

Removal of Anthracene from Aqueous Solutions Using Modified Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles by Dendrimer Polymer Chains and 4-Aminophenol Ligandide

Shahrzad Aliannejadi¹ , Amir Hessam Hassani^{2*} , Homayon Ahmad Panahi³ ,
Seyed Mehdi Borghei⁴ 

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

² Professor, Department of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

³ Professor, Department of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

⁴ Professor, Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

* Corresponding Author: Amir Hessam Hassani, Email: ahh1346@gmail.com

Abstract

Received: 12/11/2019

Accepted: 31/12/2019

Keywords:

Anthracene adsorption

Aqueous solutions

Dendrimer

Modified nanoparticles

Resuscitation capability

Background: Anthracene is an organic compound and environmentally resistant pollutant that causes severe damage to human health due to toxic and carcinogenic properties. The present study aimed to investigate the efficiency of magnetic dendrimer nano-adsorbent for the removal of anthracene from aqueous solutions.

Methods: In this study, the synthesized iron oxide nanoparticles were modified by dendrimer polymer chains and 4-aminophenol ligand. The Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy were conducted to examine the nano-adsorbent properties. Different operational parameters in the adsorption process in batch and laboratory conditions were also studied, and the adsorbent reusability was correspondingly examined in this study. The residual concentration of anthracene in aqueous solution was determined and reported by a spectrophotometer.

Findings: Optimization results showed that the maximum adsorbent capacity under optimum conditions (pH=7, 20 mg/L anthracene concentration, 0.5 g/L adsorbent dosage, and 30 min contact time) was equal to 83 mg/g. The experimental data fitted with different isotherm models showed that the equilibrium data were well described by the Langmuir model. In this study, the adsorption process overlapped more with the pseudo-second-order kinetics model.

Conclusion: The obtained results indicated that the synthesized nanostructured adsorbent has a high adsorption capacity with high recovery and is efficient enough to remove anthracene from aqueous solutions.

Citation: Aliannejadi S, Hassani AH, Ahmad Panahi H, Borghei SM. Removal of Anthracene from Aqueous Solutions Using Modified Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles by Dendrimer Polymer Chains and 4-Aminophenol Ligandide. J Health Syst Res. 2020; 15(4): 310-320.

حذف آنتراسن از محیط‌های آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 اصلاح شده به وسیله پلیمرهای دندریمر و لیگاند ۴-آمینوفنول

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

^۱ دانشجوی دکترای مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

^۲ استاد، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

^۳ استاد، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکز، تهران، ایران

^۴ استاد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: امیرحسام حسنی، ایمیل: ahh1346@gmail.com

چکیده

مقدمه: آنتراسن یک ترکیب آلی و یکی از آلاینده‌های مقاوم در محیط زیست می‌باشد که به دلیل داشتن خواص سمی و سرطان‌زایی، آسیب‌های شدیدی را بر سلامت انسان‌ها وارد می‌کند. در این ارتباط، مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی نانوجاذب دندریمری مغناطیسی برای حذف آنتراسن از محیط‌های آبی انجام شد.

روش‌ها: در این مطالعه نانوذرات اکسید آهن سنتز شده به وسیله شاخه‌های دندریمر و لیگاند سطحی ۴-آمینوفنول اصلاح شد. از آنالیزهای (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) FTIR، (X-ray Diffraction) XRD و (Scanning Electron Microscopy) SEM برای بررسی ویژگی‌های نانوجاذب استفاده گردید. در ادامه، پارامترهای مختلف در فرایند جذب به صورت ناپیوسته و در شرایط آزمایشگاهی بررسی شد و توانایی جذب در استفاده مجدد از آن مورد آزمایش قرار گرفت. غلظت باقیمانده آنتراسن در محلول آبی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر قرائت گردید.

یافته‌ها: نتایج بهینه‌سازی نشان دادند که حداکثر ظرفیت جذب جاذب تحت شرایط بهینه (pH=۷، غلظت آنتراسن ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه) برابر با ۸۳ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. تطابق داده‌ها با مدل‌های مختلف ایزوترم نشان دادند که داده‌های تعادلی به خوبی توسط مدل لانگمویر توصیف می‌شوند. در این مطالعه فرایند جذب با مدل سینتیک شبه درجه دوم همپوشانی بیشتری داشت.

نتیجه‌گیری: نتایج بیانگر آن بودند که نانوساختار سنتز شده جاذبی با ظرفیت جذب بالا قابل بازیابی بوده و برای حذف آنتراسن از محلول‌های آبی کارآمد می‌باشد.

دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۰۸/۲۱

پذیرش مقاله: ۱۳۹۸/۱۰/۱۰

واژه‌های کلیدی:

دندریمر
جذب آنتراسن
قابلیت احیا
محلول‌های آبی
نانوذرات اصلاح شده

ارجاع: علیان نژادی شهرزاد، حسنی امیرحسام، احمدپناهی همایون، برقی سید مهدی. حذف آنتراسن از محیط‌های آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 اصلاح شده به وسیله پلیمرهای دندریمر و لیگاند ۴-آمینوفنول. مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۸؛ ۱۵(۴): ۳۲۰-۳۱۰.

مقدمه

آروماتیک چند حلقه‌ای می‌باشد. این ترکیب یکی از آلاینده‌های شیمیایی آلی و بسیار سمی است که از طریق انتشار در آب، هوا، خاک و محیط زیست وارد زنجیره غذایی شده و آسیب‌های جبران‌ناپذیری را برای سلامت انسان‌ها به همراه دارد. آنتراسن ترکیبی با سه حلقه آروماتیک با فرمول $C_{14}H_{10}$ یکی از آلاینده‌های خطرناک سرطان‌زا است که اثرات نامطلوبی بر

تأمین آب سالم به منظور حفظ سلامت افراد و محیط زیست یکی از مهم‌ترین نگرانی‌های جوامع در سال‌های اخیر است. در این میان، آلودگی‌های ایجاد شده توسط هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) در سیستم‌های آبی بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۱). آنتراسن یکی از انواع هیدروکربن‌های

از محلول‌های آبی انجام شد. در این مطالعه پارامترهای مختلف مؤثر در جذب، قابلیت بازیابی جاذب و مطالعات ایزوترمی و سینتیکی فرایند جذب بررسی گردید.

روش‌ها

مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

تمامی مواد مورد استفاده در این مطالعه ساخت شرکت Merck آلمان و با درجه خلوص بالا بودند. تنظیم pH توسط دستگاه pH متر (مدل Metrohm 744) انجام شد. از اسپکتروفتومتر (DR5000، شرکت HACH) نیز برای اندازه‌گیری غلظت آنتراسن در محلول استفاده گردید. در تمامی مراحل آزمایش از آب دوبار تقطیر استفاده شد. برای فیلتر کردن نمونه‌ها از فیلتر سرسرنگی PTFE (Polytetrafluoroethylene) (قطر فیلتر ۳۰ میلی‌متر، اندازه منافذ ۰/۲۲ میکرومتر) بهره گرفته شد. برای شناسایی ساختار کریستالی نانوجاذب سنتز شده نیز از آنالیز پراش پرتو ایکس استفاده گردید (XRD, Philips, PW 1800). گروه‌های عاملی موجود روی نانوساختار آماده شده به وسیله آنالیز تبدیل فوریه (FTIR- Vector 22 Brucker Company) ارزیابی شدند. مورفولوژی سطح جاذب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی SEM (شرکت TE-SCAN، مدل MIRA3) بررسی گردید.

سنتز نانوذرات Fe_3O_4 با پوشش سیلیس

نانوذرات Fe_3O_4 با روش هم‌رسوبی در بالونی حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونایز و نیز مخلوطی از نمک آهن II (۰/۹۹۴ گرم بر لیتر) و نمک آهن III (۲/۷ گرم بر لیتر) تهیه شدند. آمونیاک ۲۵ درصد به صورت قطره‌ای به آن‌ها اضافه گردید؛ تا جایی که مخلوط به pH=۱۰ رسید و سیاه رنگ شد. سپس در حمام پارافین با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت بالا هم‌زده شد. واکنش سنتز Fe_3O_4 به مدت دو ساعت ادامه یافت. سپس برای ایجاد پوشش سیلیس روی نانوذرات ساخته شده از ۸۰ میلی‌لیتر اتانول و ۴۰ میلی‌لیتر تترااتیل اورتوسیلیکات استفاده گردید. این مخلوط به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد. رسوب به دست آمده پس از شسته شدن با آب مقطر در آونی در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید (۱۵،۱۶).

اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی با پلیمر دندریمر و لیگاند سطحی

برای اتصال پلیمرهای دندریمر روی نانوذرات موجود از حد واسط ۳-آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان (APTOS: Aminopropyltriethoxysilane) استفاده شد. برای انجام این کار، APTOS و تولوئن (به ترتیب ۲/۵ و ۴۷/۵ میلی‌لیتر) به رسوب به وجود آمده از مرحله قبل اضافه گردید و به مدت ۴۸ ساعت هم زده شد (در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد). برای ایجاد نسل‌های دندریمر روی سطح نانوجاذب سنتز شده، دو محلول

سیستم لنفاوی و گوارش داشته و باعث خارش و التهاب پوستی می‌شود. آنتراسن در محیط زیست بسیار پایدار بوده و به سختی تجزیه می‌شود و می‌تواند به مدت طولانی در آب و خاک انباشته شود (۲-۴). این آلاینده حتی در غلظت‌های بسیار کم نیز اثرات مخربی بر سیستم ایمنی بدن دارد؛ به طوری که مقدار استاندارد آن طبق راهنمای آب محیط زیست کانادا معادل ۰/۱۲ میکروگرم بر لیتر تعیین شده است (۵)؛ از این رو حذف آن از منابع آبی و پساب‌های صنعتی بسیار حائز اهمیت می‌باشد. در ارتباط با منابع به وجود آورنده آن می‌توان به فرایندهای صنعتی، نفت، پتروشیمی، سیستم‌های گرمایشی خانگی، آتش‌سوزی جنگل‌ها و نش‌ت کشتی‌های حامل سوخت اشاره کرد (۶).

از روش‌های حذف آنتراسن می‌توان به فرایندهای مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی اشاره کرد. استفاده از روش‌های بیولوژیکی در حذف آنتراسن دارای کاربرد محدود می‌باشد؛ زیرا این ترکیب از آلاینده‌های بسیار مقاوم بوده و به راحتی توسط روش‌های بیولوژیکی تجزیه نمی‌شود (۷). روش‌های شیمیایی نیز معمولاً بسیار هزینه‌بر بوده و مقدار زیادی لجن تولید می‌کنند. در این میان، روش جذب به عنوان روشی مؤثر برای حذف آنتراسن مورد استفاده قرار گرفته است. از مزایای استفاده از روش جذب می‌توان به هزینه‌های پایین این فرایند، طراحی و بهره‌برداری آسان، راندمان حذف بالا و قابلیت احیای جاذب اشاره کرد. در این راستا، طیف گسترده‌ای از جاذب‌ها مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که شامل مواد مبتنی بر کربن (۸)، پلیمرها (۹) و انواع جاذب‌های مختلف (۱۰،۱۱) می‌باشند.

دندریمرها، پلیمرهایی مصنوعی با ساختار شاخه‌ای هستند. این مولکول‌های منظم و سه بعدی از یک هسته مرکزی، واحدهای تکراری منشعب شده از هسته و تعدادی گروه‌های عاملی انتهایی تشکیل شده‌اند (۱۲). دندریمرها با داشتن حفره‌های داخلی خالی، آلاینده‌ها را به دام انداخته و محاصره می‌کنند. ساختار دندریمرها قابل کنترل است؛ از این رو می‌توان با تغییر در ساختار شیمیایی آن‌ها، ظرفیت جذب آن‌ها را افزایش داد. این ویژگی، بکارگیری آن‌ها در صنعت تصفیه آب و فاضلاب را افزایش داده است (۱۳). مغناطیسی کردن دندریمرها باعث افزایش میزان جذب آلاینده شده و جداسازی جاذب را آسان می‌کند؛ به همین دلیل در این مطالعه دندریمرها روی نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده پیوند زده شدند. در سال‌های اخیر نانوذرات Fe_3O_4 به دلیل غیر سمی بودن، خواص مغناطیسی زیاد، قدرت جذب زیاد، نسبت سطح به حجم بالا و جداسازی آسان توسط آهن‌ربا بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند و به عنوان یک جاذب مؤثر برای حذف آلاینده‌های آبی محسوب می‌شوند (۱۴).

با توجه به مطالب بیان شده، پژوهش حاضر با هدف سنتز نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با دندریمر و لیگاند عملکردی ۴-آمینوفنول به عنوان یک نانوجاذب جدید برای حذف آنتراسن

جداگانه از متیل آکریلات و اتیلن دی آمین در متانول تهیه شد و دو واکنش تولید نسل دندریمر به صورت متوالی؛ هرکدام به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد صورت گرفت. به این ترتیب، نیم نسل و نسل اول دندریمر تولید شد. برای اضافه کردن نسل‌های دندریمر، این دو واکنش به دفعات تکرار شدند؛ تا جایی که تعداد نسل‌های دندریمر به ۱۲ رسید (۱۷). در نهایت، لیگاند سطحی ۴-آمینوفنول روی نسل دوازدهم دندریمر پیوند خورد. این واکنش به مدت شش ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد انجام شد. تمامی مراحل سنتز و اصلاح این نانوجاذب در اتمسفر نیتروژن صورت گرفت.

روش انجام آزمایشات

فاکتورهای مورد بررسی در این مطالعه عبارت بودند از: pH، دوز جاذب، زمان واکنش و غلظت اولیه آنتراسن. آزمایشات جذب به روش یک متغیر در زمان انجام شدند. به این صورت که با ثابت نگه داشتن چند فاکتور، راندمان حذف براساس یک فاکتور متغیر بررسی گردید. در هر مرحله مقدار بهینه یکی از فاکتورها مشخص شد و از آن در مراحل بعدی استفاده گردید. برای اطمینان از صحت انجام آزمایشات، هر آزمایش سه مرتبه تکرار شد. شایان ذکر است که این مطالعه به صورت ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. به دلیل حلالیت کم آنتراسن در آب، از اتانول با درجه خلوص بالا (>۹۹ درصد) به عنوان حلال استفاده گردید و محلول استوک آنتراسن در اتانول ساخته شد. این محلول به مدت یک ساعت در شیکر مخلوط گردید و در ادامه به مدت ۳۰ دقیقه در شیکر دمایی و ۱۵ دقیقه در اولتراسونیک قرار گرفت تا محلولی کاملاً یکنواخت به دست آید. محدوده pH ۳ تا ۱۰، دوز جاذب ۰/۱ تا ۱/۵ گرم بر لیتر، زمان واکنش ۵ تا ۶۰ دقیقه و غلظت اولیه آنتراسن ۱ تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر بود. غلظت آنتراسن با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۱ نانومتر قرائت گردید. طول موج بیشینه جذب از طریق اسکن و رسم منحنی کالیبراسیون به دست آمد. برای محاسبه درصد حذف آنتراسن در محلول از رابطه ۱ استفاده شد که در آن C_0 و C_e (بر حسب میلی گرم بر لیتر) به ترتیب غلظت اولیه آنتراسن و غلظت تعادلی آن می‌باشد.

$$\text{رابطه ۱} \quad \text{درصد حذف آنتراسن} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

برای تعیین مقدار بهینه pH با استفاده از محلول‌های اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار، نمونه‌هایی در pH ۳ تا ۱۰ و غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر آنتراسن ساخته شد. سپس جاذب سنتز شده با غلظت ۰/۳ گرم بر لیتر به هرکدام از نمونه‌ها اضافه گردید. نمونه‌ها به مدت ۴۵ دقیقه با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه در شیکر همزده شدند. پس از اتمام زمان واکنش، جاذب توسط آهن ربای خارجی از محلول جدا گردید و نمونه‌ها با استفاده

از فیلتر سرسرنگی، فیلتر شدند. سپس غلظت آنتراسن باقیمانده با استفاده از اسپکتروفتومتر قرائت گردید. در ادامه برای مشخص کردن توانایی جاذب در استفاده مجدد از آن، دو نوع آزمایش انجام شد. در نوع اول قابلیت استفاده مجدد از جاذب قبل از احیا (بدون احیای جاذب) و در نوع دوم قابلیت استفاده مجدد از جاذب پس از احیا (همراه با احیای جاذب) بررسی گردید و میزان راندمان حذف آنتراسن در هر دو نوع به دست آمد. شایان ذکر است که هر دو نوع آزمایش تا پنج دوره تکرار شد. برای احیای جاذب، ۱۵ میلی لیتر اتانول در هر دوره احیا به جاذب اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه در شیکر دمایی و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در اولتراسونیک قرار گرفت. به منظور مطالعه ایزوترم‌های جذب، سه مدل ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد بررسی قرار گرفتند. برای مطالعه سینتیکی فرایند نیز دو مدل سینتیک درجه اول و دوم بررسی گردیدند.

تعیین پتانسیل زتا (pH PZC)

به منظور بررسی pH نقطه بار سطح صفر (pH PZC) (Point of Zero Charge)، ابتدا محلول NaCl ۰/۱ مولار در چندین بشر به طور جداگانه تهیه شد و pH آن‌ها توسط دستگاه pH متر اندازه‌گیری گردید. در ادامه برای تنظیم و ساخت pH ۳ تا ۱۰، از محلول‌های ۰/۱ مولار اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم استفاده شد. سپس جاذب با غلظت ۰/۳ گرم بر لیتر به هرکدام از بشرها اضافه گردید. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در شیکر مخلوط شدند. پس از آن میزان pH محلول‌های مورد نظر مجدداً توسط دستگاه pH متر اندازه‌گیری گردید و منحنی مربوطه رسم شد.

تعیین ایزوترم جذب آنتراسن

ویژگی‌های فرایند جذب و ظرفیت جاذب توسط ایزوترم‌های تعادلی مشخص می‌شود. در این مطالعه جذب تعادلی توسط ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بررسی شد. برای این منظور، آزمون تعیین ایزوترم در غلظت‌های مختلف آنتراسن (۱ تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر) صورت گرفت. سایر پارامترها در شرایط بهینه بودند (pH=۷، دوز جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه).

در حقیقت، ایزوترم لانگمویر برآوردی از وجود پوشش‌های تک‌لایه‌ای مواد جذب شونده روی سطح خارجی مواد جاذب می‌باشد. رابطه ۲ فرم خطی این مدل را نشان می‌دهد (۱۵).

$$\text{رابطه ۲} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L}$$

در این رابطه، K_L ثابت تعادل (لیتر بر میلی گرم)، q_m بیشترین مقدار ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم)، C_e غلظت آنتراسن در حالت تعادل (میلی گرم بر لیتر) و q_e میزان آنتراسن

بهینه پارامترها (pH=7، غلظت آنتراسن ۲۰ میلی گرم بر لیتر و دوز جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر) و زمان‌های تماس مختلف (۵ تا ۶۰ دقیقه) صورت گرفت. فرم خطی سینتیک شبه درجه اول و دوم به ترتیب با روابط ۶ و ۷ نشان داده شده است (۳).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{رابطه ۶}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{رابطه ۷}$$

در این روابط، q_e مقدار آنتراسن جذب شده در زمان تعادل (میلی گرم بر گرم)، q_t مقدار آنتراسن جذب شده در زمان t (میلی گرم بر گرم)، t زمان جذب (دقیقه)، k_1 ثابت سینتیک شبه درجه اول و k_2 ثابت سینتیک شبه درجه دوم است.

یافته‌ها

تعیین ویژگی‌های نانوساختار سنتز شده

تعیین ویژگی‌های دندریمر مغناطیسی سنتز شده با استفاده از دستگاه‌های مختلف صورت گرفت. تصویر SEM نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با شاخه‌های دندریمر و لیگاند عملکردی ۴-آمینوفنول در شکل ۱ ارائه شده است. آنالیزهای XRD و FTIR از جاذب آماده شده نیز در شکل ۲ قابل مشاهده می‌باشد. بررسی مورفولوژی و اندازه نانوساختارهای تولید شده در SEM (شکل ۱) نشان می‌دهد که متوسط قطر ذرات حدود ۶۰-۴۰ نانومتر است. در این تصویر، ساختار کروی شکل نانوذرات به دست آمده به خوبی نمایان می‌باشد.

همان‌گونه که در شکل ۲ (الف) مشاهده می‌شود، پیک‌های معرف نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به خوبی نمایان هستند. این پیک‌ها بیانگر وجود صفحات کریستالی در ۲۲۰، ۳۱۱، ۴۰۰، ۴۲۲، ۵۱۱ و ۴۴۰ بوده و با الگوهای استاندارد نانوذرات مغناطیسی مطابقت دارند (JSPDS کارت با شماره ۱۲۴۸-۰۱۱-۹۸). در

جذب شده در واحد جرم جاذب (میلی گرم بر گرم) می‌باشد. یکی از ویژگی‌های مدل لانگمویر، پارامتر بدون بعد R_L (ضریب جداسازی) است. با استفاده از این پارامتر می‌توان نوع فرایند را مشخص کرد. محدوده مطلوب R_L بین ۰ تا ۱ می‌باشد (رابطه ۳).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \quad \text{رابطه ۳}$$

ایزوترم جذب چند لایه برای سطوح ناهمگن توسط مدل فروندلیچ بیان می‌شود. طبق این مدل، فرایند جذب توسط رابطه زیر تعریف می‌گردد. در این مدل q_e میزان آنتراسن جذب شده در واحد جرم جاذب (میلی گرم بر گرم)، C_e غلظت آنتراسن در حالت تعادل (میلی گرم بر لیتر) و n و K ثابت‌های فروندلیچ هستند.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{رابطه ۴}$$

در مدل تمکین، جذب گرما به صورت خطی کاهش می‌یابد که این روند بیانگر تعاملات حاصل از جاذب- جذب شونده می‌باشد که با زیاد شدن ذرات جذب شده روی سطح جاذب مورد نظر اتفاق می‌افتد (۱۸).

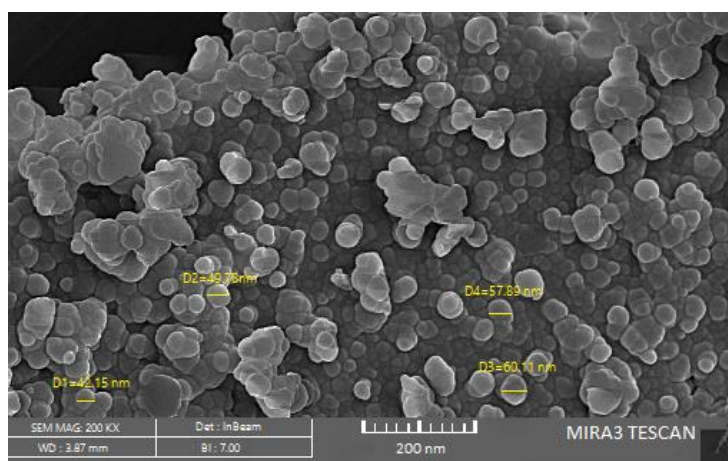
$$q_e = B \ln C_e + B \ln A \quad \text{رابطه ۵}$$

A ثابت اتصال بر حسب (لیتر بر میلی گرم) و B معادل با RT/b است. T دمای مطلق بر حسب درجه کلوین، R ثابت گاز و b گرمای جذب می‌باشد.

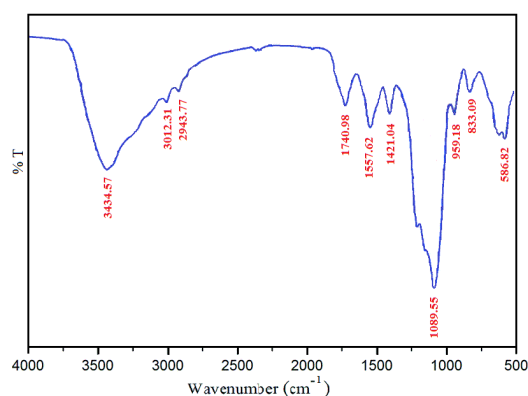
مطالعات سینتیک جذب

معادلات مختلفی به منظور بررسی رفتار سینتیکی جذب وجود دارد که معادلات شبه درجه اول و دوم از پرکاربردترین آن‌ها می‌باشند.

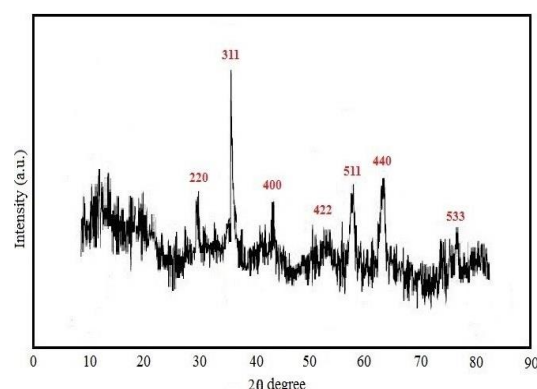
در این مطالعه آزمایش تعیین سینتیک جذب در شرایط



شکل ۱: تصویر SEM از جاذب دندریمری ساخته شده

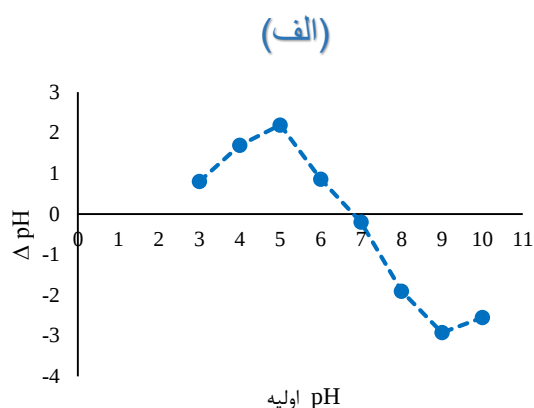


(ب)

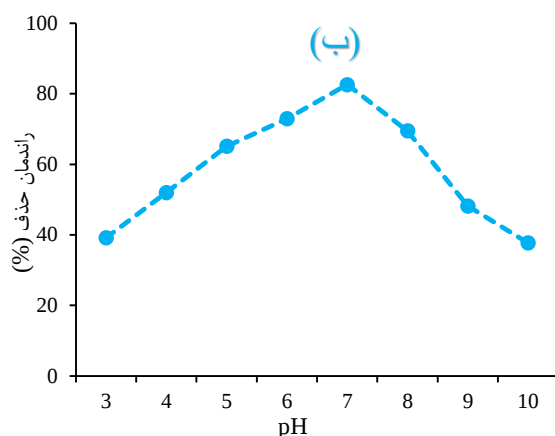


(الف)

شکل ۲: آنالیزهای (الف) XRD و (ب) FTIR جاذب دندریمری ساخته شده



pH اولیه



pH

شکل ۳: (الف) pH PZC نانوجاذب سنتز شده؛ (ب) تأثیر pH بر میزان جذب آنتراسن توسط نانوساختار سنتز شده

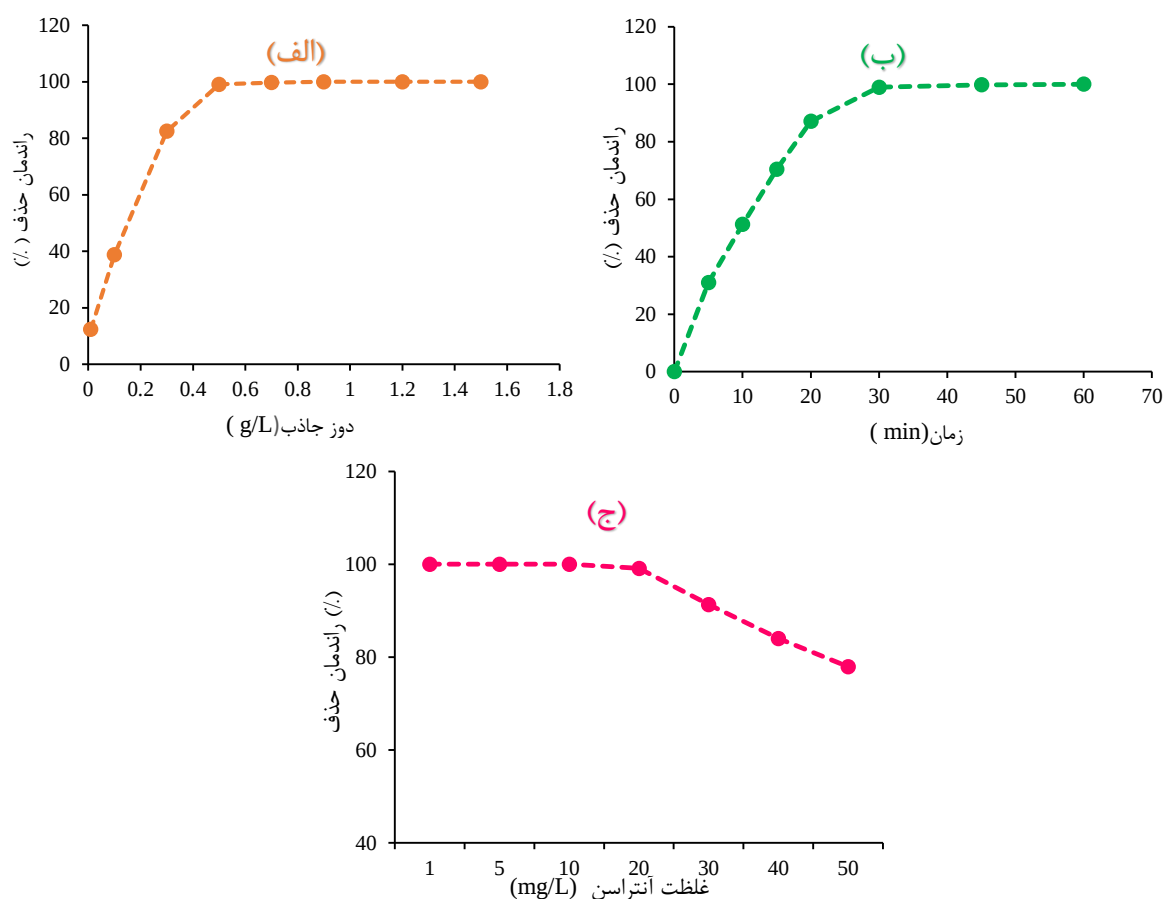
آزمایشات جذب

طبق نتایج ارائه شده در شکل ۳ (الف)، pH نقطه PZC جاذب سنتز شده است؛ از این رو در pH کمتر از ۷، سطح جاذب دارای بار مثبت بوده و در pH بالاتر از ۷، سطح نانوجاذب دارای بار منفی می‌باشد. نتایج تأثیر pH بر بازدهی حذف آنتراسن روی جاذب در شکل ۳ (ب) بیانگر آن است که حداکثر درصد حذف به دست آمده در pH، خنثی و معادل ۷ می‌باشد. بازدهی حذف از ۳۹/۱۴۶ درصد در pH=۳ به ۸۲/۵۶ درصد در pH ۷ رسیده است. با ادامه آزمایشات از pH ۷ تا ۱۰، ۴۵ درصد کاهش در میزان حذف مشاهده شد.

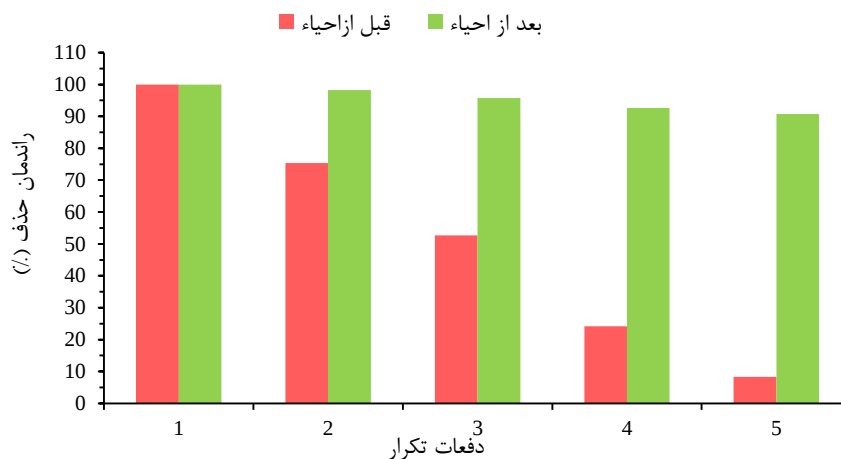
نتایج بررسی تأثیر دوزهای مختلف جاذب و کارایی آن در جذب آنتراسن در شکل ۴ (الف) نمایش داده شده است. با افزایش دوز جاذب از ۰/۱ به ۰/۵ گرم بر لیتر، درصد حذف آنتراسن بیشتر می‌شود. با ادامه افزایش جاذب از ۰/۵ به ۱/۵ گرم بر لیتر، تغییر خاصی در راندمان حذف مشاهده نشد؛ در نتیجه مقدار ۰/۵ گرم بر لیتر جاذب به عنوان دوز بهینه و تعادلی محسوب می‌شود. در شکل ۴ (ب) تأثیر زمان انجام واکنش بر جذب آنتراسن روی دندریمر مغناطیسی ساخته شده نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن هستند که سرعت جذب بالا بوده و در مدت زمان

این شکل پیک‌های اضافی ناشی از وجود فازهای دیگر در نمونه مشاهده نمی‌شوند که این امر دلالت بر خلوص نانوذرات Fe_3O_4 داشته و بیانگر ساختار اسپینلی آن‌ها می‌باشد.

در شکل ۲ (ب) طیف FTIR نانوذره تولیدی نشان داده شده است. در این تصویر باندهای 586 cm^{-1} و 833 cm^{-1} دلالت بر حضور Fe_3O_4 داشته و به پیوند Fe-O نسبت داده می‌شوند. قله موجود در ناحیه 3434 cm^{-1} به آب جذب سطحی شده مربوط بوده و ناشی از ارتعاشات کششی پیوند OH می‌باشد (۱۹). جذب‌های کششی پیوند Si-O در ناحیه 1089 cm^{-1} پدیدار شده و به پوشش دی‌اکسید سیلیسیوم روی Fe_3O_4 مربوط می‌باشد. پیک 959 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات کششی باند Si-OH است. حضور APTES با پیک‌های نواحی 2943 cm^{-1} و 1421 cm^{-1} نمایان شده و به ترتیب مربوط به CH آلیفاتیک و باند CH_2 می‌باشد (۱۵). اتصال ۴-آمینوفنول با پیک 3013 cm^{-1} نمایان شده و مربوط به باند C-H آروماتیک می‌باشد. نیم نسل و نسل کامل دندریمر با پیک‌های نواحی 1740 cm^{-1} و 1557 cm^{-1} مشخص شده و مربوط به باند C=O در متیل آکریلات و گروه‌های N-H در اتیلن‌دی‌آمین می‌باشد (۲۰، ۲۱).



شکل ۴: تأثیر (الف) دوز جاذب، (ب) زمان واکنش و (ج) غلظت اولیه آنتراسن بر میزان جذب آن توسط نانوساختار سنتز شده



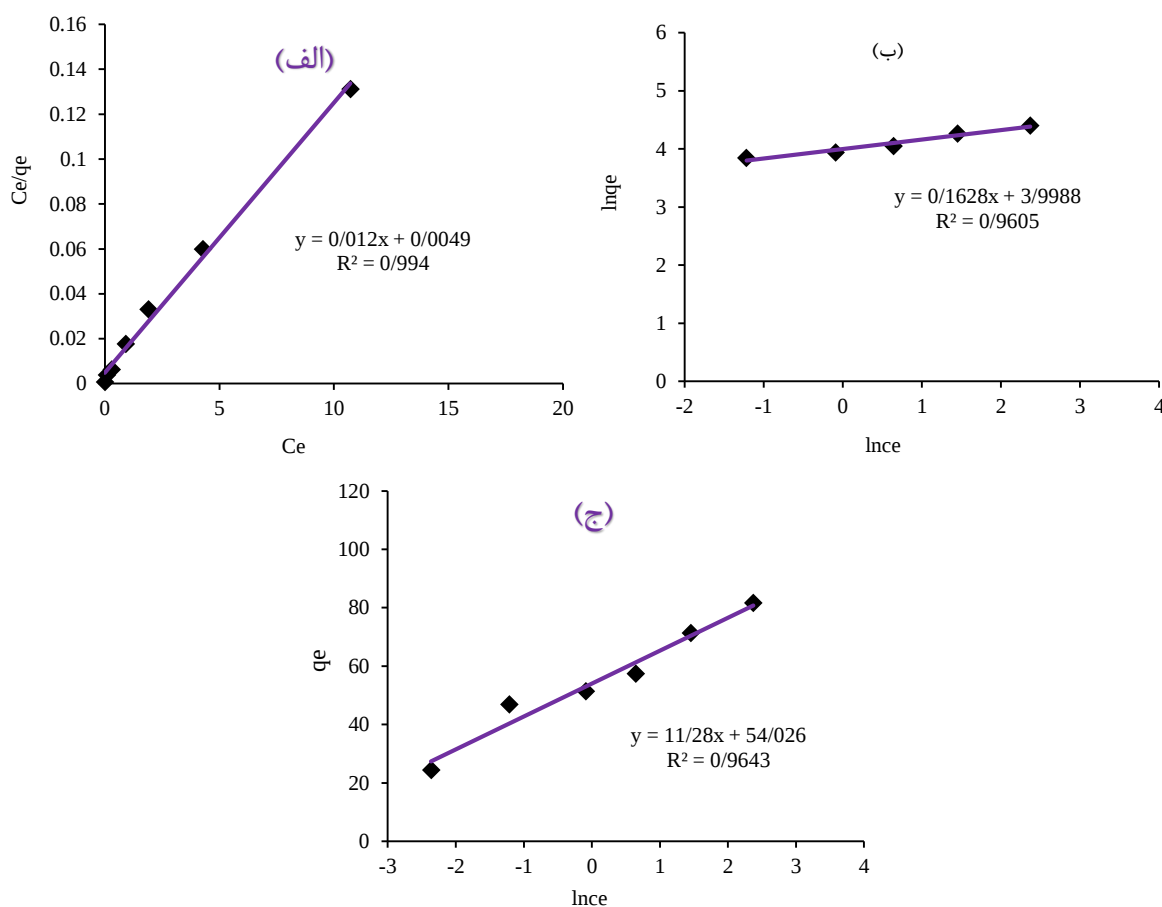
شکل ۵: قابلیت استفاده مجدد از جاذب دندریمری ساخته شده (قبل و بعد از احیای جاذب)

جذب آن روی دندریمر مغناطیسی ساخته شده می‌باشد. در این مطالعه تأثیر غلظت اولیه آنتراسن بر میزان حذف توسط نانوجاذب مورد نظر در محدوده ۱ تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر مورد آزمایش قرار گرفت. با افزایش غلظت آنتراسن از ۱ به ۵۰ میلی گرم بر لیتر، میزان حذف تقریباً ۲۲ درصد کاهش می‌یابد. نتایج قابلیت استفاده مجدد از جاذب و نمودار درصد حذف آنتراسن طی دفعات استفاده مجدد از جاذب، قبل و بعد از احیای آن در شکل ۵ نشان

۳۰ دقیقه، فرایند جذب به تعادل می‌رسد. در این مطالعه نرخ جذب در دقایق اولیه سرعت بالایی داشت؛ به طوری که جاذب توانست ۳۱ درصد از آنتراسن را در ۵ دقیقه اول از محلول حذف نماید. با افزایش زمان واکنش از ۵ به ۳۰ دقیقه، راندمان حذف بیشتر شد و پس از رسیدن به زمان تعادل، تقریباً ثابت ماند و به حداکثر مقدار خود رسید. شکل ۴ (ج) نشان‌دهنده تأثیر غلظت اولیه آنتراسن بر میزان

جدول ۱: پارامترهای محاسبه شده ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب آنتراسن روی نانوذره اصلاح شده

لانگمویر	پارامتر	$q_{\max}$ (میلی گرم بر گرم)	K_L (لیتر بر میلی گرم)	R_L	R^2
مقدار		۸۳/۳۳	۲/۴۴۸	۰/۰۰۸	۰/۹۹۴۰
فروندلیچ	پارامتر	K_f	n		R^2
مقدار		۵۴/۵۳۲	۶/۱۴۲		۰/۹۶۰۵
تمکین	پارامتر	A (لیتر بر گرم)	B	b (ژول بر مول)	R^2
مقدار		۱۲۰/۲۴	۱۱/۲۸	۲۱۹/۷۵	۰/۹۶۴۳



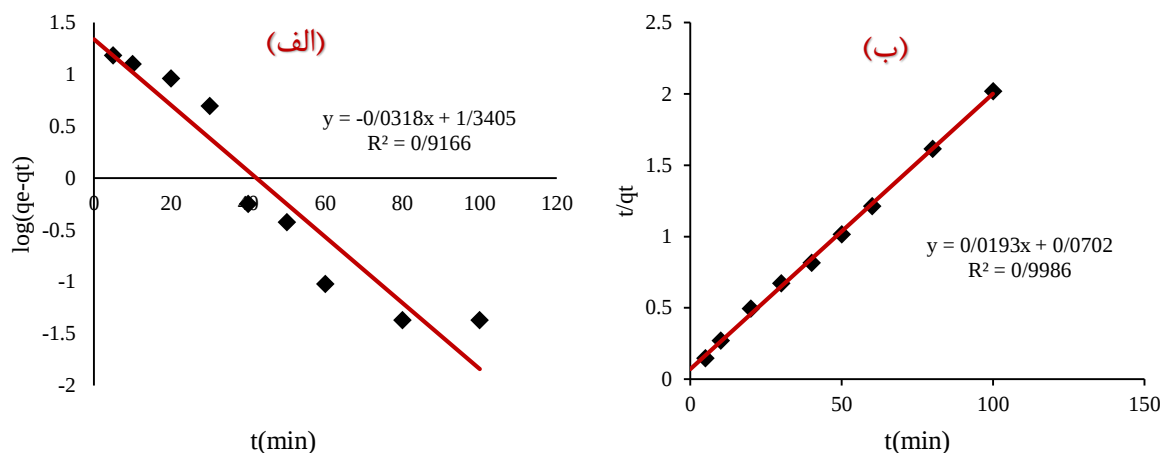
شکل ۶: جذب آنتراسن توسط دندریمر مغناطیسی براساس مدل‌های جذب (الف) لانگمویر، (ب) فروندلیچ و (ج) تمکین

داده شده است. نتایج بیانگر آن هستند که احیای جاذب تأثیر زیادی بر افزایش راندمان حذف آنتراسن در دفعات متوالی دارد. بر مبنای نتایج با احیای دندریمر مغناطیسی، کاهش چشمگیری در ظرفیت جذب آن رخ نداده است. راندمان حذف توسط جاذب تا پنج دوره همچنان بالای ۹۰ درصد بوده و راندمان حذف از دوره اول تا دوره پنجم احیا ۹/۲۶ درصد کاهش داشته است. در بررسی ایزوترم‌های تعادلی، داده‌ها با مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مطابقت داده شدند. نتایج به دست آمده دلالت بر پیروی فرایند جذب از مدل لانگمویر

داشتند که این مهم با ضریب همبستگی بالای این مدل ($R^2=0/9940$) مشخص می‌شود (جدول ۱). در شکل ۶ نمودارهای به دست آمده از مدل‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین رسم شده است. برای بررسی مطالعات سینتیکی از سینتیک شبه درجه اول و سینتیک شبه درجه دوم استفاده شد. مقایسه میزان برازش خطوط در نمودارهای رسم شده و بررسی پارامترهای به دست آمده نشان داد که فرایند، تابع مدل شبه درجه دوم با ضریب همبستگی $R^2=0/9986$ می‌باشد (جدول ۲). در شکل ۷ نمودارهای به دست آمده از سینتیک شبه درجه اول و دوم رسم شده است.

جدول ۲: پارامترهای محاسبه شده سینتیک شبه درجه اول و دوم برای جذب آنتراسن روی نانوذره اصلاح شده

مدل						
شبه درجه دوم			شبه درجه اول			پارامتر
R ²	K ₂	(میلی گرم بر گرم) q _e	R ²	K ₁	(میلی گرم بر گرم) q _e	
۰/۹۹۸۶	۰/۰۰۵۳	۵۱/۸۱	۰/۹۱۶۶	۰/۰۷۳	۲۱/۹۰۲	مقدار



شکل ۷: جذب آنتراسن توسط دندریمر مغناطیسی براساس مدل سینتیکی: (الف) شبه درجه اول؛ (ب) شبه درجه دوم

بحث

از محلول آبی با افزایش غلظت دندریمر پلیمری افزایش یافت؛ تا جایی که در غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر، حداکثر بازدهی جذب به دست آمد. با افزایش غلظت جاذب، راندمان حذف افزایش می‌یابد؛ اما پس از رسیدن به میزان ظرفیت تعادلی، افزایش مقدار جاذب تأثیری بر ظرفیت جذب نخواهد داشت (۲۴). افزایش دوز جاذب، سایت‌های جذب بیشتری را برای یک غلظت ثابت آنتراسن به وجود می‌آورد و جایگاه‌های فعال جذب بیشتر می‌شود؛ تا جایی که این جاذب به مقدار تعادلی و بهینه می‌رسد. ادامه روند افزایش دوز جاذب پس از رسیدن به مقدار بهینه، تأثیری بر راندمان حذف نداشته و صرفاً باعث هدررفت جاذب و افزایش هزینه‌ها برای سنتز آن می‌شود. نتایج به دست آمده با یافته‌های سایر مطالعات در جذب PAHs توافق خوبی دارد. Das و همکاران در سال ۲۰۱۶ با استفاده از فناوری نانو و ساخت جاذب‌های گرافن اکساید و گرافن به بررسی حذف هیدروکربن‌های آروماتیک پرداختند و اثر دوز جاذب بر فرایند جذب را در طیف وسیعی از ۰/۰۵ تا ۲ گرم بر لیتر مورد آزمایش قرار دادند. نتایج حاکی از آن بودند که با افزایش دوز جاذب، درصد حذف PAHs افزایش می‌یابد. همبستگی مثبت بین دوز جاذب و حذف PAHs می‌تواند با درگیر شدن سطح جاذب و نیز افزایش در دسترس بودن مکان‌های جذب بیشتر مرتبط باشد (۲۵).

در این مطالعه بیشترین راندمان حذف در مدت زمان ۳۰ دقیقه گزارش شد که این امر بیانگر در دسترس بودن مکان‌های فعال جذب بیشتر روی سطح دندریمر پلیمری در دقایق اولیه

آنالیزهای انجام شده برای شناسایی ویژگی‌های جاذب نشان‌دهنده سنتز موفقیت‌آمیز جاذب دندریمری بودند. یکی از عوامل مهم در تعیین ظرفیت جذب، pH است. با تعیین pH_{PZC} به آسانی می‌توان جذب آنتراسن توسط نانوساختار سنتز شده در pH مختلف بین ۳ تا ۱۰ را تفسیر کرد. زتا پتانسیل می‌تواند بار سطحی جاذب را در مقادیر مختلف pH تعیین کند. در جاذب ساخته شده در pH کمتر از ۷، بار سطحی جاذب مثبت است؛ در حالی که در pH بیشتر از ۷، بار سطحی سیستم منفی می‌باشد. با توجه به بررسی تغییرات اسیدیته، بیشترین مقدار جذب در حالت خنثی اتفاق افتاده بود (۲۲)؛ از این رو برای تصفیه آب‌های آلوده با استفاده از جاذب سنتز شده نیازی به تنظیم pH نمونه نمی‌باشد که این ویژگی، امتیاز ویژه‌ای از نظر کاربردهای صنعتی و عملی محسوب می‌شود. با افزایش مقدار pH از ۷ به ۱۰، میزان حذف آنتراسن کمتر می‌شود که این امر ناشی از کاهش مقدار بار مثبت در سطح جاذب و ایجاد بار منفی و دافعه الکترواستاتیکی ایجاد شده بین آنتراسن و سطح نانوجاذب می‌باشد. نتایج حاصل از این مطالعه با نتایج به دست آمده از سایر مطالعات مطابقت دارند. Hassan و همکاران در سال ۲۰۱۸ با استفاده از سنتز نانوذرات اکسید آهن به حذف پلی‌آروماتیک‌ها از منابع آبی پرداختند. آن‌ها اثر pH در محدوده ۴ تا ۸ را بر راندمان حذف پلی‌آروماتیک‌ها بررسی نمودند. بر مبنای نتایج با افزایش pH از ۷ به بالا، راندمان حذف کاهش پیدا کرد و pH خنثی به عنوان pH بهینه برای جذب در نظر گرفته شد (۲۳). براساس نتایج حاصل از مطالعه حاضر، بازدهی حذف آنتراسن

توصیف بهتری را از داده‌ها ارائه می‌دهد؛ بنابراین جذب آنتراسن روی نانوذرات، بیشتر از نوع جذب شیمیایی است. نتایج بررسی Das و همکاران با هدف جذب هیدروکربن‌های آروماتیک به وسیله جذب بیانگر پیروی فرایند جذب از سینتیک شبه درجه دوم بودند (۲۵).

نتیجه‌گیری

پژوهش حاضر با هدف سنتز نانوذرات مغناطیسی و اصلاح آن با استفاده از دندیرم و لیگاند عملکردی ۴-آمینوفنول به منظور افزایش ظرفیت جذب جاذب برای حذف آنتراسن از محلول‌های آبی انجام شد. بهترین بازدهی جذب در زمان ۳۰ دقیقه، $pH=7$ و مقدار جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر به دست آمد. نتایج مطالعات ایزوترم و سینتیک جذب حاکی از تابعیت فرایند جذب از مدل ایزوترمی لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم بودند. بیشینه ظرفیت جذب برابر با ۸۳ میلی‌گرم بر گرم بود. نتایج حاصل از این پژوهش نشان دادند که نانوساختار سنتز شده با ظرفیت جذب بالا، قابلیت بازیابی مناسب و راندمان حذف زیاد، پتانسیل قابل توجهی در حذف آنتراسن از محلول‌های آبی دارد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت آزمایشگاهی گروه مهندسی محیط زیست (مهندسی آب و فاضلاب) دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

تضاد منافع

این پژوهش هیچ‌گونه تعارض منافع را برای نویسندگان به دنبال نداشته است.

ملاحظات اخلاقی

این مقاله برگرفته از پایان‌نامه دکتری با عنوان سنتز و اصلاح نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن توسط پلیمرهای دندیرم به‌منظور حذف ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای از آب (مطالعه موردی: نفتالین و آنتراسن) است.

References

1. Yang K, Wu W, Jing Q, Zhu L. Aqueous adsorption of aniline, phenol, and their substitutes by multi-walled carbon nanotubes. *Environ Sci Technol* 2008; 42(21): 7931-6.
2. Torabian A, Kazemian H, Seifi L, Bidhendi GN, Azimi A, Ghadiri K. Removal of petroleum aromatic hydrocarbons by surfactant-modified natural zeolite: the effect of surfactant. *Clean Soil Air Water* 2010; 38(1): 77-83.
3. Gupta H. Anthracene removal from water onto activated carbon derived from vehicular tyre. *Sep Sci Technol* 2018; 53(4): 613-25.
4. Hassan SS, El Azab WI, Ali HR, Mansour MS. Green synthesis and characterization of ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of anthracene. *Adv Nat Sci Nanosci Nanotechnol* 2015; 6(4): 045012.
5. Rafieal-Hosseini NA, Ebrahimi A, Borghei SM. Evaluation of the removal efficiency of anthracene from aqueous solution using natural zeolite compared to modified zeolite. *Health Syst Res* 2017; 13(2): 180-6.
6. Kumar R, Rani M, Gupta B. Trace metal fractionation in water and sediments of an urban river stretch. *Chem Speciat Bioavail* 2014; 26(4): 200-9.
7. Ania CO, Cabal B, Pevida C, Arenillas A, Parra JB, Rubiera F, et al. Effects of activated carbon properties on the adsorption of naphthalene from aqueous solutions. *Appl Surf Sci* 2007; 253(13): 5741-6.
8. Abbas A, Al-Amer AM, Laoui T, Al-Marri MJ, Nasser MS, Khraisheh M, et al. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of

می‌باشد. با گذشت زمان و کم شدن تعداد سایت‌های فعلی روی جاذب، سرعت جذب کمتر شده و با رسیدن به حداکثر ظرفیت جذب در مدت زمان ۳۰ دقیقه، سیستم جذب به تعادل می‌رسد. این نتایج با یافته‌های سایر مطالعات مطابقت دارند. EL Khames و همکاران در سال ۲۰۱۴ با استفاده از جاذب کربن فعال به بررسی حذف آنتراسن از محیط‌های آبی پرداختند. در این مطالعه مقدار آنتراسن جذب شده در فواصل زمانی واکنش (۵-۶۰ دقیقه) تعیین شد و مشاهده گردید که مقدار جذب آنتراسن با افزایش زمان تماس، افزایش می‌یابد. بر مبنای نتایج، حذف آنتراسن در دقایق اولیه بسیار سریع بود. زمان تماس ۳۰ دقیقه به عنوان مقدار بهینه محاسبه گردید (۲۶). براساس نتایج مشاهده شد که با افزایش غلظت آنتراسن، درصد حذف آن کاهش می‌یابد؛ در نتیجه می‌توان گفت که جذب، تابعی از غلظت اولیه محلول بوده است. با توجه به ثابت بودن غلظت دندیرم مغناطیسی و محدود بودن تعداد مکان‌های خالی جذب روی سطح جاذب، کاهش میزان حذف آنتراسن با افزایش غلظت آن در محلول قابل توجیه می‌باشد. این نتایج با یافته‌های حاصل از سایر مطالعات در ارتباط با جذب PAHs مطابقت دارد. Hassan و همکاران در سال ۲۰۱۸ در مطالعه‌ای به بررسی حذف PAHs از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات اکسید آهن سنتز شده پرداختند. آن‌ها اثر غلظت اولیه PAHs بر میزان حذف آن را با استفاده از جاذب سنتز شده ($pH=7$) بررسی نمودند. نتایج نشان دادند که با افزایش میزان غلظت این ترکیبات، راندمان حذف کاهش پیدا می‌کند (۲۳).

نتایج به دست آمده از محاسبات ایزوترمی و پیروی فرایند جذب از مدل لانگمویر بیانگر آن بودند که جذب به صورت تک لایه اتفاق افتاده است که این موضوع همگن بودن سطح جاذب و سایت‌های جذب را نشان می‌دهد. در این مطالعه حداکثر ظرفیت جذب جاذب معادل $Q_m=83$ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد که دلالت بر ظرفیت بالای جذب نانوساختار به دست آمده برای جذب آنتراسن دارد. ایجاد پیوندهای $\pi-\pi$ (همپوشانی موازی دو اوربیتال p بین دو اتم) بین آنتراسن و مولکول‌های جاذب باعث به وجود آمدن نیروی پراکندگی شده و میزان جذب سطحی آنتراسن را افزایش داده است. بررسی سینتیک‌های جذب نشان دادند که مدل شبه درجه دوم نسبت به مدل شبه درجه اول،

- adsorption applications. *Separat Purificat Technol* 2016; 157: 141-61.
9. Pan B, Zhang W, Lv L, Zhang Q, Zheng S. Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. *Chem Eng J* 2009; 151(1-3): 19-29.
 10. Lin SH, Juang RS. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review. *J Environ Manage* 2009; 90(3): 1336-49.
 11. Hudson MJ, Husain SW, Anbia M. Development of new sorbents. I. Ordered porous phase of titanium phosphate. *J Iran Chem Soc* 2005; 2(1): 54-60.
 12. Han KN, Yu BY, Kwak SY. Hyperbranched poly (amidoamine)/polysulfone composite membranes for Cd (II) removal from water. *J Memb Sci* 2012; 396: 83-91.
 13. Wang Y, Su P, Wang S, Wu J, Huang J, Yang Y. Dendrimer modified magnetic nanoparticles for immobilized BSA: a novel chiral magnetic nano-selector for direct separation of racemates. *J Mater Chem B* 2013; 1(38): 5028-35.
 14. Rakhshae R, Panahandeh M. Stabilization of a magnetic nano-adsorbent by extracted pectin to remove methylene blue from aqueous solution: a comparative studying between two kinds of cross-liked pectin. *J Hazard Mater* 2011; 189(1-2): 158-86.
 15. Aliannejadi S, Hassani AH, Panahi HA, Borghei SM. Fabrication and characterization of high-branched recyclable PAMAM dendrimer polymers on the modified magnetic nanoparticles for removing naphthalene from aqueous solutions. *Microchem J* 2019; 145: 767-77.
 16. Yu W, Xie H. A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications. *J Nanomater* 2012; 2012: 1-17.
 17. Abu-Dief AM, Hamdan SK. Functionalization of magnetic nano particles: synthesis, characterization and their application in water purification. *Am J Nanosci* 2016; 2(3): 26-40.
 18. Lau LC, Mohamad Nor N, Lee KT, Mohamed A. Adsorption isotherm, kinetic, thermodynamic and breakthrough curve models of H₂S removal using CeO₂/NaOH/PSAC. *Petrochem Sci Eng* 2016; 1(2): 1-10.
 19. Yang H, Li H, Zhai J, Sun L, Zhao Y, Yu H. Magnetic prussian blue/graphene oxide nanocomposites caged in calcium alginate microbeads for elimination of cesium ions from water and soil. *Chem Eng J* 2014; 246: 10-9.
 20. Jiang Y, Jiang J, Gao Q, Ruan M, Yu H, Qi L. A novel nanoscale catalyst system composed of nanosized Pd catalysts immobilized on Fe₃O₄@ SiO₂-PAMAM. *Nanotechnology* 2008; 19(7): 075714.
 21. Tajabadi M, Khosroshahi ME, Bonakdar S. An efficient method of SPION synthesis coated with third generation PAMAM dendrimer. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2013; 431: 18-26.
 22. Demir A, Baykal A, Sözeri H, Topkaya R. Low temperature magnetic investigation of Fe₃O₄ nanoparticles filled into multiwalled carbon nanotubes. *Synth Met* 2014; 187: 75-80.
 23. Hassan SS, Abdel-Shafy HI, Mansour MS. Removal of pyrene and benzo (a) pyrene micropollutant from water via adsorption by green synthesized iron oxide nanoparticles. *Adv Natul Sci Nanosci Nanotechnol* 2018; 9(1): 015006.
 24. Ladani NK, Patel MP, Patel RG. A convenient one-pot synthesis of series of 3-(2, 6-diphenyl-4-pyridyl) hydroquinolin-2-one under microwave irradiation and their antimicrobial activities. *Indian J Chem* 2009; 48B: 261-6.
 25. Das P, Goswami S, Maiti S. Removal of naphthalene present in synthetic waste water using novel Graphene /Graphene Oxide nano sheet synthesized from rice straw: comparative analysis, isotherm and kinetics. *Front Nanosci Nanotechnol* 2016; 2: 38-42.
 26. Saad ME, Khiari R, Elaloui E, Moussaoui Y. Adsorption of anthracene using activated carbon and Posidonia oceanica. *Arabian J Chem* 2014; 7(1): 109-13.