

## *Nitrobenzene Degradation from Aqueous Solutions Using Zero-valent Iron Nanoparticles / Polyaniline Composite*

Samaneh Dehghan<sup>1</sup>,  
Roshanak Rezaei Kalantari<sup>2</sup>,  
Ali Azari<sup>3</sup>

<sup>1</sup> PhD Student in Environmental Health Engineering, Development Center for Student Research and Technology Talent, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Professor, Department of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>3</sup> PhD Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received November 12, 2016 Accepted March 11 2017)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Nitrobenzene (NB) as the main material of synthetic fuels, cleaners, rubber and explosives is discharged into the environment and groundwater in large-scale. This compound is considered as a persistent organic pollutant with high toxicity and stable chemical structure which can cause serious risks for human health and ecosystem even in low concentrations. Therefore, the aim of present study was to synthesize polyaniline/zero-valent iron composite nano-fiber (CNFs) and its ability in degradation of nitrobenzene from aqueous solution.

**Materials and methods:** Characterization of CNFs was determined using scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction and vibrating sample magnetometer. The effect of operational parameters such as pH, NB concentration and nanocomposite dosage on nitrobenzene degradation were analyzed by response surface methodology. Box Behnken model was used to investigate the interaction among variables. Analysis of variance was considered as statistical method for responses analyzes.

**Results:** ANOVA test showed a significant relationship between statistical model and test data. The observations also revealed that the distribution of residuals were normal and parameters i.e. pH, NB concentration, nanocomposite dosage and interaction of nano-composite and NB concentration had significant effect on removal of NB. The degradation efficiency was over 98% in optimized conditions (pH=2, NB concentration= 40 mg/l, and nanocomposite dosage= 0.88 g/l) that was achieved in 45 minutes. Limit of Detection (LOD) and Limit of Quantification (LOQ) were calculated as 1.5 and 5 mg/l, respectively.

**Conclusion:** According to the results, polyaniline nanofiber composite/zero-valent iron has a good efficiency in NB degradation. NB kinetic studies showed that the NB degradation process by nanocomposite followed the one order kinetic model. In addition, the nano-composite separation is simple due to its magnetism properties that it can improve its application.

**Keywords:** polyaniline nanofiber /zero-valent iron composite, response surface methodology, Box-Behnken model, nitrobenzene, degradation, aqueous solution

## بررسی تخریب نیتروبنزن در محلول های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت آهن صفر ظرفیتی/ پلی آنیلین

سمانه دهقان<sup>۱</sup>

روشنک رضایی کلانتری<sup>۲</sup>

علی آذری<sup>۳</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:** نیتروبنزن (NB) به عنوان ماده اصلی سوخت های مصنوعی، پاک کننده ها، لاستیک، مواد منفجره بوده و در ابعاد وسیع به محیط زیست و آب های زیرزمینی تخلیه می شود. این ترکیب به عنوان یک آلاینده آلی مقاوم، با سمیت بالا و دارای ساختار شیمیایی پایدار تلقی شده و در غلظت های پایین توانایی ایجاد مخاطرات جدی برای سلامت انسان ها و اکوسیستم را داراست. بنابراین هدف از مطالعه حاضر، سنتز نانوفیبر کامپوزیت پلی آنیلین/ آهن صفر ظرفیتی (CNFs) و بررسی توانایی آن در تخریب نیتروبنزن از محیط آبی می باشد.

**مواد و روش ها:** مشخصات CNFs با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی انتقالی، پراش اشعه ایکس و مغناطیس سنج لرزشی تعیین شد. تاثیر پارامترهای بهره برداری مانند pH، غلظت اولیه نیتروبنزن و دوز نانوکامپوزیت بر تخریب نیتروبنزن توسط روش سطح پاسخ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. برای بررسی اثر متقابل بین متغیرها از مدل Box-Behnken استفاده شد و آنالیز واریانس به عنوان روش آماری آنالیز پاسخ ها در نظر گرفته شد.

**یافته ها:** نتایج آنالیز واریانس نشان داد که رابطه معنی داری بین مدل و داده های آزمایش وجود دارد. هم چنین مشاهدات بیانگر این موضوع است که توزیع باقیمانده ها دارای شکلی نرمال بوده و فاکتورهای pH، غلظت NB، دوز نانوکامپوزیت و اثر متقابل غلظت NB و دوز نانوکامپوزیت در حذف NB اثری معنادار داشته اند. راندمان حذف بیش از ۹۸ درصد در شرایط بهینه (pH=۲، غلظت NB=۴۰ mg/l و دوز CNFs=۰/۸۸ g/l) در زمان ۴۵ دقیقه حاصل شد. آستانه تشخیص (LOD) و آستانه تعیین مقدار (LOQ) به ترتیب ۱/۵ و ۵ میلی گرم در لیتر محاسبه گردید.

**استنتاج:** بر اساس نتایج حاصل می توان اذعان داشت CNFs کارایی قابل قبولی در تخریب NB دارد. بررسی های سینتیکی نیز نشان داد که فرایند تخریب NB توسط نانوکامپوزیت از مدل سینتیکی درجه یک پیروی می کند. از طرفی، جداسازی این نانوکامپوزیت به دلیل خاصیت مغناطیسی، امری ساده بوده که می تواند کاربرد آن را بهبود دهد.

**واژه های کلیدی:** کامپوزیت نانوفیبر پلی آنیلین / آهن صفر ظرفیتی، روش سطح پاسخ، مدل Box-Behnken، نیتروبنزن، تخریب، محلول آبی

### مقدمه

به علت استفاده گسترده از نیتروبنزن در صنایع دفاعی، دارویی، رنگرزی و سایر صنایع، این ترکیب به عنوان یکی از آلاینده های مهم آب های زیرزمینی مطرح می باشد (۱).

Email: roshanak.r.k@gmail.com

**مؤلف مسئول:** روشنک رضایی کلانتری - تهران: دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران

۱. دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، مرکز رشد استعدادهای پژوهشی و فناوری دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

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

۳. دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۸/۲۲ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۵/۸/۲۳ تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۱۲/۲۱

نیتروبنزن هم چنین ماده اصلی سوخت‌های مصنوعی، پاک کننده‌ها، لاستیک، مواد منفجره و محصولات دیگر می‌باشد که به همین علت، حجم زیادی از پسماند حاوی نیتروبنزن به داخل محیط اکولوژیک تخلیه می‌شود(۲). تولید نیتروبنزن در ایالات متحده آمریکا در سال ۱۹۷۵ حدود ۴۰۰ میلیون پوند (۱۸۰ میلیون کیلوگرم) گزارش شده است که از این مقدار، انتشار سالانه این ترکیب به محیط زیست، حدود ۲۰ میلیون پوند (۹ میلیون کیلوگرم) برآورد شده است(۴،۳).

Webber و Lesage (۱۹۸۹) این آلاینده را در ۲۷ درصد از نمونه‌های لجن جمع‌آوری شده از ۱۵ تصفیه‌خانه موجود در کانادا شناسایی نمودند که مقدار متوسط آن در نمونه‌ها،  $3/5 \text{ mg/kg}$  وزن خشک لجن و حداکثر مقدار آن  $9 \text{ mg/kg}$  وزن خشک لجن گزارش شده است(۵). نیتروبنزن عموماً و در غلظت‌های بالاتر در پساب منابع صنعتی در مقایسه با رواناب شهری شناسایی شده است، به طوری که از ۱۲۴۵ نمونه جمع‌آوری شده از پساب صنایع مختلف در آمریکا، ۱/۸ درصد از نمونه‌ها به طور متوسط حاوی  $10 \mu\text{g/l} <$  نیتروبنزن بوده‌اند(۶). غلظت نیتروبنزن در پساب نهایی تصفیه‌خانه فاضلاب شهری در شهر لس آنجلس کالیفرنیا در سال ۱۹۷۸ حدود  $20 \mu\text{g/l}$  برآورد شده است و در سال ۱۹۸۰ مقدار آن در پساب به کمتر از  $10 \mu\text{g/l}$  کاهش یافت(۷). به علاوه نیتروبنزن در آب زیرزمینی منطقه Gibbstown در ایالت متحده آمریکا در محدوده غلظت  $250-210 \mu\text{g/l}$  و در منطقه coal gasification در غلظتی برابر با  $4/2 \text{ mg/l}$  شناسایی شد(۸). به گزارش Fielding و همکاران (۱۹۸۱) این آلاینده در ۱ نمونه از ۱۴ نمونه جمع‌آوری شده از آب‌های تصفیه شده در منطقه‌ای در انگلیس شناسایی شده است. در هلند نیز در سال ۱۹۹۴ حداکثر غلظت نیتروبنزن در ۵۰ نمونه برداشت شده در رودخانه Lek at Hagestein برابر با  $0/7 \mu\text{g/l}$  گزارش شده است(۹). این ترکیب به عنوان یک آلاینده آلی مقاوم، با سمیت بالا و ساختار شیمیایی پایدار تلقی می‌شود،

به طوری که حتی در غلظت‌های پایین هم می‌تواند سبب مخاطرات جدی برای محیط زیست، ارگانسیم‌های زنده و سلامت انسان‌ها شود(۱۰). نیتروبنزن می‌تواند به راحتی از طریق پوست بدن جذب شود. این ترکیب در تماس‌های طولانی مدت ضربان قلب را افزایش داده و به شدت برای ارگان‌های بدن مثل کبد، کلیه، چشم‌ها و شش‌ها مضر می‌باشد. به علاوه مقادیر اندکی از آن می‌تواند سبب سر درد، سرگیجه، استفراغ، خونریزی داخلی، ضعف و غیره شود(۱۱). به همین علت این ترکیب به عنوان آلاینده دارای اولویت توسط سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا و سایر کشورها طبقه‌بندی شده است. در چین استاندارد غلظت نیتروبنزن در محیط زیست برای فاضلاب‌های صنعتی و آب‌های سطحی به ترتیب  $2 <$  و  $0/17$  میلی‌گرم در لیتر گزارش شده است(۲). در آمریکا، غلظت مجاز این آلاینده در محیط زیست ۱۷ میکروگرم در لیتر گزارش شده است(۱۲). سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا (EPA) حد مجاز نیتروبنزن را در دریاچه‌ها و نهرها ۱۷ میلی‌گرم در لیتر ذکر نموده است(۱۳). در گذشته تکنولوژی‌های مختلفی برای حذف NB استفاده شدند که از میان آن‌ها می‌توان به ازن زنی، اکسیداسیون، فرایندهای فتوکاتالیستی و واکنش‌های فنتون اشاره کرد(۵). تکنولوژی‌های متداول تصفیه آب‌های زیرزمینی که عمدتاً شامل پمپاژ آب زیرزمینی و تصفیه در سطح زمین است، کارایی قابل قبولی در حذف این آلاینده ندارد(۱). اخیراً رویکرد بسیاری از مطالعات به استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (nZVI) در حذف این نیتروبنزن معطوف شده است. نسبت سطح به حجم بالا و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد این ترکیب به طور موثری ترکیبات نیترو را به آمینو تبدیل و از سمیت نیتروبنزن به شکل چشم‌گیری می‌کاهد و قابلیت تجزیه بیولوژیکی آن را افزایش دهد(۱-۳). در مقایسه با سایر فرایندهای تصفیه نظیر جذب سطحی، زدایش با هوا و تغییر شکل بیولوژیکی، فرایند احیا با

اگرچه nZVI به طور وسیعی در احیای آلاینده‌ها استفاده می‌شود، اما هنوز چالش‌های تکنیکی جدی در ارتباط با کاربرد آن وجود دارد. در غیاب یک سطح حمایت کننده، سطح تازه nZVI به علت خاصیت مغناطیسی آن دائماً به توده‌های بزرگ‌تر تبدیل می‌شود (۶،۳). تجمع نانوذرات آهن صفر ظرفیتی منجر به ایجاد اثرات نامطلوبی بر روی واکنش‌پذیری و حرکت آن‌ها می‌شود. به علاوه، nZVI به علت واکنش‌پذیری بالا می‌تواند به آسانی اکسید شود که این مسئله نرخ احیا را به علت تشکیل لایه‌های اکسید که محل‌های فعال سطحی بر روی نانوذره را کاهش می‌دهند، کم می‌کند. بنابراین کنترل تجمع و اکسیداسیون nZVI مسئله عمده و نگرانی اصلی محسوب می‌شود (۳). برای غلبه بر این مشکلات، بسیاری از مطالعات بر تثبیت nZVI بر روی مواد حمایت کننده تمرکز نموده‌اند (۱۰). مطالعات متعدد نشان داده است که تثبیت nZVI بر روی مواد حمایت کننده، پراکندگی، پایداری و واکنش‌پذیری آن را افزایش می‌دهد (۱۵). مواد حمایت کننده می‌تواند شامل رزین‌های پلیمری، زئولیت و کربن فعال، اکسیدهای فلزی و غیره باشد (۱۰). به علاوه انتقال آلاینده به نانوذرات واکنش‌پذیر به علت ساختار متراکم مواد حمایت کننده تا حدی محدود می‌شود (۱۶). در سال‌های اخیر، پلیمرهای هادی با ساختار نانو به علت ترکیب منحصر به فرد، خصوصیات الکترونیکی پلیمرهای هادی و مساحت سطح بزرگ نانوذرات توجه ویژه‌ای را در زمینه‌های علوم نانو و نانو تکنولوژی به خود معطوف داشته‌اند (۱). در میان این نانو پلیمرهای هادی، نانو فیبرهای پلی آنیلین (PANI) مورد توجه بسیاری می‌باشند زیرا می‌توانند به آسانی در مقادیر زیاد سنتز شوند، نسبت سطح به حجم بالایی دارند، خصوصیات اکسیداسیون و احیای خوبی دارند، به سیستم‌هایی با ابعاد کوچک نیاز دارند، هدایت‌پذیری بالا و پایداری بسیار خوبی در محیط دارند که در نتیجه این ویژگی‌ها عملکردی عالی را برای کاربرد بالقوه آن‌ها در سنسورها، ابرخازن‌ها،

آهن صفر ظرفیتی مزایایی نظیر سرعت بالای واکنش، هزینه‌های دستگامی پایین و... را دارد (۱۰). nZVI یک احیا کننده و کاتالیست موثر برای محدوده وسیعی از آلاینده‌های قابل احیا شامل ترکیبات آلی کلرینه، نترات، یون‌های فلزی سنگین، اکسوآنیون‌ها (oxoanions)، تری کلرو اتیلن، نیترو آروماتیک‌ها، آفت کش‌ها، متان‌های کلردار، دی فنیل اتر و حلال‌های آلی می‌باشد (۱۴). تاکنون تحقیقات بسیاری بر روی حذف نیتروبنزن توسط nZVI صورت گرفته است. به عنوان مثال Ling و همکاران (۲۰۱۲) از nZVI تثبیت شده بر روی کربن مزوپور (nZVI/OMC) جهت احیای نیتروبنزن استفاده کردند و گزارش نمودند که راندمان حذف نیتروبنزن توسط nZVI/OMC (۹۲ درصد) در مقایسه با nZVI (۴۹ درصد) و یا کربن تنها (۸۷ درصد) بیش‌تر بوده و علت آن را جذب و احیای سینرژیستی نیتروبنزن بر روی nZVI/OMC ذکر کرده‌اند (۱۵).

Zhang و همکاران (۲۰۱۳) نیز احیای نیتروبنزن را توسط nZVI تثبیت شده بر روی سیلیکای مزوپور (nZVI/SBA) بررسی نموده و راندمان حذف ۹۴ درصد را در طی ۱۲ ساعت فرایند حذف نیتروبنزن با غلظت ۲۰ ppm توسط nZVI/SBA در مقایسه با nZVI تنها (۵۶ درصد) گزارش نمودند (۱۲). نتایج پژوهش Li و همکاران (۲۰۱۴) در حذف p-کلرو نیتروبنزن توسط nZVI و فرایند فتون نشان داد که تخریب کامل آلاینده در مدت زمان ۳۰ دقیقه، pH=۳، دوز ۲۶۸/۸ میلی گرم در لیتر از nZVI، غلظت  $H_2O_2 = 4/9$  میلی مولار در لیتر و غلظت اولیه p-کلرو نیتروبنزن برابر با ۶۰ میلی گرم در لیتر اتفاق می‌افتد که نشانگر کارایی بالای nZVI و فرایند فتون در حذف این آلاینده می‌باشد (۱۳). Amin و همکاران نیز در پژوهش خود در حذف بنزن توسط نانوذرات مگنتیک در شرایط پیوسته، موفق به حذف ۹۸/۷ درصدی این آلاینده در شرایط بهینه (pH=۸، دوز نانوذرات = ۲۰۰۰ میلی گرم، در لیتر، غلظت بنزن = ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و زمان تماس = ۱۴ دقیقه) شدند (۱۴).

تهیه تمامی محلول‌های آزمایشگاهی از آب فوق خالص استفاده شد.

#### دستگاه‌های مورد استفاده

pH متر مدل HACH, HQ 40d برای تنظیم pH شیکر مدل Heidolph Unimax 2010 به منظور اختلاط و دستگاه فور مدل memmert برای خشک کردن نانوفیبر و نانو کامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت. برای قرائت نیتروبنزن اولیه و باقیمانده در نمونه‌ها پس از فرایند تخریب از دستگاه HPLC مدل CECIL CE4100 استفاده شد. مورفولوژی و اندازه پلی آنیلین و کامپوزیت پلی آنیلین/آهن صفر ظرفیتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM; Carl Zeiss, Germany) و میکروسکوپ الکترونی انتقالی (HR-TEM; JEOL, Japan) تعیین شد. برای تعیین الگوی پراش اشعه X از دستگاه افتراق پودری اشعه X (PAN alytical Co. X'pert PRO, UK) استفاده شد. ساختار کریستالی نانو کامپوزیت توسط پراش اشعه ایکس (XRD) مدل (Philips XRD 3100 diffractometer Netherlands) تهیه شد و در نهایت برای تعیین خصوصیات مغناطیسی نانو کامپوزیت از دستگاه مغناطیس سنج لرزشی (VSM, Lakeshore-7307, USA) با میدان مغناطیسی حداکثر 400 kA/m استفاده شد.

سنتز نانوفیبرهای پلی آنیلین و پلی آنیلین/آهن صفر ظرفیتی سنتز نانوفیبرهای پلی آنیلین و پلی آنیلین/آهن صفر ظرفیتی بر اساس روش Bhaumik و همکاران (2015) به صورت زیر انجام شد (21):

#### سنتز نانوفیبرهای پلی آنیلین

نانوفیبرهای پلی آنیلین به روش پلیمریزاسیون اکسیداتیو شیمیایی با اختلاط سریع در دمای اتاق سنتز شدند. در یک فرایند متعارف پلیمریزاسیون، 6 گرم

ترانزیستورهای میدانی و سیستم‌های تصفیه فراهم می‌کند (17، 18). به همین منظور به نظر می‌رسد استفاده از ویژگی‌های منحصر به فرد این دو ترکیب به صورت همزمان تاثیر مثبتی در ارتقا عملکرد حذف نیتروبنزن داشته باشد. در سالیان اخیر استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) به عنوان بخشی از نرم‌افزار آماری طراحی آزمایشات (design of experiments) بسیار چشمگیر شده است. این روش مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری است که جهت توسعه، بهبود و بهینه سازی فرایندهایی به کار می‌رود که در آن‌ها پاسخ مورد نظر تحت تاثیر متغیرهای مختلف قرار داشته و هدف بهینه سازی پاسخ مزبور است (19). علت استفاده از روش سطح پاسخ را می‌توان سادگی، کاهش تعداد نمونه‌های مورد آزمایش، کاهش زمان مورد نیاز جهت انجام آزمایشات، کاهش نیروی انسانی و هزینه انجام آزمایشات دانست. به علاوه این روش آماری اطلاعات ارزشمندی را در مورد اثر متقابل بین متغیرها و پاسخ فراهم می‌کند (20). تاکنون هیچ‌گونه مطالعه‌ای بر روی تخریب نیتروبنزن با استفاده از نانو کامپوزیت پلی آنیلین/آهن صفر ظرفیتی صورت نگرفته است، لذا هدف از این مطالعه سنتز نانو کامپوزیت پلی آنیلین/آهن صفر ظرفیتی، ارزیابی اثر نانو کامپوزیت پلی آنیلین/آهن صفر در تخریب نیتروبنزن و بررسی اثر متغیرهای مستقل شامل pH محلول، دوز نانو کامپوزیت و غلظت NB بر راندمان حذف این آلاینده بوده است.

## مواد و روش‌ها

### مواد مصرفی

مونومر آنیلین ( $C_6H_7N$ )، خلوص 99 درصد، کلرید آهن خشک ( $FeCl_3$ )، بوروهیدرید سدیم ( $NaBH_4$ )، اسید کلریدریک (HCL)، هیدروکسید سدیم (NaOH) نیتروبنزن ( $C_6H_5NO_2$ )، اتانول ( $C_2H_5OH$ ) و استون ( $CH_3)_2CO$ ) با درجه خلوص آزمایشگاهی از نمایندگی شرکت مرک در تهران خریداری شدند. برای

میلی لیتر آب فوق خالص تهیه شد. آزمایشات ناپیوسته در دمای اتاق (۲۵ درجه سلسیوس) انجام شد. آزمایشات با افزودن مقادیر متفاوتی (با توجه به مطالعات مشابه) از دوز نانو کامپوزیت (۰/۲۵، ۰/۸۸ و ۱/۵ گرم در لیتر) به داخل ۵۰ میلی لیتر از محلول حاوی غلظت‌های متفاوت از NB (۴۰، ۱۲۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر) و pH های متفاوت (۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰) بر طبق آزمایشات طراحی شده توسط نرم افزار طراحی آزمایشات انجام شد. برای تنظیم pH از محلول‌های ۰/۱ نرمال اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم استفاده شد. مخلوط با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه به مدت ۴۵ دقیقه همزده شد. بعد از آن، نانو کامپوزیت توسط آهنربای خارجی از محلول جدا شد. سپس باقیمانده NB در محلول با استفاده از دستگاه HPLC مجهز به دتکتور UV و ستون C18 (طول موج ۲۵۴ نانومتر، فاز متحرک اتانول و آب به نسبت حجمی ۵۰/۵۰، نرخ دبی ۱ میلی لیتر در دقیقه و حجم تزریق ۲۰ میکرو لیتر) سنجش شد. در نهایت درصد حذف نیتروبنزن در محلول با استفاده از معادله شماره ۱ محاسبه شد:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{معادله شماره (۱):}$$

که  $C_0$  غلظت اولیه نیتروبنزن و  $C_t$  غلظت نهایی نیتروبنزن در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر به ترتیب قبل و پس از فرایند تخریب می باشد.

#### اعتبار سنجی روش سنجش نیتروبنزن

در این مطالعه علاوه بر این که تزریق نمونه‌ها به دستگاه HPLC با دوبرار تکرار صورت گرفت، برای افزایش میزان دقت و صحت داده‌ها بررسی اعتبار روش با معیارهای خطی بودن<sup>۱</sup>، آستانه تشخیص<sup>۲</sup> (LOD) و آستانه تعیین مقدار<sup>۳</sup> (LOQ) صورت گرفت. مقدار LOD و LOQ با استفاده از منحنی کالیبراسیون و با به

کلرید آهن (III) به عنوان عامل اکسیدکننده در ۸۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر در یک ارلن مایر به حجم ۲۵۰ میلی لیتر حل شد. همزمان برای جلوگیری از رشد ثانویه پلی آنیلین، ۰/۸ میلی لیتر مونومر آنیلین به محلول اکسیدکننده اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه با سرعت rpm ۶۰۰ برای توزیع یکنواخت اکسیدکننده و ملکول‌های مونومر همزده شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۲ روز بدون همزدن نگهداری شد. در پایان پلیمر ترسیب یافته به کمک فیلتر (کاغذی واتمن، شماره ۴۰) جداسازی، پس از شستشو با استون، در فور در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک گردید (۲۱).

#### سنجش کامپوزیت پلی آنیلین/آهن صفر ظرفیتی

برای سنجش پلی آنیلین/آهن صفر، نانوفیبرهای پلی آنیلین تهیه شده از مرحله قبل (بدون جداسازی آن‌ها از محیط پلیمریزاسیون) به عنوان حمایت کننده و محصولات پلیمریزاسیون ( $FeCl_2$  و یا  $FeCl_3$ ) به عنوان منابع تولیدکننده nZVI استفاده شدند. مخلوط پلیمریزاسیون (نانوفیبرهای پلی آنیلین و  $FeCl_2/FeCl_3$ ) تحت نیتروژن اتمسفر برای حمایت از nZVI بر روی نانوفیبرهای پلی آنیلین به طور مکانیکی هم زده شد. ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱ مولار سدیم بورو هیدرید که به صورت تازه تهیه شده قطره قطره به مخلوط حاوی نانوفیبرهای پلی آنیلین اضافه شد که منجر به تشکیل nZVI بر روی ماتریکس نانوفیبرهای پلی آنیلین شد. برای تکمیل احیای منبع آهن، مخلوط به مدت ۲۰ دقیقه دیگر نیز همزده شد. محصول (پلی آنیلین/آهن صفر ظرفیتی) توسط یک آهنربای خارجی جدا شده و پس از شستشو با اتانول و آب و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک گردید (۲۱).

#### آزمایشات ناپیوسته برای حذف نیتروبنزن

محلول استوک (۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر) از نیتروبنزن با انحلال ۸۳/۳ میکرو لیتر از NB در ۱۰۰

1. Linearity  
2. Limit of Detection  
3. Limit of Quantification

دست آوردن انحراف استاندارد قرائت نمونه‌های شاهد ( $S_0$ ) و شیب خط رگرسیون (a) محاسبه شد.

شده است. هم‌چنین نتایج آنالیز واریانس برای مدل‌های کوادراتیک برای درصد حذف NB در جدول شماره ۴ نشان داده شده است.


جدول شماره ۱: محدوده متغیرهای مستقل به روش باکس بنکن

متغیر مستقل	نماد	-۱	۰	+۱
pH	$X_1$	۲	۶	۱۰
غلظت NB (mg/l)	$X_2$	۴۰	۱۲۰	۲۰۰
دوز CNFs (g/l)	$X_3$	۰/۲۵	۰/۸۸	۱/۵

جدول شماره ۲: ماتریکس طراحی آزمایشات متغیرها و سطوح مختلف متغیرها

مراسل آزمایش	دوز CNFs (گرم در لیتر)	غلظت NB (میلی گرم در لیتر)	pH	درصد حذف واقعی	درصد حذف پیش‌بینی شده
۱	۰/۸۸	۱۲۰	۶	۷۵	۶۸/۵۶
۲	۱/۵	۱۲۰	۲	۹۰/۱۲	۸۹/۸۳
۳	۰/۸۸	۴۰	۲	۹۸/۲	۹۴/۷۲
۴	۰/۲۵	۴۰	۶	۶۱/۱۱	۶۳/۱۰
۵	۰/۸۸	۱۲۰	۶	۶۵/۳۴	۶۸/۵۶
۶	۰/۲۵	۱۲۰	۱۰	۵۵	۵۵/۲۹
۷	۱/۵	۱۲۰	۱۰	۶۵	۶۳/۵۱
۸	۰/۲۵	۱۲۰	۲	۶۶/۳۳	۶۷/۸۲
۹	۰/۸۸	۲۰۰	۱۰	۵۲	۵۵/۴۸
۱۰	۰/۸۸	۱۲۰	۶	۶۳/۷۷	۶۸/۵۶
۱۱	۱/۵	۲۰۰	۶	۶۰/۳۹	۵۸/۴۰
۱۲	۰/۸۸	۱۲۰	۶	۶۰/۴	۶۸/۵۶
۱۳	۰/۸۸	۲۰۰	۲	۶۸/۰۶	۷۰/۳۴
۱۴	۱/۵	۴۰	۶	۸۰/۸۹	۸۴/۶۶
۱۵	۰/۸۸	۴۰	۱۰	۷۳	۷۰/۷۲
۱۶	۰/۲۵	۲۰۰	۶	۵۳/۵۱	۴۹/۷۴
۱۷	۰/۸۸	۱۲۰	۶	۷۸/۳۱	۶۸/۵۶

جدول شماره ۳: خصوصیات شیمیایی و ساختار ملکولی نیترو بنزن

فرمول شیمیایی	$C_6H_5NO_2$
جرم مولی	123.06 g/mol
شکل ظاهری	مایع روغنی مایل به زرد
چگالی	1.99 g/cm <sup>3</sup>
نقطه ذوب	5.7 °C (42.3 °F; 278.8 K)
نقطه جوش	210.9 °C (411.6 °F; 484.0 K)
انحلال‌پذیری در آب	0.19 g/100 ml at 20 °C
بو	تند، مانند خمیر واکس کفش
فشار بخار	0.3 mmHg (25°C)
ساختار ملکولی	

## یافته‌ها

اعتبارسنجی روش سنجش نیتروبنزن

۱- خطی بودن (linearity)

طراحی آزمایشات با استفاده از روش سطح پاسخ

روش سطح پاسخ Response surface methodology

(RSM) بر مبنای باکس بنکن برای بهینه‌سازی متغیرها با حداقل تعداد آزمایشات طراحی شده استفاده می‌شود (۲۲).

تعداد مراحل آزمایش (تعداد نمونه) با استفاده از معادله  $N=2k(k-1)+C_0$  محاسبه گردید که در آن k تعداد فاکتورهای مورد بررسی (متغیرها) و  $C_0$  تعداد نقطه مرکزی می‌باشد. در تحقیق حاضر به منظور ارزیابی اثر پارامترهای بهره‌برداری بر روی راندمان حذف NB، تاثیر ۳ فاکتور اصلی شامل غلظت اولیه NB (میلی گرم در لیتر)، دوز نانو کامپوزیت (گرم در لیتر) و pH اولیه محلول بر روی تخریب NB بررسی شد. محدوده آزمایشات و سطوح مختلف متغیرهای بهره‌برداری در جدول شماره ۱ ارائه شده است. در مجموع ۱۷ آزمایش شامل ۵ نقطه مرکزی و ۲ بار تکرار در نقطه مرکزی طراحی شد. نسخه ۷ نرم‌افزار طراحی آزمایشات برای آنالیز رگرسیون داده‌های به دست آمده استفاده شد. برای ارزیابی مناسب بودن مدل، مقدار ضریب رگرسیون ( $R^2$ ) و معنی‌دار بودن آماری معادله مدل با استفاده از تست فیشر بررسی شد:

معادله شماره (۲):

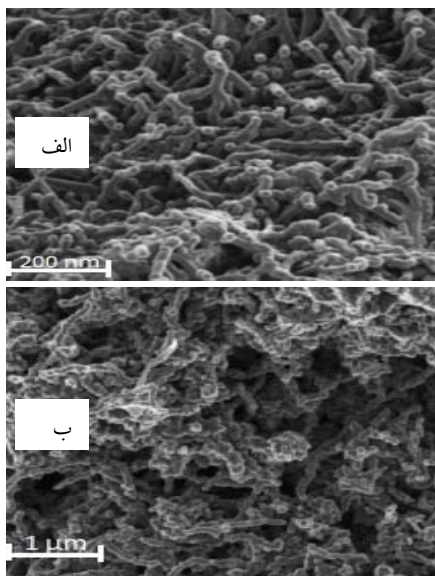
$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \beta_{ij} X_i X_j + \dots + \epsilon$$

که Y راندمان احیای NB،  $\beta_0$  عرض از مبدا (intercept)،  $\beta_i$  ضریب خطی،  $\beta_{ii}$  ضریب درجه دوم (quadratic coefficient)، n تعداد متغیرهای مستقل، X فاکتورهای غیر مستقل و  $\epsilon$  اشتباه تصادفی می‌باشد (۲۳).

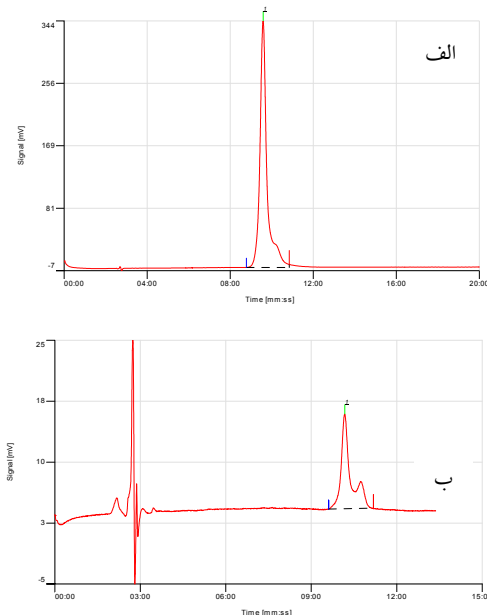
جدول شماره ۲ آزمایشات طراحی شده توسط مدل آماری باکس بنکن را نشان می‌دهد. مقادیر درصد حذف واقعی و پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار در جدول مذکور گزارش شده است. خصوصیات شیمیایی و ساختار ملکولی نیتروبنزن در جدول شماره ۳ آورده

## ۲- حساسیت (sensitivity)

به منظور محاسبه و حساسیت روش از دو کمیت آستانه تشخیص و آستانه تعیین مقدار استفاده شد. حد تشخیص و حد سنجش مقدار غلظتی از ماده مورد آزمایش است که نسبت پیک ایجاد شده آن به نوسان‌های خط زمینه به ترتیب ۳ و ۱۰ باشد. این دو کمیت با استفاده از منحنی کالیبراسیون محاسبه گردیدند. برای این منظور شیب خط منحنی کالیبراسیون (a) و انحراف معیار قرائت نمونه‌های شاهد ( $S_b$ ) محاسبه شد و در روابط مربوط به آستانه تشخیص ( $LOD = \frac{3 \times S_b}{a}$ ) و آستانه تعیین مقدار ( $LOQ = \frac{10 \times S_b}{a}$ ) قرار گرفتند و بر این اساس مقادیر آستانه تشخیص و آستانه تعیین مقدار به ترتیب برابر با ۱/۵ و ۵ میلی گرم در لیتر حاصل گردید. تصویر شماره ۱، تصویر آنالیز SEM برای نانوفیبر پلی آنیلین و نانوفیبر کامپوزیت پلی آنیلین-آهن صفر ظرفیتی و آنالیز TEM را برای نانو کامپوزیت نشان می‌دهد. در تصویر شماره ۲ و ۳ نیز به ترتیب تصویر آنالیزهای VSM و XRD برای نانوفیبر کامپوزیت پلی آنیلین-آهن صفر ظرفیتی نمایش داده شده است.



۵ غلظت مختلف (۱ و ۵ و ۱۰ و ۲۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر) از محلول مادر (۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر) نیتروبنزن تهیه شد و به دستگاه HPLC تزریق شد. پس از محاسبه سطح زیر منحنی برای هر غلظت به صورت جداگانه، منحنی کالیبراسیون رسم گردید و معادله خطی به صورت  $Y=175.57X-39.57$  تعریف شد و ضریب رگرسیون یا ضریب تعیین به صورت  $R^2=0.998$  به دست آمد. در میان نمودارهای حاصل از تزریق استانداردهای مختلف، نمودار کروماتوگرام مربوط به غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر به عنوان نمونه در نمودار شماره ۱-الف نشان داده شده است. در نمودار شماره ۱-ب تصویر کروماتوگرام مربوط به یکی از نمونه‌های نیتروبنزن تزریق شده به دستگاه HPLC نشان داده شده است. همان طوری که از نمودار (الف و ب) پیداست، پیک مربوط به استاندارد نیتروبنزن تزریق شده به دستگاه در حدود زمان بازداری ۱۰ دقیقه خارج گردید.



نمودار شماره ۱: الف- تصویر کروماتوگرام مربوط به استاندارد ۵۰ میلی گرم در لیتر از نیتروبنزن، ب- تصویر کروماتوگرام مربوط به نمونه نیتروبنزن تزریق شده به دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (شرایط نمونه: دوز نانو کامپوزیت ۰/۸۸ g/l، غلظت نیتروبنزن ۴۰ ppm، pH=۲)



## تاثیر pH و غلظت NB

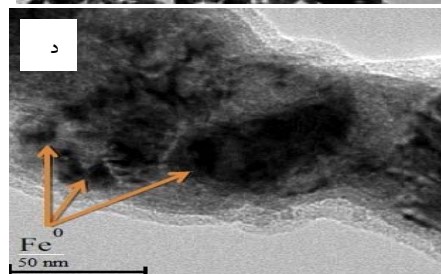
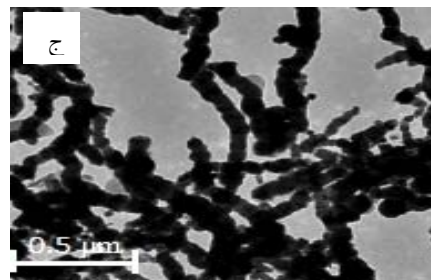
pH یک فاکتور مهم برای خصوصیات سطح ماده تخریب کننده در محلول آبی شناخته می شود. بنابراین بررسی تاثیر pH بر روی فرایند تخریب ضروری به نظر می رسد. نمودار شماره ۲-الف نتایج مربوط به اثر pH در محدوده های اسیدی، خنثی و قلیایی در میزان حذف NB را نشان می دهد. همان طور که از شکل نمایان است، در pH برابر ۲، راندمان حذف در بیش ترین مقدار خود قرار دارد و راندمان حذف وقتی pH از ۲ به ۱۰ می رسد، حدود ۲۰ درصد کاهش می یابد. از طرفی در تصویر مذکور، نتایج مربوط به تاثیر غلظت اولیه NB در حذف آلایندة مورد مطالعه نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که راندمان حذف NB با غلظت اولیه آن رابطه معکوس دارد و نرخ تخریب با افزایش غلظت NB از ۴۰ به ۲۰۰ میلی گرم در لیتر کاهش می یابد.

## تاثیر دوز نانو کامپوزیت و غلظت NB

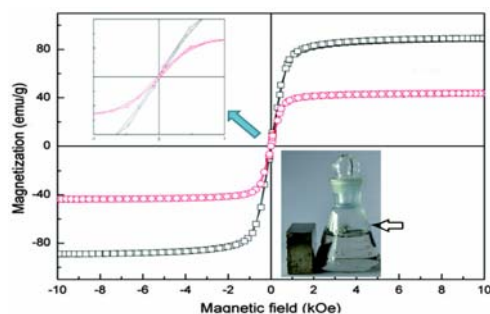
نمودار شماره ۲-ب، نتایج مربوط به اثر دوز نانو کامپوزیت و غلظت اولیه NB را در میزان حذف NB نشان می دهد. بر طبق شکل، راندمان حذف NB با افزایش دوز CNFs تا ۰/۸۸ گرم در لیتر افزایش یافته و در دوزهای بالاتر از این مقدار، شیب نمودار به آرامی افزایش می یابد. به علاوه همانطور که در بالا بدان اشاره شد، نرخ تخریب با افزایش غلظت NB از ۴۰ به ۲۰۰ میلی گرم در لیتر کاهش می یابد.

## تاثیر pH و دوز نانو کامپوزیت

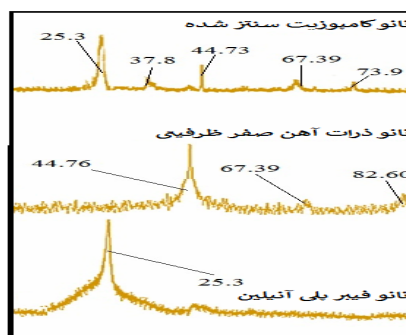
همان گونه که از نمودار شماره ۲-ج نمایان است، در pH برابر ۲، راندمان حذف در بیش ترین مقدار خود قرار دارد و با افزایش pH، راندمان حذف کاهش می یابد. با افزایش دوز نانو کامپوزیت از ۰/۲۵ تا ۱/۵ گرم در لیتر نیز راندمان حذف افزایش می یابد، اما در دوزهای بالاتر از ۰/۸۸، روند افزایش در نمودار شیب ملایم تری به خود می گیرد.



تصویر شماره ۱: آنالیز SEM الف-برای نانوفیبرهای پلی آنیلین (بزرگنمایی  $\times 88.87K$ ) و ب- برای نانوفیبر کامپوزیت پلی آنیلین-آهن صفر ظرفیتی (بزرگنمایی  $\times 28.91K$ ) و آنالیز TEM برای نانوفیبر کامپوزیت پلی آنیلین-آهن صفر ظرفیتی ج- (بزرگنمایی  $\times 10K$ ) و د- (بزرگنمایی  $\times 200K$ )



تصویر شماره ۲: تصویر VSM نانو کامپوزیت پلی آنیلین / آهن صفر ظرفیتی



تصویر شماره ۳: تصویر پراش اشعه ایکس (XRD) نانو کامپوزیت پلی آنیلین / آهن صفر ظرفیتی

جدول شماره ۴: آنالیز واریانس (ANOVA) مدل چند جمله ای

		درجه دو					
	p-value Prob > F	F Value	Mean Square	df	Sum of Squares	Source	
significant	<./,0001	۷۰/۴۹	۶۰۴۷۷	۹	۵۴۴۲/۹۷	Model	
	<./,0001	۵۳۵/۴۵	۴۵۹۴/۰۹	۱	۴۵۹۴/۰۹	A-pH	
	./,000۳	۴۲/۸۶	۳۶۷/۹۵	۱	۳۶۷/۹۵	B-NB Conc.	
	./,00۳۷	۱۸/۳۱	۱۵۷/۰۹	۱	۱۵۷/۰۹	C-CNFs dosage	
	./,0۱۷۴	۹/۵۹	۸۲/۲۶	۱	۸۲/۲۶	AB	
	./,۱۷۷۲	۵/۲۵	۱۹/۳۲	۱	۱۹/۳۲	AC	
	./,۳۳۵۷	۰/۲۵	۲/۱۰	۱	۲/۱۰	BC	
	./,0۰۱۷	۲۴/۰۳	۲۰۶/۲۱	۱	۲۰۶/۲۱	A <sup>2</sup>	
	./,۵۵۳۱	۰/۳۹	۳/۳۳	۱	۳/۳۳	B <sup>2</sup>	
	./,۱۸۶۲	۲/۱۵	۱۸/۴۲	۱	۱۸/۴۲	C <sup>2</sup>	
			۸/۵۸	۷	۶۰/۰۶	Residual	
not significant	./,۱۶۲۱	۲/۹۴	۱۳/۷۸	۳	۴۱/۳۳	Lack of Fit	
			۴/۶۸	۴	۱۸/۷۸	Pure Error	
				۱۶	۵۵۰۲/۰۳	Cor Total	
		۰/۹۹	R-Squared		۲/۹۳	Std. Dev.	
		۰/۹۸	Adj R-Squared		۵۶/۳۵	Mean	
		۰/۸۷	Pred R-Squared		۵/۲۰	C.V. %	
		۲۷/۹۰	Adeq precision		۶۹/۵۳	PRESS	

با به کارگیری روش آماری سطح پاسخ، معادله شماره ۳ که نشان دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان به صورت کدگذاری شده است، حاصل شد:

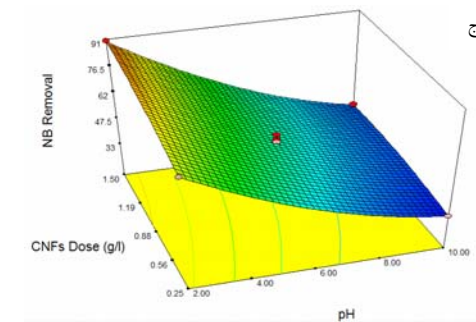
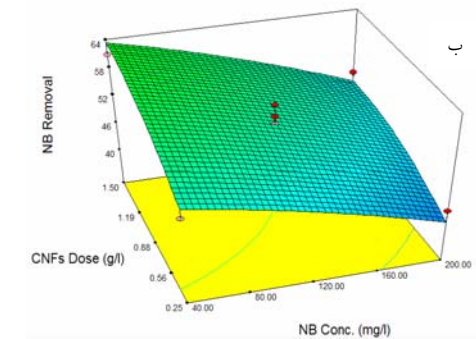
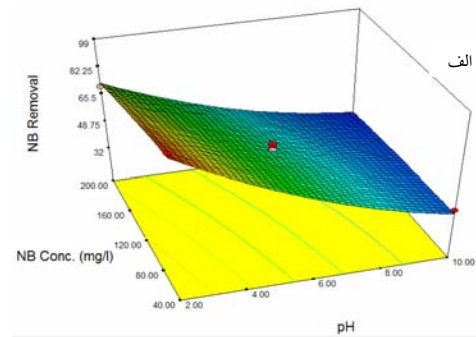
معادله شماره (۳):

$$\begin{aligned} \text{NB Removal} = & +54.46 - 23.96 * X_1 - 6.78 * X_2 + 4.43 * X_3 \\ & + 4.54 * X_1 * X_2 - 2.20 * X_1 * X_3 - 0.73 * X_2 \\ & * X_3 + 7.00 * X_1^2 - 0.89 * X_2^2 - 2.09 * X_3^2 \end{aligned}$$

$X_1$ : pH       $X_2$ : NB Conc,       $X_3$ : CNFs Dosage

بهینه سازی پارامترهای بهره برداری

در این مطالعه از روش آماری سطح پاسخ برای بهینه سازی ترکیبی از پارامترهای مختلف (pH، دوز جاذب و غلظت آلاینده) استفاده شد. مقادیر حد و وزن بالا و پایین و اهمیت پارامترهای فرایند برای تخریب آلاینده هدف، در جدول شماره ۵ نمایش داده شده است. جدول شماره ۶، بهینه سازی پارامترهای مختلف جهت یافتن بالاترین درجه مطلوبیت پاسخ (تخریب NB) را نشان می دهد. در این جدول براساس محدوده های ذکر شده برای متغیرهای آزمایش، شرایط بهینه برای



نمودار شماره ۲: تاثیر متغیرهای بهره برداری - الف تاثیر pH و غلظت NB بر روی حذف آن (زمان: ۴۵ دقیقه، دوز CNFs: ۰/۸۸ گرم در لیتر) و ب- تاثیر دوز CNFs و غلظت NB بر روی حذف آن و ج- تاثیر دوز CNFs و pH بر روی حذف NB (زمان: ۴۵ دقیقه، غلظت NB: ۱۲۰ میلی گرم در لیتر)

آنالیز واریانس و بررسی مناسب بودن مدل

در جدول شماره ۴، داده های آماری مختلف (جمع مربعات خطاها، درجه آزادی، میانگین مربعات، F-value و p-value) که توسط نرم افزار محاسبه شده اند، گزارش شده است. مقدار F و P به ترتیب برابر با ۷۰/۴۹ و <./,0001 بوده است و نشان می دهد که مدل از لحاظ آماری معنی دار بوده و می تواند برای پیش بینی اهداف مورد نظر به کار رود.

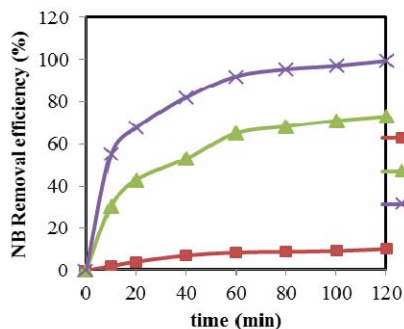
$$v = \frac{dc}{dt} = -k_{obs} c \quad \text{معادله شماره (۴):}$$

که  $v$  نرخ (سرعت) واکنش،  $c$  غلظت NB و  $k_{obs}$  نرخ ثابت واکنش درجه ۱ می باشد. معادله نهایی درجه یکم به صورت زیر می باشد:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = -k_{obs} t \quad \text{معادله شماره (۵):}$$

که  $C_0$  غلظت اولیه NB و  $t$  زمان واکنش می باشد. بنابراین نرخ ثابت واکنش درجه ۱ از شیب خط رگرسیون می تواند محاسبه شود:  $\ln(C/C_0)$  در مقابل زمان (۱).

در نمودار شماره ۳، راندمان حذف NB توسط نانوفیبر پلی آنیلین، نانوذره آهن صفر ظرفیتی و CNFs در شرایط بهینه مقایسه شده است. همان طور که از نمودار مشهود است، راندمان حذف NB توسط CNFs بیش تر از nZVI و نانوفیبر پلی آنیلین به تنهایی می باشد.



نمودار شماره ۳: مقایسه راندمان حذف NB توسط نانوفیبر پلی آنیلین، نانوذره آهن صفر ظرفیتی و CNFs (pH=۲، غلظت NB = ۴۰ میلی گرم در لیتر و دوز برابر با ۰/۸۸ گرم در لیتر)

حداکثر حذف NB (۹۷ درصد) در pH برابر ۲/۰۸، غلظت NB برابر با ۴۵/۸ میلی گرم در لیتر و دوز CNFs برابر با ۱/۳ گرم در لیتر حاصل شد (جدول شماره ۶).

جدول شماره ۵: مقادیر حد و وزن بالا و پایین و اهمیت پارامترهای

متغیر	هدف	حد		وزن	وزن اهمیت
		پایین تر	بالا تر		
pH	در محدوده	۲	۱۰	۱	۳
دوز CNFs	در محدوده	۰/۲۵	۱/۵	۱	۳
غلظت NB	در محدوده	۴۰	۲۰۰	۱	۳
تخریب (درصد)	حداکثر	۵۲	۹۸۲	۱	۵

جدول شماره ۶: بهینه سازی پارامترهای مختلف جهت یافتن بالاترین درجه مطلوبیت پاسخ (تخریب NB توسط CNFs)

راندمان تخریب NB (درصد) در شرایط بهینه		شرایط بهینه	
مطلوبیت	پیش بینی شده	دز نانوذره NB غلظت	pH
		(گرم در لیتر)	(میلی گرم در لیتر)
۹۸۳	۹۷	۱/۳	۲/۰۸

### مطالعات سینتیکی

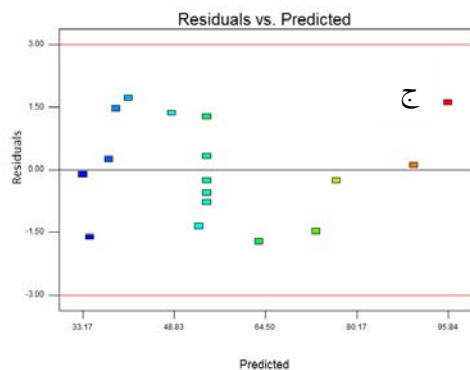
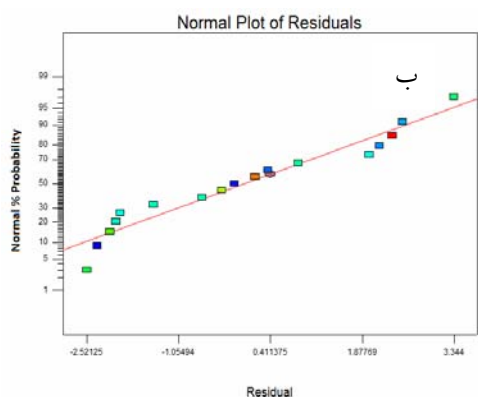
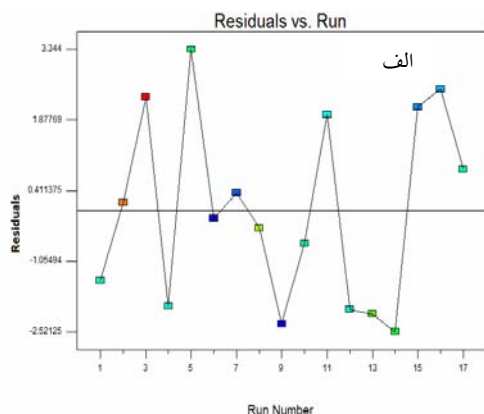
جهت بررسی میزان تغییرات غلظت NB نسبت به زمان می توان از بررسی های سینتیکی بهره برد. در این راستا مدل سینتیکی درجه صفر، اول و دوم مطالعه شد که نتایج حاصل در جدول شماره ۷ نشان داده شده است. با توجه به مقادیر ضریب همبستگی ( $R^2$ ) و ثابت واکنش ( $K_{obs}$ ) مندرج در جدول شماره ۷ نتیجه می شود که نرخ احیای NB توسط CNFs بیش تر از نانوذره آهن صفر به تنهایی می باشد، لذا فرایند تخریب از سینتیک درجه اول پیروی می کند. نرخ واکنش درجه اول می تواند به وسیله معادله شماره ۴ محاسبه شود:

جدول شماره ۷: ضرایب رگرسیون و نرخ ثابت واکنش احیای NB توسط نانوذره آهن صفر ظرفیتی و CNFs در مدل های سینتیکی درجه صفر، یک و دو

عامل تخریب	درجه صفر		درجه یک		درجه دو	
	ضریب همبستگی ( $R^2$ )	نرخ ثابت واکنش ( $K_{obs}$ ) دقیقه <sup>-۱</sup>	ضریب همبستگی ( $R^2$ )	نرخ ثابت واکنش ( $K_{obs}$ ) دقیقه <sup>-۱</sup>	ضریب همبستگی ( $R^2$ )	نرخ ثابت واکنش ( $K_{obs}$ ) دقیقه <sup>-۱</sup>
nZVI	۰/۸۹	۰/۰۷۳	۰/۹۵	۰/۰۷۷	۰/۷۷	۱/۰۳۲
CNFs	۰/۷۸	۰/۰۴۷	۰/۹۸	۰/۰۴۶	۰/۸۵	۰/۰۴۸

## اعتبار سنجی مدل آماری

نتایج آزمایشگاهی، مقادیر پیش‌بینی شده و ضرایب برای محاسبه باقیمانده‌ها استفاده شدند. نمودار شماره ۵ احتمال نرمال بودن (normal probability) توزیع باقیمانده‌ها را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از تفسیر نمودارها بیانگر این است که توزیع باقیمانده به صورت نرمال می‌باشد.



نمودار شماره ۵: نمودار باقیمانده‌ها برای محاسبه درصد حذف در مدل سطح پاسخ (الف، ب و ج)

در جدول شماره ۸، راندمان تخریب نیتروبنزن توسط نانوفیبر کامپوزیت پلی آنیلین/آهن صفر ظرفیتی با مطالعات مشابه مقایسه شده است.

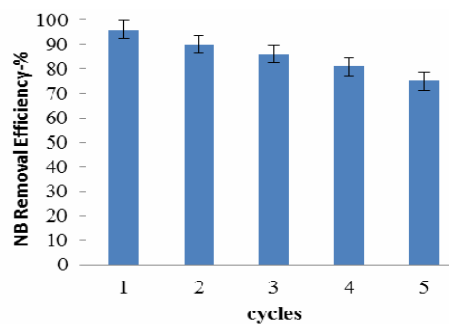
جدول شماره ۸: مقایسه راندمان تخریب نیتروبنزن توسط نانوفیبر کامپوزیت پلی آنیلین/آهن صفر ظرفیتی با مطالعات مشابه

منبع	pH	حداکثر راندمان حذف (درصد)	آلاینده	عامل تخریب کننده
(۱۱)	۲	۹۲	نیتروبنزن	nZVI تثبیت شده بر روی کربن مزوپور (nZVI/OMC)
(۱۲)	۳	۹۴	نیتروبنزن	nZVI تثبیت شده بر روی سیلیکای مزوپور (nZVI/SBA)
(۱۴)	۸	۹۸۷	بنزن	نانوذرات مگنتیک
(۱۳)	۳	۱۰۰	p-کلرو نیتروبنزن	nZVI
(۳۱)	۲	۹۳/۲	نیتروبنزن	nZVI تثبیت شده بر روی رس
(۶)	۳	۹۲/۵	نیتروبنزن	فرایند فتون
(۲)	۲	۸۵	نیتروبنزن	کربن فعال دانه ای/آهن صفر ظرفیتی
تحقیق حاضر	۲	۹۸	نیتروبنزن	پلی آنیلین/آهن صفر ظرفیتی

مطالعات مربوط به قابلیت استفاده مجدد از نانوفیبر

## کامپوزیت پلی آنیلین/آهن صفر ظرفیتی

تعیین قابلیت استفاده مجدد از CNFs برای کاربردهای عملی و در فیلد بسیار حائز اهمیت است. همان طور که در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است، برای محلول حاوی ۴۰ میلی گرم در لیتر از NB، CNFs راندمان حذف بالایی در حذف NB در ۳ سیکل اول (۹۶ درصد تا ۸۶ درصد) و به دنبال آن ۸۱ و ۷۵ درصد برای سیکل‌های چهارم و پنجم داشته است.



نمودار شماره ۴: واکنش پذیری پایدار (مداوم) CNFs برای احیای NB (دوز = CNFs=۰/۸۸، گرم در لیتر، غلظت اولیه =NB=۴۰ میلی گرم در لیتر و pH اولیه =۲)

## بحث

در پژوهش حاضر، با توجه به داده های موجود در جدول شماره ۲، راندمان حذف ۹۸ درصد در  $\text{pH}=2$ ، غلظت  $\text{NB}=40\text{ mg/l}$  و دوز CNFs برابر با  $0/88\text{ g/l}$  حاصل شده است. کم ترین درصد حذف نیتروبنزن نیز در  $\text{pH}=10$ ، غلظت  $\text{NB}=200\text{ mg/l}$  و دوز CNFs برابر با  $0/88\text{ g/l}$  حاصل شد. در پژوهش Mehrizad و همکاران (۲۰۱۶) که بر روی جذب ۱-کلرو-۴-نیتروبنزن توسط نانوفیبرهای کربن صورت گرفته است، بیش ترین راندمان حذف در شرایط بهینه برابر با ۹۷/۵ درصد گزارش شده است که تقریباً مشابه تحقیق حاضر بوده است (۲۹).

Jiao و همکاران (۲۰۱۵) در پژوهش خود در زمینه بهینه سازی حذف نیتروبنزن از فاضلاب با استفاده از ازن/آب اکسیژنه در راکتور با بستر پر شده چرخان، حذف نیتروبنزن را در مدت زمان ۱۰ دقیقه برابر با ۷۶ درصد گزارش نمودند که کم تر از تحقیق حاضر بوده است و علت آن می تواند به دلیل تفاوت در نوع فرایند به کار رفته و زمان واکنش کم تر باشد (۲۵).

Ling و همکاران (۲۰۱۲) پژوهشی را در زمینه جذب و تخریب نیتروبنزن با استفاده از نانوذره آهن صفر نشانده شده بر روی کربن مزوپور ( $\text{nZVI}/\text{OMC}$ ) انجام دادند و گزارش نمودند که راندمان تخریب در غلظت نیتروبنزن برابر با ۸۰ میلی گرم در لیتر، دوز  $\text{nZVI}/\text{OMC}$  برابر با  $0/5$  گرم در لیتر و مدت زمان ۲۴ ساعت برابر با ۹۲ درصد بوده که کمی پایین تر از تحقیق حاضر می باشد و احتمالاً به علت تفاوت در نوع بستر مورد استفاده و شرایط بهینه متفاوت برای حذف نیتروبنزن می باشد (۱۵).

تعیین مشخصات نانو کامپوزیت

در تصویر شماره ۱-الف و ب، آنالیز SEM نانوفیبرهای پلی آنیلین (بزرگنمایی  $\times 88.87\text{K}$ ) و نانوفیبر کامپوزیت پلی آنیلین-آهن صفر ظرفیتی

(بزرگنمایی  $\times 28.91\text{K}$ ) نشان داده شده است. بر طبق آنالیز SEM نانوفیبرهای کامپوزیت پلی آنیلین-آهن صفر ظرفیتی قطر بزرگ تر (۸۰-۵۰ نانومتر) و سطح زیرتری نسبت به نانوفیبرهای پلی آنیلین (۳۰-۵۰ نانومتر) دارند. علت افزایش قطر را می توان به علت تثبیت شدن نانو ذرات آهن صفر بر روی نانوفیبرهای پلی آنیلین دانست. در پژوهشی که توسط Bhaumik و همکاران (۲۰۱۵) در حذف آرسنیک با استفاده از نانوفیبرهای کامپوزیت پلی آنیلین-آهن صفر ظرفیتی انجام شد، نتایج آنالیز SEM نشان داد نانوفیبرهای پلی آنیلین قطری بین ۸۰-۵۰ و سطحی صاف دارند، در حالی که بعد از نشان دادن نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر روی آن، قطر نانو کامپوزیت (۱۱۰-۶۰ نانومتر) و زبری سطح آن در مقایسه با نانوفیبرهای پلی آنیلین تنها افزایش یافت (۲۵). در پژوهش دیگری از Bhaumik و همکاران (۲۰۱۴) در حذف آرسنیک، کروم ۶ ظرفیتی و رنگ قرمز کنگو توسط نانوفیبرهای کامپوزیت پلی آنیلین-آهن صفر ظرفیتی، نتایج آنالیز SEM نشان داد نانوفیبرهای پلی آنیلین قطری بین ۸۰-۵۰ و سطحی صاف داشته و تمایل به تجمع و گلوله ای شدن دارند که بعد از نشان دادن نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر روی آن، قطر نانو کامپوزیت به ۱۵۰-۸۰ نانومتر افزایش یافت و تمایل به تجمع یافتگی و گلوله ای شدن نیز کاهش یافت (۳۱). در ادامه به منظور تفسیر بهتر نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی انتقالی استفاده شد. آنالیز TEM برای نانوفیبر کامپوزیت پلی آنیلین-آهن صفر ظرفیتی با دو بزرگ نمایی ۱۰K و ۲۰۰K در نمودار شماره ۱-ج و د نشان داده شده است. همان گونه که به وضوح می توان دید، ساختار اصلی کامپوزیت به صورت زنجیره ای شکل بوده و نانو فیبر پلی آنیلین ساختار خود را پس از اضافه شدن آهن حفظ کرده است. این مطلب بر این موضوع اذعان دارد که در طی فرایند سنتز کامپوزیت، ساختار بستر دچار تخریب نشده است. از سوی دیگر در نمودار شماره ۱-د، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در

استفاده از نانوفیبر های کامپوزیت پلی آنیلین-آهن صفر ظرفیتی، نتایج آنالیز VSM نشان داد که نانو کامپوزیت سنتز شده دارای توان مغناطیسی در حدود  $22 \text{ emu/g}$  بوده و در دسته مواد فرومغناطیس قرار می گیرد و با یک میدان مغناطیسی آهنربایی ساده، به راحتی پس از حذف آلاینده می تواند از محلول جدا شود (۲۱). در پژوهش piao و همکاران (۲۰۱۴) در بررسی نانوفیبر کامپوزیت پلی آنیلین-آهن صفر ظرفیتی افزوده شده به سوسپانسیون آهن کربونیل و بررسی خصوصیات مگنتیک آن بر طبق نتایج آنالیز VSM، توان مغناطیسی نانو کامپوزیت سنتز شده  $23/1 \text{ emu/g}$  گزارش شده است (۲۸).

آنالیز XRD با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس در ولتاژ ۴۵ کیلوولت و ۳۰ میلی آمپر انجام شد. نانو کامپوزیت پلی آنیلین/آهن صفر ظرفیتی در یک نگهدارنده (هولدر) شیشه ای و از ۱۰ تا ۸۰ درجه اسکن شدند. این محدوده از اسکن، تمام گونه های مهم و اصلی آهن و اکسید آهن را تحت پوشش قرار می دهد. از شکل می توان دریافت نانو فیبر در زاویه  $25/3$  درجه دارای پیک وسیعی است. از سوی دیگر پیک های حاصل در زوایای  $44/76$ ،  $67/39$  و  $82/60$  که با اندیس های ۲۲۰، ۳۱۱ و ۴۰۰ شناخته می شوند، حضور نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی را با ساختاری کرووی شکل بیان می کند. در کامپوزیت سنتز شده تمامی پیک های فوق الذکر مشهود است. این شواهد بدین معناست که کامپوزیت مورد مطالعه با موفقیت سنتز شده است (تصویر شماره ۳). در پژوهش Yue و همکاران (۲۰۱۶) در تخریب اکسایشی رودامین B توسط نانوفیبر کامپوزیت پلی آنیلین-آهن صفر ظرفیتی در حضور نمک سدیمی آنتراکونینون-۲-سولفونیک اسید به عنوان ترکیب الکترون دهنده، نتایج آنالیز XRD حضور نانوذرات آهن صفر ظرفیتی را در محدوده  $2\theta$  برابر با ۴۴ درجه بر روی ساختار نانو کامپوزیت نشان داد (۳۴). در پژوهش انجام شده توسط Guo و همکاران (۲۰۱۶) در حذف رودامین B توسط نانوفیبر کامپوزیت

ساختار کامپوزیت قابل تشخیص هستند. این نانو ذرات عموماً کرووی بوده و دانسیته ای بیش تر از بستر دارند، به همین دلیل با رنگی تیره تر نسبت به بستر دیده می شوند. بر اساس آنالیز صورت گرفته، کامپوزیت دارای اندازه ای در حدود ۴۰ تا ۹۰ نانومتر بوده و نانو ذرات تثبیت شده روی کامپوزیت اندازه ای در بازه ۲۰ تا ۴۰ نانومتر را به خود اختصاص داده اند. نتایج حاصل با مشاهدات بخش قبل هم خوانی دارد. در پژوهش انجام شده توسط Guo و همکاران (۲۰۱۶) در حذف رودامین B توسط نانوفیبر کامپوزیت پلی آنیلین-آهن صفر ظرفیتی، قطر نانو کامپوزیت در آنالیز TEM در محدوده ۴۰ تا ۱۰۰ نانومتر گزارش شده است. به علاوه نقاطی تیره رنگ بر روی بستر پلی آنیلین مشاهده شد که مربوط به نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با دامنه قطر بین ۱۵ و ۳۵ نانومتر بوده است (۳۲).

تصویر شماره ۲، آنالیز VSM را برای نانو کامپوزیت سنتز شده در دمای اتاق (۲۵ درجه سلسیوس) در محدوده میدان مغناطیسی  $\pm 10$  کیلو اورستد (KOE) و در محدوده مغناطیس اشباع  $\pm 100 \text{ emu/g}$  نشان می دهد. همان گونه که دیده می شود، نانو ذرات آهن صفر در محدوده مغناطیس اشباع  $85 \text{ emu/g}$  قرار دارد ولی نانو کامپوزیت مورد بررسی در مطالعه حاضر دارای توان مغناطیسی  $40 \text{ emu/g}$  می باشد. کاهش در محدوده مغناطیسی اشباع می تواند به دلیل حضور نانوفیبر پلی آنیلین در ساختار کامپوزیت باشد. در مجموع با توجه به این که نانو کامپوزیت سنتز شده دارای مقدار مغناطیسی اشباع بالای ۳۵ می باشد، می توان این ماده را در خانواده مواد سوپر پارا مغناطیسی تقسیم بندی کرد. به منظور بررسی توان جدا سازی این کامپوزیت پس از فرایند تصفیه از آهنربای خارجی استفاده شد. همان گونه که تصویر شماره ۲ نشان می دهد، کامپوزیت سنتز شده به سادگی و بدون حضور کوچک ترین باقی مانده ای از نمونه جداسازی شده است. در پژوهش Bhaumik و همکاران (۲۰۱۵) در حذف آرسنیک با

پلی آنیلین - آهن صفر ظرفیتی، زاویه  $20/34$  و  $44/78$  درجه به ترتیب پیک مربوط به نانوفیبر پلی آنیلین و آهن صفر ظرفیتی گزارش شده است (۳۲).

در پژوهش Piao و همکاران (۲۰۱۵) نتایج آنالیز XRD در بررسی نانوفیبر کامپوزیت پلی آنیلین-آهن صفر ظرفیتی افزوده شده به سوسپانسیون آهن کربونیل و بررسی خصوصیات مگنتیک آن یک پیک بلند در زاویه  $44/79$  درجه و یک پیک کوچک در  $66/15$  درجه را نشان داده است که مربوط به نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بوده اند. این نشان می دهد که نانوذرات به خوبی بر روی سطح نانوفیبرهای پلی آنیلین قرار گرفته اند. متوسط قطر نانوذرات بر روی بستر نانوفیبر  $14/27$  میلی متر گزارش شده است (۲۸).

اثر متغیرهای بهره برداری (pH، غلظت NB و دوز نانوکامپوزیت)

pH یک فاکتور مهم برای خصوصیات سطح ماده تخریب کننده در محلول آبی شناخته می شود. بنابراین بررسی تاثیر pH بر روی فرایند تخریب ضروری به نظر می رسد. تاثیر مقادیر pH اولیه بر روی حذف NB در نمودار شماره ۲ - الف نشان داده شده است. راندمان حذف NB وقتی pH از ۲ به ۱۰ می رسد، حدود ۲۰ درصد کاهش می یابد که نشان می دهد pH پایین تر محلول برای احیای NB توسط CNFs مناسب تر است. نتایج مشابهی در این زمینه توسط محققین دیگر گزارش شده است (۱-۳). علت این مسئله را می توان به اختصار به صورت زیر بیان کرد. در شرایط اسیدی نه تنها خوردگی آهن زیاد می شود بلکه هیدروکسید آهن و دیگر لایه های غیر فعال حذف شده بر روی سطح  $Fe^0$ ، سبب تولید محل های فعال تازه می شود که متعاقباً به افزایش نرخ حذف کمک می کند (۲، ۱۰). در عوض، pH های قلیایی، به طور معنی داری تشکیل رسوبات هیدروکسید آهن را افزایش می دهند که در نتیجه سبب تولید یک لایه سطحی یا یک لایه غیرفعال بر روی

CNFs می شوند که این مسئله منجر به جلوگیری از انجام واکنش های بیش تر شامل انتقال مستقیم الکترون و پروتون می شود (۱۴). حذف NB در  $pH > 2$  کاهش می یابد که می تواند به دلایل زیر باشد: بار سطحی در نقطه ایزوالکتریک خنثی است که مقدار pH ایزوالکتریک برای CNFs، ۳-۴ به دست آمد. در مقادیر pH پایین تر از نقطه ایزوالکتریک، بار سطحی خالص مثبت است، در حالی که در مقادیر pH بالاتر از آن، بار سطحی خالص منفی است. از آنجایی که NB یک ترکیب غیر یونی است، جذب بالاتر در pH ایزوالکتریک، یعنی جایی که بار سطح CNFs خنثی است و می تواند از جذب NB حمایت کند، اتفاق می افتد. نتایج مشابهی برای جذب NB بر روی نانولوله های کربنی تک جداره مشاهده شد که علت راندمان بالاتر در pH اسیدی خوردگی آهن در pH های پایین و ایجاد یک سطح تازه فعال ذکر شده است (۲).

Tong و همکاران نیز در پژوهش خود در حذف نیتروبنزن با استفاده از نانوذرات آهن تثبیت شده بر روی یک غشای نایلونی، pH ۳ را به عنوان pH بهینه گزارش نمودند و علت افزایش راندمان حذف در pH های اسیدی را این گونه بیان نمودند: با کاهش pH، غلظت آهن دو ظرفیتی در محلول افزایش می یابد که این مسئله واکنش های احیا و به دنبال آن درصد حذف نیتروبنزن را افزایش می دهد (۱۶).

Dong و همکاران (۲۰۱۵) نیز در مطالعه خود در تخریب نیتروبنزن توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در pH های اسیدی، راندمان حذف بالاتری را گزارش نمودند. به این علت که در pH های پایین، واکنش های احیا، با جلوگیری از تشکیل یون های هیدروژن بیش تر، افزایش یافته، لذا خوردگی آهن در pH های پایین با سرعت بیش تری اتفاق می افتد در نتیجه به علت ایجاد سطح تازه بر روی آهن راندمان حذف افزایش می یابد (۳۰).

بنابراین بر اساس تاثیر pH اولیه بر روی واکنش می توان به این نتیجه رسید که در فرایند تخریب NB در

تماس مستقیم آلاینده با عامل حذف سبب کاهش راندمان حذف خواهد شد (۲، ۱۰، ۱۶).

تاثیر دوز CNFs بر روی حذف NB در نمودار شماره ۲- ج نشان داده شده است. بر طبق نمودار، راندمان حذف NB با افزایش دوز CNFs تا ۰/۸۸ گرم در لیتر افزایش یافته و در دوزهای بالاتر از این مقدار، شیب نمودار به آرامی افزایش می‌یابد. افزایش راندمان حذف به علت در دسترس بودن مساحت سطح و مکان‌های جذب بیش‌تر برای تعداد ثابتی از ملکول‌های NB می‌باشد (۱۵). به علاوه این بدین معنی است که CNFs کافی می‌تواند سطح تماس بیش‌تر و مکان‌های تماس موثرتری را که سرعت واکنش را بهبود می‌بخشد فراهم کند و افزایش مکان‌های واکنش در یک دوز آهن بالاتر منجر به افزایش راندمان حذف NB خواهد شد (۲۸، ۳۶، ۳۷). درصد حذف NB برای دوز CNFs برابر با ۰/۲۵ و ۱/۵ گرم در لیتر به ترتیب ۵۵ درصد و ۷۲ درصد گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد که تخریب NB به طور معنی‌داری تحت تاثیر مقدار جایگاه‌های فعال می‌باشد (۳۸). به طور کلی، دوز زیاد CNFs، می‌تواند راندمان حذف را به طور قابل توجهی بهبود ببخشد، اما به طور همزمان سبب افزایش آشکار در آهن محلول و لجن آهن می‌شود. بنابراین دوز اضافی نمک آهن منجر به نیاز به تصفیه بیش‌تر پساب قبل از تخلیه آن به آب‌های پذیرنده می‌گردد (۱۲، ۱۳). لازم به ذکر است که با افزایش دوز CNFs از ۰/۲۵ به ۱/۵ گرم در لیتر، افزایش معنی‌داری در احیای NB مشاهده نشد. این مسئله نشان می‌دهد که مکان‌های واکنش برای احیای NB اشباع شده‌اند و واکنش با فاکتورهای دیگری نظیر انتقال NB از محلول به سطح CNFs محدود می‌شود (۳۹-۴۱).

نتایج مشابهی در پژوهش Ren و همکاران (۲۰۱۴) در حذف نیتروبنزن توسط آهن صفر تثبیت شده بر روی بنتونیت آلی مشاهده شده است که علت افزایش راندمان حذف با افزایش دوز، افزایش سطح تماس و ایجاد

حضور CNFs، pH اسیدی نظیر ۲ سودمند می‌باشد. نمودار شماره ۲-ب، تاثیر غلظت اولیه NB را بر روی راندمان حذف آن نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که راندمان حذف NB با غلظت اولیه آن رابطه معکوس دارد و نرخ تخریب با افزایش غلظت NB از ۴۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، حدود ۲۰ درصد کاهش می‌یابد. احیای NB توسط CNFs یک واکنش هتروژن (ناهمگن) شامل جذب NB و سپس واکنش شیمیایی می‌باشد. بر طبق نتایج، افزایش غلظت NB، سبب کاهش حذف آن می‌شود (۱۹، ۲۰). علت رابطه معکوس بین غلظت آلاینده در مقابل راندمان این حقیقت است که با افزایش غلظت اولیه NB، مولکول‌های یونیزه شده بیش‌تری روی سطح نانو کامپوزیت جذب می‌شود. در غلظت‌های بالای آلاینده، نانو ذرات آهن صفر در اثر تخریب NB در سطح نانو کامپوزیت اکسید شده و به مرور زمان قدرت تخریب خود را از دست می‌دهند. از سوی دیگر، جذب مولکول‌های یونیزه شده NB منجر به اشغال جایگاه‌های فعال عامل حذف که توانایی به دام انداختن آلاینده و تخریب آن را دارند خواهد شد که متعاقباً کاهش تماس مستقیم آلاینده با عامل حذف را به دنبال دارد و در نتیجه راندمان حذف کاهش می‌یابد. این موضوع نیز بدیهی است که ثابت بودن میزان نانو کامپوزیت در مقابل افزایش میزان غلظت NB سبب کمبود در سطوح فعال عامل حذف شده و میزان سرعت انتقال جرم در غلظت‌های بالاتر کاهش می‌یابد که این امر راندمان و سرعت تخریب را کاهش می‌دهد. یافته‌های حاضر با نتایج حاصل از پژوهش‌های انجام شده توسط Daun (۲۰۱۶)، Hu (۲۰۱۵) و Zhang (۲۰۱۳) مطابقت داشته است. در هر سه مورد از پژوهش‌های مذکور، علت رابطه معکوس بین غلظت آلاینده در مقابل راندمان، این گونه ذکر شده است: جذب مولکول‌های NB روی بستر حذف، منجر به اشغال جایگاه‌های فعال بر روی بستر شده که در نتیجه توانایی به دام انداختن آلاینده و تخریب آلاینده کاهش یافته و به دنبال آن، کاهش



مکان های تماس موثرتر بین سطح تخریب و آلاینده ذکر شده است (۱۰).

Fu (۲۰۱۳) و نیز Li (۲۰۱۳) در پژوهش‌هایی که بر روی حذف نیتروبنزن انجام دادند، گزارش نمودند که با افزایش دوز، راندمان تخریب آلاینده افزایش می‌یابد و علت آن را افزایش مکان‌های واکنش و جایگاه‌های فعال بیش‌تر جهت حذف نیتروبنزن در دوزهای بالاتر عامل تخریب کننده ذکر نموده‌اند (۳۸،۳). Dong و همکاران (۲۰۱۵) نیز در پژوهش خود در حذف نیتروبنزن توسط نانوذره آهن صفر ظرفیتی به نتایج مشابهی دست یافتند. نتایج نشان داد دوزهای بالاتر از نانوذره آهن صفر ظرفیتی سبب حذف بیش‌تر NB می‌شود و علت آن را تماس بیش‌تر آلاینده با سطح نانوذره به علت ایجاد سطح بیش‌تر در دوزهای بالاتر از نانوذره گزارش نموده‌اند (۳۰).

#### آنالیز واریانس و بررسی مناسب بودن مدل

در جدول شماره ۴، داده‌های آماری مختلف (جمع مربعات خطاها، درجه آزادی، میانگین مربعات، F-value و p-value) نشان داده شده است. مقدار P و F به ترتیب برابر با ۷۰/۴۹ و  $0/001 <$  بوده است و نشان می‌دهد که مدل از لحاظ آماری معنی‌دار بوده و می‌تواند برای پیش‌بینی اهداف مورد نظر به کار رود. به علاوه جدول شماره ۴، فاکتورهای معنی‌دارتر و اثر متقابل آن‌ها را بر پاسخ نشان می‌دهد. در این مورد  $A, B, C, AB, A^2$  فاکتورهای معنی‌دار مدل می‌باشند. مقدار P بیش‌تر از ۰/۰۵ است که معنی‌دار نمی‌باشد. محاسبه عدم تطابق (lack of fit)، می‌تواند دلیل خوبی برای صحت داده‌های مدل باشد. در واقع معنی‌دار نبودن این پارامتر مطلوب است و به این معنی است که مدل می‌تواند به خوبی فرایند حذف NB را در شرایط گوناگون ترکیب سه فاکتور مستقل فوق، پیشگویی کند. مقدار این پارامتر در بررسی پیش‌رو برابر ۲/۹۴ حاصل شد. معنی‌دار نشدن این پارامتر از دیگر شواهد

کارایی مناسب مدل انتخاب شده برای تفسیر داده‌ها می‌باشد. ضریب رگرسیون پیش‌بینی شده (Pred. R-Squared) برابر با ۰/۸۷ است و در توافق منطقی با ضریب رگرسیون تنظیم شده (Adj. R-Squared) که برابر با ۰/۹۸ بوده است، می‌باشد. دقت کافی (Adeq. Precision) نسبت سیگنال به نویز (میانگین به انحراف معیار) را اندازه می‌گیرد که نسبت بزرگ‌تر از ۴ مطلوب است. در این پژوهش نسبت ۲۷/۹ نشانگر وجود سیگنال کافی می‌باشد.

#### مطالعات سینتیکی

جهت بررسی میزان تغییرات غلظت NB نسبت به زمان می‌توان از بررسی‌های سینتیکی بهره برد. در این راستا مدل سینتیکی درجه صفر، اول و دوم مطالعه شد. ضرایب رگرسیون و نرخ ثابت واکنش احیای NB توسط نانوذره آهن صفر ظرفیتی و CNFs در مدل سینتیکی درجه صفر، درجه ۱ و درجه ۲ در جدول شماره ۶ نشان داده شده است. از آنجایی که بالاترین نرخ ثابت واکنش و ضریب همبستگی برای هر دو عامل تخریب (CNFs و nZVI) در سینتیک درجه یک مشاهده شد، می‌توان به این نتیجه رسید که فرایند تخریب NB از سینتیک درجه یک پیروی می‌کند. همان‌طور که در جدول مشهود است، مقدار نرخ ثابت واکنش در سینتیک درجه یک برای نانوذره آهن صفر ظرفیتی و CNFs به ترتیب برابر با ۰/۰۷۷ و ۰/۳۶ (دقیقه<sup>-۱</sup>) می‌باشد. به عبارت دیگر نرخ کاهش NB، توسط CNFs ۴/۶ برابر نانوذره آهن صفر می‌باشد که واکنش‌پذیری بالاتر این ترکیب را نشان می‌دهد. راندمان حذف NB توسط نانوفیبر پلی آنیلین، نانوذره آهن صفر ظرفیتی و CNFs در شرایط بهینه (pH=۲، غلظت NB = ۴۰ میلی گرم در لیتر و دوز برابر با ۰/۸۸ گرم در لیتر) در فواصل زمانی مختلف بررسی گردید و نتایج در نمودار شماره ۳ نشان داده شده است. بر طبق شکل، راندمان حذف NB در مدت زمان ۶۰ دقیقه

توسط نانوفیبر پلی آنیلین، نانوذره آهن صفر ظرفیتی و CNFs به ترتیب برابر با ۸/۴ درصد، ۶۵ درصد و ۹۲ درصد بوده است (۲۲). بر طبق نمودار، بعد از حدود ۱۰ دقیقه افزایش شدیدی در راندمان حذف NB توسط CNFs مشاهده می شود که این مسئله به علت باند شدن NB از محلول به پلی آنیلین از طریق فرایند جذب قوی می باشد. این مهم ترین عامل در حمایت از آهن صفر ظرفیتی بر روی نانوفیبرهای پلی آنیلین به عنوان پدیده ای که منجر به افزایش غلظت واکنش دهنده ها در مجاورت مکان های واکنشی آهن صفر ظرفیتی می شود، می باشد. به علاوه وقتی نانوفیبرهای پلی آنیلین با مساحت سطح زیاد در تماس با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی قرار می گیرند، به عنوان یک ماتریکس حمایتی خوب جهت پیشگیری از انباشته شدن و توده ای شدن نانوذرات آهن صفر عمل می کنند که در نتیجه واکنش پذیری بالای نانوذرات حفظ می شود. بنابراین می توان نتیجه گیری کرد که نانوفیبرهای پلی آنیلین موجود در CNFs به عنوان عامل ارتقاء دهنده تخریب NB و پخش کننده نانوذرات آهن صفر می توانند عمل کنند که دلالت بر این امر دارد که حذف NB توسط CNFs بر اساس جذب به طور همزمان یا متوالی و متعاقب آن تخریب می باشد (۳۷).

#### مطالعات مربوط به قابلیت استفاده مجدد از نانوفیبر کامپوزیت پلی آنیلین/آهن صفر ظرفیتی

تعیین قابلیت استفاده مجدد از CNFs برای کاربردهای عملی و در فیلد بسیار حائز اهمیت است. همان طور که در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است، برای محلول حاوی ۴۰ میلی گرم در لیتر از NB، طی ۵ سیکل متوالی، راندمان حذف NB توسط CNFs از ۹۶ درصد به ۷۵ درصد می رسد. دلیل اصلی این که CNFs می تواند مورد استفاده مجدد قرار گیرد، به علت اثر بازدارنده محصولات خوردگی نظیر هیدروکسیدها/اکسیدهای آهن بر روی نانوذره آهن صفر می باشد (۲۹). تشکیل

لایه های اکسید کننده می تواند در نتیجه اکسیداسیون NB و یا اکسیژن محلول باقیمانده در ظرف واکنش باشد. اکسیدهای آهن اطراف نانوذرات آهن صفر ظرفیتی را به عنوان یک لایه غیر فعال احاطه می کند و به این طریق از اکسیداسیون سریع آن به وسیله آب و یا اتمسفر جلوگیری می کند. بنابراین، CNFs بدون این که سریعاً واکنش پذیری خود را از دست بدهد، می تواند چندین بار مورد استفاده قرار گیرد (۴۳). در پژوهش Bhaumik و همکاران (۲۰۱۵) در حذف آرسنیک، کروم ۶ ظرفیتی و رنگ قرمز کنگو توسط نانوفیبرهای کامپوزیت پلی آنیلین-آهن صفر ظرفیتی، برای بررسی قابلیت استفاده مجدد نانوکامپوزیت در حذف آرسنیک، ۳ مرحله متوالی جذب و واجذب انجام شد. ظرفیت جذب  $PANI/Fe^0$  در اولین مرحله جذب  $9/81 mg/g$ ، در مرحله بعدی  $8/75 mg/g$  و در مرحله سوم  $5/38 mg/g$  گزارش شده است. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت طی فرایند تصفیه با NaOH به راحتی قابلیت استفاده مجدد برای حذف آرسنیک را پیدا می کند (۲۵).

در پژوهش Guo و همکاران (۲۰۱۶) راندمان حذف رودامین B توسط نانوفیبرهای کامپوزیت پلی آنیلین-آهن صفر ظرفیتی بعد از ۳ سیکل، به ۷۵ درصد رسید که مشابه با تحقیق حاضر بوده است. نویسندگان مقاله اظهار نمودند که علت کاهش راندمان حذف در سیکل سوم ممکن است در ارتباط با تخریب ساختار نانوفیبر باشد که منجر به کاهش مساحت سطح نانوکامپوزیت و در نهایت کاهش راندمان حذف در سومین سیکل شده است (۲۷).

Yue و همکاران نیز در پژوهش خود در بررسی قابلیت استفاده مجدد نانوکامپوزیت پلی آنیلین-آهن صفر ظرفیتی در حذف رودامین B گزارش نمودند که راندمان حذف آلاینده بعد از ۳ سیکل متوالی و طی مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به ۸۲/۷ درصد رسید. نویسندگان هم چنین گزارش نمودند که کاهش راندمان می تواند به

علت های زیر باشد: ۱- تجمع مواد روی بستر نانوکامپوزیت که می تواند سبب کاهش فعالیت سطح آن شود و ۲- بخشی از مواد آلی جذب شده بر روی سطح نانوکامپوزیت مانع از تبادل اکسیژن با سطح نانوکامپوزیت می شود (۳۴).

#### اعتبار سنجی مدل آماری

نمودار شماره ۵ (الف، ب و ج) احتمال نرمال بودن (normal probability) توزیع باقیمانده ها را بررسی می کند. نمودار شماره ۵- الف که پراکنش باقیمانده ها نسبت به ترتیب زمان جمع آوری داده ها را نشان می دهد، برای بررسی استقلال بین باقیمانده ها به کار می رود. در صورت مشاهده نشدن هرگونه روندی مانند سینوسی بودن در این نمودار فرض نرمال بودن باقیمانده ها پذیرفته می شود. در نمودار بالا از آن جایی که منحنی ترسیم شده به صورت خطوط شکسته است و نه سینوسی، لذا فرض نرمال بودن باقیمانده ها در این قسمت پذیرفته می شود. نمودار شماره ۵- ب برای بررسی نرمال بودن باقیمانده ها هستند. نمودار بالا P-P است که خط وسط نیمساز ربع اول مقادیر مورد انتظار توزیع نرمال است و نقاط رنگی باقیمانده ها هستند که اگر این نقاط رنگی به خط نزدیک باشند، بیان کننده نرمال بودن باقیمانده ها است. مطابق شکل، نزدیکی نقاط رنگی به خط نیمساز می تواند نرمال بودن باقیمانده ها را تایید کند. نمودار شماره ۵- ج پراکنش باقیمانده ها نسبت به مقادیر برازش داده شده است و برای بررسی فرض ثابت بودن واریانس باقیمانده ها است. در صورتی که در این نمودار روند خاصی دیده نشود، فرض ثابت بودن واریانس هم پذیرفته می شود. از آن جایی که در نمودار بالا روند خاصی که بیان کننده زیاد شدن یا کم شدن واریانس باشد، دیده نمی شود، پس فرض ثابت بودن واریانس نیز پذیرفته می شود. لذا با توجه به تحلیل های انجام شده بر روی نمودارهای فوق و مورد قبول واقع شدن فرض های مورد نظر، مدل انتخاب شده برای تحلیل داده ها مناسب است (۴۴). فاکتور عدم تطابق (lack of fit) برای مدل

معنی دار نیست ( $p = 0.74 > 0.05$ ) و در واقع معنی دار نبودن این پارامتر مطلوب است و به این معنی است که مدل می تواند به خوبی فرایند حذف NB را در شرایط گوناگون ترکیب سه فاکتور مستقل فوق، پیشگویی کند. ضریب تغییرات نیز بسیار کم است (۱۰ درصد = C.V.) و پایین بودن آن به وضوح توانایی بالای مدل مورد استفاده را در حذف NB نشان می دهد (۴۵). بر طبق معادله شماره ۴، ضرایب مربوط به پارامترهای pH و غلظت آلاینده منفی و سایر ضرایب مثبت می باشند، این موضوع نشان دهنده تاثیر منفی این دو پارامتر بر روی راندمان حذف می باشد. به عبارت ساده تر، با افزایش pH و غلظت آلاینده، راندمان حذف کاهش می یابد. با توجه بیش تر به معادله شماره ۴ می توان دید که بیش ترین ضریب مربوط به پارامتر A (pH) می باشد. این بدین معناست که pH بیش ترین تاثیر را در فرایند حذف NB دارد.

در پایان می توان نتیجه گیری کرد که در این مطالعه به طور موفقیت آمیزی از روش آماری سطح پاسخ برای بهینه سازی اثرات فردی و متقابل پارامترهای بهره برداری استفاده شده است. آزمایشات نشان داد که فاکتورهای موثر در تخریب NB، pH، غلظت NB، دوز CNFs و اثر متقابل بین غلظت اولیه NB و دوز CNFs بوده است. به علاوه نتایج نشان داد مهم ترین فاکتور موثر بر فرایند تخریب pH محلول می باشد. بررسی های سینتیکی نیز نشان داد که فرایند تخریب NB توسط CNFs از سینتیک درجه یک پیروی می کند. نتایج آنالیز واریانس نیز ثابت نمود که توافق معنی داری بین مدل و داده های آزمایش وجود دارد.

### سپاسگزاری

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران با کد طرح ۹۴-۰۵-۲۷-۲۷۵۰۹ می باشد. بدین وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ایران تشکر و قدردانی به عمل می آید.

## References

- Dong J, Wen C, Liu D, Zhang W, Li J, Jiang H, et al. Study on degradation of nitrobenzene in groundwater using emulsified nano-zero-valent iron. *J Nanopart Res.* 2015; 17(1): 1-11.
- Hu S, Yao H, Wang K, Lu C, Wu Y. Intensify removal of nitrobenzene from aqueous solution using nano-zero valent iron/granular activated carbon composite as fenton-like catalyst. *Water Air Soil Pollut.* 2015; 226(5): 1-13.
- Li H, Zhao Y-S, Zhao R, Ma B-W, Chen Z-F, Su Y, et al. Characteristics and kinetics of nitrobenzene reduction by sucrose-modified nanoiron. *Chem Res Chin Univ* 2013; 29(4): 765-770.
- U S EPA. Initial report of the TSCA Interagency Testing Committee to the administrator, Environmental Protection Agency. Washington D.C Environmental Protection Agency. 1987.
- MD W, S L. Organic contaminants in Canadian municipal sludges. *Waste Manage Res.* 1989; 7: 63-82.
- CA S, AF W, TJ H. Assessment of priority pollutant concentrations in the United States using STORET database. *Environ Toxicol Chem.* 1985;4 :131-142.
- DR Y, RW G, RB B, DA B, PA T, MJ M. Wastewater inputs and marine bioaccumulation of priority organic pollutants off southern California. RL J, WA B, JA C, editors 1983.
- ME R, JF P, J G, TE I. Comparison of downhole and surface sampling for the determination of volatile organic compounds (VOCs) in ground water. *Ground Water Monit Rev.* 1992; 12: 126-133.
- M F, TM G, HA J, K M, CP S. Organic micropollutants in drinking water. Medmenham: Water Research Centre (Technical Report TR159). 1981.
- Duan H, Liu Y, Yin X, Bai J, Qi J. Degradation of nitrobenzene by Fenton-like reaction in a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/schwertmannite system. *Chem Eng J.* 2016; 283: 873-879.
- Pathak T, Vasoya N, Natarajan TS, Modi KB, Tayade RJ, editors. Photocatalytic degradation of aqueous nitrobenzene solution using nanocrystalline Mg-Mn ferrites. *Mater Sci Forum.* 2013; 764: 116-129.
- Wang AJ, Cheng HY, Liang B, Ren NQ, Cui D, Lin N, et al. Efficient reduction of nitrobenzene to aniline with a biocatalyzed cathode. *Environ Sci Technol.* 2011; 45(23): 10186-10193.
- Roy P, Periasamy AP, Liang CT, Chang HT. Synthesis of graphene-ZnO-Au nanocomposites for efficient photocatalytic reduction of nitrobenzene. *Environ Sci Technol.* 2013; 47(12): 6688-6695.
- Ren C, Li Y, Li J, Sheng G, Hu L, Zheng X. Immobilization of nanoscale zero valent iron on organobentonite for accelerated reduction of nitrobenzene. *J Chem Technol Biotechnol.* 2014; 89(12): 1961-1966.
- Ling X, Li J, Zhu W, Zhu Y, Sun X, Shen J, et al. Synthesis of nanoscale zero-valent iron/ ordered mesoporous carbon for adsorption and synergistic reduction of nitrobenzene. *Chemosphere.* 2012; 87(6): 655-660.
- Zhang R, Li J, Liu C, Shen J, Sun X, Han W, et al. Reduction of nitrobenzene using nanoscale zero-valent iron confined in

- channels of ordered mesoporous silica. *Colloids Surf, A*. 2013; 425: 108-114.
17. Li B, Zhu J. Removal of p-chloronitrobenzene from groundwater: Effectiveness and degradation mechanism of a heterogeneous nanoparticulate zero-valent iron (NZVI)-induced Fenton process. *Chem Eng J*. 2014; 255: 225-232.
  18. Amin MM, Bina B, Majd AMS, Pourzamani H. Benzene removal by nano magnetic particles under continuous condition from aqueous solutions. *Front Environ Sci Eng*. 2014; 8(3): 345-356.
  19. Li H, Zhao YS, Zhou R, Chen ZF, editors. Effect of Common Dissolved Ions on the Reduction of Nitrobenzene by Sucrose-Modified Zero-Valent Iron. *Appl Mech Mater*. 2013; 316-317: 937-941
  20. Tong M, Yuan S, Long H, Zheng M, Wang L, Chen J. Reduction of nitrobenzene in groundwater by iron nanoparticles immobilized in PEG/nylon membrane. *J Contam Hydrol*. 2011; 122(1): 16-25.
  21. Vaez M, Zarringhalam Moghaddam A, Alijani S. Optimization and modeling of photocatalytic degradation of azo dye using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design with immobilized titania nanoparticles. *Ind Eng Chem Res*. 2012; 51(11): 4199-4207.
  22. Yin W, Wu J, Li P, Wang X, Zhu N, Wu P, et al. Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: the effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions. *Chem Eng J*. 2012; 184: 198-204.
  23. Mitra Gholami, Farzadkia M, Zandsalimi Y, Sadeghi S, Mehrizi EA. Efficacy of Cr-doped ZnO Nanoparticles in Removal of Reactive Black 5 Dye from Aqueous Solutions in Presence of Solar Radiation. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2016; 26(141): 59-69.
  24. Sohrabi S, Akhlaghian F. Modeling and optimization of phenol degradation over copper-doped titanium dioxide photocatalyst using response surface methodology. *Process Saf Environ Prot*. 2016; 99: 120-128.
  25. Bhaumik M, Noubactep C, Gupta VK, McCrindle RI, Maity A. Polyaniline/Fe 0 composite nanofibers: an excellent adsorbent for the removal of arsenic from aqueous solutions. *Chem Eng J*. 2015; 271: 135-146.
  26. Aghdasinia H, Bagheri R, Vahid B, Khataee A. Central composite design optimization of pilot plant fluidized-bed heterogeneous Fenton process for degradation of an azo dye. *Environ Technol*. 2016; 37(21): 2703-2712.
  27. SivaKumar P, Prabhakaran D, Kannadasan T, Karthikeyan S. Optimization studies on electrochemical and biosorption treatment of effluent containing nitro benzene by RSM. *Int J Biosci (IJB)*. 2013; 3(2): 1-7.
  28. Mehrizad A, Gharbani P. Study of 1-Chloro-4-Nitrobenzene adsorption on Carbon nanofibers by experimental design. *Int J Nano Dimens*. 2016; 7(1): 77-84 (Persian).
  29. Jiao W, Yu L, Feng Z, Guo L, Wang Y, Liu Y. Optimization of nitrobenzene wastewater treatment with O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a rotating packed bed using response surface methodology. *Desalin Water Treat*. 2016; 57(42): 19996-20004.
  30. Bhaumik M, Choi HJ, McCrindle RI, Maity A. Composite nanofibers prepared from metallic iron nanoparticles and polyaniline: High performance for water

- treatment applications. *J Colloid Interface Sci.* 2014; 425: 75-82.
31. Guo W, Hao F, Yue X, Liu Z, Zhang Q, Li X, et al. Rhodamine B removal using polyaniline supported zerovalent iron powder in the presence of dissolved oxygen. *Environ Prog Sustain Energy.* 2016; 35(1): 48-55.
32. Piao SH, Bhaumik M, Maity A, Choi HJ. Polyaniline/Fe composite nanofiber added softmagnetic carbonyl iron microspheres suspension and its magnetorheology. *J Mater Chem C.* 2015; 3(8): 1861-1868.
33. Yue X, Liu Z, Zhang Q, Li X, Hao F, Wei J, et al. Oxidative degradation of Rhodamine B in aqueous solution using Fe/PANI nanoparticles in the presence of AQS serving as an electron shuttle. *Desalin Water Treat.* 2016; 57(32): 15190-15199.
34. Dong J, Wen C, Liu D, Zhang W, Li J, Jiang H, et al. Study on degradation of nitrobenzene in groundwater using emulsified nano-zero-valent iron. *J Nanopart Res.* 2015; 17(1): 31.
35. Li X, Zhao Y, Xi B, Mao X, Gong B, Li R, et al. Removal of nitrobenzene by immobilized nanoscale zero-valent iron: Effect of clay support and efficiency optimization. *Appl Surf Sci* 2016; 370: 260-269.
36. Mu Y, Yu HQ, Zheng JC, Zhang SJ, Sheng GP. Reductive degradation of nitrobenzene in aqueous solution by zero-valent iron. *Chemosphere.* 2004; 54(7): 789-794.
37. Yirsaw BD, Megharaj M, Chen Z, Naidu R. Reduction of hexavalent chromium by green synthesized nano zero valent iron and process optimization using response surface methodology. *Environ Technol Innov.* 2016; 5: 136-147.
38. Keypour H, Noroozi M, Rashidi A, Shariati Rad M. Application of Response Surface Methodology for Catalytic Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline Using Ruthenium Supported Fullerene Nanocatalyst. *Iran J Chem Chem Eng (IJCCE).* 2015; 34(1): 21-32 (Persian).
39. Agrawal A, Tratnyek PG. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal. *Environ Sci Technol.* 1995; 30(1): 153-160.
40. Ai L, Zhou Y, Jiang J. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/ CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite with magnetic separation performance. *Desalination* 2011; 266(1): 72-77.
41. Dong J, Zhao Y, Zhao R, Zhou R. Effects of pH and particle size on kinetics of nitrobenzene reduction by zero-valent iron. *J Environ Sci.* 2010; 22(11): 1741-1747.
42. Fu H, Zhu D. Graphene oxide-facilitated reduction of nitrobenzene in sulfide-containing aqueous solutions. *Environ sci Technol.* 2013; 47(9): 4204-4210.
43. Sun X, Yan Y, Li J, Han W, Wang L. SBA-15-incorporated nanoscale zero-valent iron particles for chromium (VI) removal from groundwater: mechanism, effect of pH, humic acid and sustained reactivity. *J Hazard Mater.* 2014; 266: 26-33.
44. Zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling Bisphenol A Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon and Eggshell. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 23(Suppl-2): 129-138 (Persian).
45. Kanel SR, Greneche J-M, Choi H. Arsenic (V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environ Sci Technol* 2006; 40(6): 2045-2050.