



Studying the Effect of Adsorption Process Variables on Adsorption Capacity and Removal Percentage of Toluene from Aqueous Solutions by Magnetic Hydroxyapatite Nanoparticles

S. Kohkanzadeh¹, I. Mobasherpour^{2*}, M. J. Molaei³, E. Salahi⁴, M. Pazouki⁵

1- M. Sc. Student of Materials Engineering, Materials and Energy Research Center

2- Associate Professor of Materials Engineering, Materials and Energy Research Center

3- Assistant Professor of Materials Engineering, Shahrood University of Technology

4- Professor of Materials Engineering, Materials and Energy Research Center

5- Professor of Chemistry, Materials and Energy Research Center

Email: i.mobasherpour@merc.ac.ir

Abstract

The presence of toluene in industrial effluents is one of the most dangerous environmental pollutants, which is considered one of the factors that destroy the environment. There are several methods for removing toluene from aqueous solutions. One of the methods to remove toluene from aqueous solutions is adsorption. In recent years, magnetic hydroxyapatite has been proposed as an adsorbent for the separation of pollutants in aqueous solutions, due to its magnetic separation properties and the possibility of reuse. In this research, magnetic hydroxyapatite was synthesized using co-precipitation method and then toluene adsorption was investigated using magnetic hydroxyapatite nanoparticles. The structure and phase analysis of the synthesized nano-adsorbent were investigated using scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. An UV spectrophotometer was used to investigate the change in toluene concentration, and a scanning electron microscope and X-ray diffraction spectroscopy were used to investigate the microstructure and chemical composition before and after toluene adsorption. In this research, with using magnetic hydroxyapatite nanoparticles, the highest percentage of toluene removal and the highest adsorption capacity was 6.75% and 980 mg/g, respectively. The results showed that the synthesized magnetic hydroxyapatite nanoparticles have the ability to adsorb toluene from aqueous solutions and can be introduced as an adsorbent of this organic compound.

Received: 11 December 2022

Accepted: 13 July 2023

Page Number: 7-19

Keywords:

Nano Particle,
Magnetic Hydroxyapatite,
Toluene,
Adsorption,
Removal

Please Cite this Article Using:

Kohkanzadeh, S., Mobasherpour, I., Molaei, M. J., Salahi, E., & Pazouki, M. (2024). Studying the Effect of Adsorption Process Variables on Adsorption Capacity and Removal Percentage of Toluene from Aqueous Solutions by Magnetic Hydroxyapatite Nanoparticles. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(134), 7-19, [In Persian].



مطالعه تأثیر متغیرهای فرایند جذب بر روی ظرفیت جذب و درصد حذف تولوئن از محلول‌های آبی با نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی

سیما کوهکن زاده^۱، ایمان مباشرپور^{۲*}، محمدجعفر مولایی^۳، اسماعیل صلاحی^۴، محمد پازوکی^۵

۱- کارشناس ارشد مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی

۲- دانشیار مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی

۳- استادیار مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود

۴- استاد مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی

۵- استاد شیمی، پژوهشگاه مواد و انرژی

پیام نگار: i.mobasherpour@merc.ac.ir

چکیده

تولوئن در پساب‌های صنعتی یکی از آلاینده‌های بسیار خطرناک و مخرب محیط زیست به‌شمار می‌آید. روش‌های متعددی برای حذف تولوئن از محلول‌های آبی وجود دارد؛ یکی از روش‌های حذف تولوئن از محلول‌های آبی استفاده از جذب سطحی است. در سال‌های اخیر هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی به‌عنوان یک جاذب برای جدایش‌های آلاینده‌های محلول‌های آبی، با توجه به خاصیت جدایش مغناطیسی و امکان استفاده مجدد مطرح شده‌است. در این پژوهش ابتدا هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی با استفاده از روش هم‌رسوبی، سنتز و سپس جذب تولوئن با استفاده از نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی بررسی شد. ساختار نانوجاذب سنتز شد و بررسی فازی آن به ترتیب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش پرتو ایکس بررسی شد. برای بررسی تغییر غلظت تولوئن از طیف‌سنج نوری ماورای بنفش و برای بررسی ریزساختار و ترکیب شیمیایی قبل و پس از جذب تولوئن از میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس استفاده شد. بیشترین درصد حذف تولوئن ۶/۷۵ درصد و بیشترین ظرفیت جذب ۹۸۰ mg/g با استفاده از نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی در این پژوهش به دست آمد. نتایج نشان داد که نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی سنتز شده، قابلیت جذب تولوئن را از محلول‌های آبی داراست و می‌تواند به‌عنوان جاذب این ترکیب آلی معرفی شود.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۲۹

شماره صفحات: ۷ تا ۱۹

کلیدواژه‌ها:

نانو ذرات،

هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی،

تولوئن،

جذب سطحی،

حذف

* کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشگاه سرامیک

استناد به مقاله:

کوهکن زاده، سیما، مباشرپور، ایمان، مولایی، محمدجعفر، صلاحی، اسماعیل، و پازوکی، محمد. (۱۴۰۳). مطالعه تأثیر متغیرهای فرایند جذب بر روی ظرفیت جذب و درصد حذف تولوئن از محلول‌های آبی با نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۳(۱۳۴)، ۷-۱۹.

یکی از مشکلات بزرگ در رابطه با آلودگی آب، بالارفتن غلظت آلاینده‌های آلی هم‌چون آفت‌کش‌ها، پسماندهای دارویی و دیگر آلاینده‌های آلی در محیط‌های فاضلاب‌ها و استفاده مجدد از این پساب‌هاست. در این زمینه تحقیقات گسترده‌ای برای بررسی خطرات مربوط به وجود مواد آلی، فلزات سنگین، پاتوژن‌ها و مواد شیمیایی انجام شده است [۱-۴]. کارخانه‌ها و شرکت‌های صنعتی سراسر دنیا در طول سال مقادیر نسبتاً عظیمی از پساب‌های آغشته به آلودگی تولید می‌کنند. حجم زیادی از این پساب‌ها مولسیون‌های حاوی ترکیبات آلی فرار هستند که باید جدا شوند، در غیر این صورت آسیب جدی به محیط زیست وارد می‌کنند. امروزه با مدرن شدن صنایع و پیشرفت آن‌ها، حضور آلاینده‌های گوناگون در آب‌های زیرزمینی و سطحی به چالش بزرگی تبدیل شده است که به‌کارگیری فناوری‌های ارزان و مناسب برای حذف این آلاینده‌ها در بهبود کیفیت آب ضروری به نظر می‌رسد. هر نوع از موادی که وارد آب شود و خصوصیات شیمیایی، فیزیکی و زیستی آب را دگرگون کند، در حدی که بتواند اثرات زیان‌باری برآورد، آلودگی نامیده می‌شود. یکی از موادی که به میزان زیاد در هواکره وجود دارد، ترکیبات آروماتیکی است که در اکثر مواد طبیعی و مصنوعی، نظیر بنزین نیز وجود دارد. این دسته از مواد دارای کربن آلی (منظور از کربن آلی کربن متصل به کربن، نیتروژن، هیدروژن و یا گوگرد) هستند و با سرعت زیاد، بخار و وارد محیط زیست می‌شوند [۵]. ورود و نشت تولوئن در پساب‌های تولیدشده صنعتی، از آلاینده‌های مخاطره‌آمیز محیط زیست است؛ چون این آلاینده به دلیل قابلیت امولسیون شدن می‌تواند آب‌های رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و حتی آب‌های زیرزمینی را آلوده کند و باعث تخریب محیط زیست شود. از سوی دیگر تولوئن در گروه ترکیبات آلی فرار قرار دارد که این ترکیبات در اکثر مواد مصنوعی و طبیعی وجود دارد و با سرعت زیادی تبخیر و وارد هواکره می‌شود [۶].

فرایندهای گوناگونی برای حذف آلاینده‌ها از پساب‌ها وجود دارد که با توجه به نوع آلاینده، روش بهتر گزینش می‌شود. از فرایندهای حذف آلاینده‌ها از پساب‌ها می‌توان به روش‌هایی نظیر انعقاد، جذب سطحی، تبدیل یونی، رسوب‌گیری و رسوب‌دهی، نانو فیلترهای تبدیل یونی، اسمز معکوس، تقطیر، اکسایش و پالایش اشاره کرد.

امروزه استفاده از فرایند جذب سطحی به‌عنوان فرایندی ارزان، اقتصادی و پرکاربرد برای تصفیه فاضلاب‌ها و پساب‌ها از انواع آلاینده‌ها چون آلاینده‌های آلی شناخته شده است [۷-۱۲]. در پژوهش‌ها چن و همکاران، حذف تولوئن با استفاده از جذب سطحی مؤثر با کربن فعال اصلاح‌شده با سیلیکون بررسی شد. نتایج نشان داد که نرخ واجذب کربن فعال اصلاح‌شده پس از پنج دوره تکرار فرایند جذب و واجذب در حدود ۸۰ درصد باقی می‌ماند. این امر نشان‌دهنده قابلیت صنعتی بودن این جاذب است [۱۳]. فان و همکاران بر روی جذب سطحی و جدایش با استفاده از غشا ترکیبات آلی فرار نظیر تولوئن کار کردند. در این بررسی، پژوهش‌های جامعی از سازوکارها، عوامل و وضعیت فعلی سامانه‌های جذب و جدایش به‌وسیله غشاها انجام گرفت. در نهایت چالش‌ها و چشم‌اندازهای نوظهور این دو سامانه جمع‌بندی و بیان شد [۱۴]. فیلم نانوکامپوزیتی چهارچوب آلی-فلزی بر پایه مس با رسانایی حرارتی برای جذب و واجذب تولوئن را ژائو و همکاران بررسی کردند. نتایج نشان‌دهنده سنتز فیلم نانوکامپوزیتی با سطح ویژه در حدود ۴۴۸ متر مربع بر گرم بود. آزمایش‌های ارزیابی عملکرد نشان داد که میزان جذب و واجذب تولوئن، فیلم نانوکامپوزیت به ترتیب ۵/۵ و ۵/۳ برابر بیشتر از پودر غیر کامپوزیتی بود [۱۵]. پژوهش‌های گوناگونی برای استفاده از جاذب‌های نو و اقتصادی برای حذف انواع آلاینده‌ها در سال‌های اخیر انجام شده است [۱۶]؛ ولی پژوهش‌های مبنی بر استفاده کاربردی از نانوبلورک هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی برای حذف آلاینده‌های آلی به ندرت گزارش شده است [۱۷] در پژوهشی با استفاده از هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی با توجه به پیوستگی شرایط کاری از ۹۴/۵٪ تا ۹۸/۷٪ بنزن را از محیط آبی حذف کرده‌اند [۱۸]. در پژوهش دیگری که محمدرضا علی‌پور و همکارانش انجام داده‌اند، از هیدروکسی آپاتیت به‌عنوان یک ماده کاربردی و مطلوب برای حذف اتیلن بنزن استفاده شده است [۱۷]. نوآوری این پژوهش استفاده از هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی به‌عنوان یک بیوماده مفید در حذف تولوئن به‌عنوان یک ماده مضر و سمی است. درحقیقت با اجرای این پژوهش یک ماده مغناطیسی زیست‌سازگار با قابلیت جذب برای حذف تولوئن معرفی و با سایر جاذب‌های مورد استفاده در حذف تولوئن مقایسه می‌شود.

۲. مراحل آزمایشگاهی

با استفاده از کلرید آهن دو ظرفیتی چهارآبه ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck) (art no. 231-729-4) کلرید آهن سه ظرفیتی شش آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), (Merck Art no. 231-843-4) دی آمونیوم هیدروژن فسفات (Merck), Art no. 231-987-8 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) و کلسیم نیترات ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Merck Art no. 233-332-1) مطابق با مرجع [۱۹۲۰] هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی تهیه شد. شناسایی فازهای نانوپودر سنتز شده با دستگاه پراش پرتو ایکس Siemens تحت ولتاژ ۳۰ kV و جریان ۲۵ mA انجام شد. در تمام آزمایش‌ها از پرتو ایکس Cu K α با طول موج 1.5404 \AA استفاده شد. زمان اقامت در هر گام یک ثانیه (s)، اندازه گام 0.02° و محدوده روبش بین 0.70° - 20° انتخاب شد. فازهای موجود با مقایسه زاویه پراش پیک‌های XRD و میزان شدت مربوطه با مقادیر ارائه شده در نرم افزار Xpert و کارت‌های ASTM شناسایی شدند. از نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس برای فرایند جذب و حذف تولوئن استفاده شد.

برای تهیه محلول آبی شامل تولوئن، تولوئن در اندازه‌های مختلف به ۱ لیتر آب مقطر اضافه شد. باتوجه به طراحی آزمایش، مقادیر غلظت‌های ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ mg/L از تولوئن در یک لیتر محلول تهیه شد. سپس میزان ۰/۰۱ گرم نانوذرات هیدروکسی آپاتیت به محلول آبی اضافه شد. پس از گذشت زمان‌های مشخص از تماس جذب با محلول آبی آلاینده شده، محلول حاصل برای آزمون جذب UV-Vis Spectrometer برای اندازه‌گیری غلظت تولوئن ارسال شد. معیار تهیه این محلول‌ها با این غلظت حد حلالیت تولوئن در آب است. همچنین برای بررسی اثر مقادیر گوناگون میزان جذب بر فرایند جذب، مقادیر متفاوت ۰/۰۱، ۰/۰۲ و ۰/۰۳ گرم از نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی به محلول آبی ۲۰۰ mg/L از تولوئن اضافه شد. نمونه‌ها در محدوده طول موج ۱۹۰ تا ۱۹۰۰ نانومتر با استفاده از دستگاه PG Instruments Ltd T80+ spectrometer بررسی شدند، لبه جذب برای تولوئن در محدوده ۲۰۶ تا ۲۰۷ نانومتر به دست آمد. خروجی‌های دستگاه آنالیز UV-Vis براساس میزان شدت در لبه جذب است که با رسم منحنی کالیبراسیون (واسنجی) و قرارگیری میزان شدت در معادله به دست آمده، میزان غلظت تولوئن در محیط حساب می‌شود. برای

کمی سازی فرایند جذب، دو مشخصه اصلی و مؤثر بر این فرایند به صورت کمی تعریف می‌شود. مشخصه اول میزان ماده آلاینده جذب شده با جذب به ازای واحد جرم جذب است که با نماد q در رابطه (۱) و مشخصه دوم نیز درصد حذف با نماد R در رابطه (۲) معرفی شده‌اند. باید توجه داشت که علاوه بر اهمیت دو مشخصه معرفی شده زمان رسیدن به حالت تعادل نیز مشخصه بسیار مهمی است. زمان حالت تعادل، زمانی است که سرعت واجذب با سرعت جذب یکسان و برابر می‌شود و تغییر قابل ملاحظه‌ای در غلظت ماده آلاینده مشاهده نمی‌شود [۲۱].

$$q = \frac{(C_i - C_f)}{m} \times V \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

که در آن q ظرفیت جذب، R درصد حذف، C_i غلظت اولیه، C_f غلظت نهایی، V حجم محلول جذب و m جرم جذب است. ریخت شناسی پودر هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی سنتز شده و ریز ساختار با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی بررسی و آنالیز شد. تصاویر میکروسکوپ FESEM با استفاده از دستگاه MIRA3TESCAN با ولتاژ ۱۵ kV در محدوده نانومتر تهیه شد. برای آنالیز شیمیایی عناصر موجود، از سامانه EDS میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد.

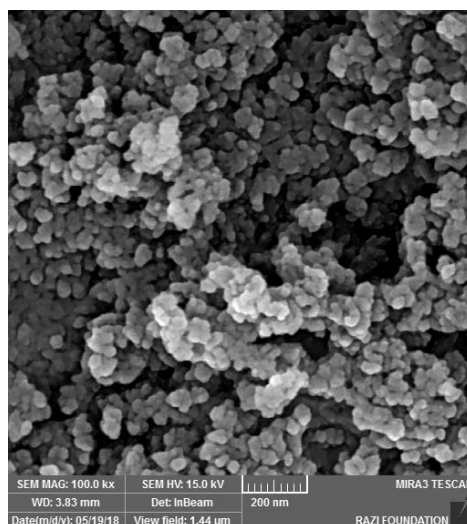
۳. نتایج و بحث

در شکل (۱) تصویر تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی سنتز شده، پس از عملیات حرارتی در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس ارائه شده است. باتوجه به تصویر ارائه شده پودر نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی تهیه شده، با اندازه ذراتی در محدوده ۵۰ تا ۶۰ نانومتر قابل مشاهده است. همچنین آگلومره‌های صفحه‌ای شکل با اندازه در حدود ۲۰۰ نانومتر ناشی از به هم چسبیدن ذرات مشاهده می‌شود. اندازه نانومتری ذرات جذب سنتز شده، باعث افزایش سطح ویژه جذب می‌شود که این افزایش سطح ویژه در جذب از اهمیت بالایی به منظور رسیدن به حداکثر جذب آلاینده برخوردار است.

دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل (۳) نشان داده شده است. باتوجه به نتایج این طیف سنجی می توان گفت که نسبت کلسیم به فسفر (Ca/P=1.67) در ساختار سنتز شده به نسبت استوکیومتری کلسیم و فسفر در هیدروکسی آپاتیت نزدیک بوده، بنابراین می توان این امر را دلیلی بر سنتز موفق و در نتیجه دستیابی به نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی در نظر گرفت. از سویی دیگر حضور عنصر آهن نیز در نتایج طیف سنجی نشان دهنده وجود آهن در ساختار نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی است.

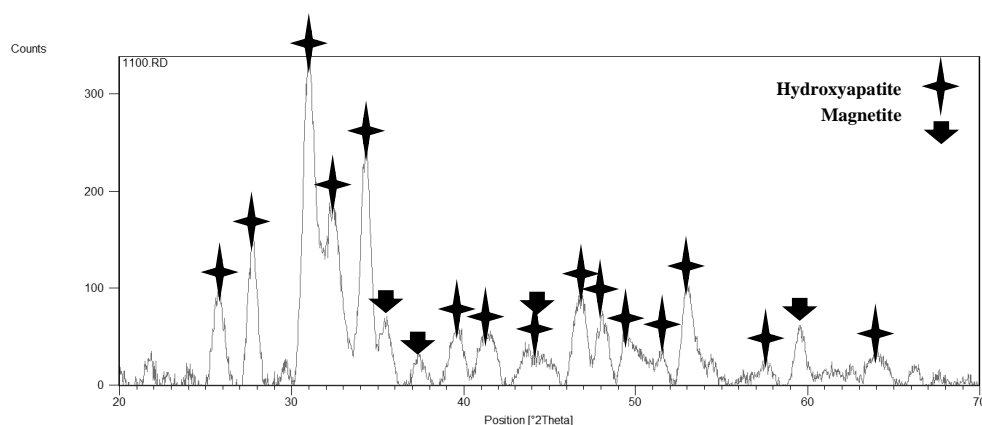
در شکل (۲) الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی سنتز شده با روش هم رسوبی پس از عملیات حرارتی در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس ارائه شده است. باتوجه به این الگو و شناسایی آن با نرم افزار Xpert فازهای هیدروکسی آپاتیت با شماره کارت شناسایی ۱۰۰۸-۰۰۱-۰۰ و مگنتیت با شماره کارت شناسایی ۰۸۸-۰۸۶-۰۸۶ در پودر سنتز شده شناسایی شدند. وجود فاز هیدروکسی آپاتیت نشان دهنده سنتز موفق این ترکیب و وجود مگنتیت نشان دهنده دارا بودن خاصیت مغناطیسی نانو پودر سنتز شده است.

آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نمونه جاذب سنتز شده با



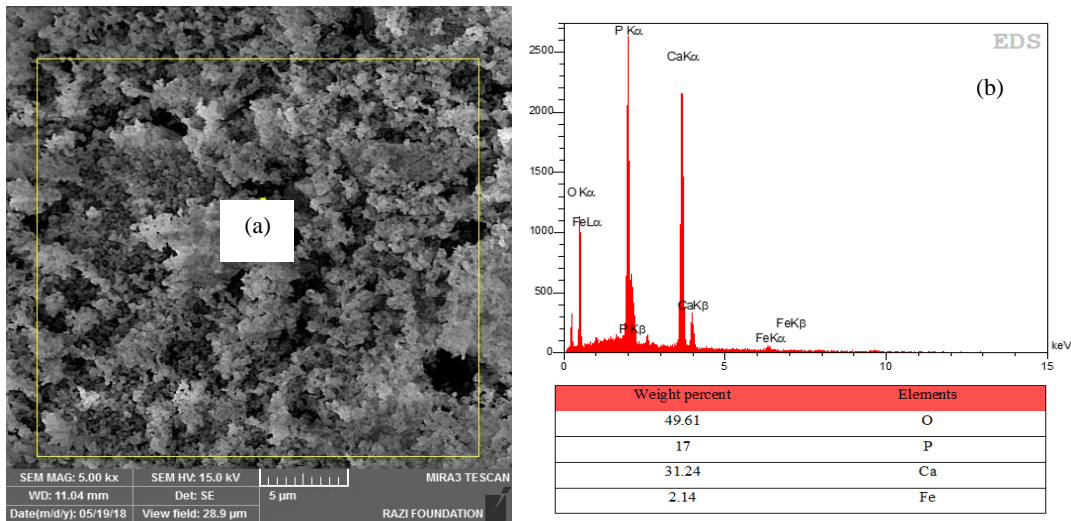
شکل ۱. تصویری از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی، تهیه شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس.

Figure 1. FESEM images of magnetic hydroxyapatite powder, heat treated at 1100° C.



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی سنتز شده با روش هم رسوبی پس از عملیات حرارتی در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس.

Figure 2. X-ray diffraction pattern of magnetic hydroxyapatite nanoparticles synthesized by co-precipitation method after heat treatment at 1100°C.

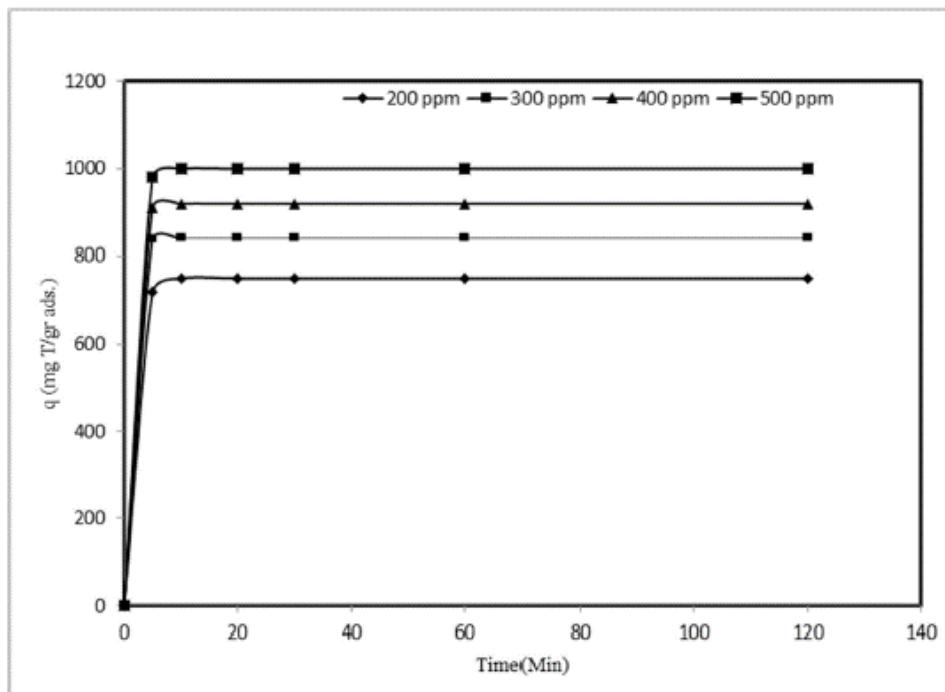


شکل ۳. نتایج آنالیز طیف‌سنجی پخش انرژی پرتو ایکس دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی (a) تصویر ذرات پودر، (b) طیف‌سنجی پخش انرژی پرتو ایکس و درصد وزنی عناصر موجود.

Figure 3. The results of EDS-SEM analysis of magnetic nano hydroxyapatite powder (a) Image of powder particles, (b) EDS and weight percentage of the elements present.

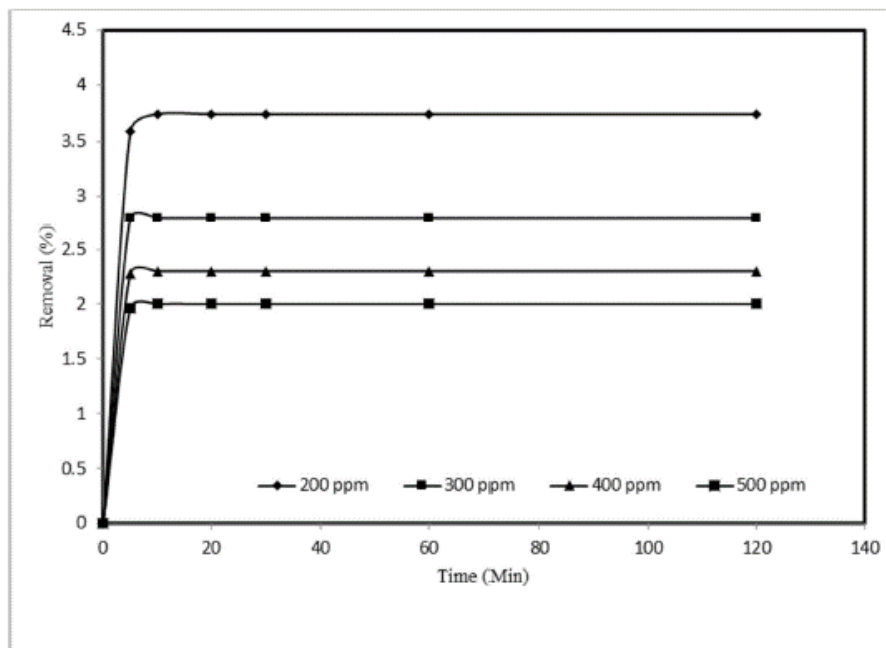
در شکل (۴) نمودارهای ظرفیت جذب تولوئن به‌ازای جرم جاذب در غلظت‌های اولیه ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ mg/L از تولوئن برحسب زمان نشان داده شده‌است. با بررسی این نمودارها می‌توان به این نتایج دست یافت که پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه، میزان ظرفیت جذب تقریباً ثابت شده و تغییرات در آن ناچیز است. بنابراین، می‌توان گفت که پس از گذشت این مدت زمان، فرایند جذب به حالت تعادل رسیده‌است. این بدان معنی است که سرعت واجذب تولوئن به‌وسیله نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی با سرعت جذب آن برابر است. درحقیقت پس از گذشت ۵ دقیقه اولیه واکنش به تعادل می‌رسد. برای اطمینان از دست‌یافتن به شرایط تعادلی، اندازه‌گیری‌ها تا زمان ۱۲۰ دقیقه ادامه پیدا کرد، اما باید درنظر داشت که زمان به تعادل رسیدن همان ۵ دقیقه ابتدای جذب است. باتوجه‌به نتایج شکل (۴) پیداست که با افزایش غلظت اولیه از تولوئن با مقدار جاذب ثابت ظرفیت جذب افزایش یافته‌است. شکل (۵) نمودار درصد حذف تولوئن در محیط آبی به‌وسیله نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی را در غلظت‌های ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ mg/L در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه نشان می‌دهد. باتوجه‌به نتایج درصد حذف تولوئن مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه تولوئن در محلول آبی، ظرفیت جذب روند افزایشی و درصد حذف روند کاهشی را دنبال می‌کند.

ظرفیت جذب واحد جرم جاذب و درصد حذف برای غلظت‌های اولیه ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ تولوئن در یک لیتر محلول آبی به‌ازای یک گرم جاذب نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی در حالت تعادل به‌ترتیب ۷۱۸، ۸۳۸، ۹۱۱ و ۹۸۰، ۲/۵۹، ۲/۸، ۲/۲۷ و ۱/۹۶ درصد، باتوجه‌به نمودارهای شکل‌های (۴) و (۵) گزارش شده‌است. باتوجه‌به نتایج، از میزان تغییر غلظت و تأثیر آن بر درصد حذف و ظرفیت جذب می‌توان نتیجه گرفت که با بالا رفتن غلظت آلاینده در محلول آبی، کاهش درصد حذف و افزایش ظرفیت جذب اتفاق خواهد افتاد. با درنظر گرفتن رابطه (۱) و (۲) مشاهده می‌شود که تغییرات غلظت اولیه تولوئن بر میزان ظرفیت جذب تأثیر مستقیم دارد؛ این بدان معناست که هرچه غلظت اولیه تولوئن در محلول، با میزان جاذب ثابت بیشتر باشد ظرفیت جذب بیشتر خواهد شد. دلیل این افزایش را می‌توان تماس بیشتر آلاینده با جاذب به‌سبب فراوانی آلاینده در محلول آبی دانست. با افزایش مقدار غلظت اولیه تولوئن در محلول آبی درصد حذف کاهش می‌یابد، این کاهش در درصد حذف را می‌توان ناشی از زیاد بودن تولوئن در محلول آبی و اشباع شدن ماده جاذب دانست. باتوجه‌به نتایج می‌توان چنین گفت که با بالا رفتن غلظت آلاینده آبی تولوئن در محلول آبی، ظرفیت جذب روند افزایشی و درصد حذف روند کاهشی را دنبال می‌کند.



شکل ۴. نمودارهای اثر تغییرات غلظت اولیه تولوئن بر ظرفیت جذب به ازای واحد جرم جاذب (میزان جاذب ۰/۰۱ گرم، در دمای ۲۰ °C، rpm=600).

Figure 4. The effect of the initial concentration of toluene on the adsorption capacity (Absorbent amount 0.01 g, at a temperature of 20 °C, rpm=600).

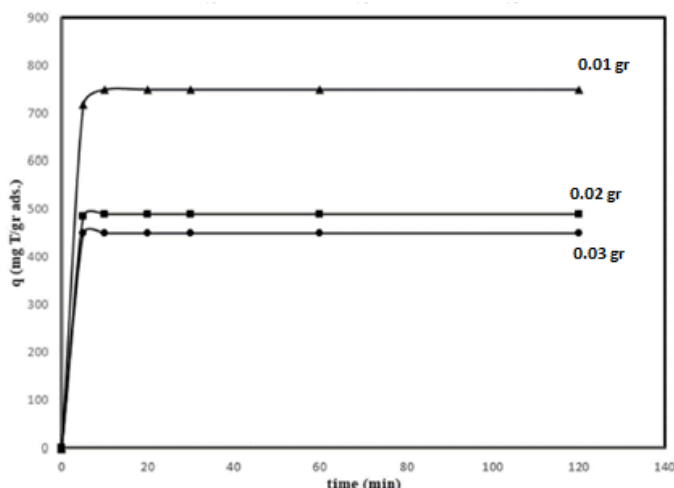


شکل ۵. نمودارهای اثر غلظت اولیه تولوئن بر درصد حذف ماده آلاینده از محیط (میزان جاذب ۰/۰۱ گرم، در دمای ۲۰ °C، rpm=600).

Figure 5. The effect of the initial concentration of toluene on the percentage of removal from the solution with 0.01 g of absorbent (at 20 °C temperature, rpm=600, Absorbent amount 0.01 g).

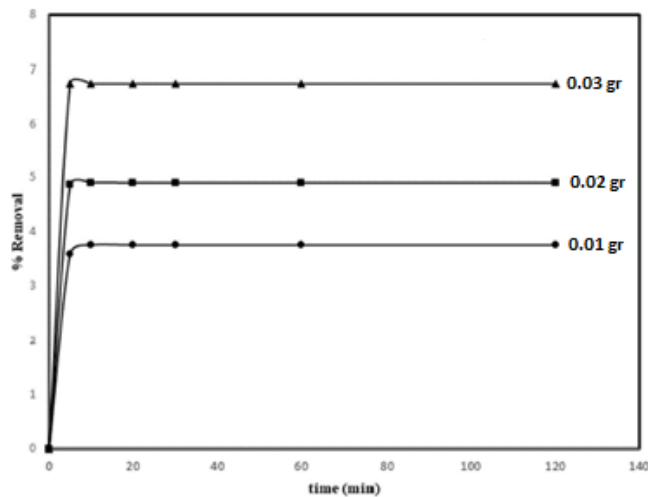
در ادامه، تغییرات میزان جرم جاذب در سه محلول آبی با غلظت اولیه یکسان و مقادیر متغیر نانوذرات جاذب هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی در مدت زمان‌های مختلف بر روی فرایند جذب بررسی شد. با بررسی‌ها بر روی غلظت‌های متفاوت تولوئن در محلول‌های آبی و با در نظر داشتن میزان انحلال تولوئن در آب، غلظت 200 mg/L از تولوئن برای تهیه محلول‌های آبی برای بررسی متغیر جرم جاذب انتخاب شد. نمودار ظرفیت جذب جاذب در واحد جرم با غلظت ثابت با مقادیر گوناگون از جرم جاذب در زمان‌های متفاوت در شکل (۶) ارائه شده است. با توجه به نتایج می‌توان گفت که به ازای اضافه کردن مقادیر 0.01 g ، 0.02 g و 0.03 g گرم جاذب به محلول با غلظت اولیه 200 mg/L تولوئن در محلول، ظرفیت جذب پس از رسیدن به تعادل به ترتیب 718 mg/g ، 486 و 450 است. نتایج نشان‌دهنده کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب است. در حقیقت افزایش مقدار جاذب در محلول باعث افزایش تماس ماده جاذب با محیط محلول آلوده می‌شود که در نتیجه هر چه این سطح افزایش یابد، مقدار حذف تولوئن از محلول آبی نیز بیشتر خواهد بود. با توجه به رابطه یک، ظرفیت جذب با جرم جاذب رابطه معکوس دارد و به همین دلیل با افزایش مقدار جرم جاذب در فرایند جذب، ظرفیت جذب برخلاف تصور کاهش می‌یابد. ذکر این نکته لازم است که زمان به تعادل رسیدن نیز همان ۵ دقیقه ابتدای شروع فرایند است و پس از گذشت این زمان غلظت آلاینده تولوئن در محلول آبی تغییر ناچیزی دارد.

اثر مقادیر متفاوت جرم جاذب بر درصد حذف تولوئن از محلول آبی با غلظت مشخص در شکل ۷ نشان داده شده است. با اضافه کردن مقادیر 0.01 g ، 0.02 g و 0.03 g گرم به محلول 200 mg/L تولوئن در یک لیتر آب مقطر درصد حذف در زمان تعادل (۵ دقیقه) به ترتیب برابر $3/59\%$ ، $4/86\%$ و $6/75\%$ است. براساس نتایج می‌توان گفت که با افزایش مقادیر جرم جاذب، درصد حذف تولوئن از محلول آبی افزایش پیدا کرده که برای این افزایش دو دلیل می‌توان در نظر گرفت: (۱) با افزایش جرم جاذب میزان سطح در دسترس جاذب که فرایند جذب بر روی آن انجام می‌شود بیشتر شده و بدین ترتیب آلاینده بیشتری از محیط محلول مورد نظر حذف می‌شود، (۲) با در نظر گرفتن رابطه (۲) می‌توان مشاهده کرد که برخلاف ظرفیت جذب، مقدار جاذب در رابطه درصد حذف نقش نداشته و لذا می‌توان چنین پنداشت که افزایش مقدار جرم جاذب در حقیقت افزایش میزان سطح مؤثر جذب‌کننده است. هم‌چنین در نمودار شکل (۷) مشاهده می‌شود که درصد حذف تولوئن از محلول آبی پس از ۵ دقیقه تقریباً به یک مقدار ثابت رسیده است که به معنای به تعادل رسیدن فرایند و جذب و جرم روی سطح جاذب است. از همین رو، گذشت ۵ دقیقه اول به عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شده است. بیشترین درصد حذف در بین مقادیر متفاوت جاذب‌های افزوده شده، مربوط به درصد حذف با 0.03 g جاذب در ۵ دقیقه، معادل $6/75\%$ بوده است.



شکل ۶. تأثیر مقدار جاذب به ازای واحد جرم جاذب بر ظرفیت جذب محلول 200 mg/L (در دمای 20°C ، $\text{rpm}=600$).

Figure 6. The effect of the amount of adsorbent on the absorption capacity of 200 mg/L solution (at 20°C , $\text{rpm}=600$).

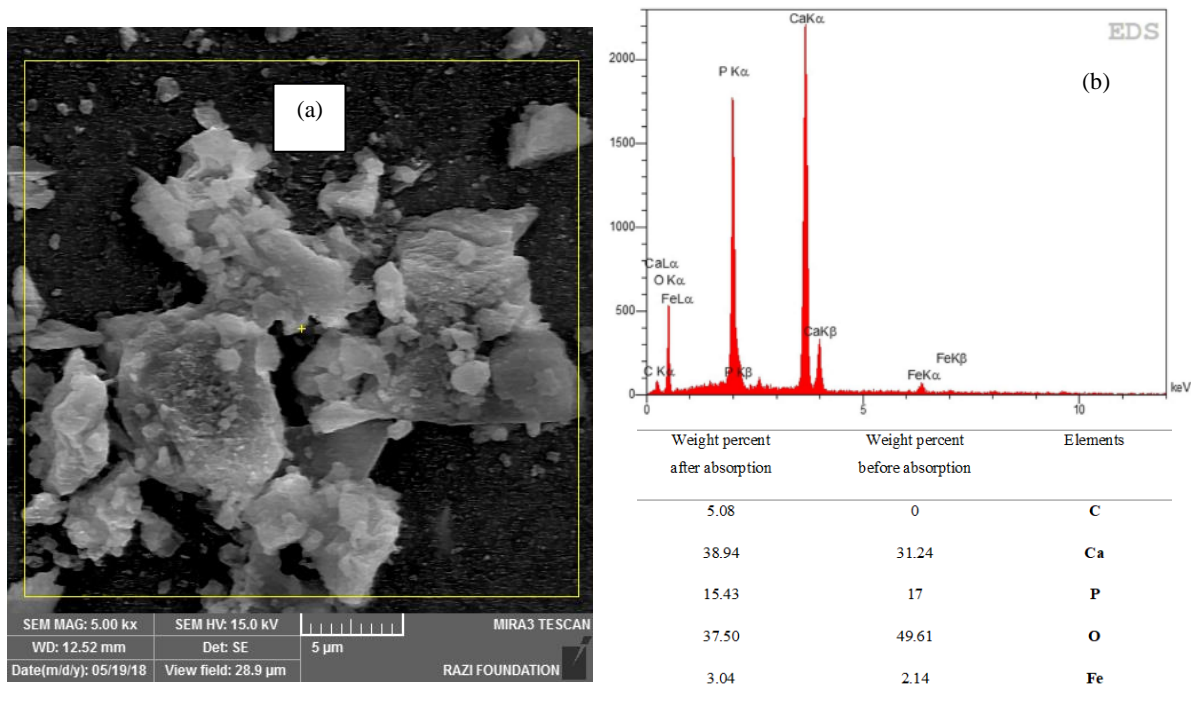


شکل ۷. اثر مقدار متفاوت جرم جاذب بر درصد حذف آلاینده از محیط آبی با ۲۰۰ mg/L تولوئن (در دمای ۲۰ °C، rpm=600).

Figure 7. Effect of adsorbent amount on removal percentage from aqueous with 200 mg/L toluene (at 20°C, rpm=600).

نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی به همراه طیف‌سنجی پرتو ایکس و درصد وزنی عناصر پیش و پس از جذب در شکل (۸) نشان داده شده‌است.

پودر جاذب نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی پس از فرایند جذب تولوئن در محلول ۲۰۰ mg/L از تولوئن در آب با استفاده از سامانه پراش پرتو ایکس میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل‌میدانی بررسی شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل‌میدانی



شکل ۸. نتایج آنالیز طیف‌سنجی پخش انرژی پرتو ایکس دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی پس از فرایند جذب (a) تصویر ذرات پودر، (b) طیف‌سنجی پخش انرژی پرتو ایکس و درصد وزنی عناصر موجود.

Figure 8. The results of the EDS analysis of nano hydroxyapatite magnetic powder after the absorption process (a) image of the powder particles, (b) EDS and the weight percentage of the elements present.

لانگمیر و فرندلیش در دستهٔ پرکاربردترین مدل‌های به‌کار گرفته‌شده قرار دارند. در مدل لانگمیر فرض بر این است که رسیدن به ظرفیت بیشینه یا ظرفیت اشباع (q_{max}) هم‌زمان با اشباع شدن تعداد مشخصی از مکان‌های سطحی امکان‌پذیر است. مدل فرندلیش نیز معادله‌ای تجربی است و برای تشریح جذب بر روی سطوح ناهمگن کاربرد دارد. شکل کاربردی معادلهٔ تک‌دمای لانگمیر و معادلهٔ تک‌دمای فرندلیش به‌ترتیب به‌صورت رابطهٔ (۳) و (۴) است [۲۷].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

q_e مقدار مادهٔ آلایندهٔ جذب‌شده به‌ازای واحد جرم مادهٔ جاذب در تعادل، C_e مقدار مادهٔ آلایندهٔ باقی‌مانده در تعادل، Q_0 و K ثابت‌های ایزوترم لانگمیر و k_f و n ثابت‌های ایزوترم فرندلیش هستند. با استفاده از اطلاعات جذب آلایندهٔ تولوئن، با غلظت‌های اولیهٔ ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ mg/L در دمای محیط، نمودارهای مربوط به مدل‌های جذب مربوط به جذب تولوئن بر سطح نانو هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی دیده می‌شود، با توجه به ضریب همبستگی (ضریب انطباق) نمودارها، دیده می‌شود که بین مدل تئوری و اطلاعات حاصل از نتایج تجربی تطابق مناسب و خوبی وجود دارد.

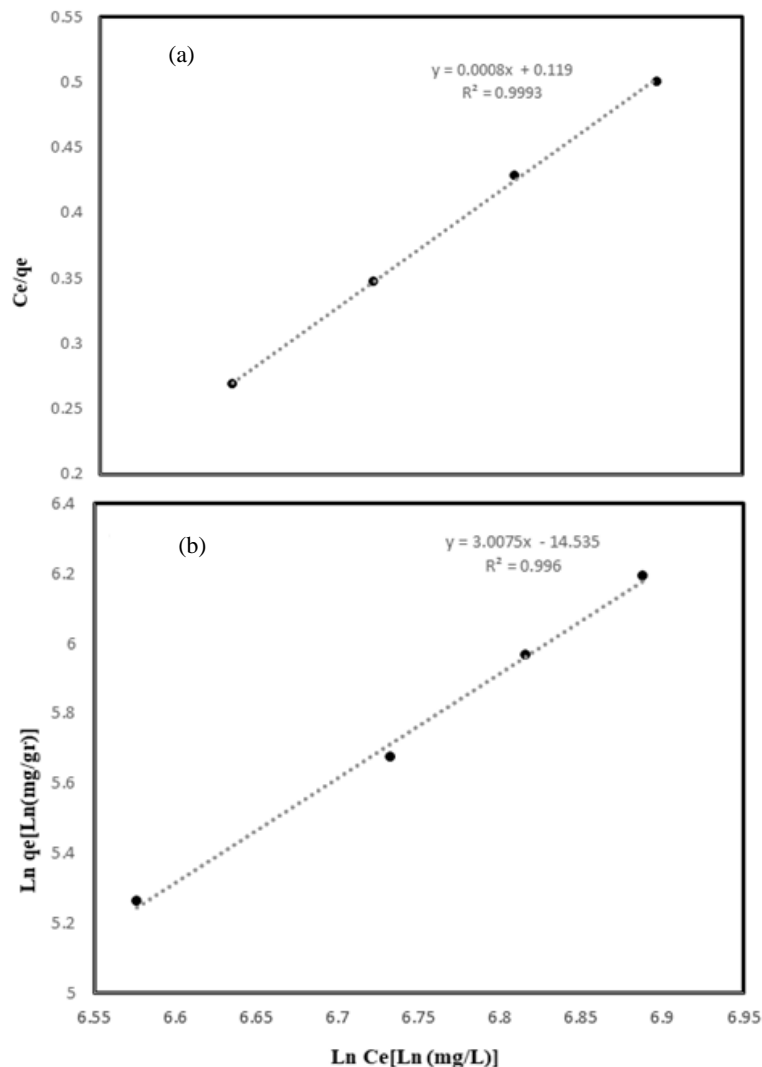
با بررسی نتایج کمی پراش پرتو ایکس EDS پودر جاذب پس از عملیات جذب-چنان‌که در شکل (۸) پیداست- پیک‌های عناصر فسفر، کلسیم، اکسیژن، آهن و کربن در طیف به‌دست آمده یافت می‌شود. در جدول شکل (۸-b) نتایج کمی بر اساس درصد وزنی پودر نانوذرات هیدروکسی آپاتیت قبل و بعد از فرایند جذب ارائه شده است. با توجه به نتایج کمی ارائه‌شده پیش از فرایند جذب، اثری از عنصر کربن در مادهٔ جاذب وجود ندارد؛ در حالی که پس از فرایند جذب مقدار عنصر کربن به ۵/۰۸٪ درصد وزنی رسیده است. حضور یک عنصر کربن در مادهٔ جاذب پس از فرایند جذب به معنای حضور یک ترکیب آلی در مادهٔ جاذب است. با توجه به این که تنها ترکیب آلی موجود در محیط محلول تولوئن بوده، پس می‌توان نتیجه‌گیری کرد که تولوئن به‌وسیلهٔ پودر نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی، جذب شده است.

در جدول (۱) مقایسه‌ای بین ظرفیت جذب جاذب‌های مورد استفاده برای حذف تولوئن با ظرفیت جذب نانوذرات هیدروکسی آپاتیت استفاده‌شده در کار پژوهشی حاضر انجام شده است. با توجه به جدول (۱) مشاهده می‌شود که ظرفیت جذب به‌دست‌آمده برای نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی نسبت به برخی جاذب‌های کربن فعال بیشتر و قابل مقایسه است. برای توصیف داده‌های آزمایش فرایند جذب در یک دمای معین از مدل‌های تک‌دمای جذب استفاده می‌شود. تک‌دمای جذب روابط کمی بین مقدار یک مادهٔ جذب‌شده بر سطح یک جامد و غلظت آن ماده در فاز محلول را در یک دمای مشخص ارائه می‌کنند. دو مدل

جدول ۱. مقایسهٔ ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف برای حذف تولوئن از محلول‌های آبی.

Table 1. Comparison of adsorption capacity of different adsorbents to remove toluene from aqueous solutions.

| adsorbent type | Adsorption capacity | synthesis approach | Reference |
|---------------------------------------|---------------------|------------------------------------------------|--------------|
| Activated carbon based on anthracite | 640 mg/g | Activation with KOH followed by heat treatment | [22] |
| C-PDA | 1456 mg/g | Activation with KOH by heat treatment | [23] |
| Activated carbon based on pine wood | 476 mg/g | Activation with KOH by microwave heating | [24] |
| Cu-BTCZ@GO | 838 mg/g | Mechanochemical synthesis | [25] |
| UiO-66-NH ₂ | 252 mg/g | Solothermal method | [26] |
| Magnetic hydroxyapatite nanoparticles | 980 mg/g | Co-sediment method | present work |



شکل ۹. نمودارهای خطی مدل‌های تک‌دمای جذب (a) لانگیئر و (b) فرندلیش برای جذب تولوئن بر سطح نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی.

Figure 9. Linear graphs of (a) Langier and (b) Freundlich adsorption models for toluene adsorption on magnetic hydroxyapatite nanoparticles.

۴. نتیجه‌گیری

نتایج پژوهش نشان داد که نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی سنتز شده به‌روشنی هم‌رسوبی می‌تواند به‌عنوان یک جاذب برای حذف تولوئن از محلول‌های آبی مؤثر باشد. نتایج جذب نشان داد که فرایند جذب سریع است و در ۵ دقیقه ابتدایی فرایند جذب تولوئن به‌وسیله نانوذرات به تعادل می‌رسد. نتایج بررسی مشخصه‌های جذب نشان‌دهنده آن است که در شرایط ثابت، با افزایش غلظت آلاینده تولوئن در محلول آبی، ظرفیت جذب افزایش و درصد حذف کاهش

هم‌چنین با توجه به ضرایب همبستگی به‌دست‌آمده از نمودارها که به‌ترتیب برای تک‌دمای جذب لانگیئر $R^2=0.999$ و برای تک‌دمای جذب فرندلیش $R^2=0.996$ است، مشخص است که تک‌دمای جذب لانگیئر بهتر از تک‌دمای جذب فرندلیش بوده و با نتایج تجربی به‌دست‌آمده سازگاری بیشتری دارد. بیشینه ظرفیت جذب تولوئن از معادله لانگیئر Q_0 برابر با 1250 mg/g نانو هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی است؛ در حالی که ثابت لانگیئر K برابر با 0.067 است.

- می‌یابد. افزایش میزان جاذب نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی در یک غلظت اولیه ثابت از تولوئن باعث کاهش ظرفیت جذب و افزایش میزان درصد حذف تولوئن می‌شود. نتایج نشان داد که پس از جذب میزان درصد وزنی کربن از صفر به ۰.۸٪ افزایش یافته است که این امر نشان‌دهنده جذب ترکیب آلی تولوئن بر روی نانوجاذب هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی است. بیشترین ظرفیت جذب به دست آمده متعلق به محلول با غلظت اولیه تولوئن ۵۰۰ mg/L با ۰.۱ g نانوجاذب به میزان ۹۸۰ mg/g و بیشترین درصد حذف حساب شده مربوط به محلول آبی با غلظت اولیه ۲۰۰ mg/L تولوئن با افزودن ۰.۳ g نانوجاذب هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی با میزان ۶/۷۵ درصد است.
- مراجع**
- [1] Babaei, A. A., Ahmadi, K., Kazeminezhad, I., Alavi, S. N., & Takdastan, A. (2016). Synthesis and Application of Magnetic Hydroxyapatite for Removal of Tetracycline from Aqueous Solutions. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 26: 146-159.
- [2] Watkinson, A. J., Murby, E. J., & Costanzo, S. D. (2007). Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, 41: 4164-4176.
- [3] Babaei, A. A., Mesdaghinia, A. R., Haghghi, N. J., Nabizadeh, R., & Mahvi, A. H. (2011). Modeling of nonylphenol degradation by photo-nanocatalytic process via multivariate approach. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3): 1237-1279.
- [4] Irannajad, M., Soleimanpour, M., & Haghghi, H. K. (2019). Adsorption and kinetics studies of heavy metals removal by MnO₂ modified zeolite. *New Process in Material Engineering*, 13(1): 1-11.
- [5] Gholinia Ahangar, H., (2011). Removal of toluene from waste water by non-uniform electrocoagulation. MSc Thesis, Babol University of Technology (Noshirvani), Babol, Iran.
- [6] Berger, R., (1998). Koaleszenzprobleme in Chemischen Prozessen. *Chemie Ingenieur Technik*, 58: 51-67.
- [7] Karimi Takanlu, L., Farazadkia, M., Mahvi, A. H., Esrafiy, A., & Golshan, M. (2014). Optimization of adsorption process of Cadmium ions from synthetic wastewater using synthesized iron magnetic nanoparticles (Fe₃O₄). *Iranian Journal of Health and Environment*, 7: 1-3.
- [8] Afkhami, A., Madrakian, T., Ahmadi, R., Bagheri, H., & Tabatabaee, M. (2011). Chemically modified alumina nanoparticles for selective solid phase extraction and preconcentration of trace amount of Cd(II). *Microchimica Acta*, 175(1-2): 69-77.
- [9] Fouladi fard, R., & Ebrahimi, A. A., (2011). Efficiency study of nickle (II) biosorption by powder of waste activated sluge from aqueous solution. *Iranian Journal of Haelth and Environment*, 3(4): 419-30.
- [10] Zhang, X., Gao, B., Elise Creamer, A., Cao, C., & Li, Y., (2017). Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 338: 102-123.
- [11] Yang, C., Miao, G., Pi, Y., Qibin Xia, Q., Wu, J., Li, Z., & Xiao, J., (2019). Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review. *Chemical Engineering Journal*, 370: 1128-1153.
- [12] Noormohammadi, M., Faghihi, M., & Zabihi, M., (2022). Design and Synthesis of Ceramic Nanocomposites on Modified Gamma Alumina Substrate to Remove Organic Contaminants from Wastewater. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 21: 85-100, In Persian.
- [13] Wang, J., Wu, Z., Niu, Q., Liu, L., Yang, L., Fu, M., Ye, D., & Chen, P., (2021). Highly efficient adsorptive removal of toluene using silicon-modified activated carbon with improved fire resistance. *Journal of Hazardous Materials*, 415: 125753.
- [14] Gan, G., Fan, S., Li, X., Zhang, Z., & Hao, Z., (2023). Adsorption and membrane separation for removal and recovery of volatile organic compounds. *Journal of Environmental Sciences*, 123: 96-115.
- [15] Li, J., Liu, L., Jalil Shah, S., Tang, Y., Jiang, S., Mu, G., Man, Q., Zhao, Z., & Zhao, Z., (2023). Construction of novel Heat-conducting Cu-based MOF nanocomposite (HK-mBNNS/PVDF) film for highly efficient Ad-/desorption of toluene. *Chemical Engineering Journal*, 456: 140964.
- [16] Schwarzenbach, R. P., Escher, B. I., Fenner, K., Hofstetter, T. B., & Johnson, C. A., (2006). The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, 313: 1027-77.
- [17] Saad, L., (2009). Water pollution Americans. top green concern.
- [18] Heisler, J., Glibert, P. M., Burkholder, J. M., Anderson, D. M., & Cochlan, W. (2008). Eutrophication and harmful algal blooms: a scientific consensus. *Harmful Algae*, 8: 3-13.
- [19] Kouhkanzadeh, S., Mobasherpour, I., Molaei, M. J., Salahi, E., & Pazouki, M. (2020). Effect of Heat Treatment on Grain Growth of Magnetic Nanocrystalline Hydroxyapatite Powder. *Advanced Ceramics Progress*, 6: 15-21.

- [20] Kohkandezh, S., (2019). Removal Toluene from aqueous solutions by nano crystalline magnetic hydroxyapatite. MSc Thesis, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.
- [21] Mobasherpour, I., Salahi, E., & Pazouki, M. (2011). Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nano crystallite hydroxyapatite. *Desalination*, 266: 142-148.
- [22] Lillo-Ródenas, M. A., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, A. (2005). Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations. *Carbon*, 43: 1758-1767.
- [23] Wang, X., Ma, C., Xiao, J., Xia, Q., Wu, J., & Li, Z. (2018). Benzene/toluene/water vapor adsorption and selectivity of novel C-PDA adsorbents with high uptakes of benzene and toluene. *Chemical Engineering Journal*, 335: 970-978.
- [24] Mao, H., Zhou, D., Hashisho, Z., Wang, S., Chen, H., Wang, H., & Lashaki, M. J. (2015). Microporous activated carbon from pinewood and wheat straw by microwave-assisted KOH treatment for the adsorption of toluene and acetone vapors. *RSC Advances*, 5: 36051-36058.
- [25] Li, Y., Miao, J., Sun, X., Xiao, J., Li, Y., Wang, H., Xia, Q., & Li, Z. (2016). Mechanochemical synthesis of Cu-BTC@GO with enhanced water stability and toluene adsorption capacity. *Chemical Engineering Journal*, 298: 191-197.
- [26] Vellingiri, K., Kumar, P., Deep, A., & Kim, K. H. (2017). Metal-organic frameworks for the adsorption of gaseous toluene under ambient temperature and pressure. *Chemical Engineering Journal*, 307: 1116-1126.