



دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی و درمانی اصفهان

دانشکده بهداشت

گروه مهندسی بهداشت محیط

"با همکاری مرکز تحقیقات محیط زیست"

پایان نامه:

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد (M.Sc) مهندسی بهداشت محیط

طرح پژوهشی شماره: ۳۹۰۲۵۱

عنوان:

ارزیابی کارایی حذف هیومیک اسید از محلول های آبی با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی

نگارش: حمزه اسماعیلی

اساتید راهنما:

دکتر افشین ابراهیمی - دکتر مهدی حاجیان

استاد مشاور:

دکتر حمیدرضا پورزمانی

تاریخ اتمام پایان نامه:

تیر ماه ۱۳۹۱

چکیده

مقدمه

اعتقاد بر این است که تکنیک های 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 محلول های آبی گسترش یابند. نانو ذرات مغناطیسی بدلیل اندازه کوچک و قدرت تفکیک آلاینده های زیست محیطی، از جمله آلاینده های موجود در منابع آب و فاضلاب، در تصفیه آلاینده های سمی و خطرناک و بهسازی محیط های آلوده کاربرد دارند.

مواد و روش ها

پژوهش حاضر از نوع تجربی می باشد که در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته (batch) جهت مطالعه ایزوترم و سینتیک واکنش جذب هیومیک اسید بر روی نانو ذرات مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای تاثیر گذار بر آزمایش جذب از جمله pH، شدت اختلاط، دوز نانو ذرات مغناطیسی، مدت زمان تماس و غلظت هیومیک اسید و اثرات آن ها بر راندمان حذف هیومیک اسید و ظرفیت جذب نانو ذرات مغناطیسی مورد ارزیابی قرار گرفت و مقدار بهینه آن ها مشخص شد. همچنین اثرات قدرت یونش بر مطالعه جذب و کدورت خروجی از نمونه ها نیز بررسی شد. آنالیز TOC جهت مطالعه کربن آلی محلول (DOC) و محاسبه جذب ویژه ماوراء بنفش (SUVA) به کار گرفته شد. خصوصیات نانو ذرات مغناطیسی از جمله آزمایش پراش اشعه ایکس (XRD) جهت تشخیص فاز کریستالی نانو ذرات مغناطیسی و pH نقطه صفر بار سطحی (pH_{pzc}) نیز مورد مطالعه قرار گرفت. اسکن طول موج فرابنفش در گستره ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر به منظور بررسی احتمالی وجود مداخله گرها در اسپکتوفتومتری مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج

جذب هیومیک اسید بر روی نانو ذرات مغناطیسی، متناسب با ایزوترم فروندلیچ بوده و از مدل سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می کند. یافته ها نشان داد که راندمان حذف هیومیک اسید در pH برابر با ۴/۵، دوز

نانو ذرات مغناطیسی برابر با $2/7 \text{ g/L}$ ، غلظت هیومیک اسید برابر با 10 mg/L ، شدت اختلاط برابر با rpm 250 ، مدت زمان تماس 90 دقیقه و قدرت یونش برابر با $0/1 \text{ mol/L}$ از کلرید سدیم، به $98/77$ درصد رسید. افزایش دوز نانو ذرات مغناطیسی، کاهش غلظت هیومیک در نمونه ها، افزایش زمان تماس تا 90 دقیقه، افزایش شدت اختلاط تا 250 rpm و کاهش pH همگی باعث افزایش راندمان حذف هیومیک شدند. ظرفیت جذب نانو ذرات مغناطیسی ($q_t \text{ mg/g}$) در شرایط بالا از مقدار $2/39 \text{ mg/g}$ در غلظت 10 mg/L از هیومیک اسید به $26/54 \text{ mg/g}$ افزایش یافت. افزایش بارگذاری هیومیک اسید، کدورت خروجی از نمونه ها را افزایش داد. افزایش قدرت یونش در نمونه ها باعث افزایش راندمان حذف هیومیک اسید شده و بطور چشمگیری کدورت خروجی در نمونه ها را کاهش داد.

pH_{pzc} نانو ذرات مغناطیسی مطالعه شده در این پژوهش در حدود 7 بدست آمد. اندازه نانو ذرات محاسبه شده بر اساس فرمول شرر در آنالیز XRD در حدود 37 نانومتر بدست آمد. اسکن طول موج بیانگر عدم وجود مداخله گرها در نمونه ها داشت.

بحث و نتیجه گیری

نتایج نشان داد که هیومیک اسید دارای تمایل جذب بالایی به نانو ذرات مغناطیسی می باشد. یکی از مزایای استفاده از نانو ذرات مغناطیسی توانایی جداسازی آن ها از سوسپانسیون ها با استفاده از یک میدان مغناطیسی و احیا آن ها با استفاده از روش های مختلف و کاربرد مجدد آن هاست که همین امر می تواند هزینه تمام شده تصفیه خانه ها را کاهش دهد.

لیست مقالات چاپ شده مستخرج از پایان نامه:

1- Kinetic and isotherm studies of humic acid adsorption onto Iron Oxide Magnetic Nano particles in Aqueous Solutions

واژه نامه:

Humic Acid, Kinetic Studies, Isotherm Studies, Iron Oxide Magnetic Nano Particles

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- بیان مسئله..... ۱
- ۲-۱- ضرورت اجرای طرح..... ۲
- ۳-۱- بررسی متون..... ۴
- ۴-۱- اهداف و فرضیات..... ۷
 - ۱-۴-۱- هدف کلی..... ۷
 - ۲-۴-۱- اهداف جزئی (اختصاصی)..... ۷
 - ۳-۴-۱- سؤالات پژوهشی و فرضیات..... ۸
 - ۴-۴-۱- فرضیات..... ۹
 - ۵-۴-۱- توضیحات..... ۹

فصل دوم : مواد و روش ها

- ۱-۲- طرح کلی مطالعه..... ۱۲
- ۲-۲- روش انجام کار..... ۱۲
- ۱-۲-۲- تهیه محلول استوک هیومیک اسید..... ۱۲
- ۲-۲-۲- آنالیز ساختار کریستالی نانو ذرات مغناطیسی و محاسبه اندازه نانو ذرات ۱۲
- ۳-۲-۲- تعیین نقطه صفر شدن بار سطحی نانو ذرات مغناطیسی ۱۳
- ۳-۲- تعیین نقطه بهینه فاکتور های موثر بر جذب هیومیک اسید..... ۱۳
- ۱-۳-۲- تعیین مقدار بهینه pH ۱۴
- ۲-۳-۲- تعیین دوز بهینه نانو ذرات مغناطیسی..... ۱۴
- ۳-۳-۲- تعیین شدت اختلاط بهینه ۱۴
- ۴-۳-۲- تعیین زمان تماس بهینه..... ۱۴
- ۵-۳-۲- تعیین غلظت بهینه هیومیک اسید ۱۵
- ۴-۲- آزمایش جذب ماوراء بنفش در طول موج ۲۵۴ نانو متر (UV_{254})..... ۱۵
- ۵-۲- مطالعات ایزوترم و سینتیک واکنش..... ۱۶
- ۱-۵-۲- ایزوترم واکنش..... ۱۶
- ۲-۵-۲- سینتیک واکنش..... ۱۷
- ۶-۲- مطالعه اثر قدرت یونش بر مطالعه جذب هیومیک اسید و کدورت خروجی از نمونه ها..... ۱۸
- ۷-۲- تعیین حضور مداخله گر ها در آزمایش جذب هیومیک اسید..... ۱۸
- ۸-۲- آنالیز کربن آلی محلول (DOC) با دستگاه TOC متر و محاسبه SUVA..... ۱۹
- ۱-۸-۲- آنالیز کربن آلی محلول (DOC)..... ۱۹
- ۲-۸-۲- محاسبه جذب ویژه اشعه ماوراء بنفش (SUVA)..... ۲۰
- ۹-۲- دستگاه های مورد استفاده..... ۲۱
- ۱۰-۲- آنالیز و تفسیر نتایج..... ۲۲

فصل سوم : نتایج و یافته های پژوهش

- ۱-۳ مقدمه ۲۴
- ۲-۳ تعیین خصوصیات نانو ذرات مغناطیسی ۲۴
- ۱-۲-۳ نتایج حاصل از آزمایشات با دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) ۲۴
- ۲-۲-۳ تعیین نقطه صفر بار سطحی (pzc) Point of zero charge ۲۵
- ۳-۳ تعیین مقادیر بهینه فاکتور های تاثیر گذار بر حذف هیومیک اسید توسط نانو ذرات ۲۶
- ۱-۳-۳ تعیین مقدار بهینه pH ۲۶
- ۲-۳-۳ تعیین دوز بهینه نانو ذرات مغناطیسی ۲۷
- ۳-۳-۳ تعیین شدت اختلاط بهینه ۲۷
- ۴-۳-۳ تعیین زمان تماس بهینه ۲۸
- ۵-۳-۳ تعیین غلظت بهینه هیومیک اسید ۳۰
- ۴-۳ یافته های مطالعات ایزوترم و سینتیک واکنش ۳۱
- ۱-۴-۳ ایزوترم واکنش ۳۱
- ۲-۴-۳ سینتیک واکنش ۳۲
- ۵-۳ یافته های مطالعه اثر قدرت یونش ۳۶
- ۶-۳ تعیین حضور مداخله گر ها ۳۸
- ۷-۳ یافته های آزمایش DOC و SUVA ۳۹

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

- ۴-۱- تحلیل آنالیز پراش اشعه ایکس نانو ذرات مغناطیسی..... ۴۳
- ۴-۲- تحلیل آزمایش نقطه صفر بار سطحی (PZC) نانو ذرات مغناطیسی..... ۴۳
- ۴-۳- مکانیسم جذب هیومیک اسید بر روی اکسید های آهن..... ۴۴
- ۴-۴- تحلیل تاثیر pH بر مطالعه جذب هیومیک اسید و مقدار بهینه آن..... ۴۴
- ۴-۵- تحلیل تاثیر دوز نانو ذرات مغناطیسی بر مطالعه جذب هیومیک اسید و مقدار بهینه آن..... ۴۶
- ۴-۶- تحلیل تاثیر شدت اختلاط نمونه ها بر مطالعه جذب هیومیک اسید و مقدار بهینه آن..... ۴۷
- ۴-۷- تحلیل تاثیر زمان تماس بر مطالعه جذب هیومیک اسید و مقدار بهینه آن..... ۴۸
- ۴-۸- تحلیل تاثیر غلظت هیومیک اسید بر مطالعه جذب هیومیک اسید و مقدار بهینه آن..... ۵۰
- ۴-۹- تحلیل ایزوترم واکنش جذب هیومیک اسید..... ۵۱
- ۴-۱۰- تحلیل سینتیک واکنش جذب هیومیک اسید..... ۵۲
- ۴-۱۱- تحلیل تاثیر قدرت یونش بر مطالعه جذب هیومیک اسید..... ۵۵
- ۴-۱۲- تحلیل حضور مداخله گر ها در مطالعه جذب هیومیک اسید..... ۵۷
- ۴-۱۳- تحلیل آنالیز DOC و SUVA در مطالعه جذب هیومیک اسید..... ۵۷
- ۴-۱۴- نتیجه گیری کلی..... ۵۸
- ۴-۱۵- پیشنهادات جهت انجام تحقیقات بیشتر..... ۵۹
- ۴-۱۶- منابع مورد استفاده..... ۶۰
- ۴-۱۷- یافته های مطالعه که در سایر مقالات ذکر نشده است..... ۶۳
- ۴-۱۸- متن کامل مقاله چاپ شده..... ۶۴

فهرست شکل ها

- ۲۱-۱-۲- دستگاه پراش اشعه ایکس مدل RD D₈ advance, Bruker
- ۲۲-۲- اسپکتوفتومتر DR-۵۰۰۰
- ۲۲-۳- شیکر دورانی مدل IKA® KS۲۶۰
- ۲۲-۴- دستگاه اندازه گیری TOC, SHIMADZU JAPAN Model TOC-V_{CSH}
- ۲۵-۱-۳- الگوی XRD نانو ذرات مغناطیسی
- ۲۵-۲-۳- pH_{pzc} نانو ذرات مغناطیسی
- ۲۶-۳-۳- اثر تغییرات pH بر راندمان حذف هیومیک اسید توسط نانو ذرات مغناطیسی
- ۲۷-۴-۳- اثر تغییرات دوز نانو ذرات مغناطیسی بر راندمان حذف هیومیک اسید
- ۲۸-۵-۳- اثر تغییرات شدت اختلاط بر راندمان حذف هیومیک اسید توسط نانو ذرات مغناطیسی
- ۲۹-۶-۳- اثر زمان تماس بر راندمان حذف هیومیک اسید توسط نانو ذرات مغناطیسی
- ۲۹-۷-۳- اثر زمان تماس بر ظرفیت جذب نانو ذرات مغناطیسی (q_t)
- ۳۰-۸-۳- اثر غلظت های اولیه هیومیک اسید بر راندمان حذف هیومیک و ظرفیت جذب نانو ذرات
- ۳۲-۹-۳- نمودار مطالعه مدل ایزوترم لانگمویر در جذب هیومیک اسید بر روی نانو ذرات مغناطیسی
- ۳۲-۱۰-۳- نمودار مطالعه مدل ایزوترم فروندلیچ در جذب هیومیک اسید بر روی نانو ذرات مغناطیسی
- ۳۳-۱۱-۳- نمودارهای مطالعه مدل شبه درجه اول در غلظت های کاری از هیومیک اسید
- ۳۴-۱۲-۳- نمودارهای مطالعه مدل شبه درجه دوم در غلظت های کاری از هیومیک اسید
- ۳۵-۱۳-۳- مطالعه مدل نفوذ بین ذره ای در مرحله افزایش جذب و در غلظت های کاری از هیومیک اسید
- ۳۵-۱۴-۳- مطالعه مدل نفوذ بین ذره ای در مرحله کاهش جذب و در غلظت های کاری از هیومیک اسید
- ۳۸-۱۵-۳- اسکن طول موج ماوراء بنفش (۲۰۰-۴۰۰nm)
- ۴۱-۱۶-۳- رگرسیون خطی و رابطه بین UVabs_{۲۵۴} و DOC برای غلظت های اولیه از هیومیک
- ۴۱-۱۷-۳- رگرسیون خطی و رابطه بین SUVA و UVabs_{۲۵۴} در غلظت های اولیه از هیومیک

فهرست جدول ها

- ۱-۲- طراحی آزمایش DOC بوسیله روش تاگوچی با استفاده از نرم افزار Design-Expert
..... ۲۰
- ۱-۳- خصوصیات نانو ذرات مغناطیسی..... ۲۴
- ۲-۳- پارامترهای ایزوترم مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ..... ۳۱
- ۳-۳- پارامترهای مدل شبه درجه اول، شبه درجه دوم و مدل نفوذ ذره ای ۳۶
- ۴-۳- اثر قدرت یونش بر راندمان حذف هیومیک اسید، ظرفیت جذب نانو ذرات مغناطیسی و کدورت خروجی ۳۷
- ۵-۳- اثر قدرت یونش بر کدورت خروجی از نمونه ها و مقایسه آن با حالت بدون استفاده از قدرت یونش ۳۸
- ۶-۳- نتایج آنالیز UV_{254} ، DOC و محاسبه SUVA در غلظت های اولیه از هیومیک اسید..... ۳۹
- ۷-۳- نتایج آنالیز DOC و محاسبات SUVA بر اساس طراحی به روش تاگوچی..... ۴۰
- ۸-۳- Effects خروجی از افزار تاگوچی در آنالیز DOC..... ۴۱

۱. Zouboulis AI, Jun W, Katsoyiannis IA. Removal of humic acids by flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. ۲۰۰۳; ۲۳۱(۱-۳): ۱۸۱-۹۳.
۲. Seida Y, Nakano Y. Removal of humic substances by layered double hydroxide containing iron. *Water Research*. ۲۰۰۰; ۳۴(۵): ۱۴۸۷-۹۴.
۳. 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*. ۲۰۰۶; ۴۰(۲۴): ۷۴۹۴-۵۰۰.
۴. Weber WJ. Properties of humic substances. ۲۰۰۷.
۵. Domany Z, Galambos I, Vatai G, Bekassy-Molnar E. Humic substances removal from drinking water by membrane filtration* ۱. *Desalination*. ۲۰۰۲; ۱۴۵(۱-۲): ۳۳۳-۷.
۶. 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*. ۲۰۱۰; ۱۵۸(۱۲): ۳۴۹۸-۵۰۶.
۷. Kim H-C, Yu M-J. Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water. *Journal of Hazardous Materials*. ۲۰۰۷; ۱۴۳(۱-۲): ۴۸۶-۹۳.
۸. Lowe J, Hossain MM. Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water. *Desalination*. ۲۰۰۸; ۲۱۸(۱-۲): ۳۴۳-۵۴.
۹. Anirudhan TS, Suchithra PS, Rijith S. Amine-modified polyacrylamide-bentonite composite for the adsorption of humic acid in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. ۲۰۰۸; ۳۲۶(۳): ۱۴۷-۵۶.
۱۰. Hu J, Chen G, Lo I. Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research*. ۲۰۰۵; ۳۹(۱۸): ۴۵۲۸-۳۶.
۱۱. Sutton R, Sposito G. Molecular structure in soil humic substances: The new view. *Environmental science & technology*. ۲۰۰۵; ۳۹(۲۳): ۹۰۰۹-۱۵.
۱۲. Hu J-D, Zevi Y, Kou X-M, Xiao J, Wang X-J, Jin Y. Effect of dissolved organic matter on the stability of magnetite nanoparticles under different pH and ionic strength conditions. *Science of The Total Environment*. ۲۰۱۰; ۴۰۸(۱۶): ۳۴۷۷-۸۹.
۱۳. 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*. ۲۰۱۰; ۲۲(۹): ۱۳۲۷-۳۴.
۱۴. Imyim A, Prapalimrunsi E. Humic acids removal from water by aminopropyl functionalized rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials*. ۲۰۱۰; ۱۸۴(۱-۳): ۷۷۵-۸۱.
۱۵. Simpson DR. Biofilm processes in biologically active carbon water purification. *Water Research*. ۲۰۰۸; ۴۲(۱۲): ۲۸۳۹-۴۸.
۱۶. Liu S, Lim M, Fabris R, Chow C, Chiang K, Drikas M, Amal R. Removal of humic acid using TiO₂ photocatalytic process-Fractionation and molecular weight characterisation studies. *Chemosphere*. ۲۰۰۸; ۷۲(۲): ۲۶۳-۷۱.
۱۷. Rao P, Lo IMC, Yin K, Tang SCN. Removal of natural organic matter by cationic hydrogel with magnetic properties. *Journal of Environmental Management*. ۲۰۱۱; ۹۲(۷): ۱۶۹۰-۵.

۱۸. Nguyen TV, Zhang R, Vigneswaran S, Ngo HH, Kandasamy J, Mathes P. Removal of organic matter from effluents by Magnetic Ion Exchange (MIEX®). *Desalination*. ۲۰۱۱; In Press, Corrected Proof.
۱۹. Kawamura S. Integrated design and operation of water treatment facilities: Wiley; ۲۰۰۰.
۲۰. Escobar IC, Randall AA. Assimilable organic carbon (AOC) and biodegradable dissolved organic carbon (BDOC):: complementary measurements. *Water Research*. ۲۰۰۱; ۳۵(۱۸): ۴۴۴۴-۵۴.
۲۱. Noll LML. Handbook of water analysis: CRC press; ۲۰۰۰.
۲۲. Carlos L, Cipollone M, Soria DB, Sergio Moreno M, Ogilby PR, García Einschlag FS, Mártire DO. The effect of humic acid binding to magnetite nanoparticles on the photogeneration of reactive oxygen species. *Separation and Purification Technology*. ۲۰۱۲; ۹۱(۰): ۲۳-۹.
۲۳. Ambashtha RDaMS. Water purification using magnetic assistance: A review. *Journal of Hazardous Materials*. ۲۰۱۰; ۱۸۰(۱-۳): ۳۸-۴۹.
۲۴. 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*. ۲۰۱۰; ۹(۷): ۹۲۱-۷.
۲۵. 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*. [Article]. ۲۰۱۱; ۸(۳): ۱۸۹-۲۰۰.
۲۶. Safai M. AMM, Bina B. Evaluates the effectiveness of the enhanced coagulation for humic acids removal from water. Isfahan: Medical Sciences; ۲۰۰۸.
۲۷. 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*. ۲۰۱۰; ۸۱(۳): ۸۳۱-۶.
۲۸. 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*. ۲۰۱۱; ۳۸۴(۱-۳): ۱۲۶-۳۰.
۲۹. Shen YF, Tang J, Nie ZH, Wang YD, Ren Y, Zuo L. Preparation and application of magnetic Fe³⁺O₄ nanoparticles for wastewater purification. *Separation and Purification Technology*. ۲۰۰۹; ۶۸(۳): ۳۱۲-۹.
۳۰. 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*. ۱۹۹۵; ۵۹(۲): ۲۱۹-۲۹.
۳۱. Gu B, Schmitt J, Chen Z, Liang L, McCarthy JF. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environmental science & technology*. ۱۹۹۴; ۲۸(۱): ۳۸-۴۶.
۳۲. Vermeer A, Van Riemsdijk W, Koopal L. Adsorption of humic acid to mineral particles. ۱. Specific and electrostatic interactions. *Langmuir*. ۱۹۹۸; ۱۴(۱۰): ۲۸۱۰-۹.
۳۳. Marcelo J, Koopal LK. Desorption of humic acids from an iron oxide surface. *Environmental science & technology*. ۱۹۹۸; ۳۲(۱۷): ۲۵۷۲-۷.

٢٤. Mohammed B. Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: Influence of particle concentration, pH and natural organic matter. *Science of The Total Environment*. ٢٠٠٩;٤٠٧(٦):٢٠٩٣-١٠١.
٢٥. Liu J, Zhao Z, Jiang G. Coating Fe^٢O_٣ magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water. *Environmental science & technology*. ٢٠٠٨;٤٢(١٨):٦٩٤٩-٥٤.
٢٦. 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*. ٢٠٠١;٢٢٥(١):٣٠-٦.
٢٧. Eaton AD, Franson MAH. Standard methods for the examination of water & wastewater: Amer Public Health Assn; ٢٠٠٥.
٢٨. Doulia D, Leodopoulos C, Gimouhopoulos K, Rigas F. Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite. *Journal of colloid and interface science*. ٢٠٠٩;٣٤٠(٢):١٣١-٤١.
٢٩. Boparai HK, Joseph M, O'Carroll DM. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*. ٢٠١٠.
٤٠. 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*. ٢٠١١;١٧١(٣):١١٥٩-٦٩.
٤١. 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*. ٢٠١٠.
٤٢. Lyklema J. Fundamentals of interface and colloid science: Academic Pr; ٢٠٠٥.
٤٣. 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*. ٢٠٠٢;٢٣٠(١-٣):٩٩-١٠٩.
٤٤. Lee J, Walker HW. Adsorption of microcystin-Lr onto iron oxide nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. ٢٠١١;٣٧٢(١-٣):٩٤-١٠٠.
٤٥. Wan Ngah WS, Hanafiah MAKM, Yong SS. Adsorption of humic acid from aqueous solutions on crosslinked chitosan-epichlorohydrin beads: Kinetics and isotherm studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. ٢٠٠٨;٦٥(١):١٨-٢٤.
٤٦. Rahimi A NR, Samadi iM, Afkhami A. Hexavalent Chromium Removal From Aqueous Solution by Produced Iron Nanoparticle *Iran Health & Enviromental*. ٢٠٠٩;١(٢):٦٧-٧٤.
٤٧. Benefield LD, Judkins JF, Weand BL. Process chemistry for water and wastewater treatment: Prentice Hall Inc; ١٩٨٢.
٤٨. walter j. weber j. physico chemical process for water quality control: john Wiley & Sons. Inc.; ١٩٧٢.
٤٩. Ho Y, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. ١٩٩٩;٣٤(٥):٤٥١-٦٥.
٥٠. Ngah WSW, Fatinathan S, Yosop NA. Isotherm and kinetic studies on the adsorption of humic acid onto chitosan-H₂SO₄ beads. *Desalination*. ٢٠١١;٢٧٢(١-٣):٢٩٣-٣٠٠.

۵۱. 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*. ۲۰۰۶;۶۳(۲):۳۰۰-۶.
۵۲. Nuray Ates MK, Ulku Yetis. Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA—correlations with SUVA and differential UV spectroscopy. *Water Research*. ۲۰۰۷;۴۱:۴۱۳۹-۴۸.
۵۳. Clesceri LS, Greenberg AE, Trussell R. Standard methods. *For examination of water and wastewater* (۱۷th Edition ed), American Public Health Association, Washington, DC. ۱۹۸۹.
۵۴. I. Najm JMaJO, J. Am. Water Works Association. ۲۰۰۰;۹۲(۸):۸۴.

۱۷-۴- یافته های مطالعه که در سایر مقالات ذکر نشده است

- ۱- در این مطالعه مشخص شد که با افزایش قدرت یونش در محلول ها ، کدورت خروجی از نمونه ها ناشی از بارگذاری هیومیک اسید به طور چشمگیری کاهش می یابد.
- ۲- مطالعات مربوط به ایزوترم و سینتیک واکنش جهت جذب هیومیک اسید بر روی نانو ذرات مغناطیسی در مقالات دیگر یافت نگردید.

۱۸-۴- متن کامل مقاله چاپ شده

Abstract

Introduction

It is believed that adsorption techniques are spread as a superior option to remove organic compounds including humic acid compounds from aqueous solutions due to the easily, reliability and safety of this method. Magnetic nanoparticles are used in toxic and hazardous pollutants in the refining and improving polluted environment due to the small size and resolution of environmental contaminants, including contaminants found in water supplies and sewage.

Materials and Methods

This study is the empirical in Laboratory-scale and a discontinuous (batch) were used to study the reaction kinetics and adsorption isotherm of humic acid on magnetic nanoparticles.

The parameters affecting the adsorption study including pH, mixing rate, dose of magnetic nanoparticles, contact time and concentration of humic acid and its effects on humic acid removal efficiency and adsorption capacity of magnetic nanoparticles was evaluated. And its optimal value was determined.

Also studied the effects ionic strength on to the adsorption study and outlet turbidity of the samples was studied. TOC analysis was used for the study of dissolved organic carbon (DOC) and the specific ultraviolet absorbance (SUVA).

Magnetic nanoparticles properties, including X-ray diffraction experiments (XRD) for detection the crystalline phase of magnetic nanoparticles and pH of zero surface charge (pH_{pzc}) were surveyed.

The Scanning of ultraviolet wavelength range from 200 to 400 nm were evaluated by spectrophotometer in order to evaluate the possible interferences.

Results

HA adsorption on the IOMNPs was fitted with Freundlich isotherm model and followed the pseudo-second-order kinetics. 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%.

Increasing doses of magnetic nanoparticles, decreasing of humic acid concentrations increasing the contact time to 90 minutes, increasing mixing rate to 250 rpm and lower the pH, lead to increases the humic acid removal efficiency. At the above conditions, the absorption capacity of magnetic nanoparticles (qt mg/g), increased from the 39.9 mg /g to the 26.54 mg/g at the humic acid concentration of 10 mg /L .Increase of the humic acid loading lead to increased the turbidity output of the samples. With increasing of ionic strength, HA removal efficiency was increased and turbidity of treated solutions was reduced.

The pH_{pzc} of magnetic nanoparticles studied in this research was around 7. The size of nanoparticles calculated by Scherer formula based on the XRD analysis was about 37 nm. Wavelength scan indicated the absence of interferences in the samples.

Conclusion

Results showed that humic acid that acid tendency is high to absorb the magnetic nanoparticles.

Separation of the magnetic nanoparticles from the suspension using a magnetic field and restore it using different methods and use them again is the one of the advantages that this can reduce costs by refinery

List of Publications Papers Theses:

- Kinetic and isotherm studies of humic acid adsorption onto iron oxide magnetic nanoparticles in aqueous solutions

Key words:

Humic Acid, Kinetic Studies, Isotherm Studies, Iron Oxide Magnetic Nano Particles