ORIGINAL ARTICLE

Efficiency of EDTA Modified Nanoclay in Removal of Humic Acid from Aquatic Solutions

Hossein Abdoallahzadeh[1],
Babak Alizadeh[1],
Rasoul Khosravi[2],
Mehdi Fazlzadeh[3]

[1] MSc Student in Environmental Health Engineering, Student Research committee, Faculty of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran
[2] Lecturer, Department of Environmental Health Engineering, Social Determinants of Health Research Center, Faculty of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran
[3] Lecturer, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

(Received November 28, 2015 Accepted May 29, 2016)

Abstract

Background and purpose: Natural organic matter in water resources (mainly caused by humic acid) leads to formation of THMs and HAAs. Removal of DBPs precursors from drinking water resources is the most important step to prevent from THMs formation. The aim of this study was to investigate the efficiency of modified nanoclay with EDTA and fresh nanoclay in adsorption of humic acid in aquatic solutions.

Materials and methods: Characteristics and chemical structure of fresh and modified nanoclays were determined via scanning electronic microscope (SEM), BET, XRD, and FTIR techniques. HA concentration was determined by spectrophotometric method in 254 nm. Langmuir, Freundlich models and pseudo-first and pseudo second-order kinetics were used for adsorption isotherm and kinetics studies, respectively.

Results: The XRD results showed that the distance between the layers increased after modification of nanoclay with EDTA. Also, BET analysis revealed that specific area of nanoclay increased from 13.02 to 28.36 m^2/gr after modification. By decrease in pH the efficiency in removal of humic acid increased and in constant initial concentration of HA by increasing adsorbent dosage the adsorption capacity decreased. Adsorption of HA onto modified nanoclay and fresh nanoclay complies with Langmuir (R^2=0.989) and Freundlich (R^2=0.96), respectively. The pseudo-first order kinetic complies for both adsorptions.

Conclusion: This study showed that in acidic condition the modified nanoclay has an appropriate efficiency on HA adsorption.

Keywords: humic acid, nanoclay, EDTA, THMs

J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(139): 111-125 (Persian).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و ششم شماره ۱۳۹ مرداد سال ۱۳۹۵ (۱۲۵-۱۱۱)

بررسی کارایی نانورس اصلاح شده با EDTA در حذف هیومیک اسید از محلول های آبی

حسین عبداله زاده[۱]
بابک علیزاده[۱]
رسول خسروی[۲]
مهدی فضل زاده دویل[۳]

چکیده

سابقه و هدف: وجود مواد آلی در منابع آبی که سهم عمده آن‌ها مربوط به هیومیک اسید می‌باشد، منجر به تشکیل THMs و HAAs می‌گردد. بنابراین حذف پیش‌ساز فراورده‌های جانبی گندزدایی مهم‌ترین روش برای جلوگیری از تشکیل THM ها می‌باشد. این پژوهش با هدف بررسی کارایی نانورس خام و شکل اصلاح شده آن با EDTA در حذف هیومیک اسید از محلول‌های آبی انجام گرفت.

مواد و روش‌ها: خصوصیات نانورس قبل و بعد از اصلاح با استفاده از تکنیک‌های FTIR، BET، XRD و SEM مشخص گردید. غلظت هیومیک اسید با قرائت مستقیم در طول موج ۲۵۴ nm با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر تعیین گردید. هم‌چنین ایزوترم‌های جذب با استفاده از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ و سینیتیک جذب از طریق بررسی مدل‌های سینیتیک درجه یک و دو کاذب تعیین گردید.

یافته‌ها: نتایج حاصل از آنالیز XRD نشان داد که بعد از اصلاح نانورس با EDTA، فاصله بین لایه‌ای نانورس افزایش یافته است. هم‌چنین آنالیز BET مشخص نمود که مساحت ویژه نانورس بعد از اصلاح از ۱۳/۰۲ به m^2/gr ۲۸/۳۶ افزایش یافته است. هم‌چنین با کاهش pH، کارایی حذف هیومیک اسید افزایش یافته و با افزایش دوز جاذب در غلظت ثابت هیومیک اسید، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. ایزوترم‌های جذب برای نانورس خام از مدل فروندلیچ (R^2=۰/۹۶) و برای نانورس اصلاح شده از مدل لانگمویر (R^2=۰/۹۸۹) و هم‌چنین سینیتیک جذب برای هر دو گونه نانورس از درجه یک کاذب تبعیت می‌کند.

استنتاج: نانورس اصلاح شده با EDTA در pH های اسیدی کارایی خوبی برای حذف هیومیک اسید از محیط‌های آبی را دارد.

واژه های کلیدی: هیومیک اسید، نانورس، EDTA، THMs

مقدمه

مواد آلی طبیعی یک ترکیب هتروژن از ترکیبات آلی می‌باشد، که به دو دسته تقسیم‌بندی می‌شوند:
- مواد آلی طبیعی اتوچتونوس (Autochtonous): این مواد از ماکرومولکول‌های درشت میکروارگانیسم‌های موجود در آب و به وسیله تثبیت کربن توسط جلبک‌ها و گیاهان آبی ایجاد می‌گردند(۱).

مولف مسئول: مهدی فضل زاده- اردبیل: خیابان دانشگاه، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، دانشکده بهداشت E-mail: m.fazlzadeh@gmail.com
۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران
۲. مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی موثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران
۳. مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران
تاریخ دریافت : ۱۳۹۴/۹/۷ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات : ۱۳۹۴/۱۰/۲۶ تاریخ تصویب : ۱۳۹۵/۳/۹

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

– مواد آلی طبیعی آلوچتونوس (Allochthonous): کلاس دوم دسته‌بندی مواد آلی طبیعی ناشی از تجزیه گیاهان و باقیمانده حیوانات در محیط‌های آبی می‌باشند، در واقع اشاره به مواد هیومیکی (HS) دارند(۲). با این وجود، ساختار شیمیایی دقیق مواد هیومیکی ناشناخته می‌باشد. مواد هیومیکی موجود در آب‌های سطحی به طور عمده به دو دسته هیومیک اسید با وزن مولکولی ۲۰۰۰–۵۰۰۰gr/mol و فولویک اسید با وزن مولکولی ۵۰۰–۲۰۰۰gr/mol تقسیم می‌گردند(۳).

در مطالعه‌ای که برای بررسی خصوصیات اجزاء مواد آلی طبیعی در منابع آب سطحی تهران انجام شد، مشاهده گردید که میانگین کل کربن آلی محلول در رودخانه‌های کرج، جاجرود و لار برابر با ۱۰/۹۲ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد و ۵۲ تا ۶۱ درصد از اجزای مواد آلی طبیعی را بخش آبگریز یا هیومیکی تشکیل می‌دهد(۵،۴). حضور مواد آلی طبیعی در آب بر بسیاری از پارامترهای کیفی و عملکرد فرایندهای تصفیه آب تاثیر می‌گذارد. مواد آلی طبیعی می‌تواند با فلزات و ترکیبات آلی هیدروفوبیک نظیر آفت‌کش‌ها و ترکیبات دارویی ترکیب شده و موجب افزایش حلالیت آن‌ها شوند و با انتقال و جابه‌جایی بیش‌تر در محیط‌های آبی متعاقباً فرایندهای تصفیه را با مشکل مواجه می‌سازند. غلظت زیاد مواد آلی طبیعی منجر به ایجاد رنگ متمایل به زرد در آب می‌گردد(۶). مطالعات انجام یافته بر روی آب‌هایی که به وسیله ترکیبات کلر گندزدایی گردیده‌اند، مشخص ساخته است که در اثر واکنش کلر با ترکیبات آلی طبیعی، گروهی از ترکیبات آلی کلره به وجود می‌آیند که تحت عنوان محصولات جانبی گندزدایی (Disinfection By Product-DPBs) معروفند. مطالعات اپیدمیولوژیکی متعددی از سال ۱۹۷۴ به طور مکرر ارتباط بین مصرف آب کلرینه شده و ایجاد سرطان‌های متعدد در انسان و حیوانات را نشان داده است(۷). از عمده‌ترین محصولات جانبی گندزدایی می‌توان هالواستیک‌اسیدها (HAAs) و تری‌هالومتان‌ها (THMs) را نام برد(۷). مطالعات نشان داده است که اجزاء هیدروفوبیک مواد آلی طبیعی شامل هیومیک اسید و فولویک اسید پتانسیل بالاتری در تشکیل تری‌هالومتان‌ها دارند. در واقع این ترکیبات سمی و جهش‌زا می‌باشند و باعث ایجاد سرطان‌های مثانه، کلیه، روده بزرگ و کوچک می‌گردند(۸). مطالعات متعددی که بر روی حیوانات آزمایشگاهی انجام یافته است، نشانگر وجود رابطه مثبت بین خطر ابتلا به سرطان کولون، مثانه و رکتوم با آب حاوی ترکیبات تری‌هالومتان می‌باشد. هم‌چنین گزارشات مشابهی در خصوص اثرات سوء بهداشتی ناشی تری هالومتان‌ها، توسط قریب به ۱۵۰ محقق از کشورهای مختلف جهان اعلام گردیده که از طریق سازمان بهداشت منتشر گردیده است. اثرات دیگری نیز در مورد تری هالومتان‌ها و به خصوص کلروفرم گزارش گردیده است، تاثیر بر قابلیت تولید مثل، خاصیت ناهنجاری‌های مادرزادی، آسیب به ارگان‌های خاص بدن مانند کبد و کلیه، آسیب به سیستم عصبی و بروز اثرات سوء در سیستم گردش خون از عوارض دیگر ناشی از تری هالومتان‌ها می‌باشد(۹،۱۰). فرایندهای متداول تصفیه آب تنها ۳۰ درصد از پیش‌سازهای تری‌هالومتان‌ها را حذف می‌کند. از روش‌های حذف این مواد از محیط‌های آبی می‌توان اکسیداسیون، جذب سطحی و تبادل یون را نام برد(۱۱). غالباً استفاده از این روش‌ها به دلایلی مانند هزینه‌های بالای تصفیه، تشکیل فراورده‌های جانبی خطرناک و راندمان پایین با محدودیت مواجه می‌باشند. در سال‌های اخیر فرایند جذب به دلیل راندمان بالا و مقرون به صرفه بودن، توجه محققان را به خود جلب نموده است(۱۲).

جاذب‌های مختلفی برای حذف هیومیک اسید مورد استفاده قرار گرفته‌اند. برای جذب هیومیک اسید از محلول‌های آبی، موسوی و همکاران از نانوتیوب‌های کربنی استفاده نمودند و مشاهده کردند که حداکثر ظرفیت جذب سطحی اسید هیومیک بر روی نانوتیوب‌های کربنی چند جداره در pH اسیدی اتفاق می‌افتد(۱۳). در پژوهش دیگری از نانوذره SiO_2 برای جذب اسیدهیومیک

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

از محلول‌های آبی استفاده گردید(۱۴). با پیشرفت‌های صورت گرفته در علم و مهندسی در مقیاس نانو، بسیاری از مشکلات کنونی در ارتباط با کیفیت آب می‌تواند مرتفع گردد(۱۵). نانو رس‌ها، مواد منحصر به فردی هستند که با توجه به سطح زیاد می‌توان به عنوان جاذب در مطالعات آب و فاضلاب برای حذف آلاینده استفاده گردند(۱۶). رس‌های معمولی مواد معدنی هستند که در طبیعت یافت می‌شوند؛ بسیاری از آن‌ها سیلیکات‌های آلومینیوم می‌باشند که ساختار ورقه‌ای دارند(۱۷). شایع‌ترین نانورس، مونت موریلونیت می‌باشد. از انواع دیگر نانورس‌ها می‌توان هکتوریت‌ها را نام برد(۱۸). نانورس‌ها با توجه به قیمت ارزان و در دسترس بودن، می‌تواند به عنوان جاذب در پژوهش‌های بر پایه آب کاربرد داشته باشند. از این رو روش‌های مختلفی جهت بهبود و اصلاح خاصیت جذبی رس ایجاد شده است، از جمله روش‌های اصلاح معدنی، که شامل استفاده از اسید یا هیدروکسیل فلزات است و روش اصلاح ارگانیکی یا آلی، که بیش‌تر شامل استفاده از سورفکتانت‌های آلی می‌باشد(۱۹). اصلاح سطح خاک رس توسط EDTA و جایگزین‌کردن این مولکول‌ها در سایت‌های رس، جاذب را از حالت هیدروفیل به حالت ارگانوفیل/ هیدروفوب تغییر می‌دهد که نتیجه آن افزایش فاصله بین لایه‌های رس، ایجاد سایت‌های جدید جذب و افزایش تخلخل می‌باشد(۲۰). در نهایت محصولی که از عملیات اصلاح ایجاد می‌شود، ارگانورُس نام دارد. فرآیند اصلاح رس توسط EDTA، تبادل کاتیون بین گروه عاملی سورفکتانت با کاتیون‌های روی سطح رس می‌باشد. هو و همکاران برای حذف کروم شش ظرفیتی از نانورس اصلاح شده با آمونیوم هیدروکسیل و ستیل تری متیل آمونیوم استفاده نمودند(۲۱). جیانگ و همکاران در مطالعه‌ای از رس اصلاح شده با AL/Fe برای حذف مواد آلی هیومیکی از محیط‌های آبی استفاده نمودند و مشاهده کردند که کارایی رس اصلاح شده نسبت به رس ساده در جذب مواد آلی بیش‌تر می‌باشد(۱۸). ولی با این وجود، جاذب‌هایی کم‌تری برای حذف هیومیک اسید از محیط‌های آبی مطالعه شده‌اند، بنابراین هدف از این پژوهش، بررسی پتانسیل نانورس مونت‌موریلونیت اصلاح شده با EDTA برای حذف هیومیک‌اسید از محلول‌های آبی می‌باشد.

مواد و روش ها

این مطالعه تجربی در آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اردبیل در سال ۱۳۹۴ انجام گرفت. هیومیک اسید و نانورس مونت موریلونیت از شرکت سیگما آلدریچ فرانسه و سولفوریک اسید، هیدروکسید سدیم و EDTA از شرکت مرک آلمان خریداری گردید.

نحوه اصلاح نانورس

در مطالعه حاضر از EDTA برای اصلاح نانورس استفاده شد. در ابتدا محلول ۱ نرمال EDTA در آب مقطر دو بار تقطیر آماده شد. سپس در چهار حالت به صورت ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ برابر جرم نانورس از EDTA استفاده شد. مخلوط EDTA و نانورس در حالت‌های مختلف به مدت ۲۴ ساعت بروی شیکر با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه اختلاط داده شد، به طوری که کاملاً در EDTA آغشته شد. بعد از مدت زمان ۲۴ ساعت، نانورس با استفاده از آب مقطر چند بار شستشو داده شد. سپس در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک گردید. بعد از این کار، از نانورس‌های اصلاح شده درشرایط مختلف جهت حذف هیومیک اسید استفاده شد. جهت بررسی تاثیر pH شرایط اصلاح در ۴ رنج مختلف pH (۹،۶،۴،۲) اصلاح انجام گرفت.

روش آزمایش

این تحقیق تجربی به صورت ناپیوسته در ارلن‌هایی به حجم cc ۲۵۰ بر روی شیکر انجام گردید. برای تهیه غلظت‌های مختلف اسید هیومیک از پودر خالص آن استفاده شد. برای انجام آزمایش‌ها ابتدا مقدار cc ۲۰۰ نمونه با غلظت مشخص توسط استوانه مدرج برداشته و داخل ارلن ریخته شد. در صورت نیاز به تنظیم pH، با استفاده از HCl و NaOH یک دهم نرمال، pH محلول

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

تنظیم شد. سپس دوز مشخصی از جاذب وزن شده و به نمونه داخل ارلن اضافه گردید. سپس بی درنگ بر روی شیکر گذاشته و سرعت همزدن تنظیم گردید. بعد از اتمام زمان واکنش موردنظر، نمونه از روی شیکر برداشته و با دور ۵۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ گردید. بعد از سانتریفوژ، از مایع رویی محلول جهت اندازه‌گیری مقدار هیومیک اسید استفاده شد. برای مشخص نمودن تاثیر pH اولیه محلول بر کارایی حذف هیومیک اسید، آزمایش در pHهای ۲-۴-۶-۷-۸-۱۱ با افزودن میزان ۰/۸ گرم بر لیتر از نانورس خام و اصلاح شده در زمان ۳۰ min ادامه یافت. دوز بهینه جاذب بعد از مشخص شدن pH بهینه، از طریق افزودن جاذب به نمونه در مقادیر ۰/۲-۰/۴-۰/۶-۰/۸-۱-۱/۲ گرم در لیتر در زمان ۳۰ min مورد آزمایش قرار گرفت. برای مشخص کردن تاثیر غلظت اولیه هیومیک اسید در کارایی جاذب‌ها، هیومیک اسید در غلظت‌های ۵-۱۰-۲۵-۵۰-۱۰۰ و ۱۵۰ تهیه گردید و سپس pH نمونه‌ها در مقدار بهینه تنظیم گردید. برای آشکار نمودن زمان رسیدن به تعادل، نمونه‌برداری در فواصل زمانی ۱-۵-۱۰-۱۵-۳۰-۴۵-۶۰-۹۰ دقیقه صورت پذیرفت. برای تعیین سرعت اختلاط بهینه، سرعت در رنج‌های ۰-۳۰۰ rpm تنظیم و نتایج ثبت گردید. برای اطمینان از تکرار نتایج، هر مرحله از آزمایش دو بار تکرار و میانگین نتایج گزارش شد.

برای محاسبه ظرفیت جذب از رابطه $q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V$ استفاده گردید که در آن C_0 غلظت اولیه هیومیک اسید، mg/L، Ce غلظت تعادلی هیومیک اسید، mg/L، qe ظرفیت جذب تعادلی بر حسب mg/gr، m جرم جاذب بر حسب gr و V حجم محلول بر حسب Liter می‌باشد.

روش‌های آنالیز

اندازه‌گیری غلظت باقیمانده هیومیک اسید در محلول با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر دو پرتویی ۲۵ lambda ساخت شرکت پرکین المر در طول موج ماکزیمم ۲۵۴ نانومتر بر اساس روش ۵۹۱۰-b کتاب استاندارد متد انجام گرفت. هم‌چنین جهت تعیین خصوصیات مورفولوژیک و مشخص نمودن گروه‌های عاملی فعال سطحی نانورس قبل و بعد از اصلاح و هم‌چنین قبل و بعد از جذب هیومیک اسید از تکنیک SEM، FTIR، BET و XRD استفاده گردید.

مطالعات ایزوترم و سینیتیک

به منظور بیان رفتار جذب اسید هیومیک بر روی نانورس اصلاح شده، داده‌های حاصل در مرحله آزمایش تعادل جذب بر روی متداول‌ترین مدل‌ها که لانگمویر و فروندلیچ می‌باشند، مورد آزمایش قرارگرفت. برای ارزیابی سرعت انتقال جرم اسید هیومیک بر روی نانورس سینتیک جذب براساس داده‌های حاصل ازمرحله آزمایش تعادل از دو مدل درجه اول کاذب و درجه دوم کاذب استفاده گردید که روابط مربوطه در جدول شماره ۱ نشان داده شده است(۲۳،۲۲).

جدول شماره ۱: روابط مورد استفاده برای تعیین ایزوترم و سینیتیک جذب (۲۴)

مدل	معادله	معادله خطی
سینتیک درجه یک کاذب	$q_t = q_e[1-\exp(-K_{1p}t)]$	$Ln(q_e - q_t) = Lnq_e - K_{1p}t$
سینتیک درجه دو کاذب	$q_t = \frac{K_{2p}q_e^2 t}{1+q_e K_{2p}t}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{2p}q_e^2} + \frac{1}{q_e}$
ایزوترم لانگمیر	$q_e = \frac{q_m K_l C_e}{1+K_l C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_l q_m}\right) + \left(\frac{C_e}{q_m}\right)$
ایزوترم فروندلیچ	$q_e = K_f(C_e)^{1/n}$	$Lnq_e = LnK_f + n^{-1}LnC_e$

جدول شماره ۱: پارامترهای موجود در مدل های ایزوترم و سینیتیک جذب مورد استفاده (۲۴)

ضرایب	تعریف	واحد
q_t	مقدار جذب در لحظه t	mg/g
q_e	مقدار جذب در لحظه تعادل	mg/g
q_m	ماکزیمم ظرفیت جذب تعادلی	mg/g
K_{1p}	ثابت جذب سینتیک درجه یک کاذب	min^{-1}
K_{2p}	ثابت جذب سینتیک درجه دو کاذب	g/mg.min
T	زمان	min
K_l	ثابت لانگمیر	L/mg
C_e	غلظت تعادلی	mg/L
K_f	ثابت ایزوترم فروندلیخ	-
N	ثابت ایزوترم فروندلیخ	-

یافته ها

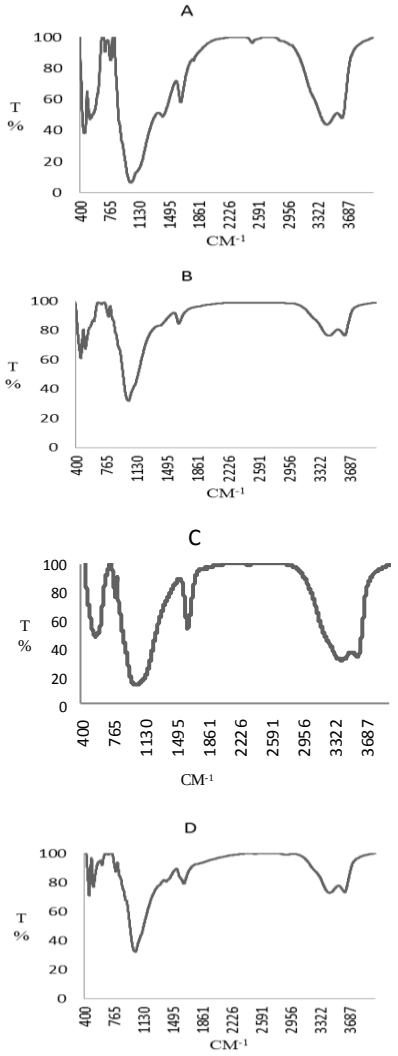
نتایج نشان داد که بارگذاری EDTA به اندازه ۰/۵ تا ۲ برابر جرم نانورس، منجر به افزایش کارایی حذف از ۴۵

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

درصد به ۷۰ درصد گردید. هم‌چنین در تعیین تاثیر pH شرایط اصلاح، بیش‌ترین کارایی حذف برای pH=۴ به میزان ۷۰/۶۲ درصد به دست آمد. نتایج حاصل از FTIR برای نانورس خام و اصلاح شده با EDTA قبل از جذب هیومیک اسید در فرکانس cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ نشانگر حضور تعدادی از گروه‌های عاملی فعال در سطوح جاذب می‌باشد. با توجه به تصویر شماره ۱، مشخص گردید که در جایگاه اکثر باندها، تغییری حاصل نشده است که نشان‌دهنده حفظ ساختار کریستالی نانورس بعد از فرایند اصلاح می‌باشد. جایگاه ۳۶۲۰ تا cm^{-1} ۳۶۹۸ در نانورس خام و اصلاحی مربوط به ارتعاشات کششی O—H هیدروکسیل آزاد و جایگاه ۳۵۰۰-۳۲۰۰ با پیک در cm^{-1} ۳۴۳۵ در نانورس خام و cm^{-1} ۳۴۳۹ در شکل اصلاح شده نانورس مربوط به O–H stretch, H–bonded می‌باشد. هم‌چنین جایگاه ۱۶۳۴ الی cm^{-1} ۱۶۵۰ مربوط به ارتعاشات خمشی H_2O می‌باشد و پیک مشاهده در باند ۱۰۳۵ مربوط به ارتعاش Si—O می‌باشد و هم‌چنین پیک‌های مشاهده شده در۷۹۴، ۵۱۸ و ۴۶۲ به ترتیب مربوط به ساختار انبساطی si—o، دگرشکلی AL—Si—O و ساختار دگرشکلی Fe—O می‌باشد. با توجه به نمودار شماره ۱، نتایج FTIR بعد از مواجه با هیومیک اسید کاهش شدیدی در پیک‌ها نشان می‌دهد، به طوری که بیش‌ترین میزان کاهش مربوط به گروه‌های عاملی هیدروکسیل و SI—O می‌باشد که نشان از نقش موثر این دو گروه عاملی در حذف هیومیک اسید می‌باشد.

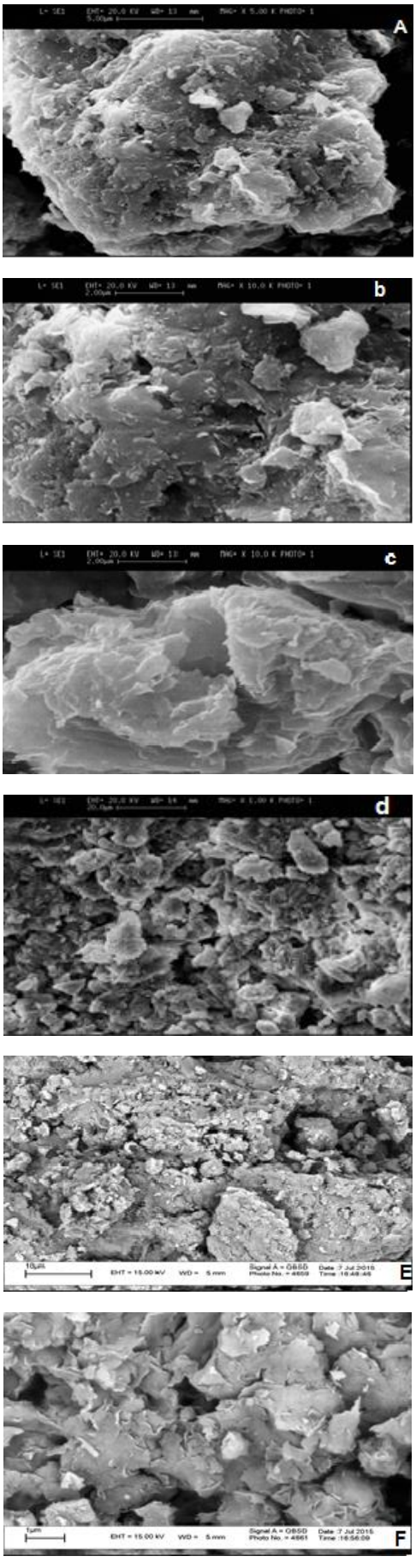
SEM توصیفی از ویژگی‌های مورفولوژیکی مواد را ارائه می‌دهد. تصویر شماره ۱، تصاویر نانورس خام و اصلاح شده با EDTA را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، مشخص می‌گردد که سطح نانورس خام یکنواخت‌تر و صاف‌تر از گونه اصلاح شده می‌باشد، هم‌چنین این شکل نشان‌دهنده این است که فرایند اصلاح باعث رسوب EDTA بر سطح نانورس و روشن‌تر شدن سطح گردیده است که نشانگر تغییر سطح نانورس بعد از اصلاح می‌باشد. با دقت در تصاویر SEM مشخص می‌گردد اغلب ناهمواری‌های موجود در سطح نانورس به شکل کروی می‌باشد که بعد از فرایند اصلاح، شکل نانو رس به حالت پولکی درآمده است. هم‌چنین تصاویر E, F, G, H نشان دهنده جذب هیومیک اسید بر سطوح هر دو شکل نانورس خام و اصلاح شده با EDTA می‌باشد.

نتایج حاصل از آنالیز ساختار نانورس با استفاده از تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) نشان می‌دهد که فاصله بین لایه‌ای نانورس باتوجه به جدول شماره ۳، بعد از اصلاح با استفاده از EDTA افزایش یافته و مطابق نمودار شماره۲، افزایش قابل توجهی در پیک Al_2O_3 دیده می‌شود(۲۵).

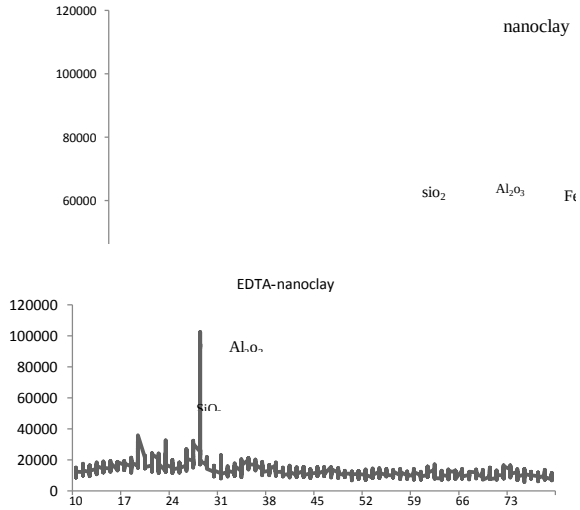


نمودار شماره ۱: نتایج آنالیز *FTIR*، (*A*): آنالیز *FTIR* نانورس خام. (*B*): آنالیز *FTIR* نانورس خام بعد از جذب هیومیک اسید. (*C*): آنالیز *FTIR* نانورس اصلاح شده با *EDTA*. (*D*): آنالیز *FTIR* نانورس اصلاح شده با *EDTA* پس از جذب هیومیک اسید.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]



تصویر شماره ۱: *تصاویر نگاره SEM تصاویر نانورس خام قبل از جذب هیومیک اسید (a,b)، تصاویر نانورس اصلاح شده با EDTA قبل از جذب هیومیک اسید (c,d)، تصاویر نانورس خام پس از جذب هیومیک اسید (e,f)، تصاویر نانورس اصلاح شده با EDTA پس از جذب هیومیک اسید (g,H)*



نمودار شماره ۲: نتایج آنالیز *XRD* نانورس خام و نانورس اصلاح‌شده با *EDTA*

جدول شماره ۲: فاصله بین لایه ای نانورس خام و اصلاح شده با EDTA با استفاده از تکنیک XRD

فاصله بین لایه ای نانورس اصلاح شده با EDTA (A^o)	فاصله بین لایه ای نانورس خام (A^o)
۱۹/۸۳	۱۹/۶۳
۲۸/۲۳	۲۶/۵۵

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

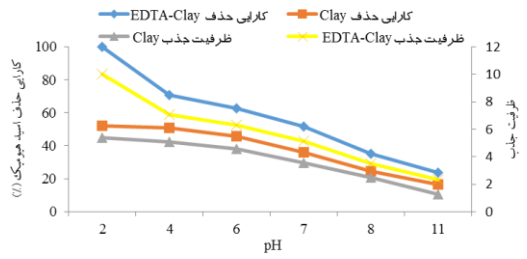
هم‌چنین تحلیل آنالیز *BET* نشان از افزایش مساحت ویژه بیش از دو برابر، برای شکل اصلاح شده نانورس می‌باشد که حاکی از موثر بودن فرایند اصلاح نانورس با استفاده از *EDTA* می‌باشد (جدول شماره ۴).

جدول شماره ۳: نتایج آنالیز BET برای نانورس خام و اصلاح شده با EDTA

	نانورس خام	نانورس اصلاح شده با EDTA
مساحت ویژه (m^2/gr)	۱۳/۰۲	۲۸/۳۶
میانگین قطر حفره (nm)	۲۲/۷	۱۵/۱۰۶
کل حجم حفرات (cm^3/gr)	۷/۳۸	۰/۱۰۷

تاثیر pH اولیه محلول و pH نقطه صفر

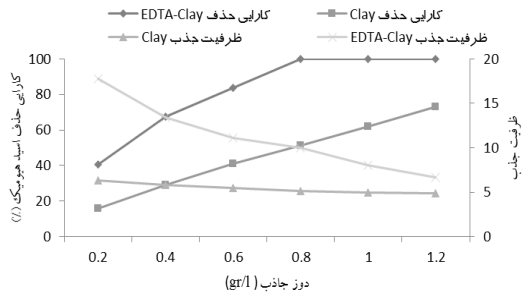
همان‌گونه که در نمودار شماره ۳ نشان داده شده است، با کاهش pH کارایی حذف، به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد، به‌طوری‌که کارایی حذف برای نانورس اصلاح شده در زمان ۱۵ دقیقه در pH=۲ به ۱۰۰ درصد رسید و برای نانورس خام در pH=۲ در زمان ۳۰ دقیقه کارایی حذف به ۵۲/۲ درصد رسید. این درحالی است که کارایی حذف برای نانورس خام و اصلاح شده در pH=۱۱ به ترتیب برابر با ۱۶/۵ و ۲۳/۵ درصد می‌باشد. بیش‌ترین مقدار ظرفیت جذب برای هر دو گونه نانورس با غلظت اولیه ۸ میلی‌گرم در لیتر هیومیک اسید، در pH=۲ به‌دست آمد که این مقادیر برای نانورس اصلاح شده و خام به ترتیب برابر ۱۰ و ۵/۲۷ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد که نشان از ظرفیت جذب زیاد شکل اصلاح شده نانورس نسبت به نوع اصلاح نشده آن دارد. هم‌چنین pH نقطه صفر در این پژوهش برای نانورس اصلاح شده با EDTA و نانورس خام به ترتیب برابر ۷/۲۸ و ۷/۴۲ به دست آمد.



نمودار شماره ۳: مقایسه ظرفیت جذب نانورس خام و اصلاح شده با *EDTA* در *pH* های اولیه مختلف (دوز *gr* ۰/۸، غلظت *mg/l* ۸)

تاثیر دوز جاذب

همان‌گونه که در نمودار شماره ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش دوز نانورس اصلاح شده از ۰/۲ به ۰/۸ گرم بر لیتر، کارایی حذف هیومیک اسید از ۴۰/۵ درصد به ۱۰۰ درصد رسیده است. این مقادیر برای شکل اصلاح نشده نانورس در pH=۲ در زمان تماس ۳۰ دقیقه از ۱۵/۷ درصد حذف در دوز ۰/۲ گرم در لیتر تا ۷۳ درصد حذف در دوز ۱/۲ گرم در لیتر می‌باشد. ظرفیت جذب نانورس اصلاح شده در pH اولیه برابر ۲ برای دوز ۰/۲ گرم بر لیتر برابر ۱۷/۸ میلی‌گرم بر گرم که این میزان برای دوز ۱/۲ گرم به ۶/۶۶ میلی‌گرم در گرم رسیده است، که در مقایسه با نانورس اصلاح نشده که دارای ظرفیت ۶/۳ میلی‌گرم در گرم برای دوز ۰/۲ و ۴/۸۸ میلی‌گرم در گرم برای دوز ۱/۲ گرم می‌باشد، ظرفیت جذب بیش‌تری دارد، و نشان از کارایی بالای نانورس اصلاح شده با EDTA در جذب هیومیک اسید را دارد.



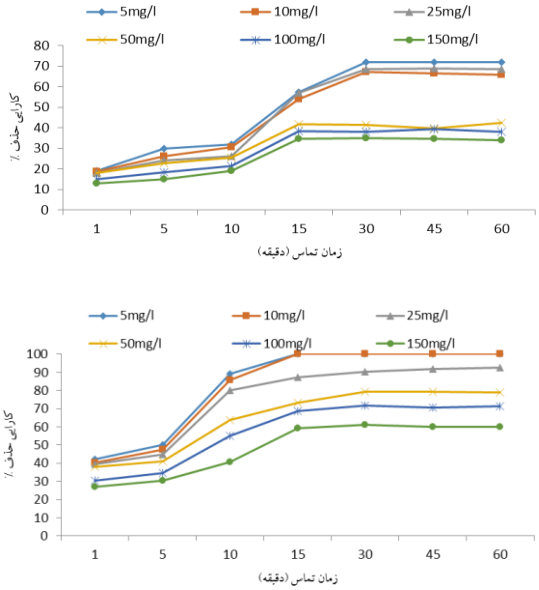
نمودار شماره ۴: تاثیر دوز جاذب برای نانورس اصلاح شده با EDTA و نانورس خام در pH=۲ و غلظت اسید ۸ mg/l هیومیک

تاثیر غلظت اولیه هیومیک اسید

نتایج نشان داد که با افزایش غلظت هیومیک اسید از ۵ میلی‌گرم در لیتر به ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر، کارایی حذف نانورس اصلاح شده و خام به میزان چشمگیری کاهش می‌یابد (نمودار شماره ۵). زمان ۳۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل برای نانورس اصلاح شده با EDTA در نظر گرفته شد. این درحالی است سطوح فعال نانورس اصلاح نشده بعد از ۳۰ دقیقه در غلظت‌های ۵-۱۰ و۲۵ میلی‌گرم بر

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

لیتراشباع می گردد و در غلظت‌های بالاتر، زمان ۱۵ دقیقه به عنوان زمان تعادل برای نانورس اصلاح نشده می‌باشد.



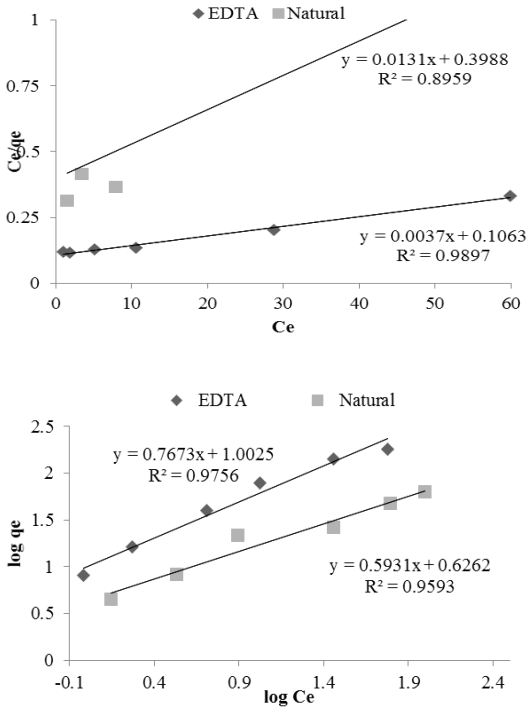
نمودار شماره ۵: نمودار غلظت- زمان برای نانورس خام (الف) و نانورس اصلاح شده با *EDTA* (ب) در *pH*=۲

نتایج سایر پارامترهای مورد سنجش

در بررسی تاثیر سرعت اختلاط در کارایی حذف هیومیک اسید، با افزایش سرعت اختلاط (زمان ۱۵دقیقه، غلظت ۲۵ mg/l) میزان جذب افزایش یافت، به‌طوری‌که کارایی حذف در سرعت اختلاط صفر برابر ۲۰ درصد و در سرعت اختلاط ۲۰۰، برابر ۸۵/۶۲ درصد گردید و در دورهای بالاتر از ۲۰۰ rpm، در کارایی فرایند تغییر چندانی حاصل نگردید، بنابراین سرعت ۲۰۰ rpm به عنوان سرعت اختلاط بهینه انتخاب گردید. جهت مشاهده تاثیر مداخله‌گرهای نیترات و سولفات در کارایی حذف اسید هیومیک، از نیترات و سولفات در غلظت‌های ۵۰ ، ۱۰۰ و ۲۰۰ در شرایط بهینه به دست آمده استفاده گردید و مشاهده گردید که با افزایش یون‌های مداخله‌گر، میزان حذف به‌میزان ناچیزی کاهش می‌یابد، به‌طوری‌که در حضور سولفات در غلظت ای مد نظر، میزان حذف از ۸۶/۲۵ درصد به ۸۴/۲۳ درصد برای حداکثر غلظت مورد استفاده سولفات کاهش یافت و هم‌چنین درحضور غلظت‌های مدنظر نیترات، این میزان به ۸۵/۷۸ درصد کاهش یافت. بنابراین حضور آنیون‌های رقابت‌کننده تاثیر بسیار اندکی در کارایی حذف هیومیک اسید دارد و قابل اغماض می‌باشد.

ایزوترم و سینیتیک‌های جذب

نمودار شماره ۶- الف و ب، به ترتیب نشان‌دهنده ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ حاصل از داده‌های فرایند جذب می‌باشد و جدول شماره ۵، بیانگر ضرایب حاصل از مدل‌های ایزوترم جذب می‌باشد. همان‌طورکه مشخص است، میزان R^2 برای نانورس خام در ایزوترم فروندلیچ بالاتر از ایزوترم لانگمویر می‌باشد که نشان از تبعیت فرایند جذب از مدل فروندلیچ دارد. در حالی که با توجه به نمودار فرایند جذب برای نانورس رس اصلاح شده با EDTA از مدل لانگمویر تبعیت می‌نماید. در نمودار شماره ۷، باتوجه به R^2 به‌دست آمده برای مدل‌های سینیتیک جذب مشخص می‌شود که فرایند جذب برای هر دو گونه نانورس از مدل درجه اول تبعیت می کند.

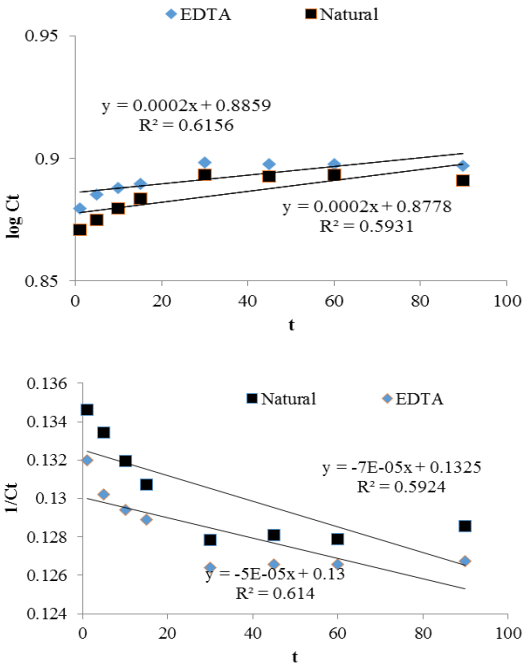


نمودار شماره ۶: مدل ایزوترم لانگمویر (a) و فروندلیچ (b) برای نانورس خام و اصلاح شده با EDTA

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

جدول شماره ۴: ضرایب حاصل از ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای نانورس خام و اصلاح شده با EDTA

جاذب	لانگمویر			فروندلیچ		
	K_L	R_L	R^2	K_F	N	R^2
Natural	۰/۰۱۴۰۸۶	۰/۰۱۳۹۷	۰/۸۹۵۹	۱/۰۵۶۵۴۱	۱/۶۸۶	۰/۹۶
EDTA	۰/۰۲۸۳۰۲	۰/۰۰۲۹۹	۰/۹۸۲	۱/۷۲۳۷۲۴	۱/۳۰۳۳۷۱	۰/۹۷۵



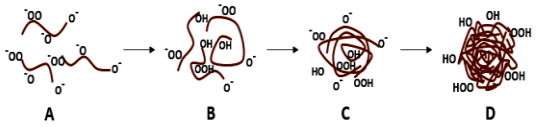
نمودار شماره ۷: مدل سینتیک درجه اول کاذب (*a*) و درجه دوم کاذب (*b*) برای نانورس خام و اصلاح شده با *EDTA*

بحث

با مقایسه نمودارهای FTIR نانورس خام واصلاح شده با EDTA، نقش گروه‌های عاملی در جذب هیومیک اسید به خوبی مشخص می‌گردد. همان‌طور که از نتایج مشخص است، کاهش قابل توجه پیک بعد از مواجه با هیومیک اسید نشانگر نقش فعال گروه‌های عاملی در حذف هیومیک اسید می‌باشد. با توجه به این نتایج می‌توان تصریح کرد که جذب هیومیک اسید در هر دو گونه نانورس اصلاح شده و خام به صورت جذب سطحی شیمیایی نیز صورت می‌پذیرد. ولی تفاوت به دست آمده در کارایی حذف هیومیک اسید با استفاده از نانورس خام و اصلاح شده با EDTA می‌تواند به دلیل تخلخل ایجاد شده در اثر فرایند اصلاح و در نتیجه ایجاد جایگاه‌های جذبی بیش‌تر در نانورس اصلاح شده با EDTA باشد(۲۶)، که این مطلب در نتایج آنالیز XRD و BET که نشانگر افزایش فاصله بین لایه‌های و افزایش مساحت ویژه جذب نانورس در اثر فرایند اصلاح و در نتیجه تغییر حالت نانورس از هیدروفیل به ارگانوفیل گردیده باشد که منجر به افزایش کارایی جذب نانورس اصلاح شده با EDTA می‌گردد(۱۱). نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که حذف هیومیک اسید در pHهای پایین کارایی بالایی دارد که با مطالعه هوو و همکاران مطابقت دارد(۲۱). با توجه به این که pH بر روی بار سطحی و دانسیته سطحی و هم‌چنین نیروی چسبندگی ذرات تاثیر می‌گذارد، بنابراین یون‌های OH^- و H^+ با تاثیر بر بار سطحی جاذب فرایند جذب را تحت تاثیر قرار می‌دهند. pH نقطه صفر (pH_{ZPC}) نقطه‌ای از pH است که در آن بارهای الکتریکی مثبت و منفی موجود در سطح جاذب به تعادل می‌رسند، با تغییر pH بار الکتریکی غالب موجود در سطح جاذب به طور معکوس نسبت pH_{ZPC} تغییر می‌کند(۱۱). با افزایش pH به بالاتر از pH_{ZPC} بار الکتریکی موجود در سطح جاذب منفی می‌گردد و بر عکس. بنابراین کارایی بالای جاذب در جذب هیومیک اسید در pHهای پایین بدین دلیل می‌باشد که خاصیت آنیونی هیومیک اسید به دلیل مثبت بودن بار سطحی جاذب، منجر به جذب این آلاینده از طریق الکترواستاتیکی می‌گردد(۲۷) با توجه به تصویر شماره ۲، در شرایط بازی گروه‌های عاملی فنولیک و کربوکسیلیک اسید موجود در سطح هیومیک اسید دی پروتونه می‌شوند و نیروی دافعه این گروه‌های دارای بار منفی منجر می‌شود که مولکول شکل کشیده و خطی به خود بگیرد، بنابراین منجر به کاهش کارایی جذب در pHهای بالا می‌گردد، به محض کاهش pH گروه‌های عاملی، پروتون دار می‌شوند و اثر دافعه به حداقل می‌رسد و باعث می‌شود تا مولکول حالت مارپیچی به خود گرفته و ساختار فشرده پیدا نماید. در این مرحله قسمت آبگریز مولکول در داخل ساختار مولکول قرار

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

می‌گیرد و قسمت آبدوست با محلول در تماس می‌باشد که منجر به ایجاد شرایط مناسب برای جذب می‌گردد(۱). هم‌چنین از دلایل کاهش جذب در pHهای بالا می‌توان به دلیل رقابت محل‌های فعال به وسیله یون‌های OH^- و دافعه الکترو استاتیکی هیومیک اسید به وسیله سطح جاذب که دارای بار منفی می‌باشد، اشاره نمود(۲۸).



تصویر شماره ۲: تغییر شکل مولکولی هیومیک اسید بر اثر کاهش pH

افزایش دوز جاذب به دلیل این که منجر به در دسترس قرار گرفتن سطح بیش‌تر برای جذب و در نتیجه افزایش تماس بین آلاینده و جاذب می‌شود، منجر به افزایش کارایی جذب هیومیک اسید می‌گردد(۲۹). درست است که میزان جذب با افزایش دوز جاذب افزایش می‌یابد، ولی میزان جذب هیومیک اسید به ازای یک گرم جاذب کاهش می‌یابد. علت این امر عدم اشباع کامل جاذب در دوزهای بالاتر می‌باشد، یعنی با افزایش دوز جاذب، همه نقاط فعال موجود در سطح جاذب مورد استفاده قرار نمی‌گیرد و منجر به کاهش ظرفیت جذب هیومیک اسید با افزایش دوز هر دو گونه نانورس اصلاح شده با EDTA و اصلاح نشده می‌گردد که با مطالعات عسگری، منصوری و Wang مطابقت نشان می‌دهد(۳۱،۳۰،۱۱). هم‌چنین افزایش دوز جاذب و تجمع آن‌ها باعث افزایش مسیر انتشار در طی مرحله انتشار آلاینده در سطوح قابل جذب جاذب شده و نتیجه آن کاهش میزان جذب خواهد بود. با وجود این‌که با افزایش زمان تماس جذب هیومیک اسید در حضور مقدار مشخصی از جاذب در دقایق ابتدایی سرعت بالایی داشت، اما به تدریج و با گذر زمان به تعادل رسید زیرا سطوح جاذب برای وزن مشخصی از جاذب دارای محل‌های مشخصی برای جذب آلاینده است که در لحظات اولیه به سرعت توسط هیومیک اسید اشباع می‌گردد و با گذشت زمان و افزایش غلظت جذب شونده این محل‌ها کاملاً اشباع شده و پس از آن جذب آلاینده در داخل منافذ جاذب صورت گرفته که در این حالت سرعت جذب کاهش می‌یابد(۳۲). عدم تغییرات اساسی در میزان جذب پس از زمان تعادل، به دلیل اشغال جایگاه‌های جذب و یا بازجذب هیومیک اسید می‌باشد. در این صورت بعد از رسیدن به زمان تعادل سرعت واجذب با جذب برابر شده و تغییری در راندمان حذف صورت نمی‌پذیرد که مطالعه جیانگ و همکاران و بالعربی و همکارانشان موید این مطلب می‌باشد(۲۹،۱۸). سرعت اختلاط از طریق افزایش تعداد برخوردهای ماده جذب شونده و جاذب می‌تواند منجر به سرعت بخشیدن به عمل جذب گردد و این امر منجر به افزایش کارایی فرایند می‌گردد. نتایج نشان داد که در سرعت‌های بالای ۲۰۰ rpm، کارایی حذف به میزان قابل توجهی افزایش پیدا نمی‌کند. بنابراین نیازی به افزایش بیش از این مقدار نمی‌باشد که مطالعه فضل زاده و همکاران این مطلب را تصدیق می‌نماید(۳۳). نتایج نشان داد حضور آنیون‌های مداخله‌گر نیترات و سولفات که به وفور در آب‌های سطحی موجود می‌باشند، تاثیر قابل ملاحظه‌ای در روند حذف هیومیک اسید ندارند که این یافته‌ها با نتایج حاصل از مطالعه اوزجان مطابقت دارد(۲۷). این یافته می‌تواند به دلیل ظرفیت بالای جذب نانورس اصلاح شده با EDTA و نانورس خام باشد که نشان از کارایی بالای این جاذب در کاربرد به منظور حذف مواد آلی طبیعی در آب‌های طبیعی که دارای آنیون‌های زیادی در غلظت‌های متفاوت است می‌باشد. تحلیل ایزوترم‌های جذب به‌منظور دست‌یابی به یک معادله جهت نمایش دقیق نتایج و طراحی سیستم‌های جذب بسیار مهم است. ایزوترم فروندلیچ برای جاذب‌های باسطح ناصاف و برای سیستم‌هایی که دارای یک ماده حل شده می‌باشند و ایزوترم لانگمویر برای جذب فیزیکی و تک لایه‌ای کاربرد دارند(۱۱). نانورس خام از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند، ولی در نانورس اصلاح شده با EDTA ایزوترم لانگمویر جذب هیومیک اسید را بهتر توصیف می‌نماید که ممکن است به دلیل توزیع همگون سایت جذب بروی سطح نانورس

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

اصلاح شده باشد. این پدیده به این دلیل می‌باشد که ایزوترم لانگمیر سطح جاذب را به صورت همگن فرض می‌نماید، بنابراین جذب سطحی به‌صورت موضعی است که به وسیله برخورد مولکول‌های جذب شونده با محل‌های خالی رخ می‌دهد(۱۲). برای تعیین قابلیت مدل لانگمویر، اگر $R_L>1$ باشد، جذب غیر قابل قبول، $R_L=1$، جذب خطی است، اگر مقادیر R_L بین صفر و یک باشد، جذب قابل قبول است، در صورت نزدیک بودن به صفر کارایی بیش تری دارد، و در صورتی که $R_L=0$ باشد، جذب برگشت ناپذیر خواهد بود(۲۱). در این مطالعه، مقدار R_L برای نانورس اصلاح شده با EDTA و نانورس خام به ترتیب ۰/۰۰۲۹۹ و ۰/۰۱۳۰۹۸ به دست آمد که حاکی از قابل قبول بودن و کارایی بالای جذب برای نانورس اصلاح شده با EDTA و نانورس خام می‌باشد. مقدار 1/n بیانگر شدت جذب سطحی می‌باشد. چنانچه ثابت n بین ۱ و ۱۰ باشد، نشان دهنده مطلوبیت جذب می‌باشد(۳۴). با توجه به مقادیر n که برای نانورس خام واصلاح شده به ترتیب برابر ۱/۶۸۶و ۱/۳۰۳ به دست آمد، نشانگر مطلوب بودن فرایند جذب برای هر دو گونه اصلاح شده و خام می‌باشد و موئد این مطلب می‌باشد که فرایند جذب در نانورس خام را ایزوترم فروندلیچ بهتر توصیف می‌نماید و نشان‌دهنده جذب چند لایه‌ای هیومیک اسید بر روی نانورس خام می‌باشد. با توجه به این که هیومیک اسید در pH های بالاتر از ۱/۶ دارای پتانسیل زتای منفی می‌باشد، نیروهای دافعه الکترواستاتیکی بین مولکول‌های جذب شده و در حال جذب هیومیک اسید منجر به کاهش کارایی نانورس خام در مقایسه با جذب تک لایه ای حاکم بر نانورس اصلاح شده با EDTA گردیده است(۲۳).

سینیتیک جذب اطلاعات مهمی در مورد مکانیسم جذب، سرعت جذب ماده جذب شونده و کنترل زمان در فرایند جذب را بیان می‌کند. نتایج مطالعه نشان داد که ضریب همبستگی بین سینیتیک جذب هیومیک اسید هیومیک اسید در مدل سینیتیک جذب درجه یک و دو تفاوت چندانی وجود ندارد(۳۶،۳۵)، ولی مقایسه مقدار جذب تعادلی حاصل از آزمایشات نشانگر این می‌باشد که سینیتیک درجه یک شرایط بهتری را برای جذب هومیک اسید ارائه می‌نماید که با یافته‌های Wang و همکارانش مطابقت دارد(۱۲).

نتایج حاصل از این پژوهش مشخص می‌نماید اصلاح نانورس به وسیله EDTA منجر به افزایش پتانسیل جذب هیومیک اسید می‌گردد و هم‌چنین مشخص گردید که جذب هیومیک اسید برای نانورس خام از ایزوترم فروندلیچ و برای نانورس اصلاح شده با EDTA از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند و سرعت جذب هیومیک اسید برای هر دو گونه خام و اصلاح شده از مدل سینیتیک درجه اول تبعیت می‌کند. با توجه به قیمت ارزان و دسترسی آسان به این ماده نیاز به مطالعات بیش‌تر در خصوص کارایی این ماده به عنوان جاذب برای آلاینده‌های مختلف می‌تواند نتایج سودمندی در زمینه مطالعات آب ارائه نماید.

سپاسگزاری

این طرح با حمایت مادی و معنوی کمیته تحقیقات دانشجویی به شماره طرح ۱/۲۴۳۴/پ مصوب ۹۴/۳/۹ در دانشگاه علوم پزشکی اردبیل انجام گردیده است و بدین وسیله از زحمات معاونت پژوهشی و سرپرست کمیته تحقیقات کمال تشکر و قدردانی را داریم.

References

1. de Melo BAG, Motta FL, Santana MHA. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. Mater Sci Eng C 2016; 62: 967-974.
2. Särkkä H, Vepsäläinen M, Sillanpää M. Natural organic matter (NOM) removal by electrochemical methods—A review. J Electroanal Chem 2015; 755: 100-108.
3. Swietlik J, Sikorska E. Characterization of natural

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

organic matter fractions by high pressure size-exclusion chromatography, specific UV absorbance and total luminescence spectroscopy. Pol J Environ Stud 2006; 15(1): 145.

4. Zazouli M, Nasseri S, Mahvi A, Mesdaghinia A, Gholami M. Study of natural organic matter fractions in water sources of Tehran. Pak J Biol Sci 2007; 10(10): 1718-1722.
5. Zazouli M, Nasseri S, Mahvi A, Mesdaghinia A, Younecian M, Gholami M. Determination of hydrophobic and hydrophilic fractions of natural organic matter in raw water of Jalalieh and Tehranspars water treatment plants (Tehran). J Appl Sci 2007; 7(18): 2651-2655.
6. Lee S, Cho J, Shin H, Son B, Chae S. Investigation of NOM size, structure and functionality (SSF): impact on water treatment process with respect to disinfection by-products formation. J Water Supply Res T 2003; 52(8): 555-564.
7. Ke-xin Z, Hong-wei W, Shu-guang X. Performance of Combined Pre-Ozonation and Biofiltration for the Purification of Water from China's Yellow River. J Envir Protect Sci 2007; 1: 52-61.
8. Zazouli M, Nasseri S, Mahvi A, Gholami M, Mesdaghinia A, Younesian M. Retention of humic acid from water by nanofiltration membrane and influence of solution chemistry on membrane performance. Journal of Environmental Health Science & Engineering 2008; 5(1): 11-18.
9. Lu C, Chung YL, Chang KF. Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes. Water Res 2005; 39(6): 1183-1189.
10. Samadi MT, Nasseri S, Mesdaghinia A, Alizadefard MR. A comparative study on THMS removal efficiencies from drinking water through nanofiltration and air stripping packed-column. Iranian Journal of Water and Wastewater 2006; 17(1): 14-21 (Persian).
11. Asgari Gh, Ghanizadeh Gh, Seyd Mohammadi A. Adsorption of humic acid from aqueous solutions onto modified pumice with hexadecyl trimethyl ammonium bromide. JBUMS 2011; 14(1): 14-22 (Persian).
12. Wang S, Terdkiatburana T, Tadé M. Adsorption of Cu (II), Pb (II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems. Sep Purif Technol 2008; 62(1): 64-70.
13. Moussavi S, Ehrampoush M, Mahvi A, Rahimi S, Ahmadian M. Efficiency of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Adsorbing Humic Acid from Aqueous Solutions. Asian J Chem 2014; 26(3): 821.
14. Mansoori F, Kalankesh LR, Malakootian M. Kinetics and Isothermic Behavior of SiO2 Nanoparticles in Removal of Humic Acid from Aqueous Solutions: a case study on the Alavian Dam in Maragheh City, Iran. Journal of Health & Development 2014; 3(1): 71-83 (Persian).
15. Rafati L, Asgari AR, Mahvi AH. Evaluating the performance of Iron Nano Particle Resin (Liwatit FO36) in Removing Cr (VI) from Aqueous Solutions. Knowledge & Health 2009; 4(2): 30-35.
16. Liu P, Zhang L. Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents. Separation and Purification Technology 2007; 58(1): 32-39.
17. Liu W, Hoa SV, Pugh M. Fracture toughness and water uptake of high-performance epoxy/ nanoclay nanocomposites. Compos Sci Technol 2005; 65(15): 2364-2373.
18. Jiang J-Q, Cooper C. Preparation of modified clay adsorbents for the removal of humic acid. Environ Sci Technol 2004; 20(6): 581-586.
19. AlHumaidan FS, Hauser A, Rana MS, Lababidi HM, Behbehani M. Changes in asphaltene

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

structure during thermal cracking of residual oils: XRD study. Fuel 2015; 150: 558-564.

20. Yuan G, Wu L. Allophane nanoclay for the removal of phosphorus in water and wastewater. Sci Technol Adv Mater 2007; 8(1): 60-62.
21. Hu B, Luo H. Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide. Appl Surf Sci 2010; 257(3): 769-775.
22. Diyanati R, Yousefi Z, Yazdani Cherati J, Balarak D. Investigating phenol absorption from aqueous solution by dried azolla. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 22(2): 13-20.
23. Zazouli MA, Yazdani J, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Investigating the removal rate of acid Blue 113 from aqueous solution by canola. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 22(2): 71-78.
24. Khosravi R, Fazlzadehdavil M, Barikbin B, Taghizadeh AA. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by granular and powdered Peganum Harmala. Appl Surf Sci 2014; 292: 670-677.
25. Hillier S. Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. Clay Minerals 2000; 35(1): 291-302.
26. Seid-Mohammadi A, Asgari G, Rahmani A, Shabanlo A. Performance Evolution of Cationic Surfactant Modified Nanoclay in Removing 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions. J Health 2015; 6(2): 154-168.
27. Özcan A, Ömeroğlu Ç, Erdoğan Y, Özcan AS. Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. J Hazard Mater 2007; 140(1): 173-179.
28. Ehrampoush M, Mahvi A, Fallahzadeh H, Moussavi S. The Evaluation of Efficiency of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Humic Acid Adsorption in Acidic Conditions From Aqueous Solution. Toloo-Behdasht 2013; 11(3): 79-90.
29. Belarbi H, Al-Malack M. Adsorption and stabilization of phenol by modified local clay. Int J Environ Res 2010; 4(4): 855-860.
30. Mansoori F, Malakootian M, Ranandeh L. Kinetics and Isothermic Behavior of SiO2 Nanoparticles in Removal of Humic Acid from Aqueous Solutions: a case study on the Alavian Dam in Maragheh City, Iran. Journal of Health & Development 2014; 3(1): 72-83.
31. Wang GS, Hsieh ST, Hong CS. Destruction of humic acid in water by UV light—catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. Water Res 2000; 34(15): 3882-3887.
32. Auta M,Bassim H, Hameed BH. Synthetic textile dye removal from aqueous solution using modified local clay adsorbent. Environ Eng Manag J 2015; 14(4): 955-963.
33. Khosravi R, Fazlzadeh M, Samadi Z, Mostafavi H, Taghizadeh A, Dorri H. Investigation of Phenol Adsorption from Aqueous Solution by Carbonized Service Bark and Modified-Carbonized Service Bark by ZnO. J Health 2013; 4(1): 21-30 (Persian).
34. Iravani E, Dehghani M, Mahvi A, Rastkari N. Removal of Bisphenol A from Aqueous solutions using Single walled carbon nanotubes: Investigation of adsorption isotherms. IJHE 2013; 6(2): 257-264 (Persian).
35. Moradi M, Soltanian M, Pirsaheb M, Sharafi K, Soltanian S, Mozafari A. The Efficiency Study of Pumice Powder to Lead Removal from the Aquatic Environment: Isotherms and Kinetics of the Reaction. J Mazandaran Univ Med Sci 2014; 23(1): 65-75 (Persian).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]

36. Tilaki RD, Kavyani S, Nejad-Darzi SKH, Cahrati JY. Kinetics Study on Adsorption of Three Azo Dyes (Reactive Red 198, Cationic Red GTL 18 and Cationic Red GRL 46) by Zeolite Clinoptilolite. J Mazandaran Univ Med Sci 2014; 24(118): 158-169 (Persian).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-11]