مجله مهندسی بهداشت محیط، بهار ۱۳۹۹، سال ۷، شماره ۳ :۲۶۰-۲۴۴

بررسی کارایی نانولوله کربن مغناطیسی شده در حذف آلاینده آنیلین از محلول آبی

بابک کاکاوندی[۲و۱]، محمد نوری سپهر[۲و۱]، عماد دهقانی فرد[۲و۱*]، محمد رفیعی[۳]

[۱]گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

[۲]مرکز تحقیقات بهداشت، ایمنی و محیط (RCHSE)، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

[۳] گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۸/٤/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۱۵

چکیده

زمینه و هدف: آنیلین ماده ای است که در صنایع شیمیایی و در فرآیندهای مختلفی نظیر تولید آفت کشها، سفید کننده های شیمیایی، رنگهای نساجی و غیره استفاده می گردد. به دلیل اثرات منفی آنیلین بر روی محیط زیست که به دلیل سخت تجزیه بودن این ماده می باشد، روشهای مختلفی جهت حذف این ماده مورد بررسی قرار گرفته است. هدف کاربردی این طرح بررسی کارایی نانولوله کربن مغناطیسی شده در حذف آلاینده آنیلین از محلول آبی می باشد.

مواد و روش‌ها: نانو ذرات مغناطیسی Fe3O4-CNT در مطالعه حاضر به روش هم ترسیبی (Co-Percipitation) تهیه گردید. مورفولوژی سطح جاذب، شکل و اندازه نانوذرات مغناطیسی CNT-Fe3O4 به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) و میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) بررسی شد. همچنین برای تعیین ویژگی های فیزیکی جاذب نظیر مساحت سطحی، اندازه و حجم حفرات و توزیع آنها بر روی جاذب از آنالیز BET استفاده شد. به منظور تعیین الگوی پراکنش اشعه ایکس و تعیین خلوص ذرات Fe3O4 تولیدی از دستگاه پراش اشعه ایکس(XRD) استفاده گردید. ویژگی های مغناطیسی جاذب سنتز شده برای قبل و بعد از جذب سطحی به وسیله تکنیک FTIR مورد آنالیز قرار گرفت. به منظور بهینه سازی شرایط جذب و تعیین مقادیر بهینه هر یک از فاکتورهای موثر بر فرایند جذب (pH ، زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه آنیلین و دما) ، آزمایشات جذب انجام شد و غلظت آنیلین توسط روش اسپکتروفتومتری تعیین شد.

یافته‌ها: آنالیزهای SEM , TEM نشان داد که نانو لوله های کربنی مغناطیسی تقریباً به صورت یکنواخت بوده و دارای قطر متوسط ۵ نانو متر و طول متوسط ۱۰۰ نانومتر هستند. همچنین آنالیز XRD نشاندهنده تثبیت اکسید آهن Fe3O4 بر روی نانو لوله های کربنی می باشد. آنالیز FTIR مربوط به جذب آلاینده آنیلین بر روی جاذب نانولوله کربن مغناطیسی شده، نشان می دهد که باند آلاینده آنیلین بر روی جاذب پدیدار شده است.

نتیجه گیری: نتایج مطالعه نشان داد که جاذب MWCNT مغناطیسی، قادر به حذف موثر آلاینده آنیلین از محیطهای آبی می¬باشد. آنالیزهای آماری نشان داد که پارامترهای pH، غلظت جاذب، غلظت آلاینده، دما و زمان تماس بر روی راندمان حذف آلاینده موثر هستند.

واژه‌های کلیدی: آنیلین، نانولوله کربن مغناطیسی شده، جذب سطحی، محلول آبی.

* **نویسنده مسئول:** استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

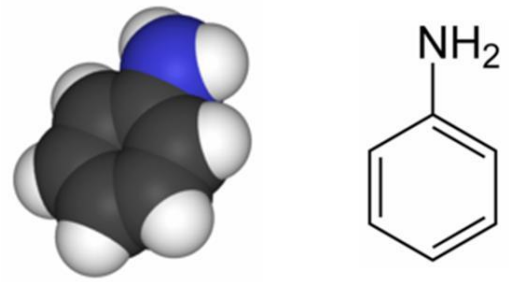
ایمیل: dehghanifard@yahoo.com - تلفن تماس: ۰۲۶-۳۴۶۴۳۷۷۴

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.29252/jehe.7.3.244]

مقدمه

تعداد ترکیبات آلی که در شروع قرن جدید ساخته شده از مرز نیم میلیون گذشته است و هر سال حدود ده هزار ترکیب جدید به آن‌ها اضافه می‌شود[۱]. آنیلین یا آمینو بنزن یک ترکیب آلی با فرمول $C_6H_5NH_2$ می‌باشد. این ترکیب آلی شامل یک حلقه بنزنی است که به یک گروه آمینی اتصال دارد (شکل ۱). آنیلین چرب و بی‌رنگ بوده و به راحتی در هوا اکسید می‌شود و یک نمونه به رنگ قرمز- قهوه‌ای تشکیل می‌دهد. مانند بسیاری از آمین‌های فرّار بوی نامطلوب مشابه ماهی فاسد شده دارد. آنیلین سمی بوده، به سهولت شعله‌ور شده و با شعله پر دود می‌سوزد [۲].



شکل ۱. ساختار شیمیایی آنیلین

از لحاظ شیمیایی آنیلین یک باز ضعیف است. ترکیبات آروماتیک مانند آنیلین نسبت به ترکیبات آلیفاتیک آمینی باز ضعیف‌تری هستند. آنیلین با اسیدهای قوی واکنش داده و به شکل آنیلینیوم ($C_6H_5\text{-}NH_3^+$) در می‌آید [۲،۳]. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آنیلین در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آنیلین

خصوصیت	مقدار	خصوصیت	مقدار
جرم مولکولی	۹۳/۱۳ g/mole	حلالیت در آب	۳۶ گرم در لیتر در دمای ۲۰°
حالت ماده	مایع	حلالیت در اتانول و استون	به راحتی محلول
شکل ظاهری	مایع بی‌رنگ	دمای ذوب	-۶/۳° C
چگالی	۱/۰۲۱۷ g/mL	دمای جوش	۱۸۴/۱۳° C

آنیلین به عنوان یک ماده سمی قابلیت حل شدن در آب به میزان ۳/۵ ٪ را دارد. بنابراین حلالیت آن در آب نه تنها خطر وجود آن را در فاضلاب افزایش می‌دهد بلکه در منابع آب شرب می‌تواند به عنوان یک ماده شیمیایی یافت شود. آنیلین یک ترکیب شیمیایی سرطان زا است و باعث بوجود آمدن تومورهای سرطانی در حیوانات شده و خطر سرطان مثانه در انسان را افزایش می‌دهد. قوانین بهداشتی حد مجاز تماس آنیلین را برابر ppm ۲ در ۸ ساعت برای جذب پوست و ppm ۵ در ۸ ساعت برای تماس در هوا تعیین کرده است [۴]. از طرف دیگر این ترکیب واکنش‌های سریعی در خون انجام داده و باعث تبدیل هموگلوبین به متاهموگلوبین می‌شود [۵]. میزان تولید آنیلین در ایالات متحده و چین در حدود ۸۰۰۰۰

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.29252/jehe.7.3.244]

و ۴۵۷۰۰۰ تن در سال می‌باشد [۶]. در ایران نیز با توجه به وجود صنایع مختلف پتروشیمی، تولید لاستیک و رنگ، این ترکیب به میزان بالایی در خط تولید و در پساب خروجی این صنایع یافت می‌شود.

برخی ترکیبات آلی (نظیر آنیلین) به دلیل غیرقابل تجزیه زیستی بودن و پایداری در محیط، حضورشان در منابع آبی یک تهدید برای بهداشت عمومی و محیط زیست به حساب می‌آید و از اینرو حذف و یا کاهش غلظت این ترکیبات، به وسیله روش‌های متداول تصفیه، برای دستیابی به استانداردهای خروجی ممکن است بسیار مشکل باشد. عمده این فرایندها عبارتند از: تعویض یونی، فیلتراسیون غشایی، استخراج توسط حلال‌ها، روش‌های الکتروشیمیایی، ته‌نشینی شیمیایی، جذب سطحی، روش‌های بیولوژیکی، اکسیداسیون-های الکتروشیمیایی، کاتالیستی و فنتون می‌باشد [۷-۱۲]

جذب سطحی فرایند تجمع مواد موجود در محلول بر روی یک فاز مشترک مناسب است. به عبارت دیگر جذب سطحی یک عملیات انتقال جرم است که در آن یک جزء موجود در فاز مایع به فاز جامد منتقل می‌شود. ماده جذب شونده ماده-ای است که در یک فاز مشترک از مایع حذف می‌شود. اما جاذب نیز ممکن است فازی جامد، مایع و یا گازی داشته باشد که ماده جذب شونده بر روی آن تجمع می‌یابد [۱۳].

یکی از جاذب های نوین در عرصه نانوتکنولوژی که کارایی حذف آلاینده های زیست محیطی توسط آن در مطالعات گوناگون مورد بررسی قرار گرفته است، نانولوله‌های کربنی (CNTs) هستند. نانولوله‌های کربنی در واقع صفحاتی از اتم های کربن هستند که درون قسمتی غلطک مانند حرکت می کنند. سطح ویژه بالا، واکنش پذیری عالی، مقاومت حرارتی و مکانیکی فراوان و خصوصیات شیمیایی، الکتریکی و فیزیکی منحصر به فرد از جمله خصوصیات این مواد هستند. نانولوله-های کربنی تک دیواره دارای قطر و طول کوچکتری نسبت به نانولوله‌های چند دیواره بوده و به علت کوچک بودن اندازه در مقادیر انبوه قابل تولید نمی باشند. اما دارای کاربرد آسانتری نسبت به نانولوله‌های چند دیواره می باشند [۱۴-۱۷].

متاسفانه مشکل اصلی در زمینه استفاده از جاذب‌هایی نظیرنانو لوله های کربنی و جاذب‌های با سایز نانو و یا خود نانو ذرات به دلیل کوچک بودن اندازه ذراتشان، جداسازی آن‌ها از محلول‌ها است، لذا بکارگیری و استفاده از ترکیباتی مثل نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 جهت القای خاصیت معناطیسی به این جاذب‌ها به نظر روشی مناسب است. اگر چه ترکیب و یا قراردادن نانو ذرات مغناطیسی(Fe_3O_4) داخل منافذ جاذب تقریباً ساده بوده، اما حفظ ویژگی سطح بالای جاذب مشکل بوده و یک نکته کلیدی در استفاده از این مواد به عنوان جاذب به حساب می‌آید، ولی با این حال روش جداسازی مغناطیسی مزایای خاص خود را نسبت به روش سنتی فیلتراسیون جاذب‌های مذکور دارد [۱۲].

روش جداسازی مغناطیسی اخیراً به دلیل هزینه کم، سادگی و سرعت بالای جداسازی و همچنین راندمان بالا به طور گسترده‌ای در حذف آلاینده‌ها و رفع معضلات پیرامون محیط زیست استفاده شده است. در راستای استفاده از روش جداسازی مغناطیسی، جاذب‌های مختلفی نظیر رزین‌های تعویض یونی، زئولیت‌ها، فیبرهای کربن فعال، جاذب‌های پلیمری و زائدات، کربن فعال و نانو ذرات، مغناطیسی شده-اند و پس از فرایند تصفیه، عمل جداسازی آن‌ها از محلول-های آبی، به وسیله یک آهنربا صورت گرفته است. به طور کلی نانو جاذب‌های مغناطیسی در مقایسه با میکرو جاذب-های مغناطیسی سنتی، به دلیل سطح ویژه بالا و مقاومت پراکندگی داخلی کم، عملکرد بهتری دارند [۱۸].

از طرفی دیگر وجود نانو ذراتی نظیر مواد اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) منجر به پایداری شیمیایی،کاهش سمیت، قابلیت بازیافت عالی جاذب‌ها شده و این امر باعث شده که از این روش به طور گسترده‌ای برای حذف یون‌های سمی و آلاینده‌های آلی از آب و فاضلاب استفاده شود و بر

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.29252/jehe.7.3.244]

طبق موارد انجام شده، این مواد ظرفیت بالایی را در حذف انواع گوناگون آلاینده‌ها از خود نشان داده‌اند [19]. هدف این مطالعه تعیین کارایی نانولوله کربن مغناطیسی شده در حذف آلاینده آنیلین از محلول آبی می باشد.

مواد و روش‌ها

- مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد نیاز در این مطالعه، از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.آب مقطر در تمام آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت. به منظور تعیین غلظت‌های باقی‌مانده آنیلین از دستگاه HPLC مدل DR5000 مجهز به دتکتور UV/VIS ساخت کشور آمریکا استفاده شد. برای جداسازی مغناطیسی جاذب از محلول نیز از یک آهن‌ربا با شدت مغناطیسی ۱/۳ تسلا استفاده شد.

- سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe3O4-نانولوله کربنی (MWCNT-Fe3O4) و تعیین مشخصات آن

نانو ذرات مغناطیسی Fe3O4-CNT در مطالعه حاضر به روش هم ترسیبی (Co-Percipitation) تهیه گردید. در این روش ابتدا مقدار ۰/۵ گرم از پودر نانولوله کربنی در اسید نیتریک (٦٥٪) اشباع گردید و پس از هموژن سازی ۳ ساعته توسط حمام التراسونیک تحت دمای ۸۰ درجه سلسیوس، نمونه به وسیله پمپ خلا و با استفاده از فیلتر واتمن صاف شد و پودر حاصله سپس با محلول ۰/٤ گرم در لیتر کلرور آهن (III) مخلوط شد. در مرحله آخر، نمونه در معرض ۱۰ سی سی محلول M ۲ سود سوزآور قرار گرفت که طی مدت زمان ۵ دقیقه اضافه گردید. در مرحله بعد به منظور جداسازی ذرات نانولوله کربنی فاقد نانو ذرات اکسید آهن (III)، ترکیب حاصله با آب مقطر چندین بار شستشو داده شد و محلول در مجاورت آهنربا تخلیه گردید [20].

- تعیین ویژگی های جاذب سنتز شده

مورفولوژی سطح جاذب، شکل و اندازه نانوذرات مغناطیسی CNT-Fe3O4 به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) و میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) بررسی شد. همچنین برای تعیین ویژگی های فیزیکی جاذب نظیر مساحت سطحی، اندازه و حجم حفرات و توزیع آنها بر روی جاذب از آنالیز BET استفاده شد. به منظور تعیین الگوی پراکنش اشعه ایکس و تعیین خلوص ذرات Fe_3O_4 تولیدی از دستگاه پراش اشعه ایکس(XRD) استفاده گردید. ویژگی های مغناطیسی جاذب سنتز شده برای قبل و بعد از جذب سطحی به وسیله تکنیک FTIR مورد آنالیز قرار گرفت.

- تهیه منحنی کالیبراسیون آنیلین

در این مرحله ابتدا محلول استوک ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر آنیلین با به حجم رسانیدن یک میلی لیتر از آنیلین مرک آلمان به یک لیتر، تهیه و پس از رقیق سازی با آب دوبار تقطیر غلظت های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، و ٤۰ میلی گرم در لیتر از آن حاصل شد و منحنی کالیبراسیون برای آن در حداکثر طول موج جذب ۲۸۰ نانومتر توسط اسپکتروفتومتری تهیه گردید [21].

- آزمایشات جذب

در این مرحله به منظور بررسی قابلیت های جاذب سنتز شده در حذف آلاینده مورد مطالعه (آنیلین)، مقدار ۰/۰۲۵ گرم از جاذب به ۵۰ میلی لیتر محلول ۵۰ میلی گرم در لیتر آنیلین اضافه و برای مدت معینی روی دستگاه شیکر با دور rpm ۱۸۰ قرار داده شد. پس از این مدت از طریق جداسازی مغناطیسی، جاذب از محلول جدا و غلظت باقیمانده آنیلین به وسیله اسپکتروفتومتری مشخص شد. لازم به ذکر است که در کلیه مراحل آزمایش از نمونه‌های با غلظت مشابه از آنیلین به عنوان شاهد استفاده شد. به منظور بهینه سازی شرایط جذب و تعیین مقادیر بهینه هر یک از فاکتورهای موثر بر فرایند جذب (pH ، زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه آنیلین و دما)، آزمایشات جذب انجام شد.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.29252/jehe.7.3.244]

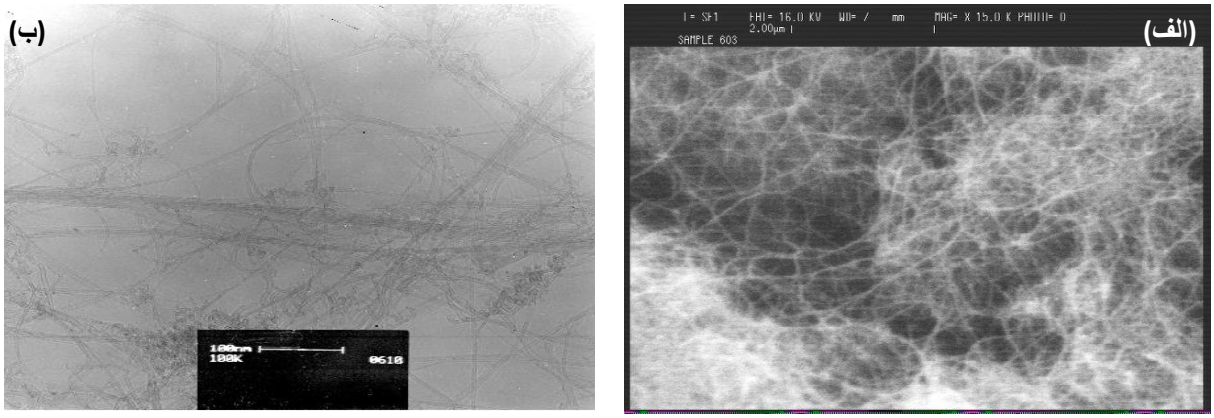
[DOI: 10.29252/jehe.7.3.244] [Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-03]

یافته‌ها

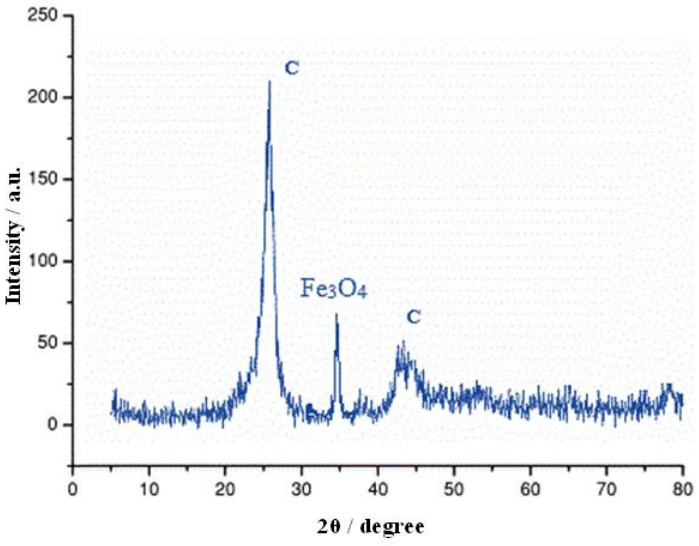
- ویژگی های ساختاری جاذب سنتز شده

با توجه به تصاویر SEM , TEM تهیه شده از پژوهشکده صنعت نفت، مشاهده می شود که نانو لوله های کربنی مغناطیسی تقریباً به صورت یکنواخت بوده و دارای قطر متوسط ۵ نانومتر و طول متوسط ۱۰۰ نانومتر هستند (شکل ۲).

همچنین، با توجه به آنالیز XRD مربوط به نانو لوله های کربنی مغناطیسی (شکل ۳)، نشاندهنده تثبیت اکسید آهن Fe_3O_4 بر روی نانو لوله های کربنی می باشد.



شکل ۲. (الف) تصویر SEM، (ب) تصویر TEM مربوط به CNT-Fe_3O_4

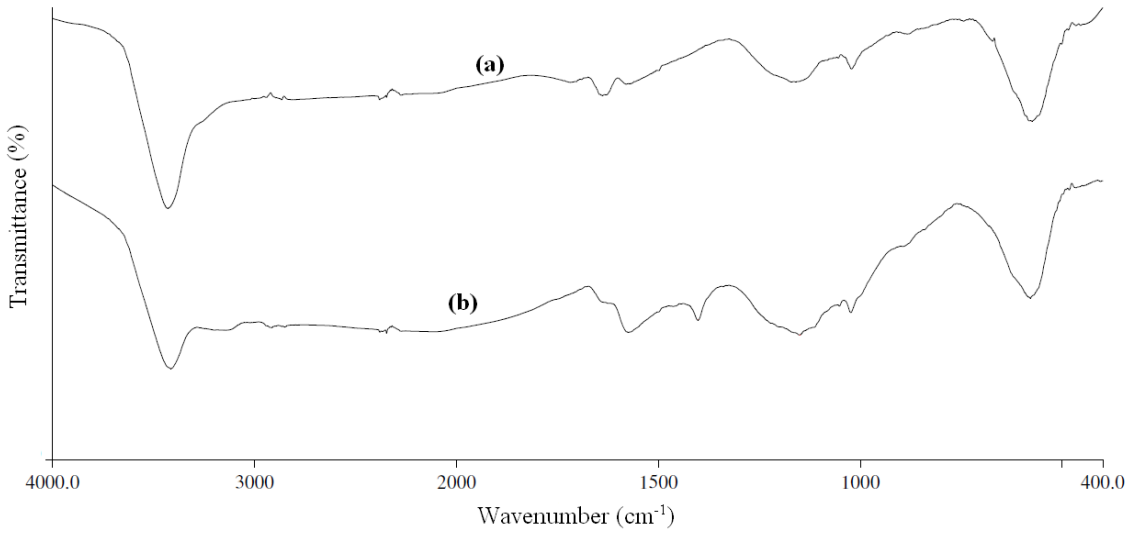


شکل ۳. تصویر الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.29252/jehe.7.3.244]

در شکل ٤، آنالیز FTIR مربوط به جذب آلاینده آنیلین بر روی جاذب نانولوله کربن مغناطیسی شده نشان می دهد که باند آلاینده آنیلین بر روی جاذب پدیدار شده است.



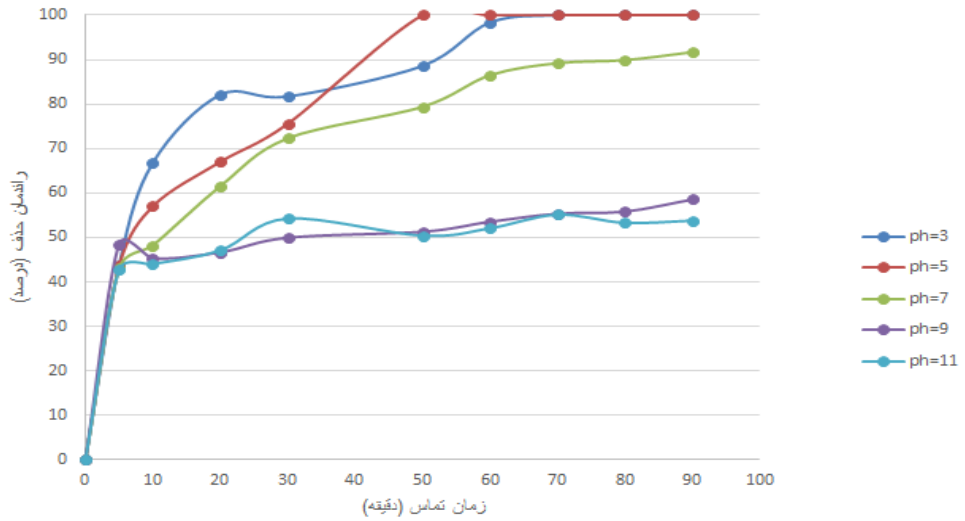
شکل ٤. تصویر FTIR از نانوذرات مغناطیسی CNT-Fe3O4

- تاثیر متغیر pH

تاثیر pH های مختلف (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱) بر کارایی جذب آنیلین روی MWCNTs مغناطیسی شده در زمان های مختلف (۹۰-۰) در شکل ۵ نشان داده شده است. این شکل نشان می دهد که با افزایش pH از ۳ به ۱۱، کارایی جذب کاهش می یابد. حداکثر بازدهی جذب آنیلین (در زمان تعادل ٦۰ دقیقه) معادل ۹۸/۳٦٪ در pH=۳ بوده است و کمترین مقدار جذب برابر با ۵۲/۰۸٪ در pH=٤ به دست آمد. باتوجه به نتایج، pH=۵ به عنوان pH بهینه کارایی و pH=۷ به عنوان pH بهینه بهره برداری انتخاب گردید.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.29252/jehe.7.3.244]



شکل ۵. راندمان حذف آلاینده آنیلین توسط نانو لوله کربن مغناطیسی شده از محلول آبی با تاثیر pH

- تاثیر زمان تماس

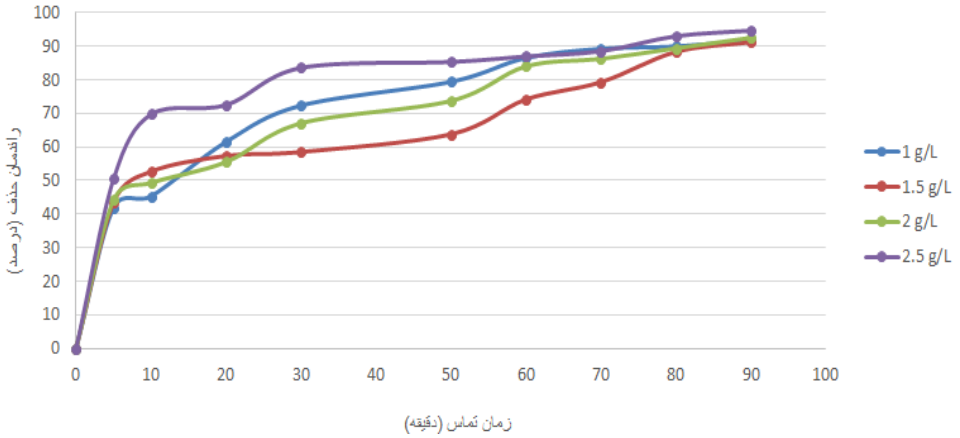
شکل ٦ تاثیر زمان تماس را بر جذب آنیلین بر روی نانو لوله های کربنی مغناطیسی شده در غلظت های مختلف آنیلین (۱۰۰-۱۰ میلی گرم در لیتر) و pH= ۷، طی زمان تعادل ٦۰ دقیقه نشان می دهد. همان طوری که مشاهده می‌شود، با افزایش زمان از لحظه شروع تا دقیقه ۵، میزان آنیلین جذب شده نیز افزایش می یابد و به حداکثر مقدار خود می رسد.، اما با افزایش زمان تماس از دقیقه ۵ تا ٦۰، راندمان حذف با شیب ملایمتری افزایش یافته و تقریبا به حالت تعادل می رسد. بنابراین زمان ٦۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای ادامه آزمایشات جذب انتخاب گردید.

- تاثیر غلظت های مختلف جاذب و آلاینده

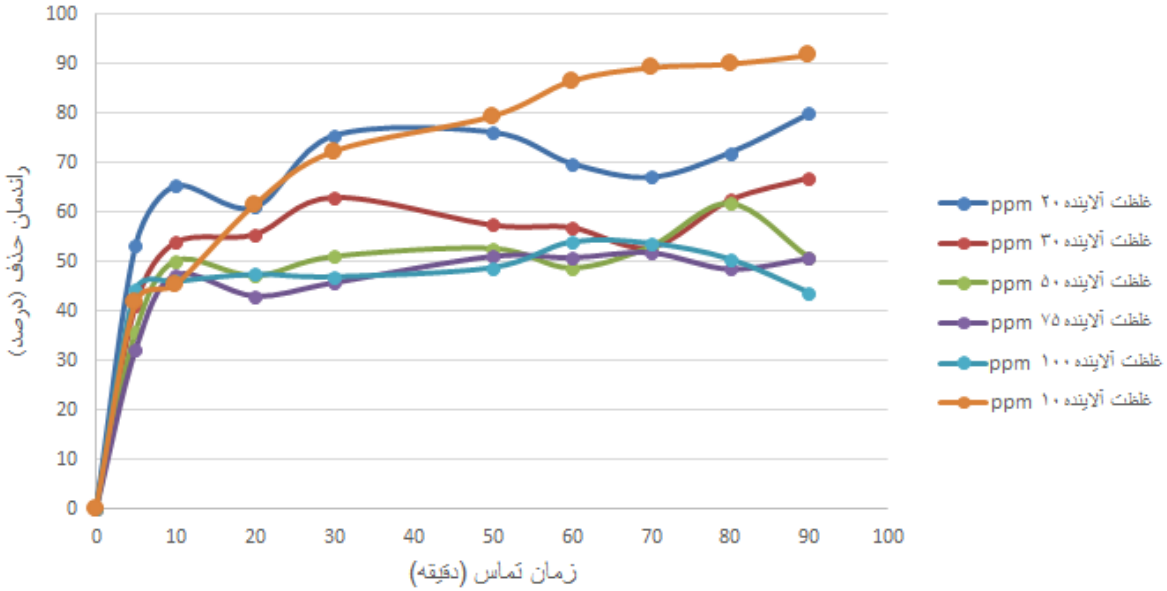
تاثیر غلظت های مختلف جاذب و ماده جذب شونده در pH و زمان تماس بهینه بر روی بازدهی جذب در شکل ٦ و ۷ نشان داده شده است. شکل مذکور نشان می دهد که بازدهی جذب با افزایش مقدار جاذب و غلظت اولیه آلاینده به ترتیب افزایش و کاهش می یابد. به طوری که با افزایش مقدار جاذب از ۱ به ۵ گرم در لیتر، برای غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم در لیتر آلاینده، بازدهی جذب از ۸٦/۵٪ به ۹۲/۹۷٪ افزایش می یابد. همچنین مشاهده می شود که با افزایش غلظت اولیه آلاینده از ۱۰ به ۱۰۰ میلی گرم در لیتر در مقدار جاذب ۲/۵ گرم در لیتر، بازدهی از ۹۲/۹۷ به ۵٦/۰٤٪ کاهش می یابد. در مطالعه حاضر مقدار ۲/۵ گرم در لیتر به عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب و از آن برای تعیین پارامترهای ایزوترم های جذب استفاده شد.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.29252/jehe.7.3.244]



شکل ٦. راندمان حذف آلاینده آنیلین توسط نانو لوله کربن مغناطیسی شده از محلول با تاثیرغلظت های مختلف جاذب



شکل ۷. راندمان حذف آلاینده آنیلین توسط نانو لوله کربن مغناطیسی شده از محلول با تاثیر غلظت های مختلف آلاینده آبی با تاثیر pH

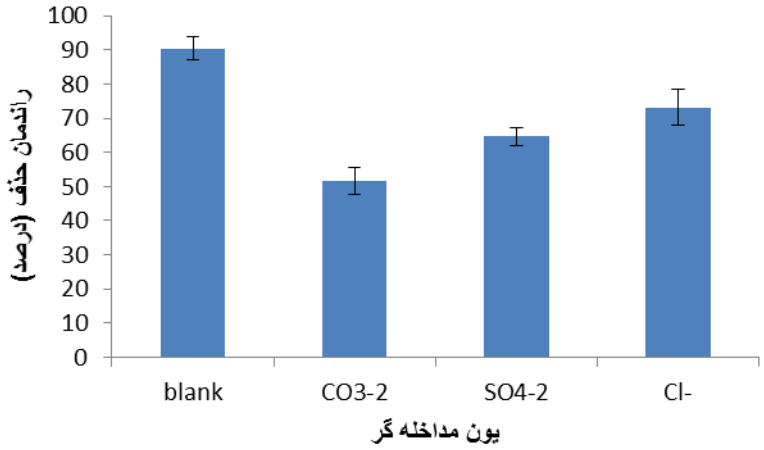
- تاثیر یونهای مداخله گر

شکل ۸ تاثیر غلظت های مختلف یونهای مداخله گر کربنات، سولفات و کلرور (غلظت ۱/۵ mM) را در pH و زمان تماس بهینه بر روی بازدهی جذب آلاینده آنیلین نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می گردد، راندمان حذف آلاینده هز

حدود ۹۰/٤٤٪ برای نمونه شاهد، به ۵۱/٦٪ برای کربنات، ٦٤/۷٪ برای سولفات و ۷۳/۲٪ برای کلرور کاهش یافت.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.29252/jehe.7.3.244]



شکل ۸. راندمان حذف آلاینده آنیلین توسط نانو لوله کربن مغناطیسی شده از محلول آبی با تاثیر یون های مختلف مداخله گر

بحث

- تاثیر pH

pH محلول بر روی بار سطحی نانو ذرات تاثیر می‌گذارد. توزیع گروههای عامل اصلی مانند کربوکسیل و هیدروکسیل به عنوان عامل pH از طریق تیتراسیون اسید-بازی قابل محاسبه است. سنجش pH_{pzc} با توجه به منابع انجام شد و در حدود ۵ بدست آمد [۲۲]. در $pH<pH_{pzc}$ آنیلین با بار منفی می‌تواند بر روی CNTs با بار مثبت جذب شوند. بنابراین جذب آلانیده همراه با افزایش pH کاهش می‌یابد [۲۳].

pH نقطه صفر بار (pH ایزوالکتریک) نقش مهمی را در فرایند جذب ایفا می کند. از آنجایی که این pH برای CNTs ، حدود ۵ بود لذا در مقادیر pH پایین تر از آن سطح CNTs دارای بار مثبت شده و بنابراین متعاقب آن یک نیروی جاذبه قوی بین گروهای سطحی و آلاینده به وجود می آید، که نتیجه آن افزایش میزان جذب است [۲۴]. اما در pH های بالاتر از نقطه ایزوالکتریک CNTs، سطح جاذب دارای بار منفی شده و با آلاینده، ایجاد دافعه الکترواستاتیکی می کند و در نهایت منجر به کاهش میزان جذب می شود [۱۷، ۲۵]. در محیط قلیایی، به دلیل وجود یون -OH، فعالیت عاملهای کربونیل، کربوکسیل و هیدروکسیل که عامل جذب آلاینده در سطح جاذب می باشند افزایش یافته و در نتیجه میزان جذب، به دلیل عدم جذب سطحی مناسب، کاهش می یابد [۲۲].

جذب کمتر در محلول قلیایی به علت رقابت بین یون هیدروکسیل و آلاینده، در جذب بر روی سایتهای جذب یکسان CNTs می باشد [۲۴]. از آنجایی که در pH اسیدی راندمان حذف بیشتر بود، از این رو دامنه pH مورد آزمایش در محدوده ۷-۵ انتخاب گردید که البته pH=۵ به عنوان بهینه جذب و pH=۷ به عنوان بهینه بهره برداری بود. تفاوت در درصد حذف بیانگر نقش اساسی pH در میزان حذف می باشد. در حالیکه درصد جذب آلاینده در pH های مختلف متفاوت می‌باشد، جذب با افزایش pH محلول از ۳ تا ۱۱ کاهش می یابد. از آنجایی که سایتهای بازی پتانسیل زتای مثبت می‌دهد، بنابراین در pH های کمتر، مقدار عمده ای از

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.29252/jehe.7.3.244]

گروههای بازی که قادر به ایجاد بار سطحی منفی هستند، بر روی سطح حضور دارند. Lu و همکاران در سال ۲۰۱۳ در حذف آنیلین با نانو لوله های کربنی بیشترین میزان حذف را در pH = 5.5 بدست آوردند [۲۶]. Krystyna Pyrzynska و همکاران در سال ۲۰۱۵ حذف چندین فلز سنگین با نانو ذرات کربنی را بررسی نمودند و بیشترین میزان حذف برای یونهای فلزی را در pH = ٦ بدست آوردند [۲۷].

-تاثیر زمان تماس

تاثیر تغییرات زمان تماس بر میزان جذب تا ۹۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که با افزایش زمان تماس تا ۵ دقیقه اول، میزان جذب به سرعت افزایش یافته و از دقیقه ۵ تا ٦۰ در حدود جذب با شیب ملایمتری مشاهده شد. و در زمان حدود ٦۰ دقیقه به تعادل رسید. این امر به علت سطح موثر بالای نانو لوله های کربنی بوده که باعث انتشار یونهای آلاینده از محلول به سایتهای فعال موجود درسطح جامد نانو لوله های کربنی اتفاق می‌افتد[۲۸]. افزایش سریع ظرفیت جذب در مراحل ابتدایی فرایند ممکن است به دلیل بالا بودن امکان دسترسی یون های فلزی مس و روی به جایگاه های اشباع نشده سطح کربن نانو تیوپ باشد. سپس با ادامه فرایند میزان دسترسی یون ها به این جایگاه ها کمتر شده و نهایتاً جذب در زمان خاصی به تعادل خواهد رسید. در زمان های پس از این تعادل ممکن است تغییرات میزان جذب خیلی کم و یا حتی ممکن است در برخی موارد عمل واجذب از سطح جاذب اتفاق افتد.

با توجه به نتایج به دست آمده معلوم گردید که فرایند جذب آلاینده توسط نانو لوله های کربنی مغناطیسی در زمان ٦۰ دقیقه به نقطه تعادل رسیده است و بعد از آن تغییرات قابل ملاحظه ای مشاهده نشده است. این امر می تواند به دلیل پر شدن مکان های فعال روی سطح جاذب و یا کامل شدن ظرفیت جاذب باشد. مشابه این یافته ها در مطالعه سایر محققین پیرامون جذب آلاینده های فنله روی جاذب های مختلف گزارش شده است [۱٤، ۱۵، ۲۹]. با افزایش غلظت اولیه ماده جذب شونده، راندمان حذف کاهش و زمان رسیدن به تعادل نیز کوتاه تر می گردد و بر عکس با کاهش غلظت اولیه، شانس برخورد مولکول های ماده جذب شونده با سطح جاذب کم شده و نهایتاً رسیدن به زمان تعادل نیازمند افزایش تماس است [۳۰].

-تاثیر مقدار جاذب

بررسی تغییرات غلظت نانو لوله های کربنی نشان داد که با افزایش غلظت نانو لوله ها، میزان جذب آلاینده آنیلین نیز افزایش می‌یابد که این به دلیل افزایش سایتهای جذب آزاد روی سطح یا به عبارتی سطح ویژه نانو لوله ها می‌باشد[۳۱]. میزان جذب آلاینده با افزایش دز جاذب افزایش یافته و حداکثر جذب در ۲/۵ گرم در لیتر جاذب به دست آمد. مشابه این حالت برای تاثیر غلظت جاذب در سایر مقالات گزارش شده است [۲٦، ۳۱].

-تاثیر غلظت اولیه آلاینده

نانو لوله های کربنی از توانایی مناسبی برای حذف آلاینده آنیلین برخوردار است. عمده فرآیند حذف آلاینده در لحظه های اولیه و در زمان ۵ دقیقه ابتدایی شروع واکنش رخ داده است که این پدیده نشان دهنده سرعت سریع فرآیند جذب توسط نانو لوله های کربنی می باشد. با افزایش میزان غلظت آلاینده، از طرفی میزان جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب افزایش و از طرف دیگر درصد حذف کاهش می یابد. در حقیقت با داشتن غلظت اولیه بیشتر، یک نیروی محرکه برای غلبه بر همه موانع انتقال جرم از آلاینده، بین محلول و فاز جامد پدید می آید. بنابراین افزایش میزان جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب دیده شد. از طرف دیگر، به دلیل افزایش غلظت آلاینده در محلول و رسیدن به حالت اشباع در حالت تعادل، درصد حذف کاهش یافته است. در ادامه جهت بررسی سایر متغیرها، غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.29252/jehe.7.3.244]

در لیتر به عنوان غلظت اولیه بهینه انتخاب شد. نتایج نشان داد که به ترتیب برای غلظتهای اولیه ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، در ۵ دقیقه اول فرآیند جذب، راندمان حذف به ترتیب به مقادیر ۴۱/۸۵، ۵۳/۲۵، ۴۱/۱۹، ۳۵/۹، ۳۲/۲۲ و ۲۴/۲۹ میلی گرم بر لیتر کاهش یافته است. با توجه به ثابت بودن میزان دز جاذب و محدود بودن تعداد سایتهای جذب موجود، کاهش درصد حذف آلاینده متناظر با افزایش غلظت آلاینده ورودی منطقی خواهد بود [۲۶, ۲۹, ۳۱].

-ایزوترم جذب آلاینده

ایزوترم های جذب به منظور تعریف جرم جذب شده از ماده جذب شونده به ازای واحد جرم ماده جاذب استفاده می‌شوند. در بین مدل های ایزوترمی، ایزوترمهای فروندلیچ (Freundlich) و لانگمویر (Langmuir) به طور گسترده تری مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این مطالعه از مدل های ایزوترمی فروندلیچ و لانگمویر برای رسم داده های جذب استفاده گردید [۳۲, ۳۳]. منحنی های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ در شکل ۹ و ۱۰ نشان داده شده است. بر اساس معادله لانگمویر (رابطه ۱) مقادیر q_{max} و R^2 برای مس به ترتیب ۸/۶۵ mg/g و ۰/۶۴ محاسبه شد.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{(رابطه ۱)}$$

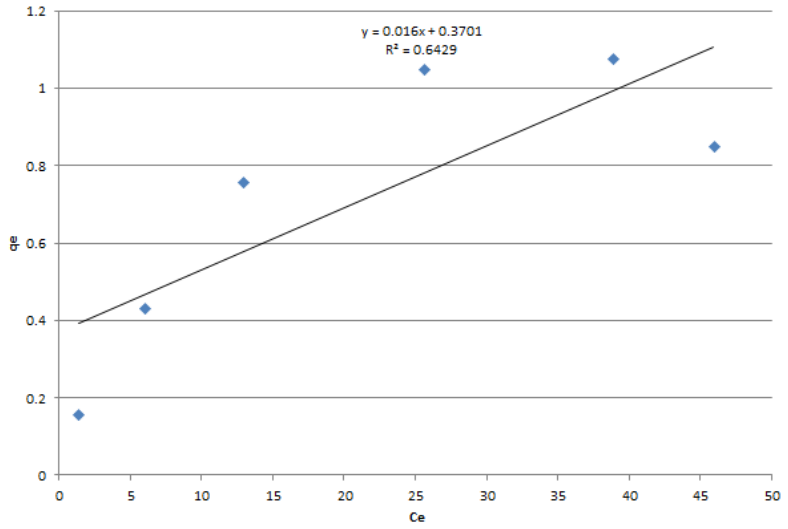
در این رابطه Ce غلظت تعادلی آلاینده (mg/L)، K_l معرف قدرت جذب ($dm^3.\ mol^{-1}$) و q_{max} معرف حداکثر میزان جذب سطحی ($mol.m^{-2}$) می باشد. براساس معادله فروندلیچ(رابطه ۲) مقادیر K_f ، n و R^2 به ترتیب ۰/۵۲ و ۱/۵۷۷ و ۰/۸۹ محاسبه شد که C_e غلظت تعادلی آلاینده (mg/L) و K_f معرف ظرفیت جاذب ($dm^3\ mol^{-1}$) و n معرف شدت جذب می‌باشد.

$$\log(q_{eq}) = \log(K_f) + \frac{1}{n}\log(C_{eq}) \quad \text{(رابطه ۲)}$$

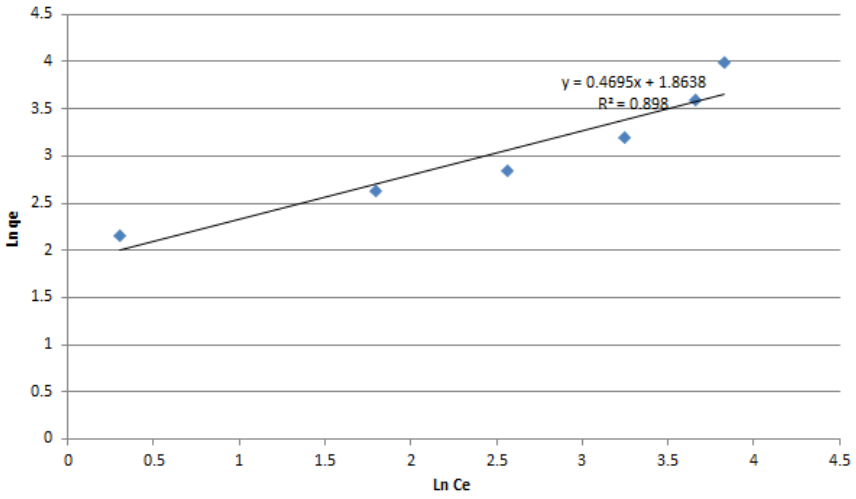
با توجه به نتایج ایزوترمهای جذب رسم شده، مشخص شد که معادله ایزوترم جذب فروندلیچ دارای ضریب همبستگی بالاتر و مناسبتری نسبت به ایزوترم لانگمویر بوده و در نتیجه جذب از مدل فروندلیچ به خوبی تبعیت می‌کند. از آنجایی که ایزوترم های فروندلیچ و لانگمویر نشان دهنده جذب تک لایه در مقابل جذب دو لایه ایزوترم بت می‌باشند، می‌توان نتیجه گرفت جذب یونهای آلاینده توسط نانو لوله های کربنی مغناطیسی به صورت دو لایه ای انجام شده است. مدل فروندلیچ بیان می کند که توزیع جایگاه های فعال روی سطح جاذب غیر یکنواخت و در چند لایه بوده و متعاقب آن جذب یون آلاینده در مکان های ناهمگن رخ داده است [۱۷].

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.29252/jehe.7.3.244]



شکل ۹. مدل ایزوترم لانگمویر جذب آلاینده آنیلین توسط نانولوله کربن مغناطیسی در شرایط بهینه



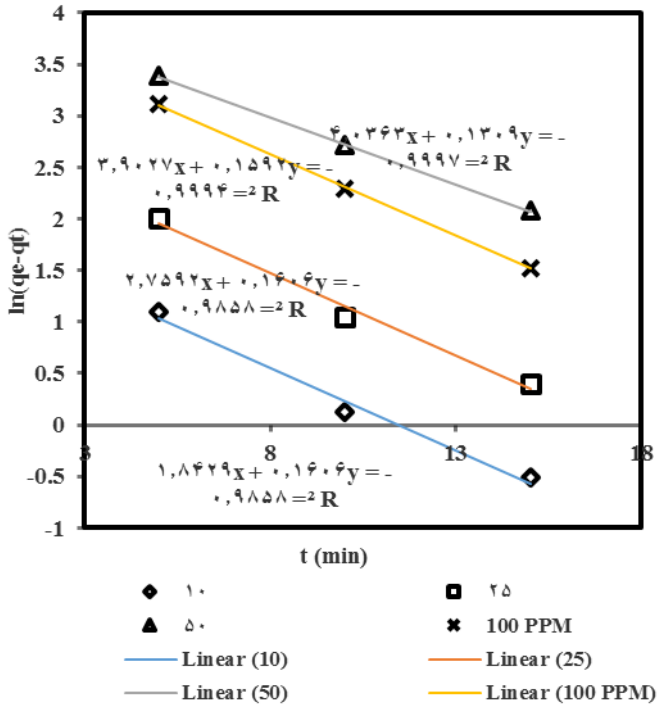
شکل ۱۰. مدل ایزوترم فروندلیچ جذب آلاینده آنیلین توسط نانولوله کربن مغناطیسی در شرایط بهینه

- سینتیک جذب آلاینده

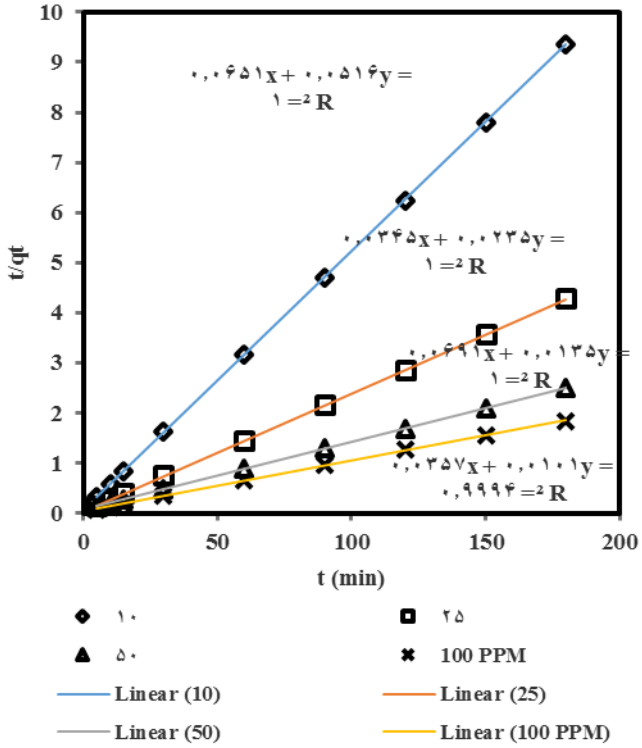
بررسی سینتیک جذب آلاینده آنیلین توسط MWCNT نشان داد که سینتیک جذب آنیلین از معادلات شبه درجه دوم تبعیت می کند (شکل ۱۱ و ۱۲).

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.29252/jehe.7.3.244]



شکل ۱۱. نمودار روابط سینتیکی شبه درجه اول برای حذف آلاینده آنیلین توسط MWCNT-Fe3O4



[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.29252/jehe.7.3.244]

شکل ۱۲. نمودار روابط سینتیکی شبه درجه دوم برای حذف آلاینده آنیلین توسط MWCNT-Fe3O4

از روابط سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای بررسی سرعت جذب آنیلین بر روی نانولوله کربنی مغناطیسی شده استفاده گردید. همانطور که در شکل ۱۱ و ۱۲ نشان داده شده است، با توجه به مقادیر ضریب همبستگی بدست آمده (R^2) فرآیند جذب آنیلین از مدل سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می کند که احتمالا نشان از تبعیت مقدار آنیلین جذب شده بر روی نانولوله کربنی مغناطیسی شده در شرایط تعادل دارد. به علاوه، بین qe محاسباتی و qe بدست آمده اختلاف بسیار کمی وجود دارد که بیانگر تبعیت جذب آنیلین از مکانیسم جذب شیمیایی داشته که توسط اشتراک گزاری الکترونی بین آنیلین و سایتهای فعال سطح نانولوله کربنی مغناطیسی شده می باشد [۳۴].

در مطالعه Yu و همکاران (۲۰۱٤)، که بر روی جذب آنیلین بر روی نانولوله کربنی انجام شد نتایج نشان داد که جذب آلاینده از مدل سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می کند (R^2=۰,۹۹۸) [۳۵].

- بررسی ضرایب ترمودینامیکی جذب

جدول ۲، ضرایب ترمودینامیکی جذب آلاینده آنیلین بر روی نانولوله کربنی مغناطیسی شده را نشان می دهد.

جدول ۲. ضرایب ترمودینامیکی جذب آلاینده آنیلین بر روی نانولوله کربنی مغناطیسی شده

دما (°K)	lnk_l	ΔG^o(kJ/mol)	ΔH^o(kJ/mol)	ΔS^o(kJ/mol.K)
۲۹۳	۱/۲۲	-۲/۹۸	۸۸/۵	۰/۳۷
۳۰۸	۱/۳۷	-۳/۵۱		
۳۱۸	۱/٤۸	-۳/۹۲		

دما نقش مهمی در فرآیند جذب ایفا می کند. همانطور که در جدول ۲ مشخص است، مقادیر ΔG° در دماهای موردنظر (۲۰، ۳۵ و ٤۵ درجه) منفی بوده در حالیکه مقادیر ΔH° مثبت می باشند. مقادیر منفی ΔG° نشان می دهد که فرآیند جذب آنیلین به صورت خودبه خودی بوده و مقادیر مثبت ΔH° نشاندهنده گرماگیر بودن فرآیند دارد. به علاوه، فرآیند جذب آنیلین در دماهای بالا دارای افزایش راندمان بوده که از کاهش مقادیر ضریب ΔG° در ازای افزایش درجه حرارت مشخص می گردد. مقدار ΔH° برابر ۸۸,۵ kJ/mol بود که نشاندهنده انتقال شیمیایی آنیلین از محلول آبی به سطح جاذب می باشد. مقادیر مثبت ΔS° نشان می دهد که جذب آلاینده آنیلین بر روی نانولوله کربنی مغناطیسی شده به جاذب بستگی داشته و به صورت مداخله تصادفی در بین فازهای جامد/مایع می باشد.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.29252/jehe.7.3.244]

نتیجه‌گیری

نتایج مطالعه نشان داد کـه جـاذب MWCNT مغناطیسـی، قادر به حذف موثر آلاینده آنیلین از محیطهای آبی می¬باشـد. آنالیزهای آماری نشان داد که پارامترهای pH، غلظت جـاذب، غلظت آلاینده، دما و زمـان تمـاس بـر روی رانـدمان حـذف آلاینده موثر هستند.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله بر خـود لازم مـی داننـد از حمایـت دانشگاه علوم پزشکی البرز در انجام این طرح تحقیقاتی (کـد ۲٤۲۷٦۲۹)، تشکر و قدردانی نمایند.

References

1. Nemerow NL, Agardy FJ, Sullivan P, Salvato JA. Environmental Engineering: Water, Wastewater, Soil and Groundwater Treatment and Remediation. New York: John Wiley & Sons; 2009.
2. Rappoport Z. The chemistry of Anilines. 1st ed. London: John Wiley & Sons Ltd; 2007. 1163 p.
3. Sarasa J, Cortes S, Ormad P, et al. Study of the aromatic by-products formed from ozonation of anilines in aqueous solution. Water research 2002;36: 3035-44.
4. OSHA. Air Contaminants. Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1993 Contract No.: 29 CFR-1910.
5. USEPA. Aniline Fact Sheet: Support Document. United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1994 Contract No.: CAS No. 62-53-3.
6. Bell LS, Devlin JF, Gillham RW, Binning PJ. A sequential zero valent iron and aerobic biodegradation treatment system for nitrobenzene. J Contam Hydrol 2003;66(3-4):201-17.
7. Fabiańska A, Białk-Bielińska A, Stepnowski P, et al. Electrochemical degradation of sulfonamides at BDD electrode: kinetics, reaction pathway and eco-toxicity evaluation. J Hazard Mater 2014;280:579-87.
8. Cheng WB, Ding J, Liu XS, Liu CM, editors. Adsorption Properties of Phenol and Aniline Removal by Poly Aluminium Chloride from the Aqueous Phase. Adv Mater Res 2014;Trans Tech Publ.
9. Liu Y-B, Qu D, Wen Y-J, Ren H-J. Low-temperature biodegradation of aniline by freely suspended and magnetic modified Pseudomonas migulae AN-1. Appl Microbio Biotechnol 2015;99(12):5317-26.
10. Trchová M, Morávková Z, Šeděnková I, Stejskal J. Spectroscopy of thin polyaniline films deposited during chemical oxidation of aniline. Chem Papers 2012;66(5):415-45.
11. Jafari AJ, Dehghanifard E, Kalantary RR, et al. Photocatalytic degradation of aniline in aqueous solution using zno nanoparticles. Environ Eng Manage J 2016;15(1).
12. Huang YH, Su CC, Yang YP, Lu MC. Degradation of aniline catalyzed by heterogeneous Fenton-like reaction using iron oxide/SiO2. Environ Prog Sustain Energ 2013;32(2): 187-92.
13. Metcalf E, EDDY M. Wastewater engineering: treatment and Resource recovery. McGraw-Hill Education, New York 2014.
14. Asmaly HA, Abussaud B, Saleh TA, et al. Ferric oxide nanoparticles decorated carbon nanotubes and carbon nanofibers: From synthesis to enhanced removal of phenol. J Saudi Chem Soc 2015;19(5):511-20.
15. Asmaly HA, Saleh TA, Laoui T, et al. Enhanced adsorption of phenols from liquids by aluminum oxide/carbon nanotubes: Comprehensive study from synthesis to surface properties. J Mol Liq 2015;206:176-82.
16. Atieh MA. Removal of chromium (VI) from polluted water using carbon nanotubes supported with activated carbon. Proc Environ Sci 2011;4:281-93.
17. Kosa SA, Al-Zhrani G, Salam MA. Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. Chem Eng J 2012;181:159-68.
18. Yuwei C, Jianlong W. Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu (II) removal. Chem Eng J 2011;168(1):286-92.
19. Zhong LS, Hu JS, Liang HP, et al. Self-Assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment. Adv Mater 2006;18(18):2426-31.
20. Li S, Gong Y, Yang Y, et al. Recyclable CNTs/Fe 3 O 4 magnetic nanocomposites as adsorbents to remove bisphenol A from water and their regeneration. Chem Eng J 2015;260:231-9.
21. WEF, APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA 2005.
22.Mobasherpour I, Salahi E, Ebrahimi M. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu (II) from aqueous solutions onto multi-walled carbon nanotubes. J Saudi Chem Soc 2014;18(6): 792-801.
23. Pyrzynska K. Carbon nanostructures for separation, preconcentration and speciation of metal ions. TrAC Trend Analyt Chem 2010;29(7):718-27.
24. Tofighy MA, Mohammadi T. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. J Hazard Mater 2011;185(1):140-7.
25. Kabbashi NA, Atieh MA, Al-Mamun A, et al. Kinetic

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.29252/jehe.7.3.244]

adsorption of application of carbon nanotubes for Pb (II) removal from aqueous solution. J Environ Sci 2009;21(4): 539-44.
26. Lü X, Wu Z, Shen J, et al. Electrochemical Behavior of 2, 4-Dinitrophenol at Multi-Walled Carbon Nanotube-Modified Glassy Carbon Electrode and Its Application. Int J Electrochem Sci 2013;8: 2229-37.
27. Pyrzynska K. Application of Solid Sorbents for Enrichment and Separation of Platinum Metal Ions. Platinum Metals in the Environment: Springer; 2015. p. 67-78.
28. Liu X, Wang M, Zhang S, Pan B. Application potential of carbon nanotubes in water treatment: a review. J Environ Sci 2013;25(7):1263-80.
29. Tóth A, Törőcsik A, Tombácz E, László K. Competitive adsorption of phenol and 3-chlorophenol on purified MWCNTs. J Colloid Interf Sci 2012;387(1):244-9.
30. Li M, Hsieh T-C, Doong R-A, Huang C. Tuning the adsorption capability of multi-walled carbon nanotubes to polar and non-polar organic compounds by surface oxidation. Sep Purif Technol 2013;117:98-103.
31. Lazo-Cannata JC, Nieto-Márquez A, Jacoby A, et al. Adsorption of phenol and nitrophenols by carbon nanospheres: Effect of pH and ionic strength. Sep Purif Technol 2011;80(2):217-24.
32. Freundlich H. Over the adsorption in solution. J Phys Chem 1906;57(385):470.
33. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J Am Chem Soc 1918;40(9):1361-403.
34. Kakavandi B, Jonidi A, Rezaei R, et al. Synthesis and properties of Fe3O4-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. J Environ Health Sci Eng 2013;10(1):1.
35. Yu J-G, Zhao X-H, Yang H, et al. Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes. Sci Total Environ 2014;482:241-51.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.29252/jehe.7.3.244]

Journal of Environmental Health Engineering, May 2020; Vol. 7, No. 3: 244-260

Investigation the efficiency of magnetized carbon nanotubes in the removal of aniline from aqueous solutions

Babak Kakavandi[1,2], Mohammad Noorisepehr[1,2], Emad Dehghanifard[1,2*], Mohammad Rafiee[3]

[1] Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran.
2 Research Center for Health, Safety and Environment (RCHSE), Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran.
[3] Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran.

**** E-mail: dehghanifard@yahoo.com***

Received: 18 Jul 2019 ; Accepted: 5 Jan 2020

ABSTRACT

Background &Objectives: Aniline is a substance used in chemical industries and in various processes such as pesticide production, chemical bleaching, textile dyes, etc. In spite of the negative effects of aniline on the environment due the difficult decomposition of this substance, various methods have been investigated to remove this substance from water resources. The aim of this study was to investigate the efficiency of magnetized carbon nanotubes in the removal of aniline from aqueous solutions.

Methods: Fe3O4-CNT magnetic nanoparticles were prepared by co-precipitation method. The morphology of the adsorbent surface, shape and size of CNT-Fe3O4 magnetic nanoparticles was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and transfer electron microscopy (TEM). BET analysis was also used to determine the physical properties of the adsorbent such as surface area, size and volume of the cavities and their distribution on the adsorbent. An X-ray diffraction device (XRD) was used to determine the pattern and the purity of the Fe3O4 particles. The synthetic adsorbent properties were analyzed by FTIR technique. In order to optimize the adsorption conditions and determine the optimal values of each of the factors affecting the adsorption process (pH, contact time, adsorbent value, initial aniline error and temperature), adsorption experiments were performed and aniline concentration was determined by spectrophotometric method.

Results: SEM and TEM analyzes showed that the magnetic carbon nanotubes were almost uniform and had an average diameter of 5 nanometers and an average length of 100 nanometers. XRD analysis also showed the stabilization of Fe3O4 on carbon nanotubes. FTIR analysis for the absorption of aniline contaminants on the magnetic carbon nanotubes adsorbent indicated that the aniline contaminant bond has appeared on the adsorbent.

Conclusion: The results of the study showed that magnetic MWCNT adsorbent was able to effectively remove aniline contaminants from aquatic environments. Statistical analysis showed that pH parameters, adsorption concentration, pollutant concentration, temperature and contact time were effective on pollutant removal efficiency.

Keywords: Aniline, Magnetized carbon nanotubes, Surface adsorption, Aqueous solution.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.29252/jehe.7.3.244]