



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

طراحی نانوذرات سه بعدی گرافن اکسید اصلاح شده مغناطیسی برای حذف هیومیک اسید از محیط‌های آبی

ساناز جعفری^۱، امیرحسین جاوید^{۱*}، الهام منیری^۲، امیرحسام حسنی^۱، همایون احمدپناهی^۳

- ۱- گروه مهندسی محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد ورامین (پیشوا)، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ۳- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد تهران مرکز، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده

زمینه و هدف: مواد هیومیک به گروهی از ماکرومولکول‌های آلی ناهمگن با وزن مولکولی بالا اطلاق می‌شود که حاصل واکنش‌های بیولوژیکی و ژئوشیمیایی بوده و به‌عنوان محصولات جانبی گندزایی شناخته شده‌اند. نانوذرات مغناطیسی بدلیل اندازه کوچک و قدرت تفکیک آلاینده‌های محیط زیستی از جمله آلاینده‌های آب و فاضلاب در تصفیه آلاینده‌های سمی و خطرناک کاربرد دارند. هدف از انجام این مطالعه بررسی کارایی حذف با استفاده از نانوجاذب سه بعدی مغناطیسی و تعیین شرایط بهینه در حذف است.

روش بررسی: ابتدا اکسید گرافن سه بعدی مغناطیسی سنتز و سپس اصلاح سطح با آلبل آمین/آلیل گلیسیدیل اتر انجام شد. خصوصیات نانوجاذب مغناطیسی سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونیکی روبشی، pH نقطه صفر بار سطحی تعیین شد. در این پژوهش پارامترهای مختلف pH، مقدار نانو جاذب، زمان تماس و دما مورد مطالعه قرار گرفت و بهینه شرایط حذف بدست آمد. نتایج بهینه از روش‌های تک متغیره و تاگوچی بدست آمد. ایزوترم‌ها، سینتیک‌ها و ترمودینامیک جذب HA بر روی نانوجاذب مغناطیسی تعیین شد و برای تحلیل داده‌ها و مقایسه ایزوترم‌ها از رگرسیون خطی و ضریب تعیین استفاده گردید. همچنین قابلیت استفاده مجدد نانوجاذب در طی مکانیسم جذب HA مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعه تجربی بر روی نمونه‌های آب چاه درکه (تهران) و منجیل آباد (کرج) انجام گرفت.

یافته‌ها: آنالیزهای تعیین، مشخصات ساختار و ویژگی‌های جاذب ساخته شده را تأیید کرد. بهینه میزان حذف HA در pH=۶، مقدار جاذب ۰/۰۲ g، زمان تماس ۱۲۰ min و دما ۲۵ °C به ۹۸ درصد رسید. نتایج نشان داد، جذب HA از ایزوترم لانگمویر و سرعت آن از سینتیک شبه درجه دوم به ترتیب با ضریب همبستگی ۰/۹۹۶۹ و ۰/۹۹۶۸ پیروی می‌کند. داده‌های ترمودینامیکی نشان داد که جذب HA با نانوجاذب، فرآیندی گرمازا، مطلوب و خودبه‌خود است.

نتیجه‌گیری: استفاده از این نانوجاذب در حذف HA از محلول‌های آبی می‌تواند به عنوان روشی کارآمد مورد استفاده قرار گیرد. یکی از مزایای استفاده از نانوجاذب مغناطیسی توانایی جداسازی آن‌ها از سوسپانسیون‌ها با استفاده از یک میدان مغناطیسی و احیای آن‌ها با استفاده از روش‌های مختلف و کاربرد مجدد آن‌ها است.

اطلاعات مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۳۰
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۳/۰۶/۲۴
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۲۸
تاریخ انتشار: ۱۴۰۳/۱۲/۱۸

واژگان کلیدی: نانوجاذب، هیومیک اسید، گرافن اکسید، آلبل گلیسیدیل اتر

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:
a.javid@srbiau.ac.ir

Please cite this article as: Jafari S, Javid AH, Moniri E, Hassani AH, Ahmad Panahi H. Design of three-dimensional magnetically modified graphene oxide nanoparticles for humic acid removal from aqueous media. Iranian Journal of Health and Environment. 2025;17(4):651-72.

مقدمه

در سالیان اخیر با رشد جمعیت و افزایش مصرف آب و به تبع آن افزایش آلودگی منابع آبی، مشکلات فراوانی برای مسئولین تأمین آب شهری و روستایی به وجود آمده است. آب‌های سطحی یکی از مهمترین منابع تأمین آب شهری هستند (۱). ترکیبات آلی با منشأ مصنوعی یا طبیعی یکی از ترکیبات زیان‌آوری است که در آب‌های سطحی یافت می‌شود. این ترکیبات علاوه بر ایجاد طعم و بو ممکن است اثرات تجمعی بر بافت‌های انسانی داشته و برای سلامتی مضر باشد. از جمله این ترکیبات می‌توان به انواع آفت‌کش و ترکیبات هیدروکربنی اشاره نمود (۲). رایج‌ترین روش‌های گندزدایی در تمام تصفیه‌خانه‌های دنیا، کلرزنی است. مطالعات انجام شده بر روی آب‌هایی که بوسیله ترکیبات کلر گندزدایی می‌شوند، نشان داد که در اثر واکنش کلر با ترکیبات آلی طبیعی موجود در آب، گروهی از ترکیبات آلی کلره بوجود می‌آیند که تحت عنوان محصولات جانبی ناشی از گندزدایی معروف گردیده‌اند (۳).

به طور کلی هدف از این مطالعه حذف هیومیک اسید (Humic Acid) است زیرا HA یک ماده درشت مولکول است که در ساختار پیچیده خود حاوی ترکیباتی نظیر گروه‌های کربوکسیلیک و گروه‌های فنولیک است (۴) HA به تنهایی باعث مشکل رنگ در آب می‌شود اما در فرآیندهای تصفیه در حضور کلر، باعث ایجاد ترکیبات سرطان‌زا مثل هالومتان‌ها می‌شود (۵). تری‌هالومتان‌ها (کلروفرم، برمودی کلرومتان، دی برمو کلرومتان و برموفرم) ترکیبات تک کربنی هالوژن‌داری هستند که با فرمول کلی CHX_3 شناخته می‌شوند. این ترکیبات، آلاینده‌های متداول آب‌های کلرزنی شده هستند که با HA ها و فولیک اسیدهای موجود در آب می‌توانند واکنش دهند (۶). حذف HA های موجود در آب با چندین روش مانند جذب (۷)، انعقاد (۸)، اکسیداسیون فوتوکاتالیستی (۹)، فیلتراسیون غشائی (۱۰) و اکسیداسیون پیشرفته مورد توجه قرار گرفته است. یکی از مهمترین روش‌های حذف آلاینده‌های آلی با غلظت پایین، جذب سطحی است (۱۱). در سال

۲۰۲۱ Santosa و همکاران یک نانوکامپوزیت مغناطیسی دو لایه Zn/Al را به عنوان یک جاذب برای حذف HA سنتز کردند (۱۲). Moussavi و همکاران در سال ۲۰۲۲ به منظور حذف HA از محیط‌های آبی از یک نانوجاذب برپایه زغال چوب استفاده کردند (۱۳). Zhang و همکاران در سال ۲۰۲۰ گرافیت مغناطیسی اصلاح شده با پلی اتیلن ایمین (Polyethylenimine) را در جهت حذف HA از محلول‌های آبی سنتز کردند (۱۴).

دسترسی آسان، سهولت سنتز، انحلال راحت و تنوع خواص، گرافن اکسید را به یک بستر تحقیقاتی تبدیل کرده است. استفاده از گرافن اکسید مانع از آلودگی‌های محیط زیستی می‌شود و این مسئله بدان جهت است که در بیشتر حالات، مواد حاوی گرافن اکسید (GO) می‌توانند در طی محلول سازی ته‌نشین و جداسازی شوند (۱۵). در اصلاح GO با ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار همچون کربوکسیلیک اسید، کربونیل و هیدروکسیل بر روی سطح GO، ساختار شیمیایی مناسبی برای جذب HA از محیط‌های آبی فراهم می‌آورد. در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی بر اساس GO مغناطیسی گزارش شده است. به عنوان مثال، Yang و همکاران (۱۶) در سال ۲۰۱۷، برای حذف HA یک گرافن اکسید مغناطیسی احیا شده با دی اکسید تیوریا (Thiourea dioxide) تهیه کردند. علاوه بر این، Wang و همکاران (۱۷) در سال ۲۰۱۴، سیلیس مزوپور مغناطیسی اصلاح شده با پلی اتیلن آمین و GO را توسعه دادند.

نوآوری این مطالعه بدین گونه است که 3D/GO از طریق اصلاح GO توسط آلایل آمین (AA) و آلایل گلیسیدیل اتر (AGE)، بوسیله خشک کن انجمادی به یک نانوجاذب تبدیل شد که دارای قابلیت استفاده مجدد و غیر سمی است و برای حذف HA از محلول آبی ساخته شد. تأثیر بهینه پارامترهای مختلف نظیر pH، میزان جاذب، دما و زمان تماس بر فرآیند جذب سطحی و تطابق فرآیند ایزوترم جذب و سینتیکی نیز بررسی شد.

۱۰ mL) اضافه شد و مخلوط به مدت ۵ min تحت گاز نیتروژن (N_2) هم‌زده شد. پس از افزودن ۰/۱ g AIBN، مخلوط به مدت ۷ h در دمای $65^\circ C$ هم‌زده شد. نمونه تهیه شده چندین بار توسط آب دیونیزه و اتانول شسته و خشک شد. در نهایت ۰/۳ g PG، بافر استات (۱۰ mL) و DMSO (۲۰ mL) با هم ترکیب شدند و به رسوب قبلی اضافه گردید. سپس مخلوط حاصل (GO@AA-AGE/PG) در دمای $40^\circ C$ به مدت ۲۴ h هم‌زده شد. جاذب سنتز شده شست و شو و برای آزمایشات بعدی خشک شد (۱۸).

– تهیه نانوذرات مغناطیسی (Fe_3O_4)

نانوذرات مغناطیسی بر اساس روش هم رسوبی سنتز شد (۱۸). برای این منظور در یک بالن سه دهانه که در یک حمام آب قرار داشت مقداری (g) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (۵/۴) و $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (۲ g) به آب دیونیزه (۲۰۰ mL) اضافه شد و روی همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ min با سرعت ۵۰۰ rpm هم‌زده شد. در دمای $80^\circ C$ مخلوط تحت اتمسفر نیتروژن به مدت ۳۰ min هم‌زده شد. سپس مقداری آمونیاک ۲۵ درصد (۴۰ mL) به صورت قطره قطره تا رسیدن به $pH=11$ شکل رسوب سیاه رنگ اضافه شد. عمل هم‌زدن مخلوط در همین شرایط تا رسیدن به دمای محیط ادامه یافت. سپس مخلوط به مدت ۷ min در دستگاه التراسونیک قرار گرفت و مغناطیسی شد و رسوب تشکیل شده با استفاده از یک آهنربا با قدرت یک Tesla از مخلوط جدا و توسط آب مقطر و اتانول شستشو داده شد و سپس در آن با دمای $70^\circ C$ به مدت ۱۲ h قرار گرفت تا خشک شود.

– آماده‌سازی GO سنتز شده سه بعدی (3D/GO@AA-AGE/PG)

ابتدا مقداری از (g) GO@AA-AGE/PG (۲) به آب مقطر (۱۰۰ mL) اضافه شد و با افزودن هیدروکسید آمونیوم، pH محلول به ۱۱ تنظیم شد. سپس مقداری از نانوذرات مغناطیسی (Fe_3O_4) (۰/۹۶۵ g) به محلول فوق اضافه شد. محلول حاصل در دمای $90^\circ C$ به مدت ۶ h هم‌زده شد.

مواد و روش‌ها

محلول استاندارد HA از (Sigma-Aldrich Steinheim) (آلمان) خریداری شد. یک محلول استاندارد داوولیه با حل کردن HA در آب فوق خالص تهیه شد. GO چند لایه، (C_6H_7N) AA، آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AGE) ($C_6H_{10}O_2$)، آهن (III) کلرید شش آبه ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)، آهن (II) کلرید چهارآبه ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)، دی متیل سولفوکسید (DMSO)، اسید سولفوریک (H_2SO_4)، اسید نیتریک (HNO_3) و اتانول (C_2H_5OH) از مرک آلمان خریداری شدند. برای تهیه محلول‌ها از آب مقطر دوبار تصفیه شده استفاده شد. برای تنظیم pH از اسید استیک (۱/۴۳۸ mL)، اسید فسفریک (۱/۶۵۷ mL) و اسید بوریک (۱/۲۳۶ g) استفاده شد.

مطالعه حاضر به صورت تجربی در بازه زمانی شهریور تا آذر سال ۱۴۰۰ در آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشکده محیط زیست و منابع طبیعی دانشگاه علوم و تحقیقات بر روی نمونه‌های آب چاه درکه (تهران) و آب چاه منجیل آباد (کرج) انجام شد. برای مشخص کردن نتایج بهینه (مقدار جاذب، زمان تماس، دما و pH) روش تاگوچی با نرم‌افزار 4-Qualitek و روش آزمایشگاهی در ۹ مرحله آزمایش با استفاده از اسپکتروفوتومتر (HACH DR6000) در محدوده طول موج ۲۵۴ nm بررسی شد. برای نمونه‌های آب چاه جداسازی کروماتوگرافی بر روی ستون BioSuit (۳۰۰ × ۷/۸ mm) انجام شد. مخلوطی از بافر فسفات سدیم ۰/۱ mol، سولفات سدیم و آزاید سدیم ۰/۵ درصد به عنوان فاز متحرک با سرعت جریان ۰/۱ mm/min استفاده شد. حجم تزریق و طول موج به ترتیب $20 \mu L$ و ۴۸۰ nm بود.

– سنتز GO مغناطیسی

ابتدا (mg) GO (۲) را با H_2SO_4 (۳ mL) و HNO_3 (۲ mL) در یک بشر شیشه‌ای به مدت ۲۰ min هم‌زده و سپس به مدت ۱۵ min با سرعت ۳۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد. محصول به منظور حذف ترکیبات آلی شسته و در آن خلاء به مدت ۲۴ h خشک شد. سپس رسوب فوق به اتانول (۴۰ mL) و AGE

ارائه شوند باید حداقل آزمایش‌ها سه بار تکرار شده باشد. هرچه نسبت (S/N) برای یک عامل بزرگتر باشد، اثر آن عامل بر پاسخ موثرتر است. نرم افزار مذکور نسخه ۴/۷۵ بوده (محصول ۱۹۹۱) و تنها قادر به طراحی و آنالیز آزمایش‌های بهینه‌سازی به روش تاگوچی است. برای کاهش تعداد آزمایش‌ها و شناسایی تأثیرات اصلی عوامل، از طراحی آرایه متعامد تاگوچی (L_9) استفاده شد. برای این منظور چهار عامل مستقل در سه سطح پائین (سطح ۱)، سطح متوسط (سطح ۲) و سطح بالا (سطح ۳) مورد ارزیابی قرار گرفت. فاکتورها شامل pH (۳، ۶ و ۹)، مقدار جاذب (۰/۰۰۲، ۰/۰۲ و ۰/۰۳۵ g)، زمان تماس (۵، ۳۵ و ۱۵۰ min) و دما (۲۵، ۳۸ و ۵۰ °C) بودند. جدول ۱ تمامی عوامل و سطوح مورد استفاده در این آزمون را نشان می‌دهد. باید طبق آرایه‌های موجود در جدول ۲ آزمایش‌ها انجام شود. تعیین طول موج طیف جذبی از محلول‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۴ nm انجام شد. طول موج خوانده شده در نرم افزار قرارداد شده تا مرحله بهینه تعیین گردد. با توجه به نرم‌افزار و روش تاگوچی، تعداد مراحل آزمایش ۹ مرحله مشخص شد که در جدول ۲ آورده شد (۱۸)

محصول به دست آمده سه بار با آب مقطر شست و شو داده شد و در دمای ۷۰ °C و در خشک‌کن انجمادی پس از ۲۴ h خشک شد. به منظور بررسی تغییرات اثر pH بر فرآیند، محلول‌های حاوی آلاینده با افزودن هیدروکسید سدیم (۲ M) در محدوده ۳ تا ۹ تنظیم گردید. در هر مرحله از آزمایش پس از یافتن مقدار بهینه متغیر مورد بررسی، اثر سایر متغیرهای مورد مطالعه بر حذف آلاینده توسط نانوجاذب بررسی شد. جهت تعیین غلظت آلاینده‌ها از اسپکتروفتومتر با طول موج ۲۵۴ nm و دستگاه کروماتوگرافی مایع استفاده شد. اندازه ذرات و مورفولوژی سطح نانوجاذب با استفاده از تصاویر FE-SEM مورد مطالعه قرار گرفت.

طراحی تاگوچی

در این مطالعه از روش آرایه متعامد تاگوچی استفاده شد. سهولت کاربرد، کم کردن تعداد آزمایش‌ها، تعیین برهمکنش‌ها و بهینه‌سازی نسبی از مهمترین قابلیت‌های روش تاگوچی در طراحی آزمایش‌ها است. در طراحی تاگوچی نتایج برحسب متوسط استانداردها و یا نسبت سیگنال به نویز (S/N) ارائه می‌شوند که البته برای اینکه نتایج بر حسب سیگنال به نویز

جدول ۱- پارامترهای قابل کنترل و سطوح آنها (۱۸)

عامل	سطح ۱ (پائین)	سطح ۲ (متوسط)	سطح ۳ (بالا)
مقدار جاذب (g)	۰/۰۰۲	۰/۰۲	۰/۰۳۵
دما (°C)	۲۵	۳۸	۵۰
زمان تماس	۵	۳۵	۱۲۰
pH	۳	۵	۹

جدول ۲- آرایه‌های متعامد در روش تاگوچی (۱۸)

شماره آزمایش	عوامل			
	pH	دما	زمان تماس	مقدار جاذب
۱	۱	۱	۱	۱
۲	۲	۲	۲	۱
۳	۳	۳	۳	۱
۴	۳	۲	۱	۲
۵	۱	۳	۲	۲
۶	۲	۱	۳	۲
۷	۲	۳	۱	۳
۸	۳	۱	۲	۳
۹	۱	۲	۳	۳

_ آزمایشات تعیین pH بهینه جذب

در اینجا، C_0 ، C_t و C_e به ترتیب غلظت اولیه، زمان t و تعادل $(HA \text{ (mg/L)})$ را نشان می‌دهند؛ V نشان دهنده حجم محلول (L) و W نشان دهنده وزن نانوجاذب (g) است. از طریق رسم منحنی کالیبراسیون نقطه استاندارد را مشخص کرده که با توجه به مقدار غلظت اولیه و میزان جذب (A) خوانده شده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مقدار C_e طبق معادله ۳ به دست آمد و با توجه به معادله ۴، C_t محاسبه شد.

$$C_e = A \times C_0 / std \quad (3)$$

$$C_t = C_0 - C_e \quad (4)$$

_ آزمایشات تعیین مقدار بهینه جذب

در ابتدا ۲۵ mL محلول با غلظت ۲۰ mg/L از HA حاوی ۲/۵ mL بافر با pH بهینه تهیه شد. قبل از اضافه شدن نانوجاذب در محدوده‌های ۰/۰۰۲، ۰/۰۰۴، ۰/۰۰۷، ۰/۰۱،

در ابتدا ۲۵ mL محلول با غلظت ۲۰ mg/L از HA که حاوی ۲/۵ mL بافر با pH هایی در محدوده ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۷/۵، ۸، ۸/۵ و ۹ بود تهیه شد. از هر محلول مقدار ۵ mL به عنوان استاندارد و ۲۰ mL به عنوان محلول اصلی با اضافه کردن ۰/۰۲ نانوجاذب به هر کدام از محلول‌ها برداشته شد. نمونه‌ها به مدت ۶۰ min در دمای ۲۵ °C هم‌زده شد. پس از پایان فرآیند هم‌زدن نانوجاذب توسط آهنربای مغناطیسی جدا شد، سپس طول موج پیشینه طیف جذبی از محلول‌ها (استاندارد و اصلی) توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۴ nm خوانده شد. سپس pH بهینه تعیین شد. ظرفیت جذب و درصد جذب HA توسط نانوجاذب (3D/GO@AA-AGE/PG) توسط معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد:

$$q_e = (C_0 - C_e) V / W \quad (1)$$

$$R\% = C_0 - C_t / C_t \times 100 \quad (2)$$

به ۲۵ mL از محلول نمک طعام (۰/۱ M) اضافه شد. سپس pH توسط سود (۰/۱ M) و اسید کلریدریک (۰/۱ M) در محدوده pH ۲، ۲/۵، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ تنظیم شد و اولیه محلول (pH_i) اندازه‌گیری شد و سپس در دمای محیط به مدت ۲۴ h هم‌زده شد. بعد از هم‌زدن pH نهایی (pH_f) خوانده شد. نمودار (pH_{pzc}) از تفاضل pH اولیه (pH_i) با pH نهایی (pH_f) بر (pH_i) رسم گردید.

— آزمایشات ایزوترم جذب

برای بررسی ایزوترم جذب HA توسط نانوجاذب، محلول‌هایی به حجم ۲۵ mL از محلول ۲۰ ppm از HA که حاوی ۲/۵ mL بافر با pH بهینه تهیه شد. ۵ mL از هر محلول به عنوان استاندارد کنارگذاشته شد. به ۲۰ mL باقی‌مانده از محلول ۰/۰۲ g نانوجاذب (3D/GO@AA-AGE/PG) اضافه شد. طیف جذبی توسط اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۴ nm خوانده شد و سپس نمودار ایزوترم‌های جذبی رسم شد.

— آزمایشات سینتیک

برای مطالعه مدل‌های سینتیک، محلول‌هایی به حجم ۲۵ mL از محلول ۲۰ ppm از HA که حاوی ۲/۵ mL بافر با pH بهینه تهیه شد. به ۲۰ mL از محلول‌ها مقدار ۰/۰۲ g نانوجاذب اضافه و در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ min هم‌زده شد. طیف جذبی توسط اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۴ nm خوانده شد و سپس نمودار سینتیک‌های جذبی رسم شد.

— آزمایشات ترمودینامیک

برای مطالعه رفتار ترمودینامیک، محلول‌هایی به حجم ۲۵ mL از محلول‌های (۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ ppm) HA حاوی ۲/۵ mL بافر با pH بهینه تهیه شد. ابتدا ۵ mL از هر محلول به عنوان استاندارد و ۲۰ mL باقی‌مانده با اضافه کردن ۰/۰۲ g نانوجاذب (3D/GO@AA-AGE/PG) در دماهای (۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۲۳ K) در زمان بهینه اضافه شد. طیف جذبی توسط اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۴ nm خوانده

شد. ۰/۰۱۵، ۰/۰۲، ۰/۰۲۵، ۰/۰۳ و ۰/۰۳۵ g ابتدا ۵ mL از محلول را به عنوان استاندارد و ۲۰ mL باقی‌مانده را با اضافه کردن ۰/۰۲ g نانوجاذب‌ها به هر محلول به عنوان محلول اصلی تهیه نموده، در دمای °C ۲۵ به مدت ۶۰ min هم‌زده شد. پس از اتمام فرآیند هم‌زدن و جدا کردن نانوجاذب توسط آهنربای مغناطیسی، طیف جذبی هر محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۴ nm خوانده شد. سپس مقدار نانوجاذب بهینه تعیین شد.

— آزمایشات تعیین زمان تماس بهینه جذب

در ابتدا ۲۵ mL محلول با غلظت ۲۰ mg/L از HA حاوی ۲/۵ mL بافر با pH بهینه تهیه شد. ابتدا ۵ mL از محلول به عنوان استاندارد و ۲۰ mL باقی‌مانده در دمای °C ۲۵ در مدت زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۵، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ min با اضافه کردن ۰/۰۲ g نانوجاذب بهینه به هر محلول هم‌زده شد. پس از اتمام فرآیند هم‌زدن و جدا کردن نانوجاذب توسط آهنربای مغناطیسی، طیف جذبی از هر محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۴ nm خوانده شد. سپس مقدار زمان تماس بهینه تعیین شد.

— آزمایشات تعیین دمای بهینه جذب

در ابتدا ۲۵ mL محلول با غلظت ۲۰ mg/L از HA حاوی ۲/۵ mL بافر با pH بهینه تهیه شد. ابتدا ۵ mL از هر محلول به عنوان استاندارد و ۲۰ mL باقی‌مانده آنها در دماهای ۲۵، ۲۸، ۳۲، ۳۵، ۳۸، ۴۱، ۴۳، ۴۶، ۵۰ °C با اضافه کردن ۰/۰۲ g نانوجاذب بهینه به هر محلول به مدت ۶۰ min هم‌زده شد. پس از اتمام فرآیند هم‌زدن و جدا کردن نانوجاذب توسط آهنربای مغناطیسی، طیف جذبی از هر محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۴ nm خوانده شد. سپس مقدار دمای بهینه تعیین شد.

— آزمایشات تعیین نقطه بار صفر (pH_{pzc})

پارامتر pH_{pzc} یکی از مشخصات مهم جاذب در جذب است زیرا نشان دهنده وضعیت پراکندگی بار الکتریکی در سطح ماده HA است. برای تعیین (g)، (pH_{pzc}) از نانوجاذب

نمونه آب چاه جمع‌آوری و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نمونه‌های آب چاه از درکه (تهران) و منجیل آباد (کرج) برداشته شد. تمام نمونه‌ها در دمای 4°C در شیشه‌های قهوه‌ای تیره به آزمایشگاه منتقل شدند و قبل از استفاده با فیلتر غشایی ($0.45\ \mu\text{m}$) فیلتر شدند. برای تعیین HA در نمونه‌های آب، نمونه‌ها در غلظت $0.5\ \text{ppm}$ تهیه شد و pH نمونه‌های آب با محلول بافر در ۶ تنظیم شدند. برای تعیین HA در نمونه‌های آب، $0.2\ \text{g}$ نانوجاذب (3D/GO@AA-AGE/PG) به محلول‌ها اضافه شد و به مدت $90\ \text{min}$ در دمای محیط هم‌زده شد، سپس با افزودن $1\ \text{mL}$ مخلوط استونیتریل/ آب همراه با هم‌زدن به مدت $90\ \text{min}$ شسته شد، سپس به مدت $10\ \text{min}$ در معرض تابش التراسونیک قرار گرفت. پس از آن، مایع رویی برای تجزیه و تحلیل توسط سیستم HPLC-UV بوسیله آهنربای مغناطیسی خارج شد. مشخصات فیزیکی و شیمیایی آب چاه‌های درکه و منجیل‌آباد در جدول ۳ آورده شده است.

شد و سپس نمودار ترمودینامیکی رسم شد.

قابلیت استفاده مجدد

به منظور بررسی قابلیت استفاده مجدد از نانوجاذب (3D/GO@AA-AGE/PG)، ده چرخه جذب-واجذب با استفاده از نانوجاذب (3D/GO@AA-AGE/PG) انجام شد. ابتدا $0.2\ \text{g}$ نانوجاذب (3D/GO@AA-AGE/PG) به $20\ \text{mL}$ محلول HA با غلظت $20\ \text{ppm}$ اضافه شد و در دمای محیط به مدت $120\ \text{min}$ هم‌زده شد. سپس نانوجاذب (3D/GO@AA-AGE/PG) توسط آهنربا جمع‌آوری و غلظت HA در مایع رویی شفاف با طیف‌سنجی UV-Vis تعیین گردید. نانوجاذب (3D/GO@AA-AGE/PG) جذب شده توسط متانول به مدت $30\ \text{min}$ برای حذف مجدد HA شسته شد.

نمونه‌های واقعی

برای بررسی کاربرد روش پیشنهادی برای جذب HA، دو نوع

جدول ۳- مشخصات فیزیکی و شیمیایی نمونه آب چاه‌های درکه و منجیل آباد

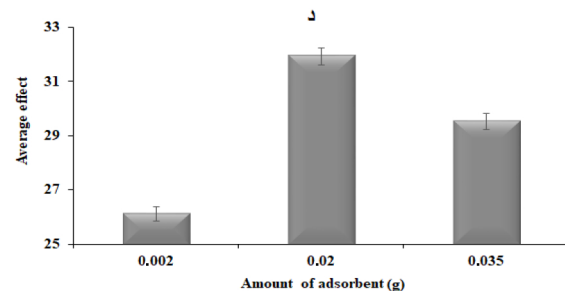
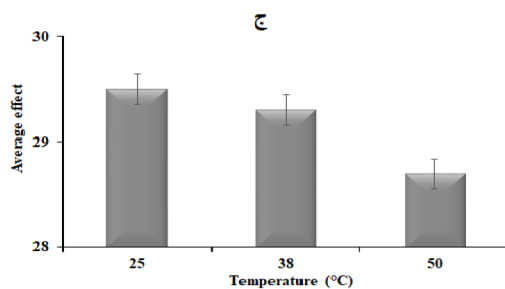
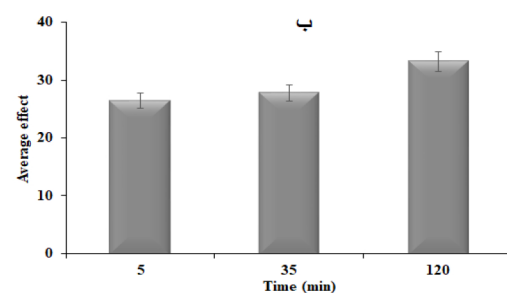
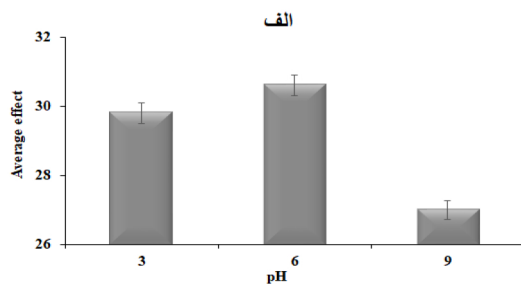
پارامتر	واحد	درکه	منجیل آباد	محدوده قابل قبول
		مقدار		
pH	-	۷/۸	۷/۳	۶/۵ - ۹
EC	$\mu\text{s}/\text{cm}$	۵۸۳	۷۱۰	<۲۳۰۰
Cl^-	mg/L	۲۱/۱۴	۶۱	<۲۵۰
Ca^{2+}	mg/L	۴۷/۸۶	۴۸	<۳۰۰
Mg^{2+}	mg/L	۱۰/۳۰	۲۵	<۳۰
Na^+	mg/L	۳/۹	۶۵	<۲۰۰
SO_4^{2-}	mg/L	۲۹/۲۵	۱۵۰	<۲۵۰

یافته‌ها

_ تجزیه و تحلیل نسبت سیگنال به نویز (S/N)

نمودار سیگنال به نویز (اثرات اصلی) نشان می‌دهد که چگونه هر پارامتر بر پاسخ تاثیر می‌گذارد. اثرات اصلی راندمان جذب برای هر عامل در هر سطح ترسیم شده است. نمودار ۱ نسبت سیگنال به نویز (S/N) را نشان می‌دهد. نسبت سیگنال به نویز (S/N) با استفاده از نتایج به دست آمده از آزمایش به صورت دستی به نرم افزار 4-Qualitek (w64b) داده شد،

نمودار توسط نرم افزار ترسیم شد. نمودارهای نسبت سیگنال به نویز (S/N) مربوط به pH محلول، مقدار نانو جاذب، زمان تماس و دما در نمودار ۱ نشان داده شده است. سطح بهینه هر پارامتر از بالاترین مقدار نسبت سیگنال به نویز (S/N) اندازه‌گیری شد. همانطور که در نمودار ۱ مشاهده می‌شود، شرایط بهینه برای دستیابی به حداکثر راندمان جذب HA در pH=۶، مقدار جاذب ۰/۰۲ g، زمان تماس ۱۲۰ min و دمای ۲۵ °C است.



نمودار ۱- نسبت سیگنال به نویز با بالاترین بهینه به روش تاگوچی (الف) pH، (ب) زمان تماس، (ج) دما و (د) مقدار جاذب

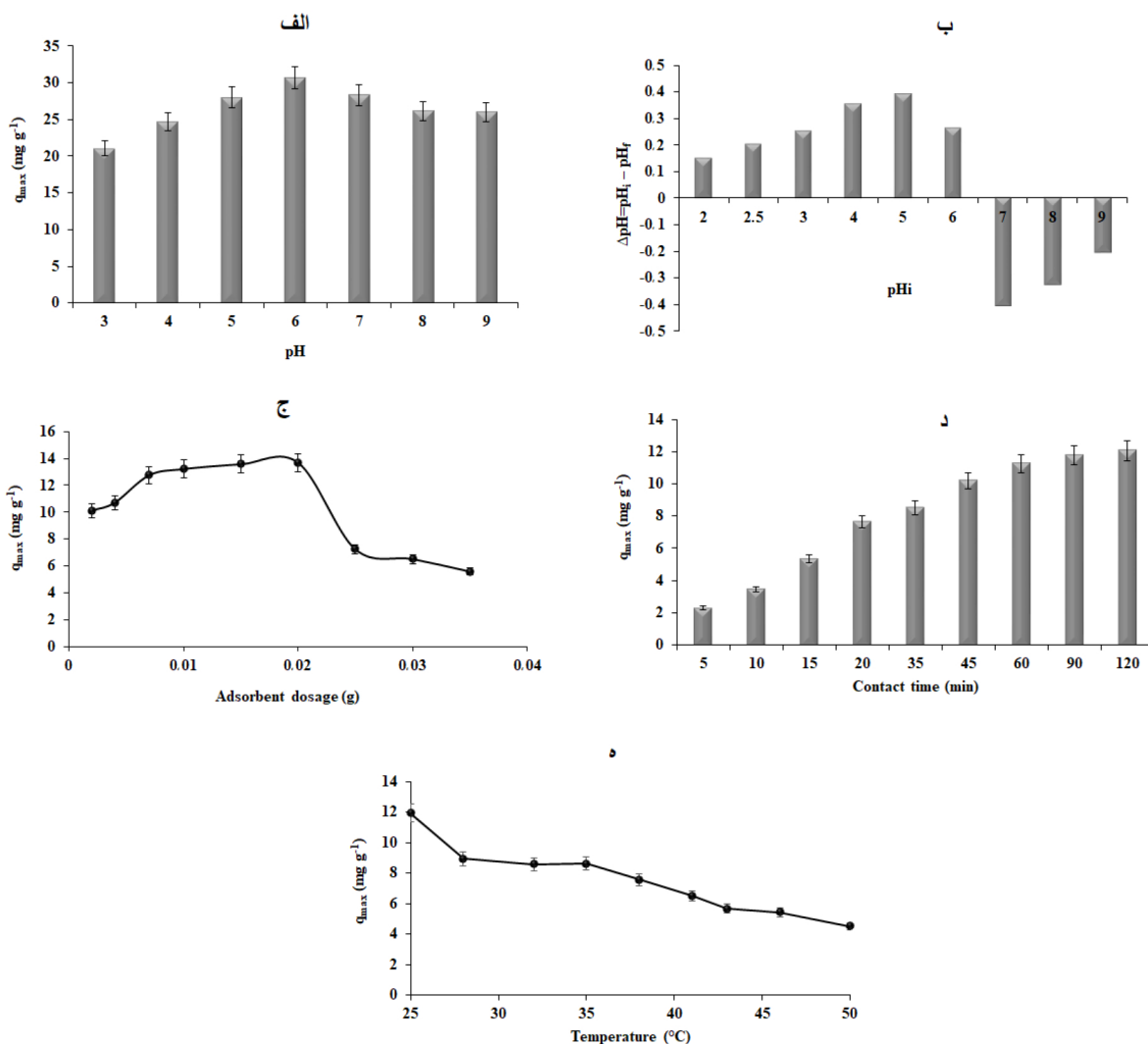
فرایند جذب یا وقوع واکنش‌های ذره‌ای نظیر تراکم و تجمع ذرات در غلظت‌های بالای جاذب باشد. از آنجا که ظرفیت جذب تعداد میلی گرم‌های HA جذب شده به ازای یک گرم از جاذب است، از این رو، با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب کم می‌شود. این گونه واکنش‌ها منجر به کاهش سطح فعال جاذب می‌شوند. لذا در این مطالعه مقدار بهینه جاذب ۰/۰۲ گرم است.

برای مطالعه اثر زمان جذب بر راندمان حذف HA، زمان جذب در محدوده (۵ تا ۱۲۰ min تغییر یافت. با توجه به نمودار ۲-۵، بالاترین درصد جذب در زمان تماس ۱۲۰ min نشان داده شده است زیرا HA با نانوجاذب نمی‌تواند در زمان تماس تعامل داشته باشد، که در آن مولکول‌های HA به دلیل اشباع شدن نانو جاذب به جایگاه‌های فعال بر سطح نانو جاذب نمی‌تواند متصل شوند و بخشی از نانوجاذب مولکول‌های HA را آزاد کرده است. نتایج نشان می‌دهد که هرچه زمان تماس بین جاذب و HA افزایش یابد شرایط رسیدن به تعادل بهتر شده و بعد از آن تغییری در غلظت آلاینده در محلول ایجاد نمی‌گردد. در نتیجه مدت زمان تماس بهینه برای جذب موثر HA بر روی نانوجاذب در حدود ۱۲۰ min است.

دما از جمله فاکتورهای موثر دیگر بر جذب سطحی است. نمودار ۲-۵، اثرات زمان بر ظرفیت جذب HA توسط نانوجاذب سه بعدی مغناطیسی (3D/GO@AA-AGE/) را نشان می‌دهد. دمای بهینه ۲۵ °C گزارش شد. از طرفی دمای بالا به دلیل افزایش تحرک مولکول‌های HA در سطح جاذب، اثر منفی بر جذب دارد. همین‌طور به دلیل تضعیف نیروهای جذبی بین مکان‌های فعال روی سطوح نانوجاذب و مولکول‌های HA ظرفیت جذب کاهش یافته است.

مطالعات بهینه‌سازی پارامترهای مهم در فرآیند حذف HA یکی از پارامترهای موثر و مهم در فرآیند حذف HA، pH محیط در هنگام جذب است. در این مرحله هدف تعیین pH بهینه محلول جهت انجام بهترین و بیشترین میزان جذب توسط نانوجاذب سنتز شده است. در این پروژه نانوجاذب سنتز شده با محلول HA در pH های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. اثر pH بر روی جذب HA در محدوده ۳-۹ مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌گونه که در نمودار ۲-۳ نشان داده شده است، فرآیند جذب به شدت به pH وابسته است. هنگامی که pH محلول از ۳ تا ۶ افزایش می‌یابد، ظرفیت جذب افزایش یافته و در pH=۶ به ۴/۵ mg/g می‌رسد. دلیل آن افزایش برهم‌کنش جاذبه الکتروستاتیکی میان سطح است که دارای جاذب مثبت برای حذف گونه HA است. در مقابل ظرفیت جذب با افزایش pH محلول از ۶ به ۹، با شیب تندی کاهش می‌یابد. pH نقطه صفر، ای است در آن بار سطح جاذب برابر با صفر است، در این pH سطح جاذب خنثی و فاقد بار الکتریکی است. pH نقطه صفر، پارامتر مهمی برای تعیین بار سطحی جاذب در pH های متفاوت محسوب می‌شود به طوری که در pH های کمتر از pH نقطه صفر بار سطح جاذب منفی و در pH های بالاتر بار سطح جاذب مثبت است و جذب سطحی از طریق برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی صورت می‌گیرد. اما در حالتی که pH نقطه صفر و pH بهینه با یکدیگر همپوشانی داشته باشد تشکیل پیوندهای هیدروژنی نقش اساسی را در جذب آلاینده ایفا می‌کند. pH نقطه صفر، با توجه به نتایج به دست آمده از نمودار ۲-۳ برای نانو جاذب مغناطیسی برابر با ۶/۴ است (۱۸).

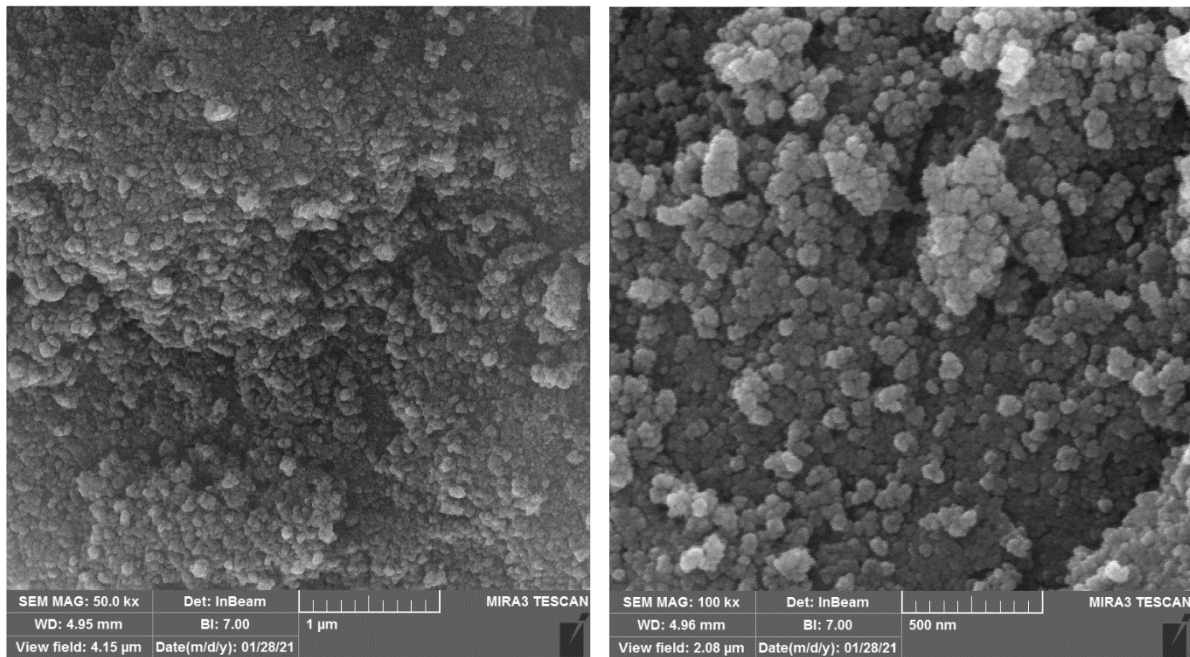
وزن نانوجاذب معمولاً تأثیر عمده‌ای بر ظرفیت جذب دارد. در این مطالعه مقادیر مختلف نانوجاذب (۰/۰۲۵ تا ۰/۰۳۵ g) مورد بررسی قرار گرفت (نمودار ۲-ج). کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب ممکن است ناشی از اشباع شدن مکان‌های فعال روی سطح جاذب در طول



نمودار ۲- (الف) اثر pH محلول، (ب) pHPZC، (ج) مقدار گرم جاذب، (د) زمان تماس و (ه) دما بر جذب HA توسط نانوجاذب سه بعدی مغناطیسی (3D/GO@AA-AGE/PG)

نانوجاذب سه بعدی مغناطیسی 3D/GO@AA-AGE/PG) شکل کروی با مورفولوژی سطح یکنواخت و صاف اندازه متوسطی حدود ۲۹ nm دارد. همچنین نانوجاذب سنتز شده دارای خلل و فرج است که به جذب آلاینده و افزایش ظرفیت جذب HA کمک می‌کند.

بررسی مورفولوژی نانوجاذب 3D/GO@AA-AGE/PG با FE-SEM ویژگی‌های سطحی، اندازه و مورفولوژی 3D/GO@AA-AGE/PG در شکل ۱ با استفاده از FE-SE بررسی شد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود،



شکل ۱- آنالیز FE-SEM نانو جاذب 3D/GO@AA-AGE/PG (تصویر سمت چپ: بزرگ‌نمایی ۱ μm و تصویر سمت راست: بزرگ‌نمایی ۵۰۰ nm)

تعیین بهترین مدل مناسب، از رگرسیون خطی استفاده شد و قابلیت کاربرد معادلات ایزوترمی با توجه به ضرایب همبستگی (R^2) مورد ارزیابی قرار گرفت. این معادلات (۵ تا ۸) عبارتند از:

(۵)

$$\text{Langmuir isotherm: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_1 q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

(۶)

$$\text{Freundlich isotherm: } \ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_f$$

(۷)

$$\text{Temkin isotherm: } q_e = B \ln C_e + B \ln A$$

(۸)

$$\text{Dubinin-Radushkevich isotherm: } \ln q_e = \ln q_s - (\beta \varepsilon^2)$$

طبق معادلات بالا، q_{\max} حداکثر ظرفیت جذب شونده (mg/g)، q_e ظرفیت جذب تعادلی جاذب (C_e)، mg/g) غلظت جذب شونده در حالت تعادل (k_۱)، mg/L) ثابت ایزوترم لانگمویر

مطالعات ایزوترم جذب

مدل‌های ایزوترم جذب اطلاعات ارزشمندی را برای طراحی و تجزیه و تحلیل یک روش جذب نشان می‌دهد. برای بررسی ایزوترم جذب توسط نانوجاذب سه بعدی مغناطیسی (3D/GO@AA-AGE/PG)، چندین مدل ریاضی توصیف شده است.

مدل همدمای جذب سطحی تعادلی، تعداد میلی گرم جذب شده به ازای هر گرم جاذب (q_e) را در مقابل غلظت تعادلی جذب شونده (C_e) بیان می‌کند. تغییرات q_e بر حسب C_e، برای توصیف و تشریح چگونگی برهمکنش بین جاذب و جذب شونده بسیار حائز اهمیت است. ایزوترم‌های لانگمویر (۱۸)، فروندلیچ (۱۸، ۲۰)، تمکین (۱۸، ۲۱) و دوبینین - رادوشکویچ (۱۸، ۲۲) به کار رفته در این پژوهش عموماً مورد استفاده برای ارزیابی مکانیسم جذب توسط نانوجاذب سه بعدی مغناطیسی (3D/GO@AA-AGE/PG) هستند. برای

جذب شونده می‌باشد. پارامترهای محاسبه شده مدل‌های ایزوترم در جدول ۴ آمده است. داده‌های تعادلی با مدل جذب لانگمویر ($R^2=0/9966$) برازش شد و حداکثر ظرفیت جذب نانوجاذب سه بعدی مغناطیسی (3D/GO@AA-AGE/PG) ppm) ۲۵/۹۷ بود. بنابراین، مدلسازی ایزوترم نشان داد که جذب HA بر روی نانوجاذب سه بعدی مغناطیسی (3D/GO@AA-AGE/PG) به صورت تک لایه رخ می‌دهد. در ایزوترم فروندلیچ مقدار بین ۰ و ۱ است. اثرات مدل‌های ایزوترم جذب HA بر روی نانوجاذب سه بعدی مغناطیسی (3D/GO@AA-AGE/PG) در نمودار ۳ نشان داده شده است

(k_p)، L/mg ثابت ایزوترم فروندلیچ $(\beta)^{1/n}$ (mg/g)، A) ثابت دوینین - رادوشکویچ (mol^2/KJ^2)، ثابت پیوندی که نشان دهنده حداکثر انرژی پیوندی (L/g)، B) ثابت ایزوترم تمکین و ϵ پتانسیل پولانی است.

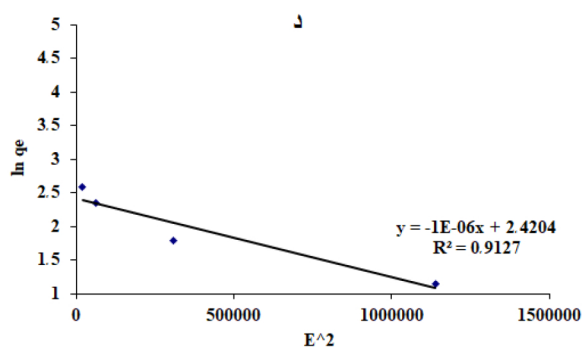
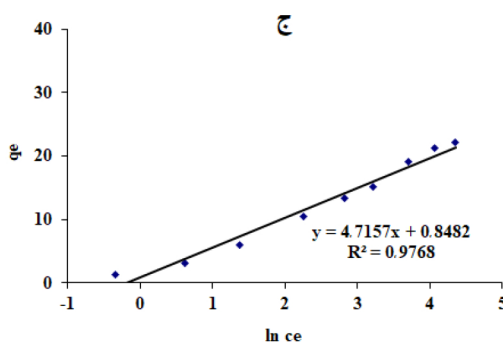
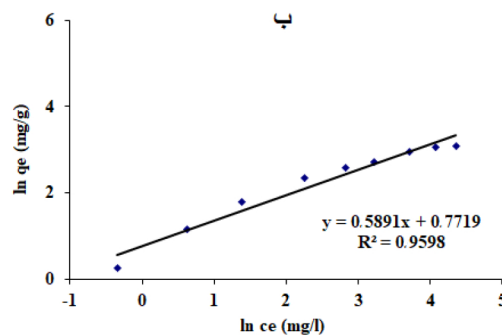
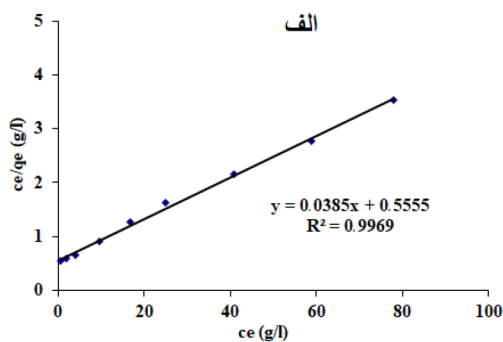
(۹)

$$B = \frac{RT}{b}$$

(۱۰)

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$$

باتوجه به معادلات (۹) و (۱۰)، R ثابت جهانی گازها ($8.314 J/mol K$)، T دما، b ثابت مربوط به گرمای جذب ماده



نمودار ۳- اثرات مدل‌های ایزوترم جذب HA بر روی نانوجاذب (3D/GO@AA-AGE/PG)، (الف) ایزوترم لانگمویر، (ب) ایزوترم فروندلیچ، (ج) ایزوترم تمکین و (د) ایزوترم دوینین - رادوشکویچ

جدول ۴- پارامترهای محاسبه شده ایزوترم‌های جذب

مقدار	پارامتر	مدل ایزوترم
۲۵/۹۷	q_m (mg/g)	لانگمویر
۰/۶۹۳	K_L (L/mg)	
۰/۹۹۶۹	R^2	
۱/۶۹۷	n	فروندلیچ
۲/۱۶۳	K_f (mg/g) (mg/L) ^{1/n}	
۰/۹۵۹۸	R^2	
۱/۱۹۷۰	A (L/mg)	تمکین
۲/۱۶۳	B	
۰/۹۷۶۸	R^2	
۰/۰۰۰۰۰۱	K_{DR}	دوبینین - رادوشکویچ
۱۱/۲۵۰۳	q_s	
۰/۹۱۲۷	R^2	

_ مطالعات سینتیک جذب

به منظور بررسی زمان تعادل مکانیسم جذب، مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول (۲۳)، شبه مرتبه دوم (۲۴) و انتشار درون ذره‌ای (۲۵) مورد ارزیابی قرار گرفتند. سینتیک جذب در یک تصفیه خانه فاضلاب قابل توجه است، چرا که اطلاعات ارزشمندی را در خصوص مسیرهای واکنشی و مکانیسم واکنش جذب فراهم می‌کند. برای تعیین بهترین مدل مناسب، از رگرسیون خطی استفاده شد و قابلیت کاربرد معادلات سینتیک با توجه به ضرایب همبستگی (R^2) مورد ارزیابی قرار گرفت. این معادلات عبارتند از:

(۱۱)

$$\text{Pseudo-first-order kinetic: } \log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.30}$$

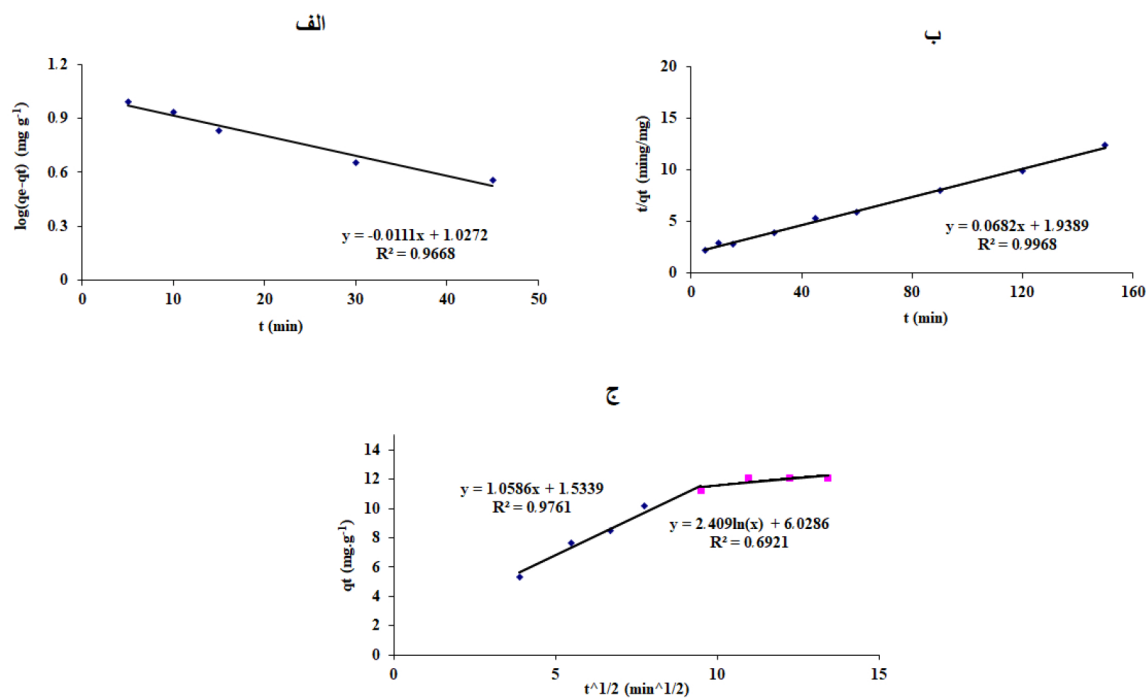
(۱۲)

$$\text{Pseudo-second-order kinetic: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

(۱۳)

$$\text{Intraparticle diffusion kinetic: } q_t = K_i t^{1/2} + C_i$$

با توجه به معادلات (۱۱)، (۱۲) و (۱۳)، q_e ظرفیت جذب جاذب (q_1)، mg/g ، ظرفیت جذب جاذب در زمان (mg/g)، C_i غلظت نفوذ ذره‌ای (mg/g)، k_1 ثابت سرعت جذب سینتیک شبه مرتبه اول، (min^{-1}) k_2 ثابت سرعت جذب سینتیک شبه مرتبه دوم (K_i)، ($g/mg \cdot min$) ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای ($mg/g \cdot min^{1/2}$) و t زمان (min) است. پارامترهای محاسبه شده مدل‌های سینتیک در جدول ۵ آمده است. مقایسه ضریب همبستگی از مدل‌های بررسی شده نشان می‌دهد که مدل سینتیک شبه مرتبه دوم بهتر از مدل شبه مرتبه اول و نفوذ درون ذره‌ای است و بر این فرض متکی است که جذب یک واکنش شیمیایی است. در مدل شبه مرتبه دوم فرض بر این است که ظرفیت جذب با تعداد سایت‌های فعال در جاذب متناسب است. اثرات مدل‌های HA بر روی نانو جاذب (3D/GO@AA-AGE/PG) در نمودار ۴ نشان داده شده است.



نمودار ۴- اثرات مدل‌های سینتیک HA بر روی نانو جاذب (3D/GO@AA-AGE/PG)، (الف) شبه مرتبه اول، (ب) شبه مرتبه دوم، (ج) درون ذره‌ای

جدول ۵- پارامترهای محاسبه شده سینتیک‌های جذب

مقدار	پارامتر	مدل سینتیک
۱۰/۶۴۶۳	q_e (mg/g)	
۰/۰۲۵۵	K_1 (min^{-1})	شبه مرتبه اول
۰/۹۶۶۸	R^2	
۱۴/۶۶۳۷	q_e (mg/g)	
۰/۰۰۲۳	K_2 (g mg/min)	شبه مرتبه دوم
۰/۹۹۶۸	R^2	
۱/۰۵۸۶	K_i ($\text{g/mg min}^{1/2}$)	
۱/۵۳۳۹	C_i (mg/g)	درون ذره‌ای
۰/۹۷۶۱	R^2	

مطالعات ترمودینامیکی

برای ارزیابی مکانیسم جذب HA بر روی نانوجاذب سه بعدی مغناطیسی (3D/GO@AA-AGE/PG)، پارامترهای ترمودینامیکی، تغییرات آنتالپی (ΔH° , J/mol)، تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG° , J/mol) و تغییرات آنتروپی (ΔS° , J/mol.k) محاسبه شدند. برای بیان اثرات رفتار ترمودینامیکی جذب HA بر روی نانوجاذب سه بعدی مغناطیسی (3D/GO@AA-AGE/PG)، از معادلات ۱۴ و ۱۵ استفاده شد:

$$\Delta G^\circ = RT \ln K_L \quad (14)$$

$$K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (15)$$

طبق معادلات بالا، K_L ثابت تعادل ترمودینامیکی (mg/L)، ΔS° و ΔH° را می‌توان با ترسیم $\ln K_L$ و $1/T$ بدست آورد. پارامترهای ترمودینامیکی جذب HA بر روی نانو جاذب سه بعدی مغناطیسی (3D/GO@AA-AGE/PG)، در جدول ۶ نشان داده شده است. مقادیر منفی به دست آمده برای ΔG° بیانگر گرماده و خودبخودی بودن فرآیند جذب HA توسط 3D/GO@AA-AGE/PG است. با افزایش دما، انرژی آزاد کمتر شده و در نتیجه درجه خود به خودی واکنش افزایش می‌یابد. مقدار منفی ΔH° نشان‌دهنده گرماده بودن فرآیند جذب است. مقدار مثبت ΔS° نمایانگر تمایل جاذب به ماده جذب شونده در محلول و برخی تغییرات ساختاری در جاذب و جذب شونده است.

جدول ۶- پارامترهای ترمودینامیکی جذب HA بر روی نانوجاذب (3D/GO@AA-AGE/PG)

جاذب	(K)T	(J/mol) ΔH°	(J/mol.K) ΔS°	(J/mol) ΔG°
	۲۹۸			-۹۹۵۴/۰۴
3D/GO@AA-AGE/PG	۳۰۸	-۶۳۷۹/۵۸	۱۱/۹۹	-۱۰۰۷۳/۹
	۳۲۳			-۱۰۲۵۳/۸

مقایسه ظرفیت جذب 3D/GO@AA-AGE/PG با سایر نانوجاذب‌ها
ظرفیت جذب نانوجاذب (3D/GO@AA-AGE/PG) مورد استفاده در مطالعه حاضر با برخی دیگر از نانوجاذب‌های گزارش شده در جدول ۷-الف قابل مقایسه است (۲۶، ۲۷). نانو جاذب مورد استفاده در این مطالعه نسبت به نانو جاذب‌های دیگر مطالعات بهترین نانو جاذب است زیرا، در دسترس، مقرون به صرفه و از نظر محیط زیستی کمترین میزان آلاینده‌گی را دارد. می‌توان نتیجه گرفت که GO/Fe₃O₄ و AA-AGE تأثیر هم افزایی بر حذف HA در نانوجاذب (3D/GO@AA-AGE/PG) داشتند. همه این‌ها نشان می‌دهند که نانوجاذب

امیدوارکننده‌تر برای تصفیه نمونه‌های آب آلوده به HA است. در جدول ۷-ب روش‌های ذکر شده از نظر غلظت اولیه HA، pH اولیه، زمان واکنش و راندمان حذف HA ارزیابی و مقایسه شده است. داده‌های ارائه شده در جدول ۷-ب نشان می‌دهد که در pH اسیدی به ویژه مقادیر pH بین ۳ تا ۷ مقدار بهینه در حذف HA است. علاوه بر این، عملکرد فرآیندهای مختلف در حذف HA ممکن است تحت تأثیر ویژگی‌های مختلفی قرار گیرد، به عنوان مثال، نوع نانوجاذب، مقدار جاذب مورد استفاده، غلظت اولیه HA، محدوده زمانی واکنش، سرعت pH، نوع فرآیند و غیره. GO به عنوان ماده پایه این مطالعه

مقایسه ظرفیت جذب 3D/GO@AA-AGE/PG با سایر نانوجاذب‌ها
ظرفیت جذب نانوجاذب (3D/GO@AA-AGE/PG) مورد استفاده در مطالعه حاضر با برخی دیگر از نانوجاذب‌های گزارش شده در جدول ۷-الف قابل مقایسه است (۲۶، ۲۷). نانو جاذب مورد استفاده در این مطالعه نسبت به نانو جاذب‌های دیگر مطالعات بهترین نانو جاذب است زیرا، در دسترس، مقرون به صرفه و از نظر محیط زیستی کمترین میزان آلاینده‌گی را دارد. می‌توان نتیجه گرفت که GO/Fe₃O₄ و AA-AGE تأثیر هم افزایی بر حذف HA در نانوجاذب (3D/GO@AA-AGE/PG) داشتند. همه این‌ها نشان می‌دهند که نانوجاذب

کربوکسیلیک اسید، کربونیل و هیدروکسیل بر روی سطح GO ساختار شیمیایی مناسبی را برای جذب HA از محیط‌های آبی فراهم می‌آورد. به همین خاطر نسبت به بقیه جاذب‌ها در جدول ۷-الف بهترین و کاراترین جاذب است.

مانع از آلودگی‌های محیط زیستی می‌شود و این مسئله بدان جهت است که در بیشتر حالات، مواد حاوی GO می‌توانند در طی محلول سازی ته‌نشین و جداسازی شوند. در اصلاح گرافن اکسید با ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار همچون

جدول ۷- (الف) مقایسه حداکثر ظرفیت جذب چندین نانوجاذب برای حذف HA (ب) مقایسه درصد جذب چندین نانوجاذب برای حذف HA

(الف)

منابع	q_m (mg/g)	نانوجاذب
مطالعه حاضر	۲۵/۹۷	3D/GO@AA-AGE/PG
(۲۶)	۰/۸۲	ZnO
(۲۸)	۷/۶	Base-treated PAC
(۲۹)	۱	Natural maifan stone

(ب)

منابع	درصد حذف HA	پارامترها
		غلظت = ۲۰ mg/L
(۳۰)	۶۸/۸	زمان = ۸۰ min pH = ۹-۲
		غلظت = ۱۰-۴۰ mg/L
(۳۱)	>۹۰	زمان = ۷۵۰-۵۰ min pH = ۹/۵-۳/۵
		غلظت = ۲۸ mg/L
(۲۸)	>۹۰	زمان = ۷۵۰-۰ min pH = ۱۰-۲
		غلظت = ۲۵ mg/L
(۳۲)	۸۸	زمان = ۶۰-۱۰ min pH = ۱۱-۳
		غلظت = ۲۰ mg/L
مطالعه حاضر	۸۱/۲۹ - ۸۶/۵۴	زمان = ۱۲۰-۵ min pH = ۹-۳

تشریح جذب تک لایه‌ای ماده جذب شونده بر روی سطح جاذب به کار گرفته می‌شود. همچنین سینتیک جذب از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند. از نظر ترمودینامیک، جذب HA بر روی جاذب مغناطیسی به صورت خود به خودی و گرمازا است. همچنین، نانوجاذب به دست آمده قابلیت استفاده مجدد عالی را در چرخه‌های جذب - واجذب نشان می‌دهد. پیشنهاد می‌گردد از این ترکیبات برای جذب سایر ترکیبات آلی استفاده گردد. همچنین پیشنهاد می‌گردد میزان رهاش این ترکیبات به محیط و همچنین اثرات بهداشتی و سمیت آن‌ها نیز مورد مطالعه قرار گیرد. با وجود مزایای زیاد نانو ذرات، به خصوص نانو ذرات آهن، به مشکلاتی از قبیل هزینه عملیاتی تولید انبوه این ذرات برای تصفیه، حجم زیادی از آب و نیز اثرات مضر احتمالی آن بر محیط زیست و انسان می‌توان اشاره کرد.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه با عنوان "بهینه سازی جذب HA با فرآیند نانوجاذب سه بعدی گرافن اکسید اصلاح شده در محیط آبی" در مقطع دکتری در سال ۱۴۰۲ و کد ۱۲۳۴۸۱۳۹۰۸۸۸۸۴۳۱۶۲۷۶۵۷۹۵ است که با حمایت دانشکده محیط زیست و منابع طبیعی دانشگاه علوم تحقیقات اجرا شده است.

حذف HA از نمونه‌های واقعی

به منظور ارزیابی جاذب سنتز شده 3D/GO@AA-AGE/PG، حذف HA در دو نمونه آب چاه درکه و منجیل آباد مورد بررسی قرار گرفت. میزان حذف HA در نمونه‌های آب توسط 3D/GO@AA-AGE/PG به تعداد ۳ بار تکرار گردید. میانگین درصد حذف برای HA توسط نانو جاذب 3D/GO@AA-AGE/PG در نمونه‌های آب چاه منجیل آباد و آب چاه درکه به ترتیب در محدوده ۸۱/۵۴-۸۶/۲۹ درصد بود. مقدار انحراف استاندارد نسبی (RSD) با ۳ بار تکرار برای HA در محدوده ۱/۰۲-۵/۶۹ درصد بود.

نتیجه‌گیری

این مطالعه به منظور بررسی حذف آلاینده HA توسط جاذب مغناطیسی شده انجام شد. نانوجاذب مغناطیسی سه بعدی جدید با اصلاح سطح GO با آلایل آمین و آلایل گلیسیدیل اتر (AGE) به عنوان اصلاح‌کننده تهیه شد و مکانیسم‌های جذب آن‌ها برای HA مورد مطالعه قرار گرفت. با بررسی تاثیر متغیرهای دوز جاذب، دما، pH و زمان تماس با استفاده از نرم افزار تاگوچی مشخص گردید که استفاده از جاذب مغناطیسی در حذف HA مناسب است. همچنین نتایج نشان داد تحت شرایط بهینه شامل pH=۶، دما ۲۵ °C، زمان ۱۲۰ min و دوز جاذب ۰/۰۲ g، ۹۸ درصد از HA حذف گردید. نتایج آزمایش‌های جذب HA بر روی جاذب مغناطیسی سنتز شده نشان داد که حداکثر جذب HA، ۲/۱۹ mg/g جاذب است. داده‌های تعادلی فرایند جذب HA بر روی جاذب مغناطیسی از مدل لانگمویر پیروی می‌کند. مدل ایزوترمی لانگمویر برای

References

1. Saleh IA, Zouari N, Al-Ghouti MA. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. *Environmental Technology & Innovation*. 2020;19:101026.
2. Ponnuchamy M, Kapoor A, Senthil Kumar P, Vo D-VN, Balakrishnan A, Mariam Jacob M, Sivaraman P. Sustainable adsorbents for the removal of pesticides from water: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2021;19:2425-63.
3. Qadafi M, Rosmalina RT, Pitoi MM, Wulan DR. Chlorination disinfection by-products in Southeast Asia: a review on potential precursor, formation, toxicity assessment, and removal technologies. *Chemosphere*. 2023;316:137817.
4. Yin H, Zhang J, Wang Y, Zhao X, Qu Y, Peng Y, et al. Alloying effect of PdCu-TiO₂ in photocatalytic membrane reactor for efficient removal of humic acid foulant. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2023;338:123085.
5. Zhu X, Liu J, Li L, Zhen G, Lu X, Zhang J, et al. Prospects for humic acids treatment and recovery in wastewater: A review. *Chemosphere*. 2023;312:137193.
6. Hilmioglu N, Yumat E. Removal of Humic Acid from Water by Adsorption Using Chitosan and Metal Organic Framework ZIF 8 Loaded Chitosan Adsorbents. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2024;235(5):293.
7. Alomar T, Qiblawey H, Almomani F, Al-Raoush RI, Han DS, Ahmad NM. Recent advances on humic acid removal from wastewater using adsorption process. *Journal of Water Process Engineering*. 2023;53:103679.
8. Wang W, Li R, Bu F, Gao Y, Gao B, Yue Q, et al. Coagulation and membrane fouling mechanism of Al species in removing humic acid: Effect of pH and a dynamics process analysis. *Separation and Purification Technology*. 2023;309:123130.
9. Ghaneian MT, Tabatabaee M, Morovati P, Ehrampoush MH, Dehghani A. Photocatalytic degradation of humic acid by Ag/ZnO nanoparticles under UVC irradiation from aqueous solutions. *Journal of Community Health Research*. 2014; 3(2):153-61.
10. Prisciandaro M, Salladini A, Barba D. Membrane Filtration of Surface Water for the Removal of Humic Substances. *Chemical Engineering Transactions*. 2008;14:437-42.
11. Zhou Y, Zhang L, Cheng Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution

- using agricultural wastes: a review. *Journal of Molecular Liquids*. 2015;212:739-62.
12. Santosa SJ, Krisbiantoro PA, Ha TTM, Phuong NTT, Gusrizal G. Composite of magnetite and Zn/Al layered double hydroxide as a magnetically separable adsorbent for effective removal of humic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021;614:126159.
13. Moussavi SP, Kadier A, Singh R, Ashoori R, Shirinkar M, Lu J, et al. Superior removal of humic acid from aqueous stream using novel calf bones charcoal nanoadsorbent in a reversible process. *Chemosphere*. 2022;301:134673.
14. Zhang J, Kang M, Zhou Y, Ma C, Ning F, Qiu Z. Facile synthesis of polyethyleneimine modified magnetic graphite: An effective adsorbent for the removal of humic acid from aqueous solution. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;255:123549.
15. Ghafoori M, Cheraghi M, Kiani Sadr M, Lorestani B, Sobhanardakani S. Removal of tetracycline from aqueous solution using magnetite graphene oxide modified with β -cyclodextrin as a novel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2023;16(2):257-72 (in Persian).
16. Yang Y, Hu X, Zhao Y, Cui L, Huang Z, Long J, et al. Decontamination of tetracycline by thiourea-dioxide-reduced magnetic graphene oxide: Effects of pH, ionic strength, and humic acid concentration. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017;495:68-77.
17. Wang J, Bi L, Ji Y, Ma H, Yin X. Removal of humic acid from aqueous solution by magnetically separable polyaniline: Adsorption behavior and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2014;430:140-46.
18. Jafari S, Javid AH, Moniri E, Hassani AH, Panahi HA. Efficient removal of humic acid from aqueous solutions using three-dimensional/magnetic graphene oxide allylamine/allyl glycidyl ether: optimization by Taguchi design method. *Desalination and Water Treatment*. 2023;292:152-64.
19. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. 1918;40(9):1361-403.
20. Freundlich H. On adsorption in solutions (Über die adsorption in lösungen). *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1907;57(1):385-470.
21. Temkin MI. Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. *Zh. Fiz. Chim*. 1941;15:296-332.

22. Dubinin M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chemical Reviews*. 1960;60(2):235-41.
23. Albadarin AB, Charara M, Tarboush BJA, Ahmad MNM, Kurniawan TA, Naushad M, et al. Mechanism analysis of tartrazine biosorption onto masau stones; a low cost by-product from semi-arid regions. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;242:478-83.
24. Suganya S, Kumar PS. Kinetic and thermodynamic analysis for the redemption of effluents containing Solochrome Black T onto powdered activated carbon: a validation of new solid-liquid phase equilibrium model. *Journal of Molecular Liquids*. 2018;259:88-101.
25. Berizi Z, Hashemi SY, Hadi M, Azari A, Mahvi AH. The study of non-linear kinetics and adsorption isotherm models for Acid Red 18 from aqueous solutions by magnetite nanoparticles and magnetite nanoparticles modified by sodium alginate. *Water Science and Technology*. 2016;74(5):1235-42.
26. Oskoei V, Dehghani MH, Nazmara S, Heibati B, Asif M, Tyagi I, et al. Removal of humic acid from aqueous solution using UV/ZnO nano-photocatalysis and adsorption. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;213:374-80.
27. 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.
28. Yang K, Fox JT. Adsorption of humic acid by acid-modified granular activated carbon and powder activated carbon. *Journal of Environmental Engineering*. 2018;144(10):04018104.
29. Yang H, Luo B, Zhang Y, Zhou B, Manzoor Ahmed S, Liu H, et al. Study of humic acid adsorption character on natural maifan stone: characterization, kinetics, adsorption isotherm, and thermodynamics. *ACS Omega*. 2020;5(13):7683-92.
30. Rezaei H, Narooie MR, Khosravi R, Mohammadi MJ, Sharafi H, Biglari H. Humic acid removal by electrocoagulation process from natural aqueous environments. *International Journal of Electrochemical Science*. 2018;13(3):2379-89.
31. Wang J, Han X, Ma H, Ji Y, Bi L. Adsorptive removal of humic acid from aqueous solution on polyaniline/attapulgite composite. *Chemical Engineering Journal*. 2011;173(1):171-77.
32. Alizadeh S, Sadeghi H, Vosoughi M, Dargahi A, Mokhtari SA. Removal of humic acid from aqueous media using Sono-Persulphate

process: optimization and modelling with response surface methodology (RSM). International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2022;102(16):3707-21.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



Design of three-dimensional magnetically modified graphene oxide nanoparticles for humic acid removal from aqueous media

Sanaz Jafari¹, Amir Hossein Javid^{1*}, Elham Moniri², Amir Hessam Hassani¹, Homayon Ahmad Panahi³

1- Department of Environment Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2- Department of Chemistry, Varamin (Pishva) Branch, Islamic Azad University, Varamin, Iran

3- Department of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 19 June 2024

Revised: 14 September 2024

Accepted: 18 September 2024

Published: 08 March 2025

Keywords: Nanoadsorbent, Humic acid, Graphene oxide, Allyl glycidyl ether

*Corresponding Author:

a.javid@srbiau.ac.ir

ABSTRACT

Background and Objective: Humic substances are a group of high molecular weight, heterogeneous organic macromolecules formed through biological and geochemical reactions. They are recognized as one of the main precursors of by-products in water treatment processes. Humic acid compounds create various issues in water and soil treatment industries, necessitating their effective removal from water sources. Due to their small size and their ability to separate environmental pollutants, magnetic nanoparticles are used in the treatment of toxic and hazardous pollutants and in remediating contaminated environments. This study aimed to investigate the removal efficiency of humic acid using a three-dimensional magnetic nanoadsorbent and to identify the optimal conditions for removal.

Materials and Methods: First, three-dimensional magnetic graphene oxide was synthesized, and then surface modification was carried out with allyl amine/allyl glycidyl ether. The characteristics of the synthesized magnetic nanoadsorbent were determined using field emission scanning electron microscopy and the surface charge zero point. The removal of humic acid from aqueous solutions on magnetic nanoadsorbent was assessed based on pH, nanoadsorbent dosage, contact time, and temperature, with optimal conditions identified using the Taguchi method. Additionally, the adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamics of humic acid adsorption on the magnetic nanoadsorbent were determined, with data analyzed through linear regression and determination coefficients for isotherm comparisons. The reusability of the nanoadsorbent in the humic acid adsorption mechanism was also examined. Experimental studies were conducted on well water samples from Tehran and Manjilabad (Karaj).

Results: The analyses confirmed the structural characteristics and properties of the synthesized adsorbent. Optimal removal of humic acid was achieved at pH 6, an adsorbent dosage of 0.02 g, a contact time of 120 minutes, and a temperature of 25°C, resulting in a 98% removal efficiency. Results indicated that humic acid adsorption followed the Langmuir isotherm, with kinetics corresponding to a pseudo-second-order model, yielding correlation coefficients of 0.9969 and 0.9968, respectively. Thermodynamic data showed that humic acid adsorption by the nanoadsorbent is an endothermic and favorable process.

Conclusion: The use of this nanoadsorbent in removing humic acid from aqueous solutions can be considered as an efficient method. Magnetic nanoadsorbents offer the advantages of easy separation from suspensions using a magnetic field, potential recovery through various methods, and reusability.

Please cite this article as: Jafari S, Javid AH, Moniri E, Hassani AH, Ahmad Panahi H. Design of three-dimensional magnetically modified graphene oxide nanoparticles for humic acid removal from aqueous media. Iranian Journal of Health and Environment. 2025;17(4):651-72.

