تعیین کارایی حذف هیومیک اسید از محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی

مریم فروغی[1]، افشین ابراهیمی[2]، حمزه اسماعیلی[*3]، مهدی سعیدی[4]

۱. دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط همدان، ایران

۲. دکترای بهداشت محیط، استادیار مرکز تحقیقات محیط زیست و دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، ایران

۳. کارشناس ارشد بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه، تربت حیدریه، ایران

٤. کارشناس ارشد مهندسی محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه، تربت حیدریه، ایران

تاریخ دریافت مقاله:۹۲/۷/۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۰/۱۸

چکیده

زمینه و هدف: ترکیبات هیومیک اسید (HA) باعث مشکلات بی‌شماری در صنعت آب و تصفیه زیستی خاک می‌شوند. این ترکیبات ایجاد طعم ناخوشایند و رنگ در آب نموده و جزء مهمترین پیش سازهای محصولات جانبی گندزدایی آب بشمار می‌روند. نانو ذرات مغناطیسی بدلیل اندازه کوچک و قدرت تفکیک آلاینده‌های محیط زیست-از جمله آلاینده‌های آب و فاضلاب- در تصفیه آلاینده‌های سمی و خطرناک و بهسازی محیط‌های آلوده کاربرد دارند. هدف از انجام مطالعه حاضر بررسی کارایی حذف HA با استفاده از MNP وتعیین شرایط بهینه در حذف می‌باشد.

روش بررسی: حذف هیومیک اسید از محلول‌های آبی بر روی نانو ذرات مغناطیسی بعنوان تابعی از pH، غلظت HA، زمان تماس، دوز نانو ذرات مغناطیسی و سرعت اختلاط بصورت ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت و بهینه شرایط حذف بدست آمد. همچنین اثرات قدرت یونش بر فرایند جذب و کدورت خروجی از نمونه‌ها بررسی شد. خصوصیات MNP با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) و pH نقطه صفر بار سطحی (pHpzc) تعیین شد.

یافته‌ها: راندمان حذف HA با دوز MNP رابطه مستقیم، و با غلظت HA و pH رابطه عکس دارد، همچنین افزایش زمان تماس تا ۹۰ دقیقه و افزایش شدت اختلاط تا ۲۵۰ rpm، افزایش راندمان را سبب می‌شدند. بهینه میزان حذف HA در pH=٤/٥، دوز نانو ذرات مغناطیسی ۲/۷ g/L، غلظت ۱۰ HAmg/L، شدت اختلاط ۲۵۰ rpm، زمان تماس ۹۰ دقیقه و قدرت یونش برابر با ۰/۱mol/L، به ۹۸/۸ درصد رسید. اگرچه با افزایش بارگذاری HA، کدورت خروجی از نمونه‌ها افزایش یافت اما از طرف دیگر افزایش قدرت یونش ضمن افزایش راندمان حذف، بطور چشمگیری کدورت خروجی را کاهش داد.

نتیجه‌گیری: نانو ذرات مغناطیسی قادر به حذف درصد بالایی از HA می‌باشند. با افزایش قدرت یونش محلول، ضمن حصول راندمان حذف بیشتر، فرار نانو ذرات نیز کاهش می‌یابد. یکی از مزایای استفاده از MNP توانایی جداسازی آن‌ها از سوسپانسیون‌ها با استفاده از یک میدان مغناطیسی و احیای آن‌ها با استفاده از روش‌های مختلف و کاربرد مجدد آن‌ها است که همین امر می‌تواند هزینه تمام شده تصفیه خانه‌ها را کاهش دهد.

کلمات کلیدی: هیومیک اسید، جذب سطحی، نانو ذرات مغناطیسی، محلول‌های آبی

کارشناس ارشد بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه، تربت حیدریه، ایران
ایمیل: sorspi62@yahoo.com

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.1.44]

مقدمه

ترکیبات هیومیکی قسمت اعظمی از ترکیبات آلی را به خود اختصاص داده و در مخازن و دریاچه ها، آب‌های سطحی و زیرزمینی، خاک و رسوبات یافت می‌شوند.[۱،۲] هیومیک اسید ترکیب اصلی یا کلیدی مواد هیومیکی است که از تجزیه گیاهی و بقایای حیوانی تشکیل می‌شود. این ترکیبات ۶۰ درصد از ترکیبات آلی طبیعی(NOM) را به خود اختصاص داده و در غلظت‌های بیش از ۵ mg/L به آب رنگی زرد تا قهوه ای می‌دهند.[۳،۴] هیومیک اسیدها به طور گسترده‌ای در صنایع امولسیفایر و تولید رنگ دانه‌ها بکار می‌روند. پساب حاوی این ترکیبات ممکن است به منابع آبی و رودخانه‌ها راه پیدا کند.[۵] ترکیبات HA باعث مشکلاتی در صنعت آب و تصفیه زیستی خاک از جمله اصلاح خاک می‌شوند؛ جلوگیری از جذب آلاینده‌ها بر روی جاذب ها، ایجاد طعم و رنگ ناخوشایند در آب، تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی و آفت کش‌ها و در نتیجه افزایش حلالیت آن‌ها در آب و رها سازی در خاک شده و بدنبال آن باعث افزایش آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی می‌شوند. (۱, ۲, ۶). این ترکیبات از مهمترین پیش سازهای محصولات جانبی گندزدایی آب می‌باشند. زمانی که آب‌های دارای ترکیبات آلی و بروماید، کلر زنی می‌شوند فراورده‌های جانبی ناشی از کلر زنی(DBPs) تولید می‌شوند.[۷-۹] فرایندها و تکنیک‌های موجود در حذف ترکیبات آلی از جمله انعقاد/ لخته سازی، فیلتراسیون، تعویض یونی، اکسیداسیون، بیو فیلتراسیون، فیلتراسیون غشایی و جذب سطحی هر کدام در حذف ترکیبات آلی و بویژه ترکیبات هیومیکی محدودیت‌هایی دارند. بطور مثال فرایندهای معمول تصفیه (مانند انعقاد/ و لخته سازی و سختی گیری /ترسیب) تنها قادر به حدود ۳۰ درصد از ترکیبات آلی موجود آب خام هستند[۱۰] . علاوه بر آن روش انعقاد / لخته سازی تولید حجم زیاد لجن کرده و هزینه‌های بهره برداری در آن بالا می‌باشد.[۷،۹،۱۱] اگرچه هیچ سیستم ایده آلی برای جداسازی مواد هیومیکی در آب وجود ندارد که نظر همه پژوهشگران را به سوی خود جلب کند[۱۲] با این حال اعتقاد بر این است که تکنیک‌های جذب سطحی ترکیبات آلی از جمله هیومیک اسید به دلیل آسانی، اطمینان بالا و ایمنی این روش، به عنوان گزینه برتر در جهت حذف این ترکیبات از محلول‌های آبی گسترش یابند.[۱۳] استفاده از ترکیبات نانو بر پایه آهن جهت حذف آلاینده‌های زیست محیطی از جمله جذب و واجذب قسمت‌های مختلف ترکیبات آلی و اسید هیومیک بر روی اکسیدهای آهن، اخیرا گسترش زیادی پیدا کرده است.[۱۴] نانو ذرات مغناطیسی بدلیل اندازه کوچک و قدرت تفکیک آلاینده‌های محیط زیست، از جمله آلاینده‌های آب و فاضلاب در تصفیه آلاینده‌های سمی و خطرناک و بهسازی محیط‌های آلوده کاربرد دارند. تحقیقات نشان داده است که نانو ذرات مغناطیسی به عنوان عامل احیا کننده و کاتالیزور در سمیت زدایی آلاینده‌های زیست محیطی مانند حلال ها، آفت کش‌های آلی کلر دار، فلزات سنگین، آرسنیک و نیترات عمل می‌کنند[۱۵]. در مطالعات مختلف از این مواد برای حذف فلزات سنگین آرسنیک، کروم و نیکل در فاضلاب‌های صنعتی استفاده شده است[۱۶و۱۷]. مطالعات صورت گرفته در مقالات مختلف نشان می‌دهند که MNP در مقایسه با جاذب‌های غیر مغناطیسی به راحتی توسط یک میدان مغناطیسی از نمونه‌ها استخراج می‌شوند و دوباره به کار گرفته می‌شوند و جهت جداسازی و استخراج آنها از نمونه نیازی به استفاده از تکنولوژی سانتریفوژ و یا فیلتراسیون نمی باشد.[۱۸] هدف از انجام این مطالعه تعیین کارایی حذف هیومیک اسید از محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

تعیین خصوصیات جاذب

نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن Fe_3O_4 از شرکت آلدریچ تهیه شد. جهت تعیین فاز ترکیبات و ساختار کریستالی نانو

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.1.44]

ذرات مغناطیسی از آنالیز پراش اشعه ایکس با استفاده ازدستگاه XRD D8 advance, Bruker, Germany واقع در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان استفاده شد. جهت تعیین PH_{PZC} نانو ذرات مغناطیسی از تکنیک بچ استفاده شد. ابتدا مقداری از نانو ذرات سنتزی به mL ۵۰ از محلول سدیم کلراید ۰/۱ مولار اضافه شد. از کلرید سدیم جهت تنظیم غلظت الکترولیت در نمونه‌ها استفاده شد. جهت تنظیم pHهای اولیه از ۲ تا ۱۲ از محلول‌های ۰/۱ نرمال NaOH یا HCl استفاده شد. سپس محلول‌ها به مدت ٤٨ ساعت در rpm ۱۵۰ و در دمای اتاق مخلوط شدند و پس از اتمام زمان مورد نظر pH ثانویه نمونه‌ها اندازه گیری شد.

آزمایشات بهینه سازی

مطالعه حاضر که از نوع تجربی- مداخله ای بوده، در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام گرفته است. در این مطالعه پس از تهیه محلول استوک HA، غلظت‌های مورد نظر از روی آن ساخته شده و در شرایط مختلفی از pH (۹-٤/۵)، دوز جاذب (mg/l ٤۰۰۰-۲۰۰۰)، غلظت HA (mg/l ۱۰۰-۱۰)، شدت اختلاط (rpm ۳۰۰-۱۵۰) و زمان تماس (۱۲۰-۳۰ دقیقه) با جاذب MNP در تماس قرار گرفته و در نهایت شرایط بهینه آزمایش بدست آمد. اثر قدرت یونش (mol/l ۰/۱-۰/۰۰۵) بر روی حذف HA توسط MNP از دیگر مواردی بود که در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت. جهت تنظیم pH از محلول‌های ۰/۱ نرمال NaOH یا HCl استفاده شد. پودر نمک سدیم HA از شرکت آلدریچ تهیه گردید. ابتدا مقدار ۰/٤ گرم از این پودر به آب دیونیزه شده در یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری اضافه گردید و به مدت ۲۰ دقیقه جهت حل شدن پودر در آب بر روی شیکر در دور بالا اختلاط داده شد. جهت اطمینان از انحلال چند قطره از محلول سود ۱ مولار نیز به آن اضافه شد. سپس محلول استوک ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از HA در یک ارلن با حجم ۱۰۰۰ سی سی تهیه شد و به یک ظرف شیشه ای تیره جهت تهیه غلظت‌های کاری در این مطالعه انتقال داده و در دمای ٤ درجه سانتی گراد نگهداری شد.

آزمایش جذب ماوراء بنفش در طول موج ۲۵٤ نانو متر ($UV_{۲۵٤}$)

غلظت هیومیک اسید بر حسب mg /L و جذب UV در ۲۵٤ nm اندازه‌گیری شد. $UV_{۲۵٤}$ با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (DR-5000) و بر اساس روش ۵۹۱۰B کتاب استاندارد متد صورت گرفت.

یافته‌ها

در جدول ۱ آنالیز مربوط به خصوصیات MNP برگرفته از اطلاعات شرکت سازنده آمده است. با مراجعه به شکل ۱ می‌توان دریافت که الگوی XRD جهت MNP استفاده شده در این مطالعه دارای شش پیک در شدت‌های (88, 112, 114, 164, 174 , 454) می‌باشد.با قرار دادن داده‌های پیک اصلی فاز MNP در فرمول شرر ($D=K\lambda/\beta Cos\theta$) اندازه متوسط تقریبی نانو ذرات مغناطیسی ۳۷ نانومتر محاسبه شد که با نتایج حاصل از آنالیز خصوصیات نانو ذرات ارائه شده توسط شرکت سازنده (٦۰ نانومتر) متفاوت بود. در شکل ۲ pH_{PZC} نانو ذرات مغناطیسی استفاده شده در این مطالعه در pHهای ۲ تا ۱۲ نشان داده شده است و همانطور که در شکل پیداست این pH در حدود ۷ می‌باشد.

بار سطحی نانو ذرات مغناطیسی و هیومیک اسید به عنوان پارامتر تاثیر گیرنده از pH نقش مهمی در جذب HA بر روی MNP دارد. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است با کاهش مقدار pH در نمونه‌ها، راندمان جذب HA توسط MNP افزایش می‌یابد بطوری که راندمان از مقدار ۷۲/۲۲ درصد در pH برابر با ۹ به ۹۱/٤۵ درصد در pH ٤/۵ رسید. لذا در این مطالعه مقدار pH برابر با ٤/۵ به عنوان نقطه بهینه آزمایشات

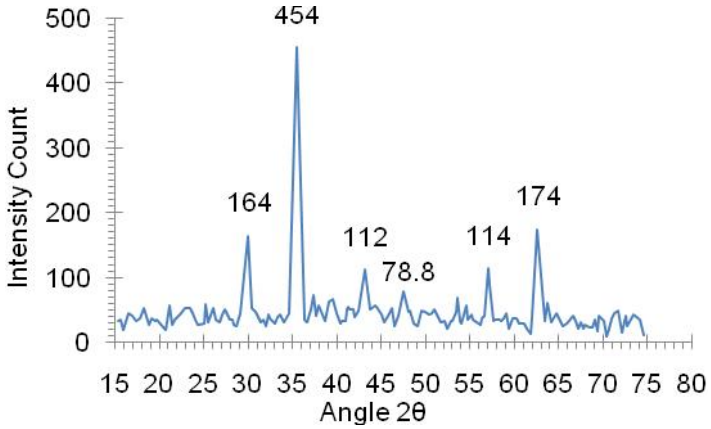
[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.1.44]

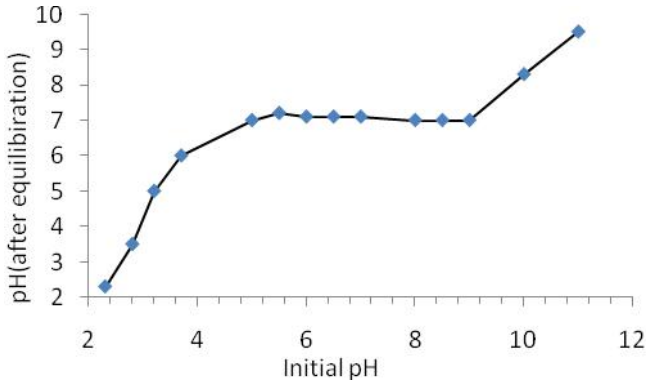
انتخاب شد.

جدول ۱: خصوصیات نانو ذرات مغناطیسی

Nano Powder	size (nm)	Purity (%)	SSA (m^2/g)	morphology	Bulk Density (g/cm^3)
Fe_3O_4	٦٠	+٩٩/٢	٥٥	spherical	٠/٨٤



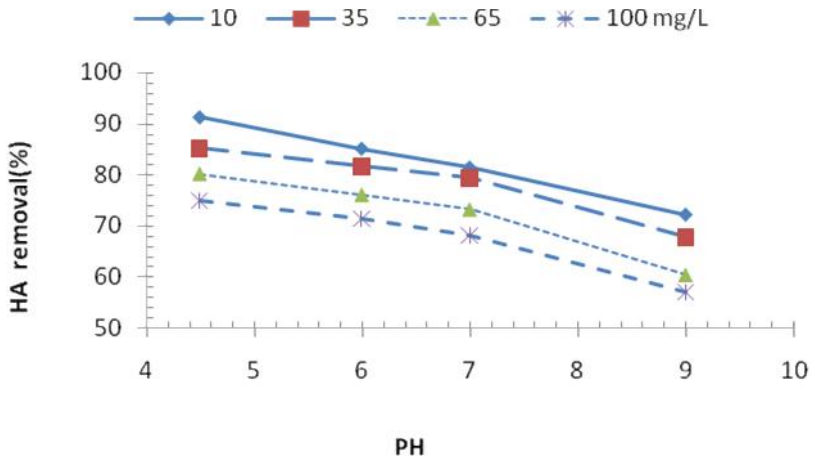
شکل ۱: الگوی **XRD** نانو ذرات مغناطیسی



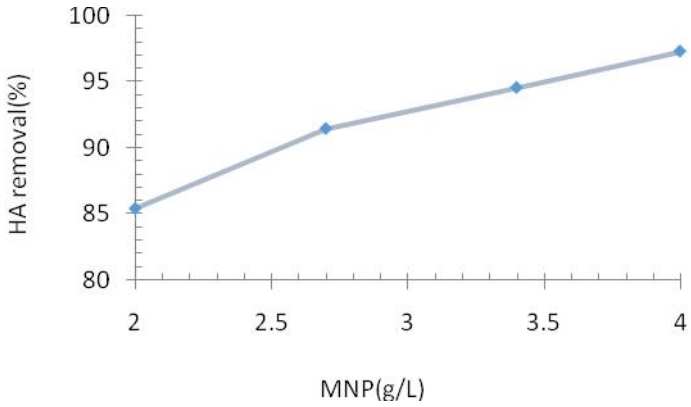
شکل ۲: pHpzc نانو ذرات مغناطیسی (دوز نانو ذرات ۲/۷g/L، شدت اختلاط ۲۵۰rpm، زمان اختلاط ٢٤ ساعت، کلراید سدیم ۰/۱ مولار)

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.1.44]



شکل ۳: اثر تغییرات **pH** بر راندمان حذف **HA** توسط **MNP**(زمان تماس ۹۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتیگراد ، شدت اختلاط **۲۵۰rpm**، دوز نانو ذرات **g/L** ۲/۷)



شکل ٤: اثر تغییرات دوز نانو ذرات مغناطیسی بر راندمان حذف هیومیک اسید (غلظت هیومیک اسید **10 mg/L**، زمان تماس ۹۰ دقیقه، **pH** برابر با ٤/٥ دما۲۵درجه سانتیگراد، شدت اختلاط **۲۵۰ rpm**)

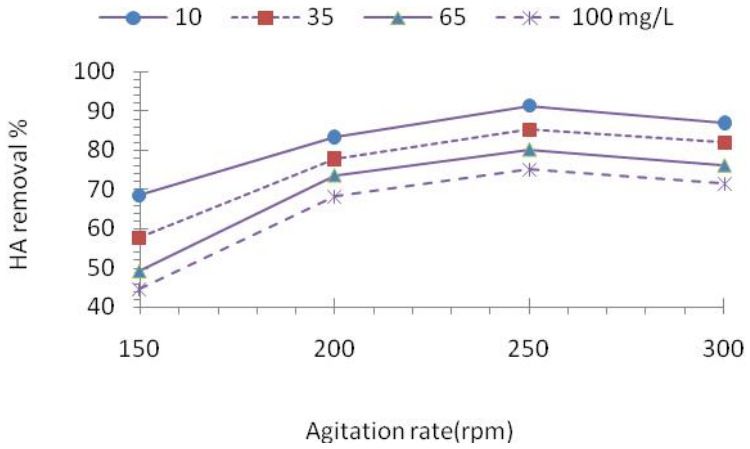
شکل ٤ راندمان حذف هیومیک اسید در برابر دوزهای مختلف MNP را توصیف می‌کند. همانطور که در شکل مشخص است با افزایش دوز نانو ذرات مغناطیسی، راندمان حذف هیومیک اسید افزایش می‌یابد. بطوریکه راندمان حذف هیومیک اسید برابر با ۸۵/٤٥ درصد در مقدار 2g/L از نانو ذرات به ۹۷/۲۷ درصد در دوز 4g/L از نانو ذرات می‌رسد. اما اگرچه با افزایش دوز نانو ذرات راندمان حذف بالاتر می‌رود ولی با این حال با توجه به اعمال فاکتور قدرت یونش در این مطالعه و اینکه فاکتور یاد شده راندمان را بالاتر می‌برد بنابراین نیاز به استفاده از دوزهای بالای نانو ذرات جهت استفاده در شرایط بهینه نبود و دوز اقتصادی نانو ذرات با توجه به اعمال فاکتور قدرت یونش از مقدار ٤ به ۲/۷ گرم بر لیتر اصلاح گردید.

شکل ٥ اثر تغییرات شدت اختلاط را بر حذف اسید هیومیک نشان می‌دهد. همانطور که از شکل پیداست در شدت اختلاط برابر با ۲۵۰ rpm بیشترین راندمان حذف HA بدست آمده است. در تمامی غلظت‌های کاری از HA با افزایش شدت اختلاط از 150-250rpm راندمان حذف HA نیز افزایش می‌یابد

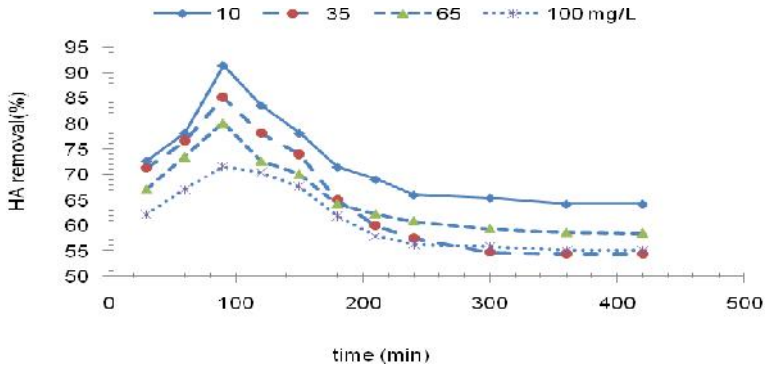
[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.1.44]

ولی با افزایش شدت اختلاط از 250-300 rpm راندمان حـذف HA کاهش می‌یابد.



شکل ۵: اثر تغییرات شدت اختلاط بر راندمان حذف HA توسط MNP (زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH برابر با ٤/٥ دما۲۵درجه سانتیگراد، شـدت اخـتلاط rpm ۲۵۰ دوز نانو ذرات g/L ۲/۷)



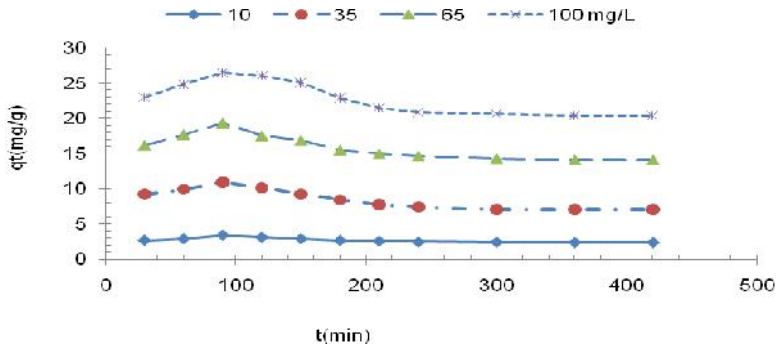
شکل ۶: اثر زمان تماس بر راندمان حذف HA توسط MNP(pH برابر با ٤/٥ دما۲۵درجه سانتیگراد، شدت اختلاط rpm ۲۵۰ دوز نانو ذرات g/L ۲/۷)

شکل‌های ٦ و ۷ به ترتیب اثر زمان تماس (زمـان اخـتلاط) را بر رانـدمان حـذف HA و ظرفیـت جـذب MNP(qt mg/g) نشان می‌دهند. همانطور که از شکل‌ها پیداست، جـذب HA در سه مرحله افزایشی، کاهشـی و تعـادل در جـذب رخ مـی‌دهـد بطوری که با افزایش زمان تماس از مدت زمان ۳۰ دقیقه تـا ۹۰ دقیقه شاهد افزایش در راندمان حذف HA و همچنـین افـزایش در میلی گرم HA جذب شـده بـه ازای گـرم MNP (ظرفیـت جذب) بوده و این افزایش در تمامی غلظت‌های کـاری از HA وجود دارد. بطـوری کـه در غلظـت 10 mg/L از HA رانـدمان حذف از ۷۱/۳۱ درصـد در مـدت زمـان تمـاس ۳۰ دقیقـه بـه ۹۱/٤٥ در مـدت زمـان تمـاس ۹۰ دقیقـه و در شـرایط مشـابه ظرفیت جذب از 2/69 mg/g به 3/39 mg/g می‌رسـد. بـا ایـن حال با گذشت زمان (افزایش زمان تماس به بیش از ۹۰ دقیقه) شاهد کاهش در راندمان حذف HA و هم کاهش در میلی گـرم HA جذب شده به ازای گرم MNP(ظرفیت جـذب) در تمـامی غلظت‌های کاری از HA هسـتیم. بـه عنـوان نمونـه در غلظـت 10 mg/L از HA، راندمان حـذف از ۹۱/٤٥ درصـد در مـدت زمان تماس ۹۰ دقیقـه بـه 64/24 درصـد در زمـان ۳٦۰ دقیقـه می‌رسیم و در شرایط مشابه ظرفیت جـذب نیـز از 3/39 mg/g به 2/38 mg/g می‌رسد . همچنـین بیشـتر از زمـان تمـاس 360

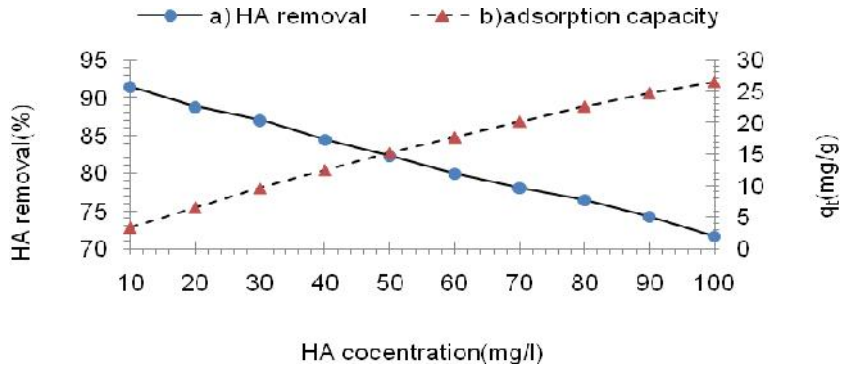
[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.1.44]

دقیقه هیچ گونه تغییری در جذب HA و ظرفیت جذب اتفاق نمی افتد و راندمان حذف و ظرفیت جذب ثابت باقی می‌ماند به عبارت دیگر جذب و وا جذب با همدیگر برابر شده و واکنش به حالت تعادل می‌رسد بنابرین ظرفیت جذب تعادلی (q_e) در غلظت 10mg/L از هیومیک اسید 2/38 mg/g می‌باشد. با توجه به مطالب گفته شده زمان تماس ۹۰ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه آزمایشات مطالعه جذب هیومیک اسید شناخته شد.



شکل ۷: اثر زمان تماس بر ظرفیت جذب **MNP (qt)** (**pH** برابر با ٤/٥ دما۲۵درجه سانتیگراد، شدت اختلاط **rpm** ۲۵۰ دوز نانو ذرات**g/L** ۲/۷)



شکل ۸: اثر غلظت‌های اولیه هیومیک اسید را بر راندمان **HA** و ظرفیت جذب **MNP** (زمان تماس ۹۰ دقیقه، **pH** برابر با ٤/٥ دما۲۵درجه سانتیگراد، شدت اختلاط **rpm** ۲۵۰ دوز نانو ذرات**g/L** ۲/۷)

شکل ۸ اثر غلظت‌های اولیه HA را بر راندمان حذف HA و ظرفیت جذب نانو ذرات مغناطیسی(qt mg/g) نشان می‌دهد. یافته‌ها نشان داد که با افزایش بارگذاری HA در سیستم واکنش، راندمان حذف HA کاهش می‌یابد با این حال ظرفیت جذب MNP بر خلاف راندمان، افزایش می‌یابد. همانطور که از شکل ۸ پیداست، راندمان حذف 91/45 درصد در غلظت 10 mg/L از HA به 71/66 درصد در غلظت 100mg/L از HA می‌رسد. بنابراین در این مطالعه غلظت هیومیک اسید 10 mg/L به عنوان غلظت بهینه بدست آمد.

یافته‌های حاصل از این مطالعه نشان می‌دهد که در کل با افزایش بارگذاری HA در سیستم واکنش، کدورت خروجی از نمونه نیز افزایش پیدا می‌کند به طوری که در شرایط بهینه از پارامترهای بحث شده در این مطالعه، کدورت خروجی از آزمایش در غلظت اولیه 10mg/L از هیومیک اسید و مقدار 5/6 NTU به 26NTU در غلظت 100mg/L می‌رسد (جدول ۲). این بدان دلیل است که خود HA یکی از عوامل مولد کدورت در محلول‌های آبی می‌باشد و افزایش غلظت آن مسلما مقدار کدورت را نیز افزایش می‌دهد. یافته‌های این بخش از مطالعه

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.1.44]

نشان می‌دهد که با افزایش قدرت یونش راندمان حذف HA افزایش یافته و کدورت خروجی از نمونه‌ها نیز به طور چشمگیری کاهش می‌یابد. همچنین اثر جزئی نیز بر افزایش ظرفیت جذب MNP دارد (جدول ۳). بطوری که در غلظت 10 mg/L از HA راندمان حذف از مقدار ۹۱/۵۲ درصد در شرایط بدون الکترولیت زمینه به ۹۸/۷۷ درصد در غلظت ۰/۱ مول بر لیتر از کلرید سدیم می‌رسد. همچنین در شرایط مشابه، کدورت نیز از مقدار 5/6 NTU به 0/81 NTU کاهش یافته و ظرفیت جذب نیز از مقدار 3/39mg/g به 3/66mg/g می‌رسد.

جدول ۲: اثر قدرت یونش بر کدورت خروجی از نمونه‌ها (حالت b) و مقایسه آن با حالت بدون استفاده از الکترولیت زمینه در نمونه‌ها (حالت a)[1]

HA Concentration (mg / L)	Background Electrolytes (NaClmol/L)	HA removal (%)		Turbidity (NTU)		Adsorption Capacity(q_t)(mg / g)	
		a	b	A	b	a	B
۱۰	۰/۱	۹۱/۵۲	۹۸/۷۷	۵/٦	۰/۸۱	۳/۳۹	۳/٦٦
۳۵	۰/۱	۸۵/۲۲	۹۰/۷۲	۱۲/۵	۱/۸	۱۱/۰۵	۱۱/۷٦
٦۵	۰/۱	۸۰/۲۳	۸٦/۹۱	۱۸/۸	۲/۵	۱۹/۳۱	۲۰/۹۲
۱۰۰	۰/۱	۷۵/۰۲	۸۰/۵۰	۲٦	٤/۱	۲۷/۸۷	۲۹/۸۱

[1] زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH برابر با ٤/۵، دما۲۵درجه سانتیگراد، شدت اختلاط ۲۵۰ rpm

جدول ۳: اثر قدرت یونش بر راندمان حذف هیومیک اسید، ظرفیت جذب نانو ذرات مغناطیسی و کدورت خروجی[1]

Ionic strength NaCl(mol / L)	HA removal (%)	Turbidity (NTU)	Adsorption capacity(q_t)(mg/g)
۰	۹۱/۵۲	۵/٦	۳/۳۹
۰/۰۰۵	۹۱/۵۸	۱/۲	۳/٤۱
۰/۰۲	۹۲/۹۰	۰/۹۷	۳/٤٤
۰/۰٤	۹٤/٤٤	۰/۹۱	۳/۵۰
۰/۰۷	۹٦/۹۱	۰/۸٦	۳/۵۹
۰/۱	۹۸/۷۷	۰/۸۱	۳/٦٦

[1] غلظت هیومیک اسید 10 mg/L، زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH برابر با ٤/۵ دما۲۵درجه سانتیگراد، شدت اختلاط ۲۵۰ rpm

بحث

تفاوت در اندازه بدست آمده نانوذرات در این مطالعه با آنچه توسط شرکت سازنده ارائه شده می‌تواند به دلیل نوع روش محاسبه اندازه ذرات و یا تفاوت در محتوای مقدار سود و یا pH موجود در محلول باشد که این دو پارامتر نقش مهمی در کنترل اندازه کریستالی نانو ذرات دارند.[19] بنابراین می‌توان گفت رنج تقریبی نانو ذرات استفاده شده دراین مطالعه بین ۳۷ تا ٦۰ نانومتر می‌باشد. در شکل ۲ pH_{PZC} نانو ذرات مغناطیسی استفاده شده در این مطالعه در pHهای ۲ تا ۱۲ نشان داده شده است و همانطور که در شکل پیداست این pH در حدود ۷ می‌باشد. به دلیل تفاوت و همچنین روش‌های متعدد در سنتز نانو ذرات مغناطیسی، مقادیر مختلفی از pH_{pzc} در مقالات از مقدار ۳/۸ تا ۹/۹ گزارش شده است.[20]

مقدارpK_a در قسمت‌های اسیدی ترکیبات هیومیکی بین ۳ تا ٤/۵ می‌باشد. در محلول هایی که pH آنها بیشتراز pK_a این ترکیبات باشد، گروه‌های فنولیک و کربوکسیلیک موجود در مولکول HA یونیزه شده در نتیجه HA دارای بار منفی خواهد شد.[21] بنابراین در pH ٤/۵ تا ۹ مولکول HA دارای بار منفی خواهد شد. از طرف دیگر همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده pH_{pzc} نانو ذرات مغناطیسی در حدود ۷ می‌باشد بنابراین

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.1.44]

با کاهش pH تا حدود ٤/٥ به دلیل اینکه مولکول HA دارای بار منفی و MNP دارای بار مثبت می‌باشند، نیروی جاذبه الکترواستاتیک بین مولکول HA و MNP به بیشترین مقدار خود رسیده و راندمان حذف HA نیز به حداکثر می‌رسد. با افزایش مقدار pH در نمونه‌ها بویژه در pHهای بالاتر از ۷ از آنجائی که هم نانو ذرات و هم مولکول HA دارای بار منفی در سطح خود می‌باشند لذا نیروی دافعه الکترواستاتیک مانع از جذب HA بر روی سایت‌های جذب MNP شده و راندمان حذف HA کاهش می‌یابد بطوری که در pH برابر با ۹ به کمترین مقدار خود می‌رسد. از طرفی با افزایش pH گروه‌های فعال هیدروکسیل موجود در سطح جاذب، پروتون‌های خود را از دست می‌دهند که این منجر به کاهش تعداد سایت‌های فعال جذب موجود در سطح جاذب شده که متعاقباً جذب نیز کاهش می‌یابد.[۲۲] لذا در این مطالعه مقدار pH برابر با ٤/٥ به عنوان نقطه بهینه آزمایشات انتخاب شد.

افزایش راندمان با افزایش دوز جاذب می‌تواند در ارتباط با افزایش مساحت سطح و همچنین افزایش در تعداد سایت‌های جذب موجود در سطح جاذب باشد[۲۳] که در نتیجه آن مکان هایی که فرایند جذب بر روی آنها رخ می‌دهد بیشتر در اختیار ماده جذب شونده قرار می‌گیرند و بنابراین شاهد افزایش راندمان حذف HA با افزایش دوز نانو ذرات خواهیم بود.

در شدت اختلاط مناسب (در این مطالعه 250 rpm) ضخامت لایه مرزی (لایه فیلم مایع اطراف جاذب) به کمترین مقدار خود رسیده و مقاومت این لایه کاهش یافته و انتقال جرم راحت تر صورت می‌گیرد[۲٤] .نتیجتاً مکانیسم نفوذ فیلمی افزایش یافته، نفوذ بین ذره‌ای عامل محدود کننده سرعت شده، پروسه جذب تسریع یافته و زمان رسیدن به جذب تعادلی کاهش می‌یابد. در شدت اختلاط‌های نامناسب لایه فیلم مایع اطراف جاذب ضخیم تر شده و نفوذ فیلمی(لایه‌ای) در این حالت ، عامل محدود کننده سرعت جذب شده و در نتیجه فرایند جذب کاهش می‌یابد[۲۵] .همچنین در شدت اختلاط‌های پایین توزیع نانو ذرات در نمونه به خوبی صورت نمی‌گیرد و راندمان حذف به دلیل کاهش سطوح تماس بین جاذب و جذب شونده کاهش می‌یابد. این مطالعه نشان داد که شدت اختلاط مستقل از غلظت جذب شونده (هیومیک اسید) می‌باشد و در شدت اختلاط 250 rpm بیشترین حذف هیومیک اسید رخ می‌دهد.

این افزایش در راندمان حذف هیومیک اسید با افزایش زمان تماس و همچنین افزایش در ظرفیت جذب MNP تا زمان تماس ۹۰ دقیقه می‌تواند به این دلیل باشد که تعداد سایت‌های خالی جذب موجود در سطح نانو ذرات در ابتدا زیاد می‌باشند و نتیجتا تعداد زیادی از مولکول‌های HA جذب نانو ذرات شده و راندمان حذف HA افزایش می‌یابد .با گذشت زمان تعداد سایت‌های خالی(فعال) که هنوز مولکول جذب شونده جذب آن نشده است کاهش می‌یابد و بر سطح جاذب اکثر سایت‌های جذب بوسیله جذب شونده(مولکول هیومیک اسید) اشغال شده اند در نتیجه کاهش تعداد سایت‌های فعال با توانایی جذب HA منجر به کاهش راندمان حذف HA می‌شود.[۲٦] این روند ادامه دارد تا زمانی که واکنش به حالت تعادل برسد. از طرفی ظرفیت جذب جاذب (qt mg/g) در ارتباط با غلظت باقی مانده جذب شونده (C_t mg/L) می‌باشد. با توجه به اینکه سایر پارامترها از جمله غلظت اولیه جذب شونده(C_0 mg/L)، دوز جاذب (m) و حجم نمونه‌ها (*v Lit*) در آزمایش ثابت می‌ماند بنابراین کاهش C_t (تا زمان تماس ۹۰ دقیقه) افزایش ظرفیت جذب جاذب را به دنبال دارد. با افزایش زمان تماس به بیش از ۹۰ دقیقه از آنجائی که مقدار HA باقی مانده در محلول بالاتر می‌رود، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. بنابراین میتوان نتیجه گرفت که زمان رسیدن به حالت تعادل مستقل از غلظت های اولیه HA می‌باشد. با توجه به مطالب گفته شده، زمان تماس ۹۰ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه آزمایشات مطالعه جذب هیومیک اسید شناخته شد.

این کاهش در راندمان مسلماً به دلیل افزایش در مقدار HA

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.1.44]

باقی مانده در محلول ناشی از افزایش بارگذاری HA می‌باشد. از آنجائی که دوز نانو ذرات و سایر پارامترهای تاثیر گذار در طول آزمایش ثابت می‌مانند، در نتیجه آن مقدار از نانو ذرات استفاده شده قادر به جذب تمامی HA موجود در محلول‌ها به دلیل اشغال شدن سایت‌های جذب در سطح نانو ذره نبوده در نتیجه راندمان حذف کاهش می‌یابد.[۲۷] از طرفی با افزایش بارگذاری HA اولیه در نمونه‌ها، ظرفیت جذب MNP نیز افزایش می‌یابد بطوریکه ظرفیت جذب برابر با 3/39 mg/g در غلظت 10 mg/L به 26/54 mg/g در غلظت 100 mg/L از HA می‌رسد. این افزایش در ظرفیت جاذب با افزایش غلظت جذب شونده در یک محلول به دلیل افزایش نیروی انتقال دهنده جرم می‌باشد که باعث می‌شود مولکول‌های HA بیشتری جذب جاذب شوند.[۲۶] این مطالعه نشان داد که غلظت‌های اولیه هیومیک اسید نقش بسیار مهمی در ظرفیت جذب نانو ذرات مغناطیسی ایفا می‌کنند.

مکانیسم افزایش راندمان حذف HA با افزایش قدرت یونش در نمونه‌ها ممکن است به یکی از دلایل زیر باشد: الف) با افزایش قدرت یونش انحلال مولکول HA در محلول کم شده در نتیجه انتقال جرم HA از فاز مایع به فاز جامد افزایش می‌یابد. ب) افزایش قدرت یونش باعث به حداقل رسیدن نیروهای الکترو استاتیک دافعه بین گروه‌های یونیزه شده اکسیژن دار شده در نتیجه حجم مولکول HA در محلول کاهش می‌یابد. در نتیجه حذف آن به دلیل افزایش قابلیت نفوذ در سایت‌های جذب جاذب افزایش می‌یابد. ج) افزایش قدرت یونش باعث فشرده شدن لایه دوبل الکتریکی شده و باعث تسهیل در نزدیک شدن HA به سطح جاذب می‌شود که خود افزایش حذف آن را از محلول به دنبال دارد.[۲۶و۲۸] دلایل کاهش کدورت با افزایش قدرت یونش در مطالعات دیگر یافت نشد با این حال از آنجائی که که بین غلظت هیومیک اسید و کدورت ناشی از آن در محلول رابطه مستقیمی وجود دارد بنابراین با حذف بیشتر HA به دلایلی که در بالا گفته شد کدورت ناشی از مولکول HA نیز به تبع آن کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

نانو ذرات مغناطیسی قادر به حذف درصد بالایی از HA می‌باشند. با افزایش قدرت یونش محلول، ضمن حصول راندمان حذف بیشتر، فرار نانو ذرات نیز کاهش می‌یابد. یکی از مزایای استفاده از نانو ذرات مغناطیسی توانایی جداسازی آن‌ها از سوسپانسیون‌ها با استفاده از یک میدان مغناطیسی و احیا آن‌ها با استفاده از روش‌های مختلف و کاربرد مجدد آن هاست که همین امر می‌تواند هزینه تمام شده تصفیه خانه‌ها را کاهش دهد.

قدردانی و تشکر

این مطالعه حاصل پایان‌نامه دانشجویی به شماره ۳۹۰۲۵۱ مصوب دانشگاه علوم پزشکی اصفهان است که بدینوسیله از دانشگاه مذکور به دلیل حمایت‌های مالی قدردانی می‌شود.

منابع

1. Seida Y, Nakano Y. Removal of humic substances by layered double hydroxide containing iron. Water Research 2000;34(5):1487-94.
2. Weng L, Van Riemsdijk WH, Koopal LK, Hiemstra T. Adsorption of humic substances on goethite: comparison between humic acids and fulvic acids. Environmental science & technology 2006;40(24):7494-500.
3. Yang X, Flynn R, von der Kammer F, Hofmann T. Quantifying the influence of humic acid adsorption on colloidal microsphere deposition onto iron-oxide-coated sand. Environmental Pollution 2010;158(12):3498-506.
4. Lowe J, Hossain MM. Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water. Desalination 2008;218(1-3):343-54.
5. Anirudhan TS, Suchithra PS, Rijith S. Amine-modified polyacrylamide-bentonite composite for the adsorption of

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.1.44]

humic acid in aqueous solutions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2008;326(3):147-56.

6. Sutton R, Sposito G. Molecular structure in soil humic substances: The new view. Environmental science & technology 2005;39(23):9009-15.
7. 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.
8. Zouboulis AI, Jun W, Katsoyiannis IA. Removal of humic acids by flotation. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2003;231(1-3):181-93.
9. Imyim A, Prapalimrungsi E. Humic acids removal from water by aminopropyl functionalized rice husk ash. Journal of Hazardous Materials 2010;184(1-3):775-81.
10. Simpson DR. Biofilm processes in biologically active carbon water purification. Water Research 2008;42(12):2839-48.
11. Liu S, Lim M, Fabris R, Chow C, Chiang K, Drikas M, et al. Removal of humic acid using TiO2 photocatalytic process-Fractionation and molecular weight characterisation studies. Chemosphere 2008;72(2):263-71.
12. Nollet LML. Handbook of water analysis: CRC press; 2000.
13. Rao P, Lo IMC, Yin K, Tang SCN. Removal of natural organic matter by cationic hydrogel with magnetic properties. Journal of Environmental Management 2011;92(7):1690-5.
14. Gu B, Schmitt J, Chen Z, Liang L, McCarthy JF. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995;59(2):219-29.
15. Hu J, Chen G, Lo I. Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. Water Research 2005;39(18):4528-36.
16. Amin MM, Khodabakhshi A, Mozafari M, Bina B, Kheiri S. removal of Cr (VI) from simulated electroplating wastewater by magnetite nanoparticles. Environmental Engineering and Management Journal 2010;9(7):921-7.
17. Khodabakhshi A, Amin MM, Mozaffari M. synthesis of magnetite nanoparticles and evaluation of its efficiency for arsenic removal from simulated industrial wastewater. Iran J Environ Health Sci Eng. 2011;8(3):189-200.
18. Faraji M, Yamini Y, Rezaee M. Extraction of trace amounts of mercury with sodium dodecyle sulphate-coated magnetite nanoparticles and its determination by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. Talanta 2010;81(3):831-6.
19. Kim D, Zhang Y, Voit W, Rao K, Muhammed M. Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2001;225(1):30-6.
20. Illés E, Tombácz E. The role of variable surface charge and surface complexation in the adsorption of humic acid on magnetite. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2003;230(1-3):99-109.
21. Bekaroglu S, Yigit N, Karanfil T, Kitis M. The adsorptive removal of disinfection by-product precursors in a high-SUVA water using iron oxide-coated pumice and volcanic slag particles. Journal of Hazardous Materials 2010.
22. Lee J, Walker HW. Adsorption of microcystin-Lr onto iron oxide nanoparticles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2011;373(1-3):94-100.
23. Moussavi G, Talebi S, Farrokhi M, Sabouti RM. The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite. Chemical Engineering Journal 2011;171(3):1159-69.
24. Rahimi A NR, Samadi iM,Afkhami A. Hexavalent Chromium Removal From Aqueous Solution by Produced Iron Nanoparticle Iran Health & Enviromental 2009;1(2):67-74.
25. Benefield LD, Judkins JF, Weand BL. Process chemistry for water and wastewater treatment: Prentice Hall Inc; 1982.
26. Doulia D, Leodopoulos C, Gimouhopoulos K, Rigas F. Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite. Journal of colloid and interface science 2009;340(2):131-41.
27. Liang L, Luo L, Zhang S. Adsorption and desorption of humic and fulvic acids on SiO2 particles at nano- and micro-scales. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2011;384(1-3):126-30.
28. Peng X, Luan Z, Zhang H. Montmorillonite–Cu(II)/Fe(III) oxides magnetic material as adsorbent for removal of humic acid and its thermal regeneration. Chemosphere 2006;63(2):300-6.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.1.44]

Humic Acid Adsorption Onto Iron Oxide Magnetic Nano Particles in Aquious Solution

Maryam Foroughi[1], Afshin Ebrahimi[2], Hamzeh Esmaeili[3*], Mehdi Saidi[4]

1. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

2. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

3. MSc, Environmental Health Engineering, Torbat Hidareyeh University of Medical Sciences, Torbat, Iran

E-mail: sorspi62@yahoo.com

Received: 5 Oct. 2013 ; Accepted: 18 Dec. 2013

ABSTRACT

Background & Objectives: Humic Acid (HA) compounds affects water quality, such as color, taste and odor. The compounds not only react with disinfectants to produce disinfection by-products (DBPs) harmful to human health. Iron oxide magnetic nanoparticles (MNPs) have a high adsorption capacity to adsorb to organic matter. In this study HA removal by IOMNPs was surveyed in aqueous solutions.

Methods: The effects of pH value, agitation rate, adsorbent dose, contact time and the adsorbate concentration on the adsorption efficiency were studied as critical parameters. In addition, effect of ionic strength on the adsorption process and effluent turbidity was surveyed. The MNPs was characterized by X-ray diffraction.

Results: Results revealed that at HA concentration of 10 mg/L, pH 4.5, adsorbent dose of 2.7 g/l, agitation rate of 250 rpm and contact time of 90 min at presence of 0.1 M NaCl as an ionic strength agent, the HA removal reached to about 98%. Also, the turbidity of treated samples was increased with increasing of HA loading. On the other hand, increases of ionic strength resulting in increase of removal efficiency and decrees of effluent turbidity.

Conclusion: With increasing HA concentration, adsorption capacity of MNPs was increased and HA removal efficiency was decreased. Increasing of ionic strength leads to increase of removal efficiency and decrease of nano particles release. MNPs are easily attracted to the magnetic field application leads to easy separation from aquatic environment.

Keywords: Adsorption, Humic acid, Iron oxide magnetic nanoparticles

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.1.1.44]