف آلاینده فنلرد از محلول‌های آبی و پساب‌های صنعتی قبل از رهاسازی در محیط زیست استفاده شود.

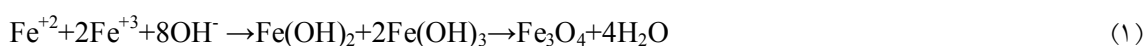
**واژه‌های کلیدی:** آب، آلاینده آلی، جذب سطحی، سینتیک، نانوجاذب

### مقدمه

مقدار آبی که برای فعالیت‌های انسانی قابل استفاده است حدود یک درصد از منابع آبی موجود در زمین است (۱). رشد سریع جمعیت موجب آلودگی منابع آب محدود در دسترس شده است (۲). بیش‌تر مواد و کالاهای مورد استفاده در زندگی امروزی منشا نفتی دارند و پس از استفاده به آرامی تجزیه شده و وارد محیط‌زیست و منابع آبی می‌شوند (۳). همچنین عمده‌ترین آلاینده محیط‌زیست پساب‌های رنگی صنایع به خصوص صنایع نساجی و رنگرزی می‌باشند که برای محیط‌زیست و انسان آلودگی ایجاد می‌کنند. این آلودگی‌ها علاوه بر این‌که به آب‌های سطحی و زیرزمینی نفوذ می‌کنند و باعث رنگی شدن آن‌ها می‌شوند، سبب بیماری‌های مختلف مثل سرطان و جهش‌زایی برای انسان می‌شود. در سال علاوه بر صنایع نساجی و رنگرزی، سایر صنایع تولید مواد آرایشی، کاغذسازی، چرم‌سازی، داروسازی و کارخانه‌های تولید رنگ نیز پساب رنگی تولید می‌کنند (۴، ۵، ۶ و ۷). امروزه نانو تکنولوژی در پیشرفت‌های علمی و فناوری کشورهای جهان نقش بسیار مهمی را ایفا نموده است. اساس این تکنولوژی مختلف بر پایه ساخت و طراحی مواد و سیستم‌هایی با ساختارهای

نانو می‌باشد. از ویژگی اصلی نانومواد، اندازه بسیار کوچک آن و دارا بودن نسبت بالای سطح به جرم آن می‌باشد که قابلیت بهتری را برای جذب رنگ‌ها از محلول‌های آبی فراهم می‌نماید (۸). ساخت جاذب مناسب و به حداکثر رساندن جذب آلاینده‌های آب توسط جاذب ساخته شده برای تصفیه بیش‌تر آب، نیاز به استفاده از فناوری نوین و ورود به حوزه ذرات کوچک در حوزه نانو دارد. برای به حداکثر رساندن جذب آلاینده‌ها باید مطالعات پیشرفته و گسترده‌ای بر روی همدم‌ها، سینتیک و ترمودینامیک پدیده جذب سطحی انجام شود (۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲). برای سنتز نانوذرات می‌توان از روش‌های مختلفی مانند سل-ژل، اثر امواج فراصوت و غیره استفاده نمود (۱۳). نانوذرات مغناطیسی، به‌ویژه مگنتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) این روزها از لحاظ علمی و تکنولوژی دارای اهمیت بسیاری در جذب آلاینده‌های پساب قبل از رهاسازی در محیط زیست می‌باشند. کاربرد این نانوذرات در جاهایی مانند ذخیره‌سازی اطلاعات، کاتالیست‌ها و بیوپزشکی محرکی قوی برای پژوهش‌های بر روی سنتز نانوذرات مگنتیت است (۱۴ و ۱۵). امودینی و موانتی (۱۶)، بشیر (۱۷) و ... بر روی حذف آلاینده‌های فنلی و از جمله فنلرد با تکنیک‌هایی مانند

می‌شوند و بنابراین می‌توان کنترل خوبی روی ابعاد نانوذرات داشته و اندازه ذرات توزیع آن به صورت تیزتر می‌باشد. ولی وقت‌گیر بودن سنتز و پرهزینه بودن از معایب این روش می‌باشند. روش هم‌رسوبی یکی از قدیمی‌ترین روش‌های ساخت نانوذرات می‌باشد. بر خلاف روش مایسل معکوس سنتز در این روش ارزان و سریع است. می‌توان از این روش در حجم کم واکنش، مقدار زیادی نانوذره ساخت. در این روش یون‌های  $Fe^{+2}$  و  $Fe^{+3}$  در حضور یون  $OH^-$  تحت رابطه ۱ رسوب می‌دهند (۱۹).



خلوص آزمایشگاهی، شامل کلرید آهن (II) چهار آبه، کلرید آهن (III) شش آبه و هیدروکسید سدیم می‌باشند. گاز نیتروژن و آب مقطر دیونیزه نیز در این روش مورد استفاده قرار گرفت.

**دستگاه‌های مورد استفاده:** هیتز مگنت آلمانی مدل Heidolph MR Hei-Standard، ترازوی Sartorius، اسپکتروفوتومتر UV-VIS مدل JENWAY-6310، آون MMM Medcenter Einrichtungen GmbH، سانتریفیوژ ۸ شاخه دیجیتالی EBA 20 ساخت Hettich آلمان، پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Philips-1800، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA/TESCAN و طیف‌سنج فرو سرخ (FTIR) مدل Philips PU 9706 استفاده شدند.

**سنتز نانوذرات  $Fe_3O_4$ :** ۲ گرم کلرید آهن (II) چهار آبه و ۵/۲ گرم کلرید آهن (III) شش آبه را در ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر دیونیزه حل نموده و آن را به مدت ۳۰ دقیقه توسط هیتز مگنت با سرعت ۴۰۰ rpm در دمای اتاق هم می‌زنیم. در مرحله بعد ۱ گرم سدیم هیدروکسید را در ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر

جذب سطحی، تجزیه فوتوشیمیایی و ... مطالعاتی انجام داده‌اند. فنلرد یک رنگدانه آلی با  $pK_a=8$  و فرمول شیمیایی  $C_{19}H_{14}O_5S$  است که در صورت تماس با چشم و یا پوست موجب تحریک و التهاب عضو می‌شود و در صورت نوشیده شدن تصادفی به همراه آب سبب بیماری اعضای داخلی بدن مانند کبد خواهد شد (۱۸). دو شیوه مهم ساخت نانوذرات مغناطیسی، روش مایسل معکوس و دیگری روش هم‌رسوبی است. در روش مایسل معکوس نانوذرات درون حوضچه‌هایی با ابعاد چند نانومتر رسوب‌دهی

برای به دست آوردن محصول خالص یعنی بدون ناخالصی باید نسبت مولار یون‌های  $\frac{Fe^{+3}}{Fe^{+2}}$  به صورت ۲ به ۱ باشد. مهم‌ترین عاملی که این نسبت ایده‌آل را به هم می‌زند اکسیژن است که یون  $Fe^{+2}$  را اکسید کرده و به صورت یون  $Fe^{+3}$  تبدیل می‌کند و همین‌طور ناخالصی‌هایی مانند ماگنیت و ژئوتایت را به وجود می‌آورد. ماگنیت از نظر خواص مغناطیسی به مگنتیت نزدیک است و خواص مغناطیسی آن را زیاد تغییر نمی‌دهد ولی ژئوتایت یک ماده غیرمغناطیسی است که باعث تضعیف خواص مغناطیسی محصول نهایی می‌شود (۱۴). بنابراین برای به دست آوردن محصول نسبتاً خالص، باید در تمام مراحل سنتز عامل اکسیژن را حذف کرد. یکی از راه‌های جلوگیری از رسیدن اکسیژن به یون‌های  $Fe^{+2}$ ، انجام عمل سنتز تحت گاز بی اثر نیتروژن است. هدف پژوهش حاضر شناسایی شرایط مناسب برای حذف رنگدانه فنلرد از محیط آبی است (۲۰ و ۲۱).

### مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی که در این آزمایش مورد استفاده قرار گرفتند محصول کارخانه مرک آلمان با درجه

دستگاه طیف‌سنجی در طول موج تعیین شده اندازه‌گیری شد. برای آنالیز داده‌های از نرم‌افزار EXCEL 2010 استفاده گردید. با توجه به نتایج به‌دست آمده از آزمایش‌های ناپیوسته، در هر بار پس از به تعادل رسیدن سیستم، ظرفیت جذب و ایزوترم‌های جذب تعیین گردید. جهت تعیین ظرفیت جذب از رابطه ۲ استفاده شد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

که در آن،  $q_e$  ظرفیت جذب فنل‌رد بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی آلاینده بر حسب میلی‌گرم بر لیتر،  $V$  حجم محلول بر حسب لیتر و  $m$  جرم نانوجاذب بر حسب گرم است. ایزوترم جذب سطحی: ایزوترم مهم‌ترین پارامتر در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف‌کننده رابطه بین غلظت ماده جذب‌شونده و ظرفیت جذب یک جاذب است. جهت تعیین مدل‌های ایزوترمی، مقدار ۰/۰۱ گرم از نانوجاذب به محلول‌های فنل‌رد با غلظت‌های (۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر) اضافه گردید. محلول‌های مورد نظر بر روی یک همزن با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه هم زده شد و بعد از گذشت ۴۰ دقیقه غلظت‌های باقی‌مانده فنل‌رد به روش اسپکتروفوتومتری تعیین مقدار گردید. در این پژوهش داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم جذب دو پارامتری لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد بررسی قرار گرفت.

**مدل ایزوترم لانگمویر:** جذب در این مدل به صورت تک‌لایه‌ای و همگن است به طوری که ماده جذب‌شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی نانوجاذب قرار می‌گیرد. فرضیه اساسی لانگمویر این است که جذب در مکان‌های مشخص و همگنی درون جاذب رخ می‌دهد. بنابراین وقتی یک مولکول مکانی را اشغال

دیونیزه حل نموده و آن را به مدت ۳۰ دقیقه توسط هیترمگنت با همان سرعت و دما هم زده تا محلول کاملاً شفاف به‌دست آید. در این صورت دو محلول حاصل می‌شود که محلول دوم را به آرامی و قطره قطره (در هر ۵ ثانیه یک قطره) به محلول اول اضافه کرده و به مدت ۳ ساعت در دمای محیط و تحت گاز نیتروژن آن را کاملاً هم می‌زنیم تا واکنش انجام شود (۲۲). اجازه می‌دهیم تا نمونه حاصل در دمای محیط سرد شود سپس آن را سانتیفریوژر نموده و رسوب  $Fe_3O_4$  را جدا می‌کنیم و آن را سه بار توسط آب مقطر شستشو داده و پس از هر بار شستشو رسوب شسته شده را سانتیفریوژر می‌کنیم. در نهایت آن را به مدت ۱۰ ساعت در آن خلا در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک می‌کنیم. ماده حاصل برای آزمایش جذب به کار می‌رود.

**آزمایش جذب:** جذب فنل‌رد بر روی نانوذره  $Fe_3O_4$  در محیط ناپیوسته مورد ارزیابی قرار گرفت. پارامترهای مورد بررسی در این پژوهش شامل مقدارهای اولیه نانوذره (۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۱۵ و ۰/۰۲ گرم)، غلظت اولیه فنل‌رد (۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر)، pH اولیه (۱، ۴، ۷، ۹ و ۱۲)، زمان تماس (۵ تا ۴۰ دقیقه)، دما، ایزوترم‌ها و سینتیک مختلف جذب، ترمودینامیک جذب و قابل بازیافت بودن نانوجاذب می‌باشد. برای سنجش غلظت طول موج جذب ماکزیمم فنل‌رد، دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-VIS در محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر مورد بررسی قرار گرفت که طول موج ماکزیمم فنل‌رد در محدوده ۴۳۱ نانومتر تعیین گردید. نمونه‌ها با حجم مشخص ۵۰ میلی‌لیتر که مقدار مشخصی از نانوجاذب به آن اضافه گردید بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه مخلوط شده است. در ادامه هر یک از محلول‌ها به مدت ۵ دقیقه سانتیفریوژر شدند و سپس میزان جذب نمونه‌ها با

رابطه خطی برای این مدل به صورت زیر می‌باشد:

$$q_e = B_T \ln(C_e) + B_T \ln(K_T) \quad (5)$$

که در آن،  $B_T$  و  $K_T$  ثابت‌های ایزوترم تمکین می‌باشند که به ترتیب از روی شیب و عرض از مبدا نمودار خطی  $q_e$  بر حسب  $\ln C_e$  به دست می‌آیند. همچنین در این رابطه  $B_T = RT/b$  می‌باشد.

**سیستیک جذب:** یکی از مهم‌ترین عامل‌ها برای طراحی سیستم جذب (جهت تعیین زمان اقامت ماده جذب‌شونده و ابعاد راکتور)، پیش‌بینی سرعت فرآیند جذب می‌باشد که توسط سیستم کنترل می‌شود. سیستمیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت‌تأثیر قرار می‌دهد (۲۶). برای تطابق داده‌های تجربی مربوط به جذب سطحی آلاینده‌ها بر روی جاذب‌ها، مدل‌های سیستمیکی متفاوتی از جمله مدل‌های سیستمیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ بین‌ذره‌ای گزارش شده است. در این پژوهش، مقایسه داده‌های تجربی با مدل‌های سیستمیکی انجام شد (۲۷). برای انجام مطالعات سیستمیکی، میزان جذب رنگ در واحد وزن جاذب در زمان  $t$  از رابطه ۶ استفاده می‌شود:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (6)$$

که در آن،  $q_t$  مقدار رنگ جذب‌شده بر روی سطح جاذب در زمان  $t$  بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $C_0$  غلظت اولیه آلاینده بر حسب میلی‌گرم بر لیتر،  $C_t$  غلظت آلاینده در زمان  $t$  بر حسب میلی‌گرم بر لیتر،  $V$  حجم محلول بر حسب لیتر و  $W$  وزن نانوجاذب بر حسب گرم است.

مدل شبه درجه اول: در این مدل معادله خطی به صورت زیر است (۲۸):

می‌کند، مولکول دیگری در این مکان جذب نمی‌شود. رابطه خطی آن به صورت زیر می‌باشد (۲۳).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{K_L C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

که در آن،  $q_e$  مقدار آلاینده جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $C_e$  غلظت تعادلی آلاینده بر حسب میلی‌گرم بر لیتر،  $K_L$  ثابت لانگمویر بر حسب لیتر بر میلی‌گرم و  $q_m$  حداکثر ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم است. هر یک از ثابت‌های  $K_L$  و  $q_m$  به ترتیب، از روی شیب و عرض از مبدا نمودار  $1/q_e$  بر حسب  $1/C_e$  به دست می‌آیند.

**مدل ایزوترم فروندلیچ:** در این مدل بر خلاف مدل لانگمویر، جذب به صورت چندلایه‌ای و ناهمگن است به طوری که ماده جذب‌شونده با انرژی غیریکسان روی جاذب قرار می‌گیرد که رابطه خطی آن به صورت زیر می‌باشد:

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (4)$$

که در آن،  $q_e$  مقدار آلاینده جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $C_e$  غلظت تعادلی آلاینده بر حسب میلی‌گرم بر لیتر،  $n$  و  $K_f$  ثابت‌های فروندلیچ هستند.  $n$  شاخص میزان مطلوبیت فرایند جذب و  $K_f$  ظرفیت جذب جاذب است. در این مدل مقادیر  $n$  کم‌تر از یک ( $n < 1$ ) نشان‌دهنده جذب ضعیف، مقادیر بین ۱ تا ۲ نشان‌دهنده جذب متوسط و مقادیر در محدوده ۲ تا ۱۰ نشان‌دهنده جذب مطلوب است (۲۴). مقادیر  $n$  و  $K_f$  به ترتیب از روی شیب و عرض از مبدا نمودار خطی  $\log q_e$  بر حسب  $\log C_e$  تعیین می‌شوند.

**مدل ایزوترم تمکین:** در این مدل فرض می‌شود که انرژی جذب با سطح پوشیده شده بین ماده جذب‌شونده و جاذب به صورت خطی کاهش می‌یابد (۲۵).

آنتالپی و تغییرات آنتروپی در فرایند می‌باشد که از رابطه زیر تعیین می‌شوند:

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (10)$$

که در آن، R ثابت جهانی گاز (۸۳۱۴ J/mol.K) و T دمای مطلق بر حسب درجه کلون است (۳۱). مهم‌ترین مقادیر ترمودینامیکی مانند  $\Delta S^0$ ،  $\Delta H^0$  و  $\Delta G^0$  توسط رابطه ۱۱ با هم مرتبط می‌شوند (۳۲):

$$\Delta H_0 - T\Delta S_0 = \Delta G_0 \quad (11)$$

### نتایج و بحث

بررسی خصوصیات نانوذره مغناطیسی: جهت شناسایی ساختار فازی نانوذره مغناطیسی سنتز شده، طیف XRD گرفته شد. شکل ۱ الگوی پراکندگی نانو پودر  $Fe_3O_4$  را نشان می‌دهد. با توجه به پیک‌های شاخص مشاهده شده در  $2\theta$ ،  $56/9$ ،  $53/4$ ،  $42/9$ ،  $35/3$ ،  $30$ ،  $20$  ساختار  $Fe_3O_4$  اثبات می‌شود (۳۳). در این طیف با استفاده از رابطه دبای-شرر، اندازه نانوذرات  $Fe_3O_4$  برابر  $8/36$  نانومتر محاسبه شد. رابطه دبای-شرر به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B_p \cos\theta} \quad (12)$$

که در آن، D اندازه ذرات بلوری،  $\lambda$  طول موج اشعه X (برای مس  $\lambda=0.15406$  nm)،  $B_p$  پهنای قله بیشینه در نصف ارتفاع و  $\theta$  زاویه براگ است (۳۴).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (7)$$

که در آن،  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب مقدار رنگ جذب شده در حالت تعادل و مقدار رنگ جذب شده در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر گرم و  $K_1$  ثابت سرعت شبه درجه اول بر حسب  $\text{min}^{-1}$  است.

مدل شبه درجه دوم: در این مدل معادله خطی به صورت رابطه ۸ است. این مدل قادر است سینتیک جذب محلول فنلرد بر روی نانو ساختار  $Fe_3O_4$  را توصیف کند (۲۹).

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

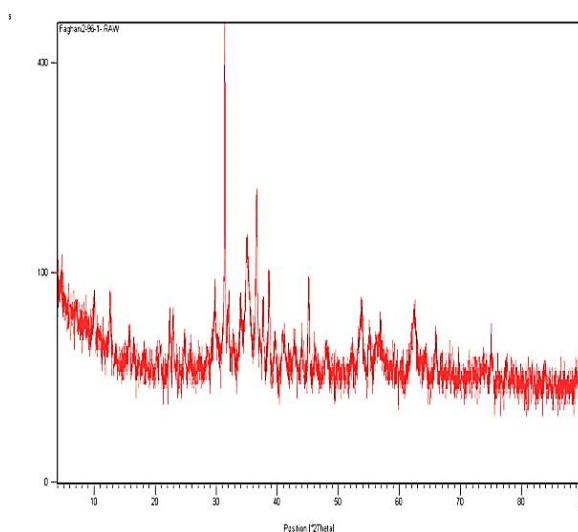
که در آن،  $k_2$  ثابت سرعت جذب درجه دو بر حسب  $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$  است. منحنی خط راست  $t/q_t$  بر حسب t برای داده‌های تجربی امتحان شد. مدل نفوذ بین‌ذره‌ای: معادله در مدل نفوذ بین‌ذره‌ای به صورت زیر نوشته می‌شود (۳۰):

$$q_t = K_p t^{\frac{1}{2}} + C \quad (9)$$

که در آن، C عرض از مبدا و  $K_p$  ثابت سرعت نفوذ بین‌ذره‌ای بر حسب  $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$  است.

ترمودینامیک جذب فنلرد: به منظور بررسی اثر دما بر فرایند جذب سطحی، ثابت‌های ترمودینامیکی جذب سطحی شامل انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^0$ )، تغییر آنتروپی ( $\Delta S^0$ ) و تغییر آنتالپی ( $\Delta H^0$ ) در دماهای ۲۹۳، ۳۰۰، ۳۰۵ و ۳۱۰ درجه کلون مورد بررسی قرار گرفت.

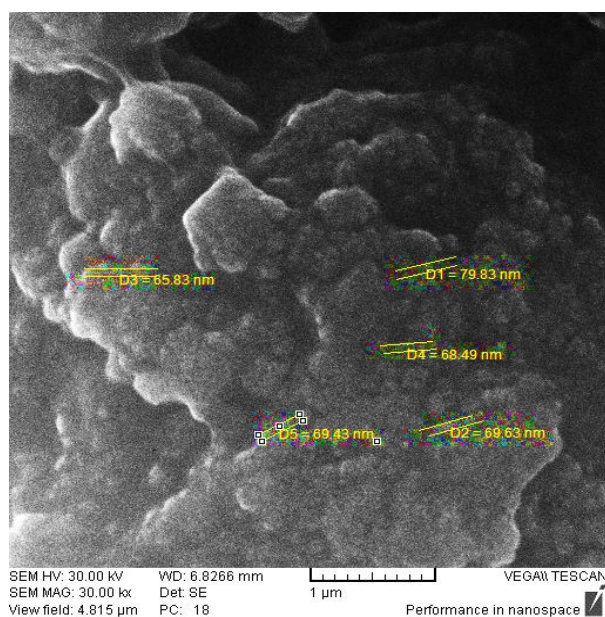
طبق معادله وانت هوف شیب و عرض از مبدا منحنی  $\ln(q_e/C_e)$  بر حسب  $\frac{1}{T}$  به ترتیب تغییرات



شکل ۱- تصویر پراش اشعه ایکس (XRD) از نانوذره مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .  
 Figure 1. X-ray diffraction pattern (XRD) of a magnetic nanoparticle  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

بررسی قرار گرفت. اندازه ذرات به دلیل پدیده مجتمع شدن حدود ۶۵ تا ۸۰ نانومتر مشاهده می‌شود.

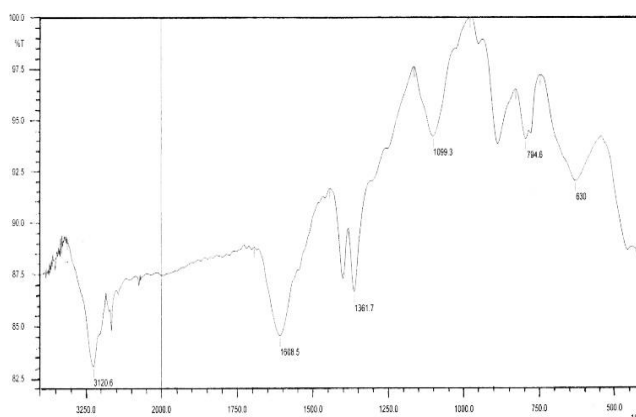
ساختار نانو ذره سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با توجه به شکل ۲ مورد



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نانوذره مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .  
 Figure 2. Scanning electron microscope (SEM) image of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticle.

جذبی ۶۳۰ به پیوند Fe-O در نانوذره  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  مربوط می‌شود (۳۵ و ۳۶).

در ادامه به منظور بررسی بیشتر ساختار نانوذره از طیف FTIR استفاده شد. با توجه به شکل ۳ نوار



شکل ۳- طیف مادون قرمز (FTIR) از نانوذره مغناطیسی  $Fe_3O_4$ .

Figure 3. The infrared spectrum (FTIR) of the  $Fe_3O_4$  magnetic nanoparticle.

$Fe_3O_4$  قرار داده شده است. جدول ۱ تأثیر pH بر روی کارایی حذف فنلرد را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که با افزایش و کاهش pH از ۷ میزان حذف فنلرد افزایش می‌یابد. افزایش جذب فنلرد در pHهای پایین و بالا نسبت به pH خنثی می‌تواند به دلیل تبدیل آلاینده به یون باشد که موجب افزایش میزان جذب آلاینده آب بر روی نانوجاذب می‌شود.

تأثیر pH محلول بر میزان جذب فنلرد: مقدار pH محلول از پارامترهای مهم تأثیرگذار بر واکنش‌های شیمیایی و بیولوژیکی فاضلاب محسوب می‌شود. در این مطالعه کارایی حذف فنلرد در pHهای ۱، ۴، ۷، ۹ و ۱۲ مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور ۵۰ میلی‌لیتر محلول فنلرد با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در تماس با ۰/۰۱ گرم پودر نانوذره مغناطیسی

جدول ۱- تأثیر pH محلول بر میزان جذب فنلرد.

Table 1. The effect of solvent pH on phenol red adsorption.

اسیدیته (pH)	1	4	7	9	12
ظرفیت جذب تعادلی ( $q_e$ ) بر حسب (mg/g)	68.9	50.4	49.15	69	71.1

محلول فنلرد در دمای ۲۰ درجه سلسیوس قرار داده شد و بعد از زمان تماس ۴۰ دقیقه نمونه برداری شد. نتایج به صورت جدول ۲ حاصل شد. همان‌طور که در جدول ملاحظه می‌شود با افزایش نانوجاذب مورد نظر میزان جذب فنلرد کاهش می‌یابد.

تأثیر میزان نانوذره مغناطیسی بر جذب فنلرد: جهت بررسی تأثیر میزان نانوذره مغناطیسی بر جذب، محلول فنلرد با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH=۷ در تماس با پودر نانوذره مغناطیسی  $Fe_3O_4$  با غلظت‌های ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۱۵ و ۰/۰۲ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر

جدول ۲- تأثیر میزان نانوذره مغناطیسی بر جذب فنلرد.

Table 2. The effect of magnetic nanoparticles on phenol red adsorption.

مقدار جاذب (m) بر حسب (g)	0.005	0.01	0.015	0.02
ظرفیت جذب تعادلی ( $q_e$ ) بر حسب (mg/g)	81.2	49.35	34.07	27.75



فنلرد توسط نانوذره مغناطیسی  $Fe_3O_4$  تقریباً بعد از ۳۰ دقیقه به حالت تعادل می‌رسد. برای این آزمایش مقدار جاذب ۰/۰۱ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر محلول فنلرد،  $pH=7$ ، غلظت فنلرد ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، سرعت اختلاط ۴۰۰rpm و دمای ۲۰ درجه سلسیوس در نظر گرفته شده است.

تأثیر زمان بر میزان جذب فنلرد: زمان تماس یکی از عوامل مؤثر بر فرایند جذب در حالت ناپیوسته است. نتایج اثر زمان تماس بر میزان جذب فنلرد در جدول ۳ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نرخ جذب در مراحل اولیه سریع‌تر بوده و به تدریج با گذشت زمان کاهش می‌یابد که پس از رسیدن به حالت تعادل تقریباً ثابت می‌شود. جذب

جدول ۳- اثر زمان تماس بر جذب فنلرد.

Table 3. The effect of contact time on phenol red adsorption.

ظرفیت جذب تعادلی ( $q_e$ ) بر حسب (mg/g)	زمان تماس (t) بر حسب دقیقه
47.85	5
48.2	10
48.8	15
49.15	20
49.25	25
49.35	30
49.35	35
49.35	40

این آزمایش مقدار جاذب ۰/۰۱ گرم در میلی‌لیتر،  $pH=7$ ، غلظت فنلرد ۵ تا ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، سرعت اختلاط ۴۰۰ rpm و دمای ۲۰ درجه سلسیوس در نظر گرفته شده است.

تأثیر غلظت اولیه بر میزان جذب فنلرد: غلظت اولیه یکی دیگر از عواملی است که بر ظرفیت جذب تأثیرگذار است. نتایج تأثیر غلظت اولیه فنلرد در جدول ۴ ارائه شده است. که در آن غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر بالاترین ظرفیت جذب را دارد. برای

جدول ۴- اثر غلظت اولیه بر جذب فنلرد.

Table 4. Effect of initial concentration on phenol red adsorption.

ظرفیت جذب تعادلی ( $q_e$ ) بر حسب (mg/g)	ظرفیت اولیه آلاینده ( $C_0$ ) بر حسب (ppm)	5	10	20	30
78	30	13.4	24.55	49.35	78

است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش دما مقدار جذب افزایش می‌یابد که به معنی گرماگیر بودن فرایند جذب فنل‌رد بر روی نانوجاذب مورد مطالعه است. در ضمن برای انجام این آزمایش مقدار جاذب ۰/۰۱ گرم در ۵۰ میلی لیتر محلول فنل‌رد، pH=۷، غلظت فنل‌رد ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و سرعت اختلاط ۴۰۰ rpm در نظر گرفته شد.

تأثیر دما بر میزان جذب فنل‌رد: دما یکی دیگر از عوامل مؤثر بر میزان جذب است. که نقشی مهم در فرایند جذب فنل‌رد توسط نانوجاذب  $Fe_3O_4$  ایفا می‌نماید. برای بررسی اثر دما بر روی میزان جذب فنل‌رد، آزمایش‌های متعددی در شرایط یکسان در دماهای مختلف ۲۹۳، ۳۰۰، ۳۰۵ و ۳۱۰ درجه کلونین صورت پذیرفت که نتایج آن در جدول ۵ ارائه شده

جدول ۵- تأثیر دما بر جذب فنل‌رد.

Table 5. Effect of temperature on phenol red adsorption.

دما (T) بر حسب کلونین	310	305	300	293
ظرفیت جذب تعادلی (qe) بر حسب (mg/g)	85.3	81.9	72.85	49.35

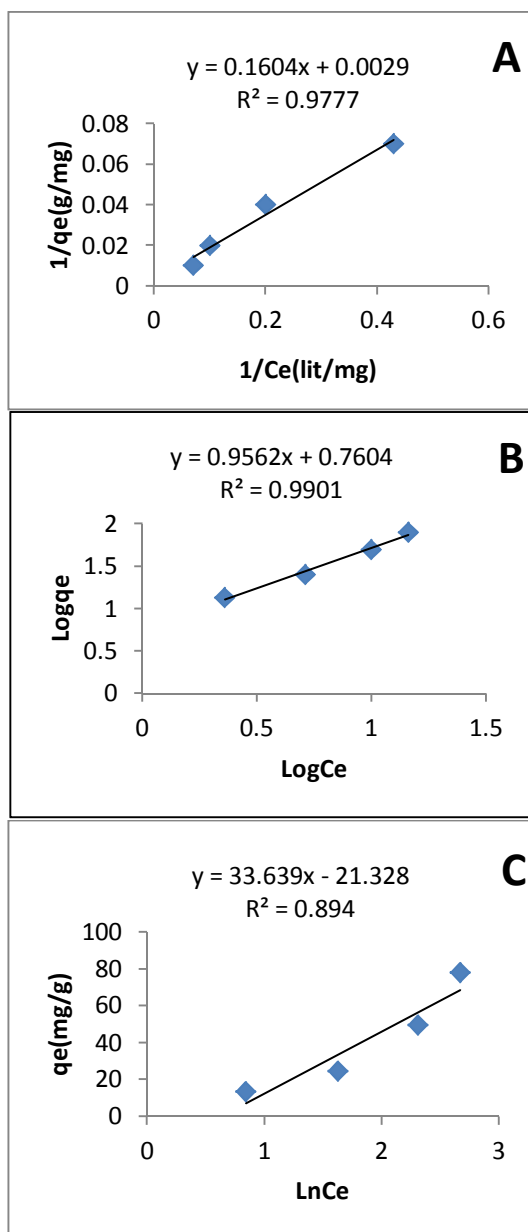
شکل‌های ۴ و جدول ۶ مشاهده می‌شود، ایزوترم فروندلیچ نسبت به ایزوترم‌های دیگر مطابقت بیشتری با داده‌های تجربی دارد. در ضمن در این پژوهش ۵۰ میلی لیتر محلول فنل‌رد با غلظت‌های ۵ تا ۳۰ میلی‌گرم در لیتر که حاوی ۰/۰۱ گرم نانوجاذب است، زمان آزمایش ۴۰ دقیقه، pH=۷، سرعت اختلاط ۴۰۰ rpm و دمای ۲۰ درجه سلسیوس استفاده شده است.

بررسی ایزوترم جذب: امروزه برای توصیف رفتار فرایند جذب، ایزوترم‌های مختلفی توسعه پیدا کرده‌اند. در این پژوهش ایزوترم‌های مختلف لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد ارزیابی و مطالعه قرار گرفتند و نتایج تجربی با معادلات مذکور مورد مقایسه قرار گرفتند. مقایسه ضریب همبستگی به دست آمده از رسم منحنی‌های هر یک از ایزوترم‌ها، می‌تواند به‌عنوان معیار مناسبی برای بیان تطبیق داده‌های تجربی و ایزوترم‌های مذکور باشد. بنابراین همان‌طور که در

جدول ۶- مقایسه ایزوترم‌های مختلف.

Table 6. Comparison of various isotherms.

ایزوترم	پارامتر
لانگمویر (Langmuir)	$q_m=344.83$
فروندلیچ (Freundlich)	$n=1.046$
تمکین (Temkin)	$B_T=33.64$
	$R^2=0.9777$
	$K_L=0.018$
	$R^2=0.9901$
	$K_F=5.760$
	$R^2=0.894$
	$K_T=0.530$



شکل ۴- منحنی ایزوترم‌های مختلف (A- لانگمویر، B- فروندلیچ و C- تمکین).

Figure 4. Different isotherm curves (A-Langmuir, B-Freundlich and C-Temkin).

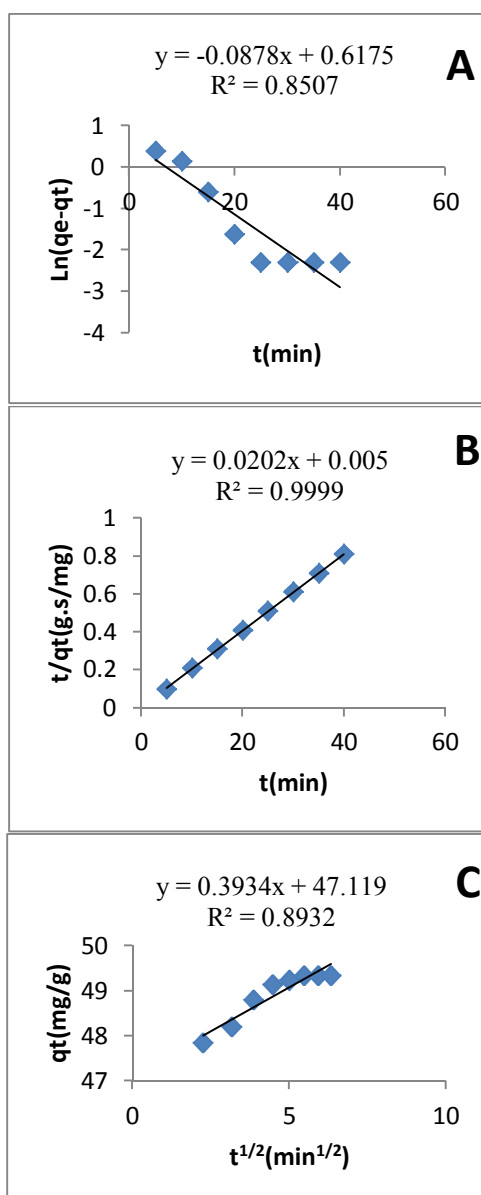
استفاده قرار گرفت. همان‌طور که ملاحظه می‌شود مقایسه مقادیر موجود در جدول ۷ و شکل ۵ نشان می‌دهد که مدل سینتیکی شبه درجه دوم با داده‌های تجربی تطابق بیشتری دارد. آلباچف و دیگران (۳۷) با بررسی جذب فنلرد بر روی کربن فعال، سینتیک واکنش را شبه درجه اول با ضریب همبستگی ۰/۹۷۳ و ثابت سرعت ۲/۱۶۹ گزارش کرده‌اند.

بررسی سینتیک جذب: همان‌طور که در قبل بیان شد، داده‌های سینتیکی توسط مدل‌های مختلف شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ بین‌ذره‌ای برای فنلرد مورد محاسبه قرار گرفتند و در جدول ۷ با هم مقایسه شده است. در این پژوهش ۰/۰۱ گرم نانو جاذب، ۵۰ میلی‌لیتر محلول فنلرد با غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۴۰ دقیقه، سرعت اختلاط ۴۰۰rpm و دمای ۲۰ درجه سلسیوس مورد

جدول ۷- داده‌های سینتیکی محاسبه شده با مدل‌های مختلف برای فنل رد.

Table 7. Calculated kinetic data with different models for phenol.

پارامتر	مدل سینتیکی		
$R^2=0.8507$	$q_e=1.854$	$K_1=0.0878$	شبه درجه اول Pseudo-first order
$R^2=0.9999$	$q_e=49.505$	$K_2=0.082$	شبه درجه دوم Pseudo-second order
$R^2=0.8932$	$C=47.119$	$K_p=0.3934$	نفوذ بین ذره‌ای Intra-particle influences model



شکل ۵- منحنی‌های مدل‌های سینتیکی: A- مدل شبه درجه اول، B- مدل شبه درجه دوم، C- مدل نفوذ بین ذره‌ای.

Figure 5. Kinetic models curves: A) Pseudo-first-order model; B) Pseudo-second-order model; C) inter-particle influences model.

آلباجف و دیگران (۳۷) مقدار انتالپی جذب فنلرد بر روی کربن فعال را برابر  $28/4$  کیلوژول بر مول گزارش کرده‌اند که در مقایسه با انتالپی  $79/3$  کیلوژول بر مول برای جذب بر روی مگنتیت نشان‌دهنده گرماگیرتر بودن جذب آلاینده فنلرد بر مگنتیت نسبت به کربن فعال است. همچنین انتروپی جذب بر روی کربن فعال برابر  $111/6$  ژول بر مول بر کلون است که در مقایسه با انتروپی جذب بر روی مگنتیت ( $284/4$  ژول بر مول بر کلون) نشان‌دهنده افزایش بیش‌تر انتروپی هنگام جذب است (۳۷). به‌طورکلی مشخص است که به‌دلیل گرماگیر بودن فرایند جذب فنلرد بر روی مگنتیت، افزایش قابل‌توجه انتروپی موجب منفی شدن انرژی آزاد ژیبس و خودبه‌خودی شدن فرایند جذب است.

ترمودینامیک جذب: پارامترهای ترمودینامیکی جذب فنلرد بر نانوجاذب  $Fe_3O_4$  در جدول ۸ آورده شده است. در این قسمت از  $0.1$  گرم نانوجاذب،  $pH=7$ ،  $50$  میلی‌لیتر محلول فنلرد با غلظت  $20$  میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس  $40$  دقیقه، سرعت اختلاط  $400$  rpm و دمای  $293$ ،  $300$ ،  $305$  و  $310$  درجه کلون استفاده شده است. مقدار مثبت  $\Delta H^0$  نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب است. مقدار مثبت  $\Delta S^0$  بازتاب افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک مایع-جامد در طول جذب فنلرد روی نانوجاذب است. همچنین مقادیر منفی  $\Delta G^0$  نشان‌دهنده آن است که فرایند جذب منجر به کاهش انرژی گیبس می‌شود که این بیانگر خودبه‌خودی بودن فرایند جذب است. مشاهده می‌شود که  $\Delta G^0$  با افزایش دما منفی‌تر می‌شود.

جدول ۸- پارامترهای ترمودینامیکی جذب فنلرد بر نانوجاذب  $Fe_3O_4$ .

Table 8. Thermodynamic Parameters of Phenol red adsorption on  $Fe_3O_4$  nanoadsorbant.

دما	$\Delta G^0$ (j/mol)	$\Delta H^0$ (j/mol)	$\Delta S^0$ (j/mol.K)
293	-4047.83		
300	-6037.55		
305	-7460.5	79278.147	284.389
310	-8882.44		

با سرعت چرخش  $400$  rpm هم زده می‌شود. مخلوط حاصل بعد از ساتریفیوژ و صاف کردن جمع‌آوری شد. رسوب حاصل با  $20$  میلی‌لیتر هیدروکسید سدیم یک نرمال به‌مدت  $2$  ساعت هم زده شد. بعد از این مدت مخلوط دوباره صاف شده و سه بار توسط آب مقطر شستشو داده شد. جاذب شسته شده و به‌مدت  $10$  ساعت در آن با دمای  $80$  درجه سلسیوس خشک شد. جاذب مورد نظر دوباره برای انجام آزمایش جذب فنلرد، تحت شرایط مشابه ذکر شده استفاده شد. میزان نانوجاذب بازیافتی در پایان هر مرحله

بررسی قابل بازیافت بودن نانوجاذب: در صورتی که نتوان آلاینده‌های جذب‌شده را از نانوذره مورد نظر واجذب نمود، جاذب یک بار مصرف است و چون امکان استفاده دوباره و چندباره آن وجود ندارد، در این صورت نانوجاذب خود یک آلاینده محیط زیست است که استفاده از آن توجیه اقتصادی ندارد. بنابراین در این مطالعه  $50$  میلی‌لیتر از محلول فنلرد با غلظت  $20$  میلی‌گرم بر لیتر را برداشته و به آن  $0.1$  گرم نانوجاذب  $Fe_3O_4$  اضافه می‌کنیم. سپس به‌مدت  $20$  دقیقه در دمای  $20$  درجه سلسیوس روی هیترمگنت

با ایزوترم فروندلیچ مطابقت خوبی دارد. به کمک نمودار ثابت‌های  $n$  و  $k_f$  معادله فروندلیچ به ترتیب  $۱/۰۴۶$  و  $۵/۷۶$  محاسبه شد. مدل‌های سینتیکی متعددی مانند شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ بین‌ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که مدل سینتیکی شبه درجه دوم با ضریب همبستگی  $۰/۹۹۹۹$  تطابق خوبی با داده‌های تجربی دارد. ثابت تعادل فرایند جذب برابر  $۴۹/۵۰۵ \text{ min}^{-1}$  محاسبه شد. مطالعه ترمودینامیکی صورت گرفته نشان داد که فرایند گرماگیر و با افزایش آنتروپی همراه است. انرژی آزاد با افزایش دما کم‌تر شده و کم‌ترین مقدار آن  $۸۸۸۲/۴۴ -$  ژول بر مول در دمای  $۳۱۰$  کلوین مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده خودبه‌خودی‌تر شدن فرایند جذب با افزایش دما است. از نقاط قوت استفاده از نانوجاذب مگنتیت می‌توان به روش سنتز آسان، ارزان و تکرارپذیری استفاده از آن اشاره کرد که حتی پس از سه بار جذب و واجذب متوالی، تنها حدود  $۵$  درصد افت ظرفیت دارد. عدم جداسازی کامل فنلرد از محلول آبی به میزان  $۱۰۰\%$  که نیاز به استفاده از روش‌های تکمیلی تصفیه را ضروری می‌کند از نقاط ضعف استفاده از نانوجاذب است.

اندازه‌گیری و مقایسه با مرحله بعدی مشخص می‌کند که میزان نانوجاذب بیش‌تر از  $۵\%$  تغییر نمی‌کند. بنابراین امکان بازیافت و استفاده مجدد از این نانوذره برای حذف آلاینده‌های آب وجود دارد که این عمل سبب می‌شود تا این نانوجاذب هم از نظر اقتصادی و هم از نظر محیط‌زیست دارای اهمیت ویژه باشد. همچنین با توجه به برگشت‌پذیری فرایند و با توجه به این نکته که جذب فیزیکی برگشت‌پذیر و جذب شیمیایی برگشت‌ناپذیر است، مکانیسم جذب فنلرد بر روی نانوجاذب مگنتیت فیزیکی است.

### نتیجه‌گیری کلی

نانوذره مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به‌عنوان یک جاذب مناسب جهت حذف رنگ فنلرد از محلول‌های آبی با موفقیت سنتز و با استفاده از تکنیک‌های XRD، SEM و FTIR شناسایی شد. مقدار بهینه جاذب مگنتیت  $۰/۰۰۵$  گرم در  $۵۰$  میلی‌لیتر محلول فنلرد تعیین شد. جذب در  $۴۰$  دقیقه به تعادل می‌رسد. بیش‌ترین مقدار جذب در  $\text{pH}=۱۲$  اتفاق می‌افتد. داده‌های تعادلی و تجربی از بین ایزوترم‌های مختلف بررسی شده مانند لانگمویر، فروندلیچ و تمکین نشان داد که داده‌های تجربی با ضریب همبستگی  $۰/۹۹۰۱$

### منابع

1. Davie, T. 2002. Fundamentals of hydrology, Routledge publication, london, Pp: 56-65.
2. Chartres, C., and Varma, S. 2010. Out of water, From Abundance to Scarcity and How to Solve the World's Water Problems. FT Press, USA, Pp: 203-225.
3. Qu, X., Tiana, M., and Liao, B. 2010. Enhanced electrochemical treatment of phenolic pollutants by an effective adsorption and release process. *Electrochimica Acta*. 55: 5367-5374.
4. Niu, P., and Hao, J. 2014. Efficient degradation of organic dyes by titanium dioxide-silicon nanocomposite films: Influence of inorganic salts and surfactants, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 443: 501-507.
5. Wang, X., Li, G., Guo, D., Zhang, Y., and Huang, J. 2016. A novel polar-modified post-cross-linked resin and its enhanced adsorption to salicylic acid: Equilibrium, kinetics and breakthrough studies, *J. Coll. Inter. Sci*. 470: 1-9.
6. Zhang, W., Wang, F., Wang, P., and Lin, L. 2016. Facile synthesis of hydroxy apatite/yeast biomass composites and their adsorption behaviors for lead (II), *J. Coll. Inter. Sci*. 477: 181-190.

7. Royer, B., Cardoso, N.F., Lima, E.C., Ruiz, V.S.O., Macedo, T.R., and Airoidi, C. 2009. Organo- functionalized keynote for dye removal from aqueous solution, *J. Coll. Inter. Sci.* 336: 2. 398-405.
8. Banerjee, S.S., and Chen, D.H. 2007. Fast removal of copper ions by gum Arabic modified magnetic nano-adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 147: 3. 792-799.
9. Iram, M., Guo, C., Guan, Y., Ishfaq, A., and Liu, H. 2010. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres, *J. Hazard. Mater.* 181: 1039-1050.
10. Karami, H. 2013. Heavy metal removal from water by magnetite nanorods, *Chem. Engin. J.* 219: 209-216.
11. Shahid, M.K., Phearom, S., and Choi, Y.G. 2018. *Synthesis* of magnetite from raw mill scale and its application for arsenate *adsorption* from contaminated water, *Chemosphere*, 203: 90-95.
12. Mehrdad A., Massoumi B., and Hashemzadeh, R. 2011. Kinetic study of degradation of Rhodamine B in the presence of hydrogen peroxide and some metal oxide, *Chem. Engin. J.* 168: 3. 1073-1078.
13. Hu, C.G., Li, Y., Liu, J.P., Zhang, Y.Y., and Bao, G. 2006. Sonochemical synthesis of ferromagnetic core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeP nanoparticles and FeP nanoshells, *Chemical Physics Letters*, 428: 343-347.
14. Zhuang, S., Cheng, R., Kang, M., and Wang, J. 2018. Kinetic and equilibrium of U (VI) adsorption onto magnetic amidoxime-functionalized chitosan beads, *J. Clean. Prod.* 188: 655-661.
15. Tartaj, P., and Morales, M.P. 2006. Synthesis Properties and Biomedical Applications of nanoparticles, *Handbook of Magnetic Materials* Elsevier, 16: 173-182.
16. Mishra, A., and Mohanty, T. 2018. Study of organic pollutant removal capacity for magnetite@ grapheme oxide nanocomposites, *Vacuum*, In Press, Corrected Proof.
17. Basheer, A.A. New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water, *J. Molecul. Liquid.* 261: 583-593.
18. Material Safety Data Sheet Phenol red MSDS, Sciencelab.com, Inc., 14025 Smith Rd. Houston, Texas 77396.
19. Gnanaprakash, G., Mahadevan, S., Jayakumar, T., Kalyanasundaram, P., and Philip, J. 2007. Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles, *Materials Chemistry and physics*, 103: 168-175.
20. Shannon, M.A., Bohn, P.W., Elimelech, M., Georgiadis, J.G., and Mariñas, B.J. 2009. Science and technology for water purification in the coming decades, *Nanoscience and Technology*, 15: 337-346.
21. Ibrahim, G.U., and Abdullh, A. 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews*, 9: 1. 1-12.
22. Hassani, H., Nasser, M.A., Zakerinasab, B., and Rafiee, F. 2016. Synthesis, characterization and application of superparamagnetic nanoparticles, *Applied Organometallics Chemistry*, 30: 6. 408-413.
23. 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. Environ. Health Sci. Engin.* 10: 1-9.
24. Iram, M., Guo, C., 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. Hazard. Mater.* 181: 1039-1050.
25. Saeed, S.M., Zandi, M., and Mirzadeh, H. 2012. Effect of solution surface tension on morphology of PLGA and gelatin electrospun fibers, *Iran. J. Plym. Sci. Technol.* 25: 3-10.
26. Bazzaz, F., Binaeian, E., Heydarinasab, A., and Ghadi, A. 2018. Adsorption of BSA onto hexagonal mesoporous silicate loaded by APTES and tannin: Isotherm, thermodynamic and kinetic studies, *Advanced Powder Technology*, 29: 7. 1664-1675.

27. Magdy, Y.H., and Altaher, H. 2018. Kinetic analysis of the adsorption of dyes from high strength wastewater on cement kiln dust, *J. Environ. Chem. Engin.* 6: 1. 834-841.
28. El Nemr, A. 2009. Potential of pomegranate husk carbon for Cr(VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies, *J. Hazard. Mater.* 161: 1. 132-141.
29. Rao, S., Chaudhury, R., and Mishra, G. 2010. Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions from aqueous solutions using Dolomite, *J. Mineral. Proc.* 97: 68-73.
30. Colak, F., Atar, N., and Olgun, A. 2009. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *J. Chem. Engin.* 150: 1. 122-130.
31. Mouni, L., Belkhir, L., Bollinger, J.C., Bouzaza, A., and Remini, H. 2018. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies, *Applied Clay Science*, 153: 38-45.
32. Madaeni, S.S., and Salehi, E. 2009. Adsorption of cations on nanofiltration membrane: Separation mechanism, isotherm confirmation and thermodynamic analysis, *J. Chem. Engin.* 150: 1. 114-121.
33. Nanta, P., Kasemwong, K., and Skolpap, W. 2018. Isotherm and kinetic modeling on superparamagnetic nanoparticles adsorption of polysaccharide, *J. Environ. Chem. Engin.* 6: 1. 794-802.
34. Miyah, Y., Lahrichi, A., Idrissi, M., Khalil, A., and Zerrouq, F. 2018. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto walnut shells powder: Equilibrium and kinetic studies, *Surfaces and Interfaces*, 11: 74-81.
35. Wang, S., Kong, L., Long, J., Su, M., and Shih, K. 2018. Adsorption of phosphorus by calcium-flour biochar: Isotherm, kinetic and transformation studies, *Chemosphere*, 195: 666-672.
36. Zhang, Y., William, T., and Berger, F. 2003. Factors affecting removal of selenite in agricultural drainage water utilizing rice, *Science of total environment*, 305: 207-216.
37. Alebachew, N., Yadav, O.P., and Lokesh. 2017. Removal of Phenol Red Dye From Contaminated Water Using Barley (*Hordeum vulgare* L.) Husk-Derived Activated Carbon, *Science International*, 5: 1. 7-16.





Gorgan University of Agricultural  
Sciences and Natural Resources

*J. of Water and Soil Conservation, Vol. 25(6), 2019*

<http://jwsc.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwsc.2019.15351.3057

## Study of Phenol Red pigment removal from aqueous solution using Magnetite Nanoparticle

H.A. Faghani<sup>1</sup> and \*A. Heshmati Jannat Magham<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ph.D. Student of Physical Chemistry, Payame Noor University,

<sup>2</sup>Assistant Prof., Dept. of Chemistry, Payame Noor University, PO BOX 19395-3697, Tehran, IRAN

Received: 07.06.2018; Accepted: 10.29.2018

### Abstract

**Background and Objectives:** Industrial wastewater and water contaminated chemicals are released into the environment and, as a result, contamination of the soil is adsorbed and contaminated with limited resources, cause production of harmful and unhealthy products for health. One of the best ways to remove organic pollutants from contaminated water is by adsorption. The purpose of this study is to remove phenol pigment from aqueous solutions by magnetic nanoparticles.

**Materials and Methods:** Magnetite nanoparticles were synthesized by the sedimentation method and simultaneously reconstructed  $\text{Fe}^{+3}$  /  $\text{Fe}^{+2}$  ions with a ratio of 2 to 1 with NaOH in aqueous solution under nitrogen atmosphere and identified by IR, SEM and XRD methods. To determine the maximum phenol red absorption wavelength concentration, the UV-VIS spectrophotometer was evaluated in the wavelength range of 400 to 800 nm, with a maximum phenol-red wavelength of 431 nm. The phenol red adsorption on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles was evaluated in a discontinuous medium. The parameters studied in this study included the initial values of nanoparticles (0.005, 0.01, 0.015 and 0.02 g), phenol red primary concentrations (5, 10, 20 and 30 mg/l), primary pH (1, 4, 7, 9 and 12), contact time (5 to 40 minutes) and nano-adsorbent desorption process. Langmuir two-parameter adsorption isotherm models, Freundlich and Tempkin were studied. Experimental comparisons were studied with pseudo-first kinetic models, pseudo-second-order and inter-particle influences. The effect of temperature on the adsorption process was investigated by investigating the thermodynamic constants of the adsorption process including Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ), change in entropy ( $\Delta S^0$ ) and enthalpy change ( $\Delta H^0$ ) at temperatures of 293, 300, 305 and 310 K.

**Results:** By increasing and decreasing pH from 7, the phenol red removal rate was increased. Increasing the phenol red adsorption in low and high pHs relative to neutral pH is due to the conversion of pollutant to ion, which increases the adsorption of phenol red contamination on nano-adsorbent. The adsorption takes after 30 minutes to equilibrium. The maximum adsorption capacity occurs at 30 mg/L of the contaminant in the presence of 0.01 mg/l of the adsorbent and at 20 °C and at pH= 7. Due to the process heat-up, the increase in temperature increases the amount of adsorption. It is observed that when temperature increases the amount of adsorption will increase. The Freundlich isotherm is in better agreement with experimental data. The pseudo-second-order model with a correlation coefficient of 0.9999 and a speed constant of 0.0202 is the best kinetic model describing the adsorption process. The values of the thermodynamic constants  $\Delta H^0$  and  $\Delta S^0$  are 278.89 kJ / mol and 288.38 j / k.mol, respectively that indicate that the adsorption process is endothermic and an increase in ambient temperature at the solid-liquid interface during absorption. The negative  $\Delta G^0$  indicates that the adsorption process is spontaneous.

**Conclusion:** Magnetite nano-adsorbent can be used as an appropriate adsorbent to remove phenolic contaminants from polluted aqueous solutions and industrial wastewater before releasing into the environment.

**Keywords:** Adsorption, Kinetics, Nano-adsorbent, Organic pollutant, Water

---

\* Corresponding Author; Email: heshmati@pnu.ac.ir

