مقاله پژوهشی

مجله سلامت و محیط، فصلنامه‌ی علمی پژوهشی
انجمن علمی بهداشت محیط ایران
دوره هفتم، شماره سوم، پاییز ۱۳۹۳، صفحات ۲۸۹ تا ۳۰۰

بررسی کارایی نانوذرات اکسیدآهن مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیس در حذف موادآلی طبیعی از آب

الهه کریمی پسندیده[۱]، روشنک رضائی کلانتری*[۲]، سیمین ناصری[۳]، امیرحسین محوی[۴]، رامین نبی زاده[۵]، علی اسرافیلی[۶]

دریافت: ۹۲/۰۵/۱۵ پذیرش: ۹۲/۰۸/۱۲

چکیده

زمینه و هدف: حضور مواد آلی طبیعی(NOM) برروی کیفیت آب مانند رنگ، بو و مزه تاثیر می‌گذارد، حضور این مواد در آب باعث گرفتگی فیلترها و غشاها و در نتیجه کاهش راندمان فرایندهای تصفیه پیشرفته آب می‌شود، همچنین به علت واکنش با ضدعفونی کننده‌ها و تولید محصولات جانبی برای سلامتی انسان مضر است. نانوذرات اکسیدآهن به عنوان یک جاذب موثر برای حذف آلاینده‌ها از محیط آبی مطرح هستند. در این تحقیق به منظور افزایش پایداری و پراکندگی بیشتر این نانوذرات از پوشش سیلیس استفاده شد و توانایی آن در جذب اسیدهیومیک از آب مورد بررسی گرفت.

روش بررسی: نانوذرات اکسید آهن به روش هم‌ترسیبی تهیه شد، سپس با افزودن تترا اتوکسی سیالان نانوذرات حاصله با سیلیس پوشش داده شدند. مشخصات فیزیکی آنها توسط میکروسکوپ الکترونی و دستگاه پراش اشعه X تعیین گردید. در مرحله بعد آزمایشات جذب شامل تعیین pH و زمان تماس بهینه در محدوده ۱۲-۳ و min ۲۴۰-۵ انجام شد، سینتیک جذب با توجه به زمان‌های مختلف جذب اسیدهیومیک تعیین شد، سپس با استفاده از نتایج تاثیر غلظت‌های مختلف جاذب، غلظت‌های مختلف اسیدهیومیک، ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمیر تعیین شدند.

یافته‌ها: بررسی مورفولوژی سطح جاذب نشان داد که نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده شده با سیلیس دارای اندازه حدود nm ۱۳۰-۳۰ بود. pH معادل ۱۰/۵، و زمان تماس min ۹۰ به عنوان شرایط بهینه برای حذف اسیدهیومیک توسط نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده شده با سیلیس بود. و حداکثر ظرفیت جذب اسیدهیومیک توسط نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده با سیلیس ۱۹۲/۳۰ بوده است. بررسی روابط ایزوترم حاصل از تاثیر غلظت‌های مختلف جاذب بر غلظت‌های مختلف اسیدهیومیک نشان داد حذف اسید هیومیک توسط نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده با سیلیس از مدل لانگمیر(R^2>۰/۹۰) و سینتیک آن از مدل شبه درجه دوم)(R^2>۰/۹۸) پیروی می‌کند.

نتیجه‌گیری: نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده با سیلیس به علت داشتن جایگاه‌های جذب فراوان، خاصیت مغناطیسی و قابلیت جداسازی توسط آهنربا، و تولید ارزان قیمت می‌تواند به عنوان یک جاذب کارآمد در حذف اسیدهیومیک از آب آشامیدنی به کار رود.

واژگان کلیدی: اسیدهیومیک، جذب، نانوذره اکسیدآهن، پوشش دادن، موادآلی طبیعی

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران
۲- **(نویسنده مسئول):** دکترای عمران محیط زیست، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران
rezaei@tums.ac.ir
۳- دکترای شیمی آب، استاد دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران
۴- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران
۵- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران
۶-دکترای شیمی، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-11]

مقدمه

حضور مواد آلی طبیعی (Natural organic matter) در آب یکی از مسائل بسیار مهم است. این مواد برکیفیت آب تاثیر می گذارند، و همواره به عنوان یکی از موارد مساله ساز در تصفیه خانه های آب شهری مطرح بوده اند(۱). مواد آلی طبیعی مخلوط غیریکنواختی از ترکیبات آلی هستند، که از تجزیه گیاهان، حیوانات، و به طور کلی موجودات زنده وارد آب می‌شوند، و در همه محیط‌های آبی وجود دارند(۲). حضور این ترکیبات روی کیفیت آب مانند رنگ، طعم و بو تاثیر می‌گذارد. کنترل این ترکیبات به دلیل ایجاد فرآورده‌های جانبی گندزدایی، نظیر تری هالومتان‌ها که اغلب سرطان‌زا هستند ضروری است(۳، ۴). اسیدهیومیک ۶۰ تا ۹۰ درصد ترکیبات آلی طبیعی را تشکیل می‌دهد (۵). ترکیبات آلی طبیعی از نظر واکنش‌پذیری، ساختار و رنگ متفاوت هستند(۶). این مواد به واسطه واکنش با کلر و تشکیل فرآورده‌های جانبی گندزدایی اهمیت ویژه‌ای یافته‌اند(۷). حضور این مواد در آب و واکنش با ضدعفونی کننده‌ها و تولید محصولات جانبی سبب کاهش اثر گندزداها بر میکروارگانیسم‌ها می‌گردد. مواد آلی طبیعی با بسیاری از آلاینده‌های آلی و معدنی واکنش داده و ممکن است سمیت آنها را در آب تغییر دهند (۸). همچنین به عنوان موادغذایی برای باکتری‌ها در سیستم توزیع آب آشامیدنی استفاده می‌شوند. و سبب رشد مجدد میکروارگانیسم‌ها در شبکه توزیع آب می‌گردند(۹، ۱۰). با توجه به نیاز روزافزون به آب سالم، و کمبود منابع آب شرب، اعمال قوانین سخت‌گیرانه گندزدایی مبتنی بر کنترل تری هالومتان‌ها و هالواستیک اسیدها (حدود ۸۰µg/L و ۶۰)، ضرورت استفاده از فناوری‌های جدید برای تصفیه آب را روشن می‌سازد (۳).

حذف ترکیبات آلی طبیعی از محیط‌های آبی به طور گسترده‌ای بررسی شده است. متداول‌ترین روش‌ها برای حذف این نوع ترکیبات شامل ازناسیون(۱۱)، و سایر روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (۱۰، ۱۲، ۱۳)، انعقاد (۱۳، ۱۴)، تبادل یون(۱۵)، تجزیه زیستی(۱۶)، استفاده از غشاها(۱۷، ۱۸) وجذب است(۱۹). هزینه بالا در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته و غشاها، نیاز به استفاده از مقدار زیاد مواد منعقدکننده و تولید مقدار زیاد لجن در فرایند انعقاد جهت حذف اسیدهیومیک، و راندمان پایین حذف در تجزیه زیستی از جمله معایب استفاده از روش‌های فوق است(۷، ۲۰). از بین روش‌های ذکر شده فرایند جذب بیشترین کاربرد را دارد(۲۱). محدوده وسیعی از جاذب‌ها همچون: کربن فعال(۶)، هیدروکسیدفریک گرانوله، مواد معدنی طبیعی، اکسیدهای آهن(۱۲) و برخی از نانوذرات پیشرفته همچون نانوتیوب‌های کربن جهت حذف بررسی شده است(۱۹، ۲۲). Naghizadeh و همکاران(۲۰۱۳) آزمایشات پیوسته جذب را در یک ستون جذب جهت بررسی راندمان کربن نانوتیوب‌ها برای حذف مواد آلی طبیعی اجرا کردند، نتایج آزمایشات نشان داد که با افزایش مقدار کربن نانوتیوب، زمان نقطه شکست دیرتر اتفاق افتاد وحجم آب تصفیه شده افزایش یافت(۲۳). در سال‌های اخیر، ذرات مغناطیسی به علت خاصیت مغناطیسی و جداسازی آنها توسط آهنربا، تعداد زیاد جایگاه‌های فعال جذب روی سطح، راندمان بالای حذف آلاینده، به عنوان یک جاذب مورد توجه قرار گرفته‌اند (۲۴، ۲۵). در این میان نانوذرات اکسیدآهن به عنوان یک جاذب موثر برای حذف آلاینده‌ها از محیط آبی شناخته شده‌اند، و در بسیاری از موارد برای حذف آلاینده‌های آلی و فلزات سنگین از محیط‌های آبی استفاده شده‌اند(۲۶-۲۸).

Absalan و همکاران(۲۰۱۱)،حذف رنگ قرمز راکتیو را از محیط آبی به وسیله نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با سورفاکتانت بررسی کردند، نتایج آزمایشات نشان داد، بیش از ۹۸٪ از رنگ با این روش حذف شد(۲۹). Shen و همکاران(۲۰۰۹) در مطالعه‌ای حذف یون‌های نیکل، مس، کادمیوم و کروم را به وسیله نانوذرات اکسیدآهن بررسی کردند، نتایج آزمایشات نشان داد بیش از ۹۰٪ از یون‌های مطالعه شده توسط این روش حذف شدند(۳۰).

در فرایند جذب ویژگی‌های سطح نانوذره بسیار مهم است. بنابراین اصلاح سطح نانوذرات برای افزایش راندمان حذف بررسی شده است(۳۱). تحقیقات نشان داده است که، نانوذرات با سطح اصلاح شده و هسته مغناطیسی توانایی بالایی در حذف فلزات سنگین، وسایر آلاینده‌های آلی همچون فنل را از محیط‌های آبی دارند(۲۶، ۲۷، ۳۲).

روش‌های متعددی مثل پوشش دادن اکسیدآهن با طلا، پلیمر

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-11]

و سیلیکا(۳۳) برای اصلاح سطح نانوذرات اکسیدآهن استفاده شده است، در این بین سیلیس پرکاربردترین ماده برای پوشش است(۳۲)، زیرا ترکیب آن از نظر شیمیایی پایدار است و مانع از اکسیدشدن نانوذره آهن و پراکنده شدن نانوذرات اکسید آهن در محلول می‌شود(۳۱). بنابراین باتوجه به مطالعات قبلی، در این تحقیق، سطح نانوذرات اکسید آهن با سیلیس پوشانده شد. و هدف از این پژوهش تهیه نانوذرات اکسیدآهن مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیس و بررسی کارایی آن در حذف مواد آلی طبیعی از آب است.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده با سیلیس:

نانوذرات اکسید آهن به روش هم‌ترسیبی تهیه شد. در ابتدا ۴ g کلرید آهن III و ۲ g کلرید آهن II به همراه ۲۰۰ mL آب مقطر تحت دمای ۸۰ °C و در حضور گاز نیتروژن با سرعت ۳۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ min با هم مخلوط شدند. سپس آمونیاک به آن اضافه شد، در این مرحله رنگ محلول از قهوه‌ای تیره به سیاه تغییر یافت. و پس از ۱۰ min هم زدن نانوذرات اکسیدآهن تولید شد(۳۴). در مرحله بعد نانوذرات تهیه شده با ۴ mL آمونیاک، ۷/۵ mL آب مقطر و ۸۰ mL اتانول به مدت ۲ h تحت دمای ۴۰ °C با هم مخلوط شدند، در حین اختلاط ۱ mL تتراتوکسی سیالان به سوسپانسیون درون محفظه اضافه شد. بعد از اتمام زمان اختلاط، مخلوط به مدت ۱ h در دستگاه اولتراسونیک(Elma(D-۷۸۲۲۴ singel/Htw)Pv۵۰W) یکنواخت شد. نهایتا جاذب به وسیله آهنربا جداسازی شد، و چندین بار با اتانول شسته شد، و به مدت ۶ h درحمام بخار در دمای ۶۰ °C قرار داده شد، و در اتانول نگهداری شد. برای تعیین مشخصات نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده شده با سیلیس آزمایشات SEM و XRF به وسیله دستگاه (scaning electron microscop) با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر بر روی آن صورت گرفت(۳۴).

روش اجرای مطالعه:

پس از آماده‌سازی نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده با سیلیس و تهیه محلول استوک اسید هیومیک با غلظت ۱۰۰۰ mg/L مطالعات جذب در چند بخش: تأثیر pH، زمان تماس، و تعیین ایزوترم‌های جذب، بر فرایند حذف مواد آلی طبیعی در سیستم بسته مورد بررسی قرار گرفت.

تعیین pH بهینه حذف اسیدهیومیک:

با استفاده از محلول اسیدهیومیک تهیه شده (۱۰۰۰ mg/L) مقدار ۵۰ mL اسید هیومیک با غلظت ۱۰ mg/L در ارلن‌های ۱۰۰ mL ریخته شد، و pH آنها با استفاده از NaOH و HCl بر روی (۳-۵-۷-۹-۱۱) تنظیم گردید. سپس جاذب با غلظت ۵۰۰ mg/L به هریک از ارلن‌ها اضافه شد و به مدت ۱۰۰ min روی شیکر با سرعت ۲۲۰ rpm قرار گرفت. پس از آن به منظور جداسازی نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده با سیلیس از اسیدهیومیک ارلن‌ها روی آهنربا قرار گرفتند. سپس از بخش رویی مایع نمونه‌برداری شد و غلظت باقیمانده اسید هیومیک در آن با دستگاه اسپکتروفتومتر UV visible (طیف ماوراءبنفش در طول موج ۲۵۴ nm) تعیین شد. با توجه به نتایج حاصله از این مرحله برای تعیین مقدار دقیق‌تر pH بهینه، مراحل فوق با pH های(۷/۵-۹/۵-۱۰/۵و۱۲) تکرار شد.

تعیین سینتیک فرایند جذب:

برای تعیین زمان بهینه از اسیدهیومیک با غلظت ۱۰ mg/L، جاذب با غلظت ۵۰۰ mg/L و pH بهینه از مرحله قبل برای انجام فرایند جذب استفاده شد. و سپس در زمان های ۵، ۱۵، ۳۰،۴۵،۶۰،۹۰ ، ۱۲۰ و ۲۴۰ min غلظت اسید هیومیک باقی مانده در محلول با روش قبلی سنجش شد. برای توصیف سینتیک جذب اسید هیومیک بر روی نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده با سیلیس، مدل های سینتیک شبه درجه اول (معادله ۱)،و دوم (معادله۲) مورد استفاده قرار گرفت:

معادله خطی سینتیک درجه اول عبارتست از (۸):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \qquad (1)$$

در اینجا q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان t (mg/g) و K_1 ضریب سرعت (min^{-1}) است. مقادیر K_1، qe به ترتیب از عرض از مبدا و شیب نمودار خطی ln(qe-qt) درمقابل t محاسبه می‌شوند.

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-11]

معادله خطی سینتیک درجه دوم عبارتست از(۸)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^{\,2}} + \frac{1}{q_e} t \qquad (۲)$$

q_e و q_t مشابه معادله اول است. در معادله (۲) k_2 ثابت واکنش شبه درجه دوم بر حسب $(mg/g)/min$ است. مقادیر q_e و k_2 می‌توانند به ترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار خطی t/qt در مقابل t تعیین شوند.

تعیین ایزوترم جذب اسید هیومیک:

با توجه به زمان تماس و pH بهینه از مرحله های قبلی از نه غلظت اسیدهیومیک ۱، ۲/۵، ۵، ۷/۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ mg/L و سه دز جاذب با غلظت‌ها ۲۵۰، ۵۰۰، ۷۵۰ mg/L ایزوترم جذب تعیین شد.

در این پژوهش از مدل ریاضی ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر برای توصیف مدل جذب اسید هیومیک استفاده شد.

مدل ایزوترم فروندلیچ:

معادله ۳ نشان‌دهنده مدل ریاضی ایزوترم فروندلیچ است(۲۹).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \qquad (۳)$$

q_e: مقدار ماده جذب شده به ازاء واحد وزن جاذب(mg/g)

C_e: غلظت تعادلی ماده در محلول(mg/L)

k, n: ثابت‌های فروندلیچ هستند.

معادله خطی ایزوترم فروندلیچ به شکل زیر است:

$$\text{Ln qe} = \text{Ln } K_f + \frac{1}{n} \text{Ln Ce} \qquad (٤)$$

مدل ایزوترم لانگمیر:

مدل ریاضی این ایزوترم در معادله ۵ نشان داده است (۳۵).

$$qe = \frac{q_o bc}{1 + kCe} \qquad (۵)$$

q_o: حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)

k_l : ثابت لانگمیر (L/mg)

پارامترهای q_e و C_e مشابه ایزوترم فروندلیچ هستد.

مدل خطی ایزوترم لانگمیر به صورت معادله ۶ است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_l q_o} + \frac{1}{q_o} \qquad (٦)$$

برای تعیین pH و زمان تماس بهینه از روش یک فاکتور در زمان استفاده شد، که با در نظرگرفتن ۹ pH متفاوت و ۸ زمان، ۱۷ آزمایش در این مرحله انجام شد، برای تعیین ایزوترم‌های جذب از روش فاکتوریل کامل با استفاده از۳ غلظت جاذب و۹ غلظت آلاینده، ۲۷ آزمایش انجام شد، تمام آزمایشات به صورت سه بار تکرار مورد بررسی قرار گرفتند و برای ارائه نتایج و آنالیز آماری داده‌ها از آنالیز واریانس و نرم افزار Mini Tap و برای رسم نمودار از نرم افزار Excel استفاده شد.

یافته‌ها

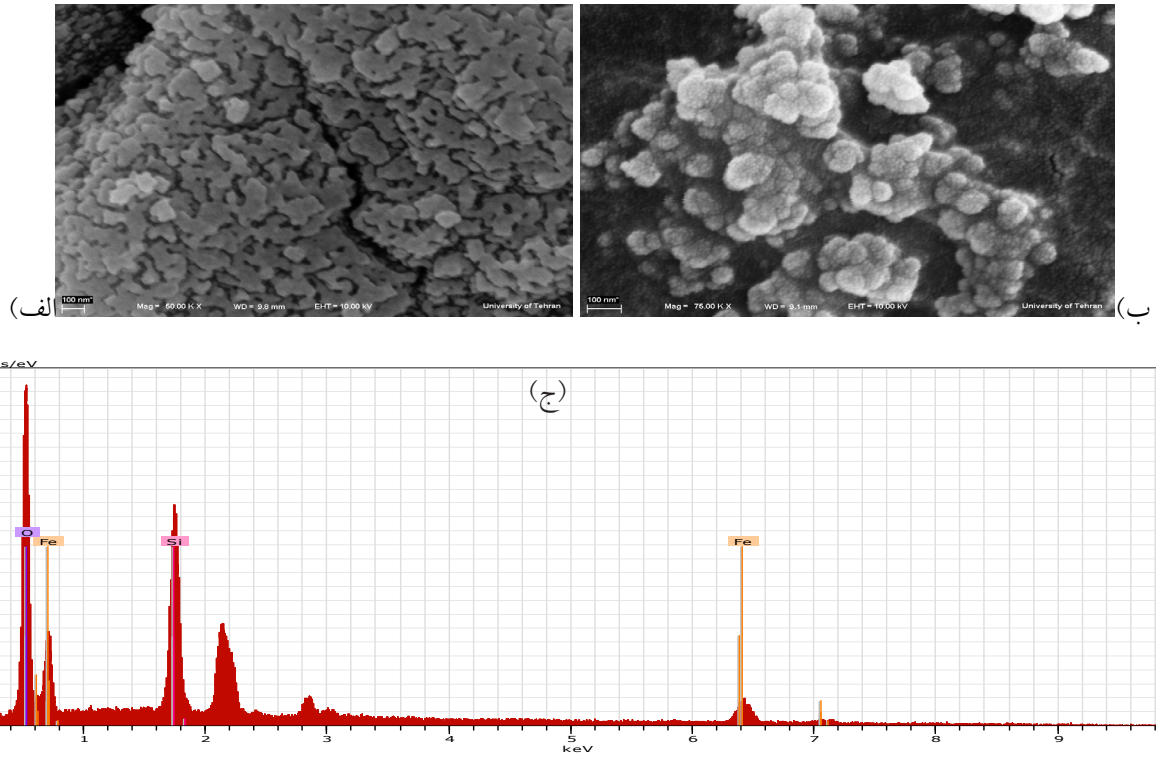
نتایج مشخصات فیزیکی نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده شده با سیلیس

شکل الف و ب به ترتیب تصاویرSEM نانوذرات اکسیدآهن و پوشش داده شده با سیلیس را نشان می‌دهد، باتوجه به شکل مشخص می‌شود که سطح نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده شده با سیلیس به شکل یکنواخت نیست همچنین این نانوذرات شبه کروی با اندازه نزدیک به ۱۳۰-۳۰ nm است، در صورتی‌که این سطح در نانوذرات خام نسبتا یکنواخت است، و در شکل ۱ (ج) تصویرXRF نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده شده با سیلیس نشان داده شده، که درصد وزنی هر یک از عناصر تشکیل‌دهنده جاذب به ترتیب آهن،اکسیژن و سیلیس معادل(۵۶،۲۶ و ۱۸ درصدوزنی) است.

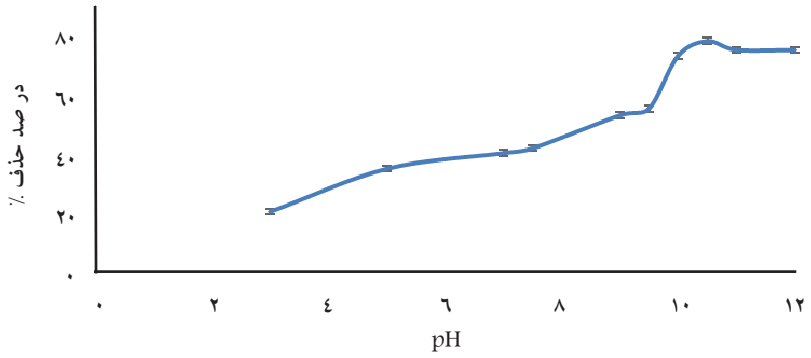
نتایج pH بهینه حذف اسیدهیومیک توسط نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده با سیلیس

نتایج مرحله تعیین pH بهینه حذف در شکل۲ نشان داده شده است. با توجه به اینکه با افزایش pH از۳ به۱۱راندمان حذف افزایش یافت و ممکن بود این روند ادامه یابد، لذا در محدوده pH هایی که راندمان بیشتری دارند از pH های میانی و نهایتا ۱۲ استفاده شد، نتایج حاصل از pH ۱۰، ۱۰/۵و ۱۱ با اختلاف جزئی بیشترین حذف را نشان داد، بنابراین pH ۱۰ تا ۱۱ به عنوان محدوده مناسب برای عملکرد بهتر در نظر گرفته شد. در این راستا برای ادامه آزمایشات از pH ۱۰/۵ استفاده شد.

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-11]



شکل ۱: تصاویر SEM مربوط به نانوذرات اکسید آهن(الف) و نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده شده با سیلیس با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰برابر (ب) تصویر XRF نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده شده با سیلیس(ج)



شکل۲- بازده حذف اسیدهیومیک در pH های مختلف، غلظت اولیه اسیدهیومیک ۱۰ mg/L، غلظت جاذب (۵۰۰ mg/L) و زمان ۱۰۰ min

نتایج زمان تماس و سینتیک حذف اسیدهیومیک توسط نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده با سیلیس

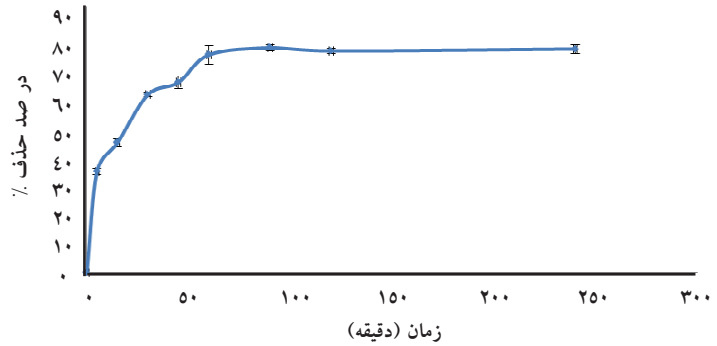
میزان حذف اسیدهیومیک در طی زمان در شکل۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌گردد بیشترین نرخ حذف اسیدهیومیک در طی ۹۰ min اول بوده است و پس از آن نرخ حذف کاهش یافت. بیشترین بازده حذف اسیدهیومیک با نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده شده با سیلیس در زمان تماس ۹۰ min در pH معادل ۱۰/۵ به میزان ۷۸

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-11]

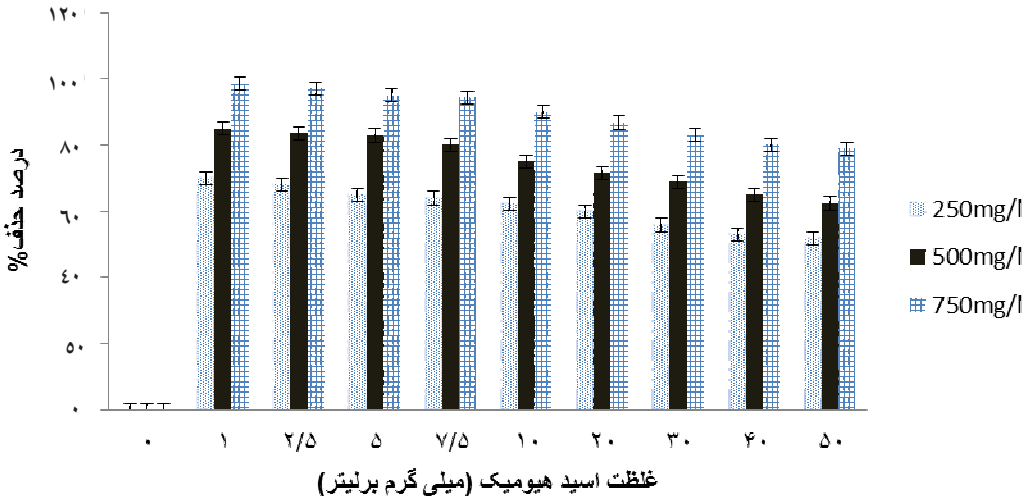
درصد حاصل شد. با توجه به مقادیر حذف در زمان‌های تماس ذکرشده، سینتیک‌های درجه اول و دوم فرایند جذب محاسبه شد و نتایج محاسبات پارامترهای سینتیکی جذب اسیدهیومیک توسط نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده با سیلیس در جدول ۱ ارائه شده است.

نتایج ایزوترم‌های جذب اسید هیومیک توسط نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده با سیلیس

نتایج حاصل از رابطه بین تغییرات غلظت اسیدهیومیک و تغییر دز جاذب در pH و زمان تماس بهینه در شکل ۴ نشان داده شده است. با استفاده از نتایج حاصل از تاثیر غلظت‌های مختلف



شکل۳: بازده حذف اسیدهیومیک در زمان‌های مختلف، pH ۱۰/۵، غلظت اولیه اسیدهیومیک mg/L ۱۰ و غلظت جاذب (mg/L ۵۰۰)



شکل۴ :تاثیر غلظت‌های مختلف نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده با سیلیس بر غلظت‌های مختلف اسیدهیومیک در pH ۱۰/۵ و زمان min ۹۰

جدول۱- پارامترهای سینتیکی جذب اسیدهیومیک توسط نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده با سیلیس

غلظت جاذب (mg/L)	شبه درجه اول			شبه درجه دوم		
	R^2	q_e	k_1	R^2	k_2	q_e
۲۵۰	۰/۹۸۹۴	۱۸/۰۶	۰/۰۳۶۸	۰/۹۸۳۴	۰/۰۰۳	۲۷/۰۲
۵۰۰	۰/۹۸۷۱	۹/۷۰۹	۰/۰۳۵۹	۰/۹۸۹۷	۰/۰۰۹	۱۴/۹۹
۷۵۰	۰/۹۹۱۹	۷/۷۲	۰/۰۳۹۳	۰/۹۸۴۲	۰/۰۱	۱۱/۶۲

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-11]

جاذب بر غلظت‌های مختلف اسیدهیومیک، پارامترهای ایزوترم‌های جذب اسید هیومیک توسط نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده شده با سیلیس تعیین شد، و در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول۲: ضرایب مدل‌های ایزوترم جذب اسیدهیومیک توسط نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده با سیلیس

غلظت Fe_3O_4/SiO_2 (mg/L)	ضرایب ایزوترم لانگمیر			ضرایب ایزوترم فروندلیچ		
	q_0	K_l	R^2	R_l	K_f	n	R^2
۲۵۰	۱۹۲/۳۰	۰/۰۴	۰/۹۴۴۲	۰/۷	۵/۴۵	۱/۰۵	۰/۸۳۱
۵۰۰	۸۸/۵۰	۰/۱	۰/۹۳۹۲	۰/۵	۶/۰۵	۱/۲۳	۰/۷۹۵۱
۷۵۰	۵۷/۱۴	۰/۴	۰/۹۰۶۸	۰/۲	۱۳/۱	۱/۸۲	۰/۹۹۵۵

بحث

مشخصات فیزیکی جاذب‌ها

برای تعیین مورفولوژی سطح نانوذرات آهن پوشیده شده با سیلیس از آزمایش SEM با بزرگنمائی ۲۰۰۰۰ برابر استفاده شده است. تصویر SEM نشان داد که سطح نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده شده با سیلیس یکنواخت نیست و سطحی دارای خلل و فرج بسیار با ذراتی شبه کروی با قطر حدود ۱۳۰–۳۰ nm دارد.

تصویر X-ray تهیه شده از جاذب، حضور ذرات Fe، SiO_2 و Si را در جاذب تایید کرد.

Zao و همکاران(۲۰۰۸) در مطالعه‌ای تهیه نانوذرات مغناطیسی پوشش داده با سیلیس و سورفاکتانت را بررسی کرد، تصویر SEM حضور سطحی متخلخل با اندازه ذرات حدود ۵۰ nm را نشان داد(۳۲).

تأثیر pH بر حذف اسید هیومیک توسط نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده با سیلیس

همانطور که در شکل ۲ نشان داده شد، تغییرات pH در راندمان حذف بسیار موثر است، به گونه‌ای که از pH ۷ به بالا راندمان حذف اسیدهیومیک افزایش یافت و بیشترین میزان حذف اسیدهیومیک در محدوده pH ۱۱ –۱۰رخ داده است. pH بهینه در حذف اسیدهیومیک توسط فرایند جذب به نوع جاذب و آلاینده بستگی دارد.

در تحقیقی توسط Wang و همکاران (۲۰۱۱) جذب NOM روی نانوذرات آهن مغناطیسی اصلاح شده با سورفاکتانت بررسی شد، نتایج نشان داد که حذف NOM در محدوده pH ۶– ۹ بیشتر بوده است، اما در pH ۵ به میزان قابل توجهی کاهش یافت(۹). Rao و همکاران (۲۰۱۱) جذب اسید هیومیک را روی هیدروژل کاتیونی مغناطیسی بررسی کردند، نتایج حاکی از آن بود که کاهش pH تاثیر نامطلوبی بر روی حذف اسیدهیومیک دارد و با میزان کمی اختلاف در راندمان حذف در pH برابر ۷ و ۹ بیشترین میزان حذف در pH برابر ۷ اتفاق افتاد(۲).در تحقیقی که توسط Zhan و همکاران در سال ۲۰۱۱ بر روی حذف اسیدهیومیک با زئولیت‌های اصلاح شده با سورفاکتانت CPB و HDTMA انجام شد، نشان داده شد که بیشترین حذف اسیدهیومیک در pHهای قلیایی است.

مواد آلی طبیعی از دو بخش آبدوست و آبگریز تشکیل شده‌اند، در جذب این مواد توسط نانوذرات آهن دو مکانیسم وجود دارد:

– جذب بخش هیدروفوبیک مواد آلی طبیعی توسط نانوذره

–واکنش گروه‌های هیدروژنی

در pH بیشتر از ۷ هر دو مکانیسم فعال هستند، بنابراین راندمان

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-11]

حذف افزایش می‌یابد. اما در pHهای کمتر از ۷ این واکنش‌ها خنثی هستند. بنابراین کمترین میزان حذف اسیدهیومیک در pH ۳ اتفاق افتاد(۹).

تاثیر زمان تماس و سینتیک جذب اسیدهیومیک توسط نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده با سیلیس

همانطور که در شکل ۳ نشان داده شد، میزان جذب اسیدهیومیک با افزایش زمان تماس، افزایش یافت. و بیشترین میزان حذف اسید هیومیک در طی min ۹۰ اول صورت گرفت.

در تحقیقی که توسط Rao و همکاران(۲۰۱۱)بر روی جذب اسیدهیومیک توسط هیدروژل کاتیونی انجام شد، بیش از ۹۰٪ از اسیدهیومیک در min ۲۰۰ اول جذب شد(۲). Zan و همکاران(۲۰۱۰) جذب اسیدهیومیک را روی زئولیت اصلاح شده با ستیل پری دینیوم برومایدبررسی کردند نتایج نشان داد، که ماکزیمم حذف اسیدهیومیک در زمان min ۵۰۰ حاصل شد(۳۶).

جذب اسید هیومیک توسط نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده با سیلیس شامل دو مرحله است:

مرحله اول- پراکنش اسید هیومیک در خلل و فرج جاذب.

مرحله دوم- جذب اسیدهیومیک توسط جایگاه‌های فعال جاذب.

در ابتدا سرعت جذب اسیدهیومیک بالا بود و این تا زمانی‌که جایگاه‌های جذب اشغال شوند، ادامه یافت به طوری‌که بیشترین سرعت جذب در طی min ۹۰ اول رخ داد سپس سرعت جذب به موازات اشغال شدن جایگاه‌های جذب کاهش و نهایتا ثابت شد(۸). عدم تغییرات اساسی در میزان جذب بعد از زمان min ۹۰ توسط نانوذرات آهن می‌تواند به دلیل اشغال جایگاه‌های فعال جاذب، و یا بازجذب اسیدهیومیک باشد، ضمن اینکه بعد از رسیدن به زمان تعادل سرعت بازجذب با سرعت جذب برابر شده و تغییری در راندمان حذف صورت نمی‌گیرد(۳۲).

Rao و همکاران(۲۰۱۱) جذب اسیدهیومیک را توسط هیدروژل کاتیونی بررسی کردند، با توجه به نتایج حاصله سینتیک جذب اسیدهیومیک از مدل شبه درجه دوم پیروی کرد(۲). Zan و همکاران(۲۰۱۰) جذب اسیدهیومیک را روی زئولیت اصلاح شده با ستیل پری دینیوم برومایدبررسی کردند نتایج نشان داد، که سینتیک جذب اسیدهیومیک توسط زئولیت اصلاح شده باستیل پری دینیوم برومایدازمدل شبه درجه دوم پیروی کرد(۳۶).

ایزوترم‌های جذب

بازده حذف اسیدهیومیک به موازات افزایش غلظت اسیدهیومیک ورودی برای هر سه غلظت جاذب کاهش یافت، که مشابه سایر مطالعات انجام شده است(۳۷، ۳۸). همچنین با افزایش غلظت جاذب، ظرفیت جذب کاهش یافت، که به دلیل اشغال شدن جایگاه‌های جذب است. معمولا حداکثر ظرفیت جذب به هنگام تکمیل جایگاه‌های فعال جذب بوده که کمترین مقدار از جاذب برای بیشترین غلظت آلاینده روی می‌دهد(۳۹).

Wang و همکاران(۲۰۱۱) حذف مواد آلی طبیعی را به وسیله نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده با سورفکتانت بررسی کردند، در این تحقیق از ۳ غلظت جاذب mg/L ۶۰۰،۴۰۰،۲۰۰ و ۱ غلظت آلاینده mg/L ۲۰ استفاده کردند، نتایج آزمایشات نشان داد که بازده حذف آلاینده به موازات افزایش غلظت جاذب افزایش و ظرفیت جذب کاهش یافت (۹).

نتایج ضرایب و معادلات ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ درجدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به ضریب همبستگی برای هر سه غلظت جاذب می‌توان نتیجه گرفت که جذب از مدل لانگمیر پیروی می‌کند($R_2 > 0.9$) مقدار ضرایب R^2 در ایزوترم لانگمیر کمتر از ۱ بود. با توجه به اینکه در ایزوترم لانگمیر مقادیر $0<R_l<1$ بیانگر مطلوبیت جذب است، می‌توان نتیجه گرفت که جذب اسیدهیومیک توسط نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده شده با سیلیس مطلوب است(۸). همچنین در این تحقیق میزان n در محدوده ۱۰-۱ است که نشان‌دهنده جذب مؤثر اسیدهیومیک در غلظت‌های مختلف جاذب است(۸).

در تحقیقی که توسط Zhan و همکاران جذب اسیدهیومیک به وسیله زئولیت اصلاح شده با ستیل پری دینیوم برومایدبررسی شد، مقادیر q_o و k_t به ترتیب معادل ۴۲/۵، ۲۳/۵ بود. و ایزوترم جذب اسیدهیومیک توسط زئولیت اصلاح شده با ستیل پری دینیوم برومایدازمدل لانگمیر پیروی کرد(۳۶).

Harton و همکاران(۲۰۰۹) حذف اسیدهیومیک را به وسیله اکسیدگرافیت بررسی کردند، نتایج نشان داد که مقدار q_o معادل

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-11]

۹۰/۳ و k_t معادل ۲۱/۴۹ بود و ایزوترم جذب اسیدهیومیک به وسیله اکسیدگرافیت از مدل لانگمیر پیروی می‌کند(۱۹).
مقایسه نتایج تعیین ضرایب و معادلات خطی مربوط به ایزوترم‌های جذب بیانگر آن است که ایزوترم لانگمیر برای هر سه غلظت جاذب دارای همبستگی مناسبی با داده‌ها است. بنابراین مدل لانگمیر به عنوان مدل هم دمای جذب برای هر سه غلظت جاذب انتخاب شد.

نتیجه‌گیری

میزان pH و زمان تماس بهینه برای حذف اسیدهیومیک توسط نانوذرات اکسید آهن پوشش داده با سیلیس به ترتیب معادل ۱۰/۵ و ۹۰ min است. جذب اسیدهیومیک توسط نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده با سیلیس از مدل لانگمیر پیروی می کند و دمای بهینه این فرایند دمای محیط است.
- در این تحقیق از آهنربای دائم استفاده شد، با استفاده از آهنربای الکتریکی به جای آهنربای دائم می‌توان جهت اتوماسیون عمل تصفیه در تصفیه‌خانه‌ها از این فرایند استفاده کرد.
- با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان اظهار نمود که نانوذرات اکسیدآهن پوشش داده شده با سیلیس هم به علت داشتن جایگاه‌های جذب فراوان و هم به علت خاصیت مغناطیسی نانوذرات و جداسازی آسان نانوذره به همراه آلاینده توسط یک آهنربا می‌تواند به عنوان یک روش عملی، قابل اعتماد، کارامد و ارزان قیمت (از نظر تولید جاذب) برای حذف آلاینده‌ها از منابع آبی مدنظر قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل (بخشی از) پایان‌نامه با عنوان بررسی کارایی نانوذرات اکسیدآهن سنتز شده و پوشش داده با سیلیس در حذف مواد آلی طبیعی از آب در مقطع کارشناسی ارشد، در سال ۱۳۹۱ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران اجرا شده است.

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-11]

منابع

1- Apell JN, Boyer TH. Combined ion exchange treatment for removal of dissolved organic matter and hardness. Water Research. 2010;44(8):2419-30

2- Rao P, Lo I, Yin K, Tang SCN. Removal of natural organic matter by cationic hydrogel with magnetic properties. Journal of Environmental Management. 2011;92(7):1690-5.

3- Badis A, Ferradji F, Boucherit A, Fodil D, Boutoumi H. Removal of natural humic acids by decolorizing actinomycetes isolated from different soils (Algeria) for application in water purification. Desalination. 2010;259(1):216-22.

4- Peng X, Luan Z, Chen F, Tian B, Jia Z. Adsorption of humic acid onto pillared bentonite. Desalination. 2005;174(2):135-43.

5- Fox L. The removal of dissolved humic acid during estuarine mixing. Estuarine, Coastal and Shelf Science. 1983;16(4):431-40.

6- Asgari G, Mortazavi SB, Hashemian SJ, Mosavi SGh. Evaluation of performance catalytic ozonation process with activated carbon in the removal of humic acids from aqueous solutions.Scientific Journal of Hamedan University of Medical Sciences. 2011;17(4):25-33 (in Persian).

7- Ghernaout D, Ghernaout B, Saiba A, Boucherit A, Kellil A. Removal of humic acids by continuous electromagnetic treatment followed by electrocoagulation in batch using aluminium electrodes. Desalination. 2009;239(1):295-308.

8- Chang MY, Juang RS. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. Journal of Colloid and Interface Science. 2004;278(1):18-25.

9- Wang H, Keller AA, Clark KK. Natural organic matter removal by adsorption onto magnetic permanently confined micelle arrays. Journal of Hazardous Materials. 2011;194:156-61.

10- Selcuk H, Bekbolet M. Photocatalytic and photoelectrocatalytic humic acid removal and selectivity of TiO_2 coated photoanode. Chemosphere. 2008;73(5):854-58.

11- Seredyńska-Sobecka B, Tomaszewska M, Morawski AW. Removal of humic acids by the ozonation–biofiltration process. Desalination. 2006;198(1):265-73.

12- Wang N, Zhu L, Wang D, Wang M, Lin Z, Tang H. Sono-assisted preparation of highly-efficient peroxidase-like Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for catalytic removal of organic pollutants with H_2O_2. Ultrasonics Sonochemistry. 2010;17(3):526-33.

13- Wu Y, Zhou S, Ye X, Zhao R, Chen D. Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2011;379(1):151-56.

14- Zhang P, Wu Z, Zhang G, Zeng G, Zhang H, Li J, et al. Coagulation characteristics of polyaluminum chlorides PAC-Al 30 on humic acid removal from water. Separation and Purification Technology. 2008;63(3):642-47.

15- Nguyen TV, Zhang R, Vigneswaran S, Ngo HH, Kandasamy J, Mathes P. Removal of organic matter from effluents by Magnetic Ion Exchange (MIEX®). Desalination. 2011;276(1):96-102.

16- Zouboulis AI, Chai XL, Katsoyiannis IA. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. Journal of Environmental Management. 2004;70(1):35-41.

17- Lowe J, Hossain MM. Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water. Desalination. 2008;218(1):343-354.

18- Rojas J, Pérez J, Garralón G, Plaza F, Moreno B, Gómez M. Humic acids removal by aerated spiral-wound ultrafiltration membrane combined with coagulation–hydraulic flocculation. Desalination. 2011;266(1):128-33.

19- Hartono T, Wang S, Ma Q, Zhu Z. Layer structured graphite oxide as a novel adsorbent for humic acid removal from aqueous solution. Journal of Colloid and Interface Science. 2009;333(1):114-19.

20- Ates N, Yilmaz L, Kitis M, Yetis U. Removal of disinfection by-product precursors by UF and NF membranes in low-SUVA waters. Journal of Membrane Science. 2009;328(1):104-12.

21- Bolto B, Dixon D, Eldridge R, King S. Cationic polymer and clay or metal oxide combinations for natural organic matter removal. Water Research. 2001;35(11):2669-76.

22- Naeej Ob, Mohseni Bandpi A, Jonidi Jafari A, Esrafili A, Rezaei Kalantary R. Removal of nitrate from water using supported zero-valent nano iron on zeolite. Iranian Journal of Health and Environment. 2012;5(3):343-54 (in Persian).

23- Naghizadeh A, Nasseri S, Mahvi AH, Nabizadeh R, Kalantary RR, Rashidi A. Continuous adsorption of natural organic matters in a column packed with carbon nanotubes. Journal of Environmental Health Science

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-11]

and Engineering. 2013;11(1):14.
24- Faraji M, Yamini Y, Rezaee M. Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. Journal of Iranian Chemical Society. 2010;7(1):1-37.
25- Ambashta RD, Sillanpää M. Water purification using magnetic assistance: A review. Journal of Hazardous Materials. 2010;180(1):38-49.
26- Panneerselvam P, Morad N, Tan KA. Magnetic nanoparticle (Fe_3O_4) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials. 2011;186(1):160-68.
27- Peng Q, Liu Y, Zeng G, Xu W, Yang C, Zhang J. Biosorption of copper (II) by immobilizing Saccharomyces cerevisiae on the surface of chitosan-coated magnetic nanoparticles from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials. 2010;177(1-3):676-82.
28- Rakhshaee R, Panahandeh M. Stabilization of a magnetic nano-adsorbent by extracted pectin to remove methylene blue from aqueous solution: A comparative studying between two kinds of cross-likened pectin. Journal of Hazardous Materials. 2011;189(1-2):158-86
29- Absal G, Asadi M, Kamran S, Sheikhian L, Goltz DM. Removal of reactive red-120 and 4-(2-pyridylazo) resorcinol from aqueous samples by Fe_3O_4 magnetic nanoparticles using ionic liquid as modifier. Journal of Hazardous Materials. 2011;192(2):476-84
30- Shen Y, Tang J, Nie Z, Wang Y, Ren Y, Zuo L. Preparation and application of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles for wastewater purification. Separation and Purification Technology. 2009;68(3):312-19.
31- Jang J, Lim H. Characterization and analytical application of surface modified magnetic nanoparticles. Microchemical Journal. 2010;94(2):148-58.
32- Zhao X, Shi Y, Wang T, Cai Y, Jiang G. Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples. Journal of Chromatography A. 2008;1188(2):140-47.
33- Girginova PI, Daniel-da-Silva AL, Lopes CB, Figueira P, Otero M, Amaral VS, et al. Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg^{2+} from water. Journal of Colloid and Interface Science. 2010;345(2):234-40.
34- Li YS, Church JS, Woodhead AL, Moussa F. Preparation and characterization of silica coated iron oxide magnetic nano-particles. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2010;76(5):484-89.
35- Chen R, Zhi C, Huang Y, Bando Y, Zhang Z, Sugiura N, et al. Arsenic (V) adsorption on Fe_3O_4 nanoparticle-coated boron nitride nanotubes. Journal of Colloid and Interface Science. 2011;359(1):261-68
36- Zhan Y, Zhu Z, Lin J, Qiu Y, Zhao J. Removal of humic acid from aqueous solution by cetylpyridinium bromide modified zeolite. Journal of Environmental Sciences. 2010;22(9):1327-34.
37- Zhang X, Bai R. Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules. Journal of Colloid and Interface Science. 2003;264(1):30-38.
38- Avena MJ, Koopal LK. Kinetics of humic acid adsorption at solid-water interfaces. Environmental Science & Technology. 1999;33(16):2739-44.
39- Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. Journal of Colloid and Interface Science. 2004;276(1):47-52.

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-11]

Investigation of synthesized silica coating Fe_3O_4 nanoparticles efficiency in removal of NOM from water

E. Karimi pasandideh[1], R. Rezaei kalantary[2*], S. Nasseri[3], A. H. Mahvi [4], R. Nabizadeh [5], A. Esrafili[6]

[1] Department of Environmental Health Engineering, Iran university of Medical Sciences, Tehran, Iran
[2] Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran university of Medical Sciences, Tehran, Iran
[3] .Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health , Tehran university of Medical Sciences, Tehran, Iran
[4] Department of Environmental Health EngIneering, School of Public Health, Tehran university of Medical Sciences, Tehran, Iran
[5] Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran university of Medical Sciences, Tehran, Iran
[6] Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran university of Medical Sciences, Tehran,Iran

Received; 6 August 2013 Accepted; 3 November 2013

Abstract

Background and Objective: The presence of natural organic materials (NOM) in water resources affects its quality (i.e. color, odor, and taste). In addition, it leads to the fouling of filters and membranes and reduces water treatment efficiency during flocculation/ coagulation. Moreover, NOM reacts with disinfectants and produces byproducts (DBPs), which are harmful to human health. Magnetic nanoparticles have been reported as effective adsorbents for the removal of pollutants from the aqueous media. In this study, we applied SiO2coating on these nanoparticles in order to enhance their stability and dispersion in aqueous media and investigated their capability in NOM adsorption from water.

Materials and Methods: Iron oxide magnetic nanoparticles were prepared by co-precipitation. Then, we added Tetraethoxysilane (TEOS) to the solution in order to coat it with SiO2 . The adsorbent characteristics were determined by SEM and XRD. Then, we carried out the adsorption experiments under different pH(3-12) and contact time (5-240 min)performance conditions. The adsorption kinetic was determined with respect to different Humic acid adsorption times. Later, we determined the effect of different concentrations of adsorbent on different concentrations of Humic acid, and Langmuir and Freundlich coefficients based on the optimum conditions.

Results: The morphology investigation of adsorbent showed the average size of Fe_3O_4/SiO_2nanoparticles was 30-130 nm. The pH value of 10.5 and the contact time of 90 min at room temperature were determined as optimum conditions for removal of humic acid using Fe_3O_4/SiO_2 nanoparticles. The maximum adsorption capacity of Fe_3O_4/SiO_2 was192.30. The adsorption isotherm was fitted well by Langmuir model (R^2>0.90) and the pseudo-second order model (R^2>0.98) could better explain humic acid adsorption.

Conclusion: Having high number of active surface sites, magnetic properties, easily separation using magnetic field, and its cost-effectiveness, the Fe_3O_4/SiO_2 nanoparticles could be used as an efficient adsorbent in removal of humic acid from water.

Key words: Humic Acid, adsorption, magnetic nanoparticle, coating, NOM

⁎**Corresponding Author**: *rezaei@tums.ac.ir*
Tel: + 982188771118; Fax: + 982188779487

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-11]