



بررسی کارایی نانوکامپوزیت آهن (III) اکسید/ خاک اره در حذف COD از شیرابه لندفیل: بهینه‌سازی و بررسی ایزوترم جذب

نیلوفر عابدین‌زاده^۱، حمید شرفی نسب^۲، فریبا استوار^{۳*}

۱- استادیار، عضو هیات علمی، پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی، رشت، ایران

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه عمران- محیط زیست، موسسه آموزش عالی جهاد دانشگاهی، رشت، ایران

۳- مربی پژوهشی، عضو هیات علمی، پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی، رشت، ایران

چکیده

یکی از مشخصه‌های زباله‌های شهری، درصد بالای مواد آلی فسادپذیر است که با تولید میزان قابل توجهی شیرابه همراه است. شیرابه حاصل از زباله، اعم از زباله‌های تازه، توده‌های کمپوست و یا محل دفن، دارای انواع مواد آلی و معدنی به شکل معلق و محلول بوده و همچنین ممکن است دارای انواع عوامل بیماری‌زا و ترکیبات فلزات سنگین نیز باشد. بنابراین شیرابه حاصله می‌تواند منجر به مشکلات محیط زیستی بسیاری شود. هدف از این پژوهش، حذف COD شیرابه مراکز دفن زباله با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی زیستی آهن (III) اکسید/خاک اره است. ابتدا نانوکامپوزیت مغناطیسی Fe_3O_4/SD به روش رسوب‌دهی شیمیایی سنتز شد و بررسی ساختار و مورفولوژی نانوکامپوزیت سنتز شده، با تکنیک اسکن اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی (FE-SEM) انجام گرفت. سپس، اثر متغیرهای تأثیرگذار بر فرآیند جذبی شامل pH، زمان تماس، مقدار جاذب و دما بر حذف شاخص COD بررسی شد. نتایج پارامترهای تأثیرگذار نشان داد که بیشترین راندمان حذف COD در pH برابر ۷، مقدار جاذب ۰/۴ گرم، زمان تماس ۴۵ دقیقه و دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد با راندمان حذف حدود ۷۰ درصد مشاهده شده است. بررسی‌های ایزوترمی نیز نشان داد که فرآیند حذف از ایزوترم فروندلیچ تبعیت بیشتری کرده ($R^2 = 0.9243$) و ناهمگن بودن و چند لایه بودن فرآیند جذب تایید شد. در نهایت، نتایج نشان داد که تصفیه بار آلی شیرابه مراکز لندفیل با استفاده از فرآیند جذبی نانوکامپوزیت مغناطیسی آهن (III) اکسید/خاک اره امکان‌پذیر بوده و می‌توان به عنوان روشی کارآمد در تصفیه شیرابه مراکز لندفیل و کارخانجات کمپوست بکار برد.

کلید واژه‌ها: نانوذرات مغناطیسی، شیرابه لندفیل، نانوکامپوزیت، تصفیه، COD، ایزوترم



Evaluation of the Iron (III) oxide/sawdust nanocomposite efficiency in COD removal from landfill leachate: optimization and evaluation of adsorption isotherms

Niloofer Abedinzadeh¹, Hamid Sharafinasab², Fariba Ostovar*³

1- Assistant Professor, Faculty Member, Environmental Institute, The Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Rasht, Iran

2- MSc Graduated Student, Department of Civil Engineering- Environment, Institute of Higher Education of ACECR, Rasht, Iran

3- Research Instructor, Faculty Member, Environmental Institute, The Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Rasht, Iran

Abstract

One of the characteristics of municipal wastes is the high percentage of perishable organic matter, which is associated with a significant amount of leachate production. Waste leachate, whether fresh, compost or landfill leachate, has a variety of suspended and soluble organic and inorganic materials, and may also contain a variety of pathogens and heavy metal compounds. Therefore, the leachate can lead to many environmental problems. The purpose of this study is COD removal from landfill leachate using bio-magnetic iron (III) oxide/sawdust nanocomposite. First, Fe₃O₄/SD magnetic nanocomposite was synthesized by the chemical precipitation method and the structure and morphology of the synthesized nanocomposite were investigated using X-ray Diffraction (XRD) and Field Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) technique. Then, the effect of influential variables on the adsorption process including pH, contact time, adsorbent amount, and temperature on the removal of COD were investigated. The results of effective parameters showed that the highest COD removal efficiency was observed at pH 7, the adsorbent amount of 0.4 g, the contact time of 45 minutes, and the temperature of 45°C with a removal efficiency of about 70%. Also, the isotherm studies confirmed that the removal process followed the Freundlich isotherm more closely ($R^2 = 0.9243$) and the heterogeneity and multilayers of the adsorption process were confirmed. Finally, the results showed that treatment of the landfill centers leachate's organic load is possible using the adsorption process of Fe₃O₄/SD magnetic nanocomposite and can be used as an efficient method in leachate treatment of landfill centers and compost plants.

Keywords: Magnetic nanoparticles, Landfill leachate, Nanocomposite, Treatment, COD, Isotherm

* Corresponding author E-mail address: Fariba_ostovar@yahoo.com

مقدمه

الگوی ناصحیح مصرف در میان شهروندان در کنار توسعه بی‌رویه و غیراصولی در شهرسازی، افزایش نرخ مهاجرت از نواحی روستایی به شهری، افزایش جمعیت شهرها، تنوع تولید روزافزون انواع محصولات و کالاها به‌ویژه بسته‌بندی‌های آن‌ها، افزایش تبلیغات در استفاده از کالاها و محصولات گوناگون و بسیاری از عوامل دیگر امروزه به مشکلات پیچیده زندگی شهری دامن زده و تبدیل به یکی از معضلات بهداشتی و زیست محیطی شده است. امروزه روند صعودی تولید مواد زائد جامد مشکلی است که تقریباً از حالت ناملموس به یکی از چند معضل بزرگ جوامع بشری تبدیل شده است (دانشگاهی، ۱۳۸۸).

زباله‌ها در یک دسته‌بندی کلی شامل زباله‌های تر و خشک هستند؛ از زباله‌های تر می‌توان به پوست میوه، سبزیجات و پسماندهای فضای سبز اشاره کرد. از زباله‌های خشک و فسادناپذیر نیز می‌توان انواع فلزات، پلاستیک، پارچه، شیشه، چوب و کاغذ را نام برد. یکی از مشخصه‌های زباله‌های شهری درصد بالای مواد آلی فسادپذیر (۶۰ تا ۷۰ درصد) است که با تولید میزان قابل توجه شیرابه همراه است. شیرابه در اثر آزاد شدن رطوبت مازاد مواد زائد، تجزیه مواد آلی و یا منابع خارجی مانند زه‌کش آب‌های سطحی، آب باران و یا آب‌های زیرزمینی که وارد زباله می‌شوند، به وجود می‌آید. شیرابه حاصل از زباله‌های تازه، توده‌های کمپوست و یا محل دفن، دارای انواع مواد آلی و معدنی به شکل معلق و محلول بوده و همچنین ممکن است دارای انواع عوامل بیماری‌زا و ترکیبات فلزات سنگین نیز باشد. بنابراین دفع مستقیم شیرابه در طبیعت و زمین‌های زراعی و یا عدم اعمال مدیریت صحیح آن می‌تواند منجر به مشکلات زیست‌محیطی حادی از جمله: آلوده‌سازی آب‌های سطحی و عمقی، تخریب خاک‌ها، تولید بوهای نامطبوع، انتقال بیماری‌ها و گسترش حشرات موذی شود (El-Fadel, Findikakis, & Leckie, 1997).

تصفیه شیرابه به‌عنوان یکی از مهم‌ترین مسائل زیست‌محیطی به‌ندرت در ایران مورد مطالعه قرار گرفته است و از طرفی آلودگی شیرابه می‌تواند خطرات محیط زیستی جبران‌ناپذیری به محیط‌زیست وارد نماید؛ لذا تصفیه شیرابه با استفاده از روش‌ها و تکنیک‌های ارزان و در دسترس، امری اجتناب‌ناپذیر به نظر می‌رسد (عمرانی، ۱۳۸۹).

از روش‌های مختلف تصفیه شیرابه می‌توان فرآیندهای فیزیکی (Bashir, Aziz, Yusoff, Huqe, & Mohajeri, 2010; Erabee et al., 2018; Guo et al., 2019; Sletten, Benjamin, Horng, & Ferguson, 1995; Zamri, Kamaruddin, Yusoff, Aziz, & Foo, 2017; Bioloژیکی (2017; Pashaki, Khojastehpour, Ebrahimi-Nik, & Rohani; Yong, Bashir, Ng, 2019; Deng et al., 2019; Han, Duan, Cao, Zhu, & Ho, 2020; Umamaheswari, 2018; Sethupathi, & Lim, 2018) و فرآیندهای شیمیایی (Bharathkumar, Shanthakumar, & Gothandam, 2020; Yang, Karczewska-Golec, Styczynski, Bajda, & Drewniak) را نام برد.

اخیراً فرآیندهای جذبی به دلیل کارایی آسان، هزینه پایین و راندمان بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. پدیده جذب در اکثر سیستم‌های فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی به‌کار می‌رود. جذب با استفاده از جامدهایی مانند کربن فعال (Qu, Huang, Yu, Chen, & Kong, 2011; Wu et al., 2011)؛ هیدریدهای فلزی (Al-Saad et al., 2012; Hou et al., 2020; Liu et al., 2019; Setayesh, Nazari, 2008; Wu et al., 2011)؛ پلیمرهای رسانا (Maghbool, 2020)؛ پلیمرهای رسانا (Saçak, Akbulut, & Batchelder, 1998)؛ Ansari & Mosayebzadeh, 2011) و غیره که به‌طور گسترده در صنعت برای تصفیه آب و پساب به‌کار می‌رود؛ انجام می‌گیرد. یکی از جاذب‌های مورد استفاده در تصفیه آب و پساب، اکسیدهای آهن می‌باشند که به‌دلیل قابلیت حذف بالا و هزینه کمتر، جاذب‌های بسیار مؤثری برای تصفیه پساب هستند. همچنین، استفاده از جاذب‌های زیستی مانند خاک اره به دلیل هزینه پایین، به عنوان یکی از بسترهای مناسب در سنتز نانوکامپوزیت‌ها مطرح می‌شوند.

مطالعات بسیاری در زمینه تصفیه شیرابه‌های مراکز دفن و کارخانجات کمپوست انجام گرفته است که تعدادی از مطالعات جدید به شرح زیر است.

در بررسی مطالعات پیشین، Al-Saad و همکارانش در سال ۲۰۱۲ به بررسی کاربرد نانوذرات اکسید آهن در حذف فلزات سنگین از آب آلوده پرداختند. آن‌ها ۱۰ میلی‌لیتر از محلول‌های آبی آلوده به فلزات مختلف شامل آلومینیوم (Al III)، آرسنیک (As III)، کادمیوم (Cd II)، و کبالت (Cd II) را به‌طور سنتزی تهیه و با نانوذرات اکسید آهن تیمار دادند. بررسی شرایط پارامترهای عملیاتی مانند pH، زمان تماس، دما، مقدار $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و غلظت فلز نشان داد که حداکثر درصد حذف (٪) برای تمام فلزات آزمایش شده در مدت زمان کوتاهی (۵ دقیقه) حاصل شد. حداکثر درصد حذف (٪) هر دو Cu (II) و As (II) به بیش از ۹۵٪ رسید، در حالی که فلز دیگر بین ۳۵٪ و ۶۵٪ حذف داشت. همچنین، افزایش pH محلول منجر به افزایش درصد حذف برای همه فلزات به جز Al که دارای شکل فلات با pH بود، شد. درصد حذف فلز آلومینیوم در pH برابر ۵ به حداکثر رسید و در pH بالاتر کاهش درصد حذف مشاهده شد (Al-Saad et al., 2012).

همچنین، Hou و همکارانش در سال ۲۰۲۰، از نانوذرات Fe_3O_4 به عنوان یک کاتالیزور در تولید کامپوزیت کربن فعال از کود گاو (Fe_3O_4 @ CDAC) در تصفیه فاضلاب گاوداری به روش ازن زنی حباب کاتالیزوری استفاده کردند تا جهت تصفیه فاضلاب گازدار تصفیه شده از نظر بیولوژیکی به روش BPCGW اصلاح شود. نتایج نشان داد هنگامی که pH، مقدار ازن، قطر حباب ازن و دوز کاتالیزور ازن سازی به ترتیب ۷، ۰/۴ لیتر در دقیقه، ۵ میکرومتر و ۳ گرم در لیتر بود، راندمان حذف COD به ۷۴ درصد و نسبت اکسیژن بیوشیمیایی به اکسیژن خواهی شیمیایی (BOD_5/COD) از ۰/۰۴ به ۰/۵۲ افزایش یافت، که به انتقال الکترون Fe^{2+} و Fe^{3+} در Fe_3O_4 و افزایش رادیکال های هیدروکسیل با واکنش یون های آهن و ازن نسبت داده شد. در همین حال، مشتقات بنزن، نفتالین و پروتئین های معطر نیز به طور قابل توجهی حذف شدند (Hou et al., 2020).

Umamaheswari و همکارانش نیز در سال ۲۰۲۰ به مطالعه امکان سنجی بهینه سازی فرآیندهای ترکیبی اکسیداسیون پیشرفته ازن زنی، پروکسون و ازن زنی فوتولیتیک برای تصفیه شیرابه حاصل از زباله جامد شهری پرداختند. شرایط بهینه شده فرآیند ازن زنی فوتولیتیک (با شدت زیر ۱۵ W-UVC؛ طول موج ۲۵۴ نانومتر) در مقادیر پارامترهای عملیاتی، pH برابر ۹؛ زمان تماس: ۶۰ دقیقه و غلظت ازن: ۵ گرم در ساعت برای یک لیتر شیرابه با حداکثر کاهش COD و NH_3-N به ترتیب ۷۰ و ۸۰ درصد مشاهده شد؛ در حالی که تحت همان شرایط عملیاتی، فرآیند ازن زنی ۴۵٪ حذف COD و ۵۰٪ حذف NH_3-N را فراهم کرد. فرآیند پراکسون نیز با غلظت H_2O_2 برابر ۸۰۰ میلی گرم در لیتر، حداکثر بازده حذف COD و NH_3-N به ترتیب برابر ۶۱ و ۵۹/۷ درصد را نشان داد (Umamaheswari et al., 2020). در مطالعه ای دیگر، Guo و همکارانش در سال ۲۰۱۸، کامپوزیت گرافیت لایه ای / Co_3O_4 / Fe_2O_3 را ساخته و در تصفیه شیرابه مرکز دفن زباله با فعال سازی پرسولفات پتاسیم استفاده نمودند. شناسایی جاذب سنتزی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه X، و طیف سنجی فوتوالکترون اشعه X انجام گرفت. با بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی مهم در حذف شیرابه زباله به طور سیستماتیک، نتایج نشان داد که جاذب مذکور، ۹۰/۱۶٪ NH_4^+-N و ۶۷/۱٪ COD شیرابه محل دفن زباله را می تواند در شرایط بهینه شده pH برابر ۵، غلظت پتاسیم پرسولفات ۵M٪ و مقدار جاذب EG / Co_3O_4 / Fe_2O_3 برابر ۰/۱ گرم حذف نماید (Guo et al., 2019).

مطالعه دیگری تحت عنوان اثرات رزین های تبادل یونی در اشکال مختلف یونی متحرک در تصفیه شیرابه زباله های نیمه هوایی توسط Bashir و همکارانش در سال ۲۰۱۰ انجام گرفت. از رزین مصنوعی INDION 225 Na به عنوان مبدل کاتیونی در دو فرم H^+ و Na^+ و رزین INDION FFIP MB به عنوان مبدل آنیونی به دو شکل هیدروکسید از OH_2 و کلسیمی از Cl_2 در این مطالعه استفاده شد. نتایج نشان داد که حذف بهتر رنگ، COD و NH_3-N با استفاده از INDION 225 Na در H^+ در مقایسه با فرم Na^+ ، مشاهده شده است؛ در حالی که با استفاده از INDION FFIP MB در فرم OH_2 یا Cl_2 تفاوت عملکرد مشاهده نشد. با استفاده از رزین کاتیونی و به دنبال آن رزین آنیونی، ۹۷، ۸۸ و ۹۴ درصد به ترتیب حذف رنگ، COD و NH_3-N حاصل شد (Bashir et al., 2010).

Deng و همکارانش نیز در سال ۲۰۲۰ به بررسی و مرور سیستم های الکتروشیمیایی برای تصفیه شیرابه دفن زباله: عملکرد، مکانیسم، کاربرد، کاستی و طرح بهبود پرداختند. در این بررسی، فرایندهای مستقل الکتروشیمیایی (اکسیداسیون الکتروشیمیایی، کاهش الکتروشیمیایی، انعقاد الکتروشیمیایی، فرآیند الکتروفنتون، فرآیند الکتروکود سب بعدی و فرآیند الکتروشیمیایی غشای تبادل یونی) و فرایندهای یکپارچه الکتروشیمیایی (فرآیند اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی و فرآیند الکتروشیمیایی بیولوژیکی) برای تصفیه شیرابه دفن زباله خلاصه شدند، که شامل عملکرد، مکانیسم، کاربرد، مشکلات موجود و طرح های بهبودی مانند مقرون به صرفه بودن است. با توجه به اینکه فرآیند الکتروشیمیایی یک فناوری پایدار است و پتانسیلی برای پیش تصفیه یا تصفیه پیشرفته شیرابه دفن زباله در کاربردهای مهندسی عملی دارد؛ آنها تأیید کردند که می توان از فرایندهای مستقل الکتروشیمیایی یا فرآیند ادغام الکتروشیمیایی برای حذف موثر بخشی از آلاینده ها از شیرابه محل دفن زباله استفاده نمود. همچنین، برای دستیابی به استاندارد تصفیه شیرابه محل دفن زباله، فرایندهای مختلف الکتروشیمیایی برای تولید سیستم الکتروشیمیایی کامپوزیت باید یکپارچه شود (Deng et al., 2019).

در پژوهشی دیگر، Erabee و همکارانش در سال ۲۰۱۷ تصفیه شیرابه دفن زباله با استفاده از کربن فعال (AC) اصلاح شده با سه روش مختلف اصلاحی را بررسی نمودند. این مطالعه با استفاده از سه روش اصلاح AC تولید شده از پوسته نارگیل با تیمار آن با اسید (HNO_3)، پرمنگنات پتاسیم ($KMnO_4$) و کلسینه کردن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد برای بهبود ظرفیت جذب مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی AC از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱، آنالیز الگوی طیف سنجی اشعه ایکس پراکندگی انرژی^۲ و آنالیز مادون قرمز تبدیل فوریه^۳ مورد مطالعه قرار گرفت. پارامترهای کیفیت آب مانند pH، TSS، آمونیاک-نیترژن و چند فلز سنگین در نظر گرفته

¹ Scanning Electron Microscope: SEM

² Energy Dispersive X-Ray Analysis: EDX

³ Fourier-transform infrared spectroscopy: FT-IR

شد. بهترین کارایی حذف زمانی حاصل شد که AC با KMnO_4 برای تصفیه و جهت حذف $\text{NH}_3\text{-N}$ ، روی، TSS و سولفید مورد استفاده قرار گرفت و راندمان‌های حذف ۹۱، ۹۹، ۸۶، ۱۰۰ و ۵۷ درصد در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه به ترتیب برای حذف TSS، $\text{NH}_3\text{-N}$ ، روی، مس و S^{2-} مشاهده شد. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که روش ترکیبی با استفاده از فرآیند الکترولیز با جذب AC راهی موثر برای حذف مواد معلق و فلزات سنگین از شیرابه محل دفن زباله است و می‌تواند آلودگی محیط زیست را کاهش دهد (Erabee et al., 2018). هدف از این پژوهش، سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی زیستی آهن (III) اکسید در بستر خاک اره و بررسی میزان حذف اکسیژن‌خواهی شیمیایی^۱ شیرابه لندفیل است. پارامترهای تأثیرگذار بر فرآیند حذف مانند اثر pH، مقدار جاذب، زمان تماس و دما بر فرآیند حذف بررسی شد و مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و هالسی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی به کار رفته در این پژوهش، از جمله اسید سولفوریک، آهن (III) کلرید، سدیم سولفیت، آمونیاک ۳۳٪، اسید هیدروکلریک، سدیم هیدروکسید، نقره سولفات، جیوه سولفات، و پتاسیم دی‌کرومات با درجه خلوص بالا از شرکت مرک آلمان تهیه شد. از خاک اره چوب نراد به عنوان بستر زیستی تهیه شده از کارگاه نجاری و با مش ۵۰-۳۵ استفاده شد. همچنین، در کلیه آزمایش‌ها از آب دو بار تقطیر و شیشه آلات حجمی با دقت مناسب استفاده شده است.

- تجهیزات

جهت آنالیز COD به عنوان شاخص بررسی تصفیه‌پذیری شیرابه لندفیل از دستگاه ترمو راکتور و هاضم COD، مدل AL 125 ساخت شرکت Aqualytic کشور آلمان و به روش Close Reflux استفاده شد (Federation & Association, 2005). همچنین، آنالیز اولیه غلظت نیترات، آمونیاک، و فسفات به روش اسپکتروفتومتری با دستگاه اسپکتروفتومتر GENWAY انجام گرفت (Federation & Association, 2005). پارامتر BOD_5 با استفاده از دستگاه دیجیتال BOD متر ۶متر خانه AQUA LYTIC AL و انکوباتور اندازه‌گیری شد و جهت وزن نمودن مواد شیمیایی از ترازوی دیجیتال ELECTRONIC BALANCE HR 120i مدل B2004FA با دقت ۴ رقم اعشار استفاده شد. همچنین، از دستگاه مولتی پارامتر AQUA LYTIC AL 610 جهت اندازه‌گیری pH، و هدایت الکتریکی استفاده شد.

- سنتز نانوکامپوزیت $\text{SD/Fe}_3\text{O}_4$

سنتز نانوکامپوزیت خاک اره مغناطیسی به روش احیا شیمیایی انجام گرفت. ابتدا نمونه ۱ با افزودن ۳۰ میلی لیتر محلول $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با غلظت ۲ مولار و ۵۰ میلی لیتر سدیم سولفیت (Na_2SO_3) ۱ مولار و همزدن روی استیر با دور ملایم تهیه شد. سپس نمونه ۲ با آماده‌سازی ۲ گرم خاک اره با مش ۵۰-۳۵ و ۵۱ میلی لیتر آمونیاک ۳۰ درصد و همزدن روی استیر با دور ملایم به مدت ۲۰ دقیقه آماده شد. پس از هم خوردن کامل نمونه ۱ و تغییر رنگ محلول به رنگ نارنجی پررنگ، نمونه ۲ به نمونه ۱ اضافه شده و به مدت ۴ ساعت همزده شد تا نانوذرات Fe_3O_4 به طور کامل سنتز شود. سپس، با استفاده از مگنت سوپرمغناطیسی، نانوکامپوزیت سنتزی از محلول آبی جداسازی شد و جهت حذف آمونیاک باقیمانده، چندین بار با آب مقطر تا رسیدن به pH خنثی شستشو داده شد. در نهایت نانوکامپوزیت سنتزی به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ °C خشک شد (Hou et al., 2020; Liu et al., 2019; Tavakoli, Safa, & Abedinzadeh, 2019).

- شناسایی جاذب

جهت تأیید سنتز نانوکامپوزیت، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{SD/Fe}_3\text{O}_4$ با دستگاه اشعه ایکس Philips مدل pw1840 در محدوده $2\theta = 10\text{-}70^\circ$ گرفته شد ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). همچنین، جهت پی بردن به خصوصیات سطح نانوکامپوزیت، مورفولوژی سطح و هم چنین اندازه ذرات روی سطح آن، از تکنیک تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشری میدانی^۲ با میکروسکوپ الکترونی MIRA3 ساخت شرکت TESCAN دارای قدرت تفکیک در حد ۱/۵ nm در ولتاژ ۱۵ KV و ۴/۵ nm در ولتاژ ۱ KV استفاده شد.

- روش آزمون

جهت بررسی اثر پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند جذب، اثر پارامترهایی از قبیل pH (۳-۱۳)، زمان تماس (۲۵-۶۵ دقیقه)، مقدار جاذب

¹ Chemical Oxygen Demand: COD

² Field Emission Scanning Electron Microscopes: FE-SEM

(۱/۰۰ - ۰/۰۵ گرم) و دما (۶۵-۲۵ درجه سانتی‌گراد) مورد بررسی قرار گرفت. تنظیم pH با محلول‌هایی با غلظت ۰/۱ مولار از HCl و NaOH انجام شد. در پایان هر آزمون، آنالیز COD جهت تعیین میزان بار آلی باقیمانده و اکسایش‌خواهی شیمیایی انجام گرفت و مقایسه‌ای بین نتایج به دست آمده، جهت تعیین مقادیر بهینه حذف انجام شد. هر کدام از آزمون‌های آزمایشگاهی ۳ بار تکرار شد و میانگین نتایج گزارش شد.

- بررسی ایزوترمی

ایزوترم جذب سطحی براساس این فرضیه است که عمل جذب در تمام سطح انجام می‌گیرد و مستقل از سطوح اشغال شده است. مدل‌های ایزوترم، ارتباط بین غلظت‌های یون فلزی در محلول و مقدار یون جذب شده روی جاذب خاص را در دمای ثابت نشان می‌دهد. جهت تعیین ظرفیت جذب نانوجاذب مغناطیسی Fe₃O₄/SD جهت حذف COD شیرابه، مدل‌های ایزوترم لانگمویر (معادله ۱)، فروندلیچ (معادله ۲) و ایزوترم هالسی (معادله ۳) مورد بررسی قرار گرفتند.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_e} \quad (1)$$

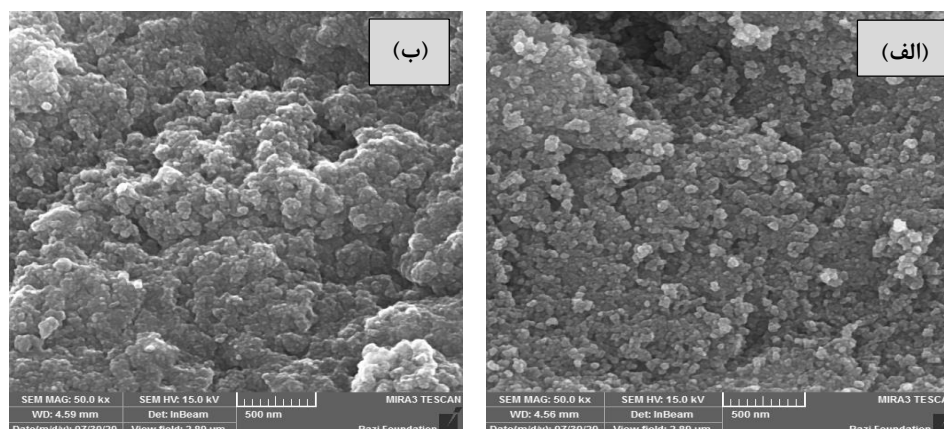
$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n_H} (\ln K_H) - \frac{1}{n_H} \left(\ln \frac{1}{C_e} \right) \quad (3)$$

در رابطه (۱)، C_e غلظت تعادلی جذب‌شونده (mg/L)، q_m ماکزیمم مقدار ماده جذب‌شونده (mg/g)، K_L ثابت لانگمویر در ارتباط با وابستگی سایت‌های سطح (L/mg) (Srivastava & Hasan, 2011)، و در رابطه (۲)، n و K_F ثابت‌های معادله فروندلیچ بوده و مشخص‌کننده ظرفیت جذب و شدت آن می‌باشند. بزرگی ثابت فروندلیچ (n) معیاری از میزان مطلوب بودن جذب است. مقادیر n بین ۱ تا ۱۰ نشان‌دهنده جذب مطلوب است (Joshi, Garg, Kataria, & Kadirvelu, 2019). همچنین، در رابطه (۳)، n و K_H ثابت‌های ایزوترم هالسی هستند که از شیب و عرض از مبدا نمودار Lnq_e در برابر LnC_e به دست می‌آیند (Tavakoli et al., 2019).

یافته‌های پژوهش

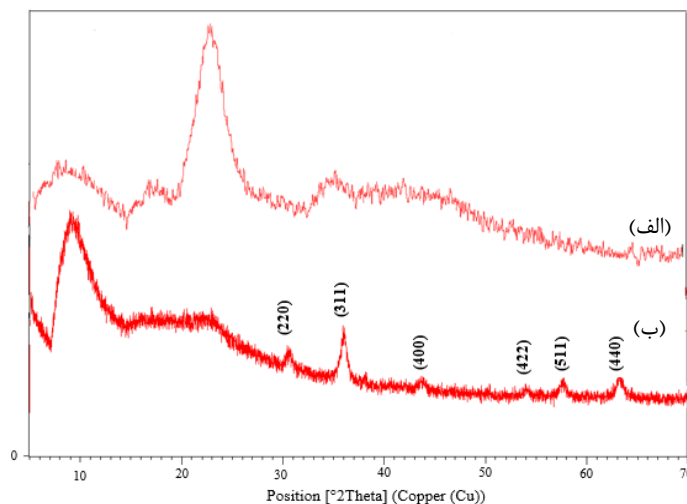
- مورفولوژی سطح نانوکامپوزیت با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FE-SEM) مورفولوژی نانوکامپوزیت سنتزی، قبل و بعد از تصفیه شیرابه با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی بررسی شد. تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت Fe₃O₄/SD قبل و پس از فرآیند تصفیه به ترتیب در شکل ۱ (الف) و (ب) نشان داده شده است.



شکل ۱: تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت Fe₃O₄/ خاک اره با وضوح ۵۰۰ nm، (الف) قبل از فرآیند تصفیه، (ب) بعد از فرآیند تصفیه

- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)^۱

جهت تأیید تشکیل نانوکامپوزیت مغناطیسی سنتزی و ساختار کریستالوگرافی، از الگوی پراش اشعه ایکس استفاده شد. الگوی XRD بستر خاک اره و نانوکامپوزیت Fe_3O_4/SD ، به ترتیب در شکل ۲ (الف)، (ب) نشان داده شده است.



شکل ۲: آنالیز پراش اشعه ایکس، (الف) خاک اره، (ب) نانوکامپوزیت Fe_3O_4/SD

- مشخصات عمومی شیرابه

چندین نمونه از شیرابه مرکز دفن زباله سراوان در بازه‌های زمانی مختلف گرفته شد و تحت دمای $4^{\circ}C$ به آزمایشگاه منتقل شد. سپس، در آزمایشگاه مورد آنالیز فیزیکوشیمیایی قرار گرفت. هرکدام از آزمون‌ها سه بار تکرار شد و میانگین نتایج بررسی شده گزارش شد. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی شیرابه مورد آزمایش در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: شناسایی و آنالیز شیرابه مرکز دفن سراوان

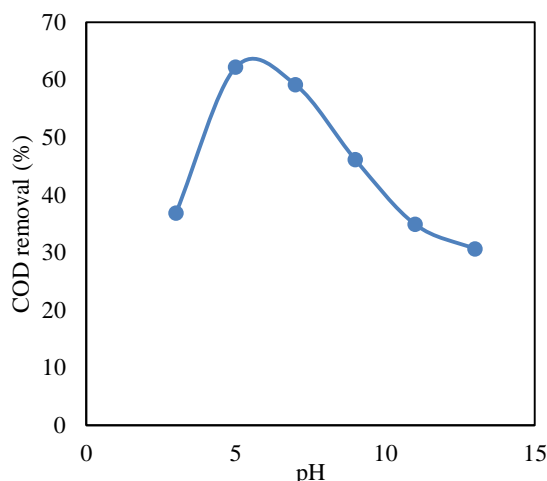
عنوان	pH	TDS (mg/L)	EC (mS/cm)	COD (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	آمونیاک (mg/L)	نیترات (mg/L)	فسفات (mg/L)
میانگین	۸/۴۴	۱۰۱۰۶/۶۷	۱۵/۸۲	۳۸۰۲/۳	۸۴۸	۴۴/۰۷	۱۴/۳۶	۶/۰۸۱
انحراف استاندارد	۰/۰۵۴	۱۵۵/۲۰۶	۰/۲۶۶	۷/۱۳۵	۲۸/۶۰	۰/۰۴۱	۰/۰۶۱	۰/۰۴۵

- بررسی پارامترهای موثر بر حذف COD شیرابه لندفیل با استفاده از نانوکامپوزیت آهن (III) اکسید/خاک اره

• اثر pH

pH محلول، یکی از مهمترین پارامترهای کنترل کننده بر فرایند حذف به روش جذبی است. برای مطالعه تاثیر این پارامتر بر میزان تصفیه شیرابه با استفاده از نانوکامپوزیت آهن (III) اکسید/خاک اره، محدوده pH ۳ تا ۱۳ با افزودن محلول‌های رقیق HCl و NaOH به نمونه شیرابه گرفته شده بررسی شد. حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر از شیرابه با مقدار ۰/۲ گرم نانوکامپوزیت مغناطیسی در دمای $25^{\circ}C$ و زمان تماس ۴۵ دقیقه توسط شیکر و با سرعت ۱۵۰ rpm همزده شد. پس از پایان زمان واکنش، مقداری از محلول را برداشته و با جداسازی نانوکامپوزیت مغناطیسی با استفاده از آهنربای سوپر مغناطیس، میزان آلاینده‌های آلی قابل اکسید شدن با آنالیز COD مورد آزمایش و ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل ۳ نشان داده شده است.

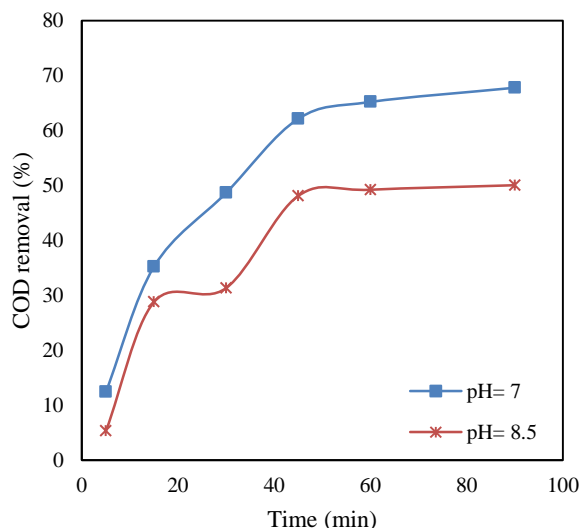
^۱ X-ray diffraction



شکل ۳: تأثیر pH بر میزان تصفیه شیرابه با استفاده از نانوکامپوزیت Fe_3O_4/SD (مقدار جاذب: ۰/۲۰ g، زمان تماس: ۴۵ دقیقه، دما: ۲۵ درجه سانتی گراد، pH=۳-۱۳)

• اثر زمان تماس

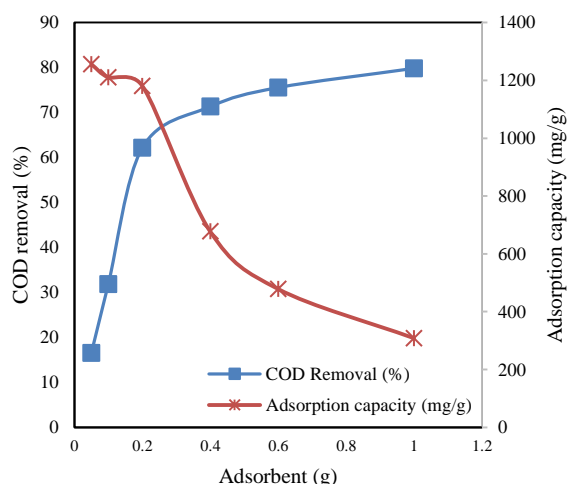
زمان تماس آنالیت و جاذب، یکی از پارامترهای اساسی در مطالعه فرایند بر جذب و ارزیابی قابلیت جاذبها و مقایسه آنها با یکدیگر است. یقیناً دستیابی به ظرفیت جذب مطلوب در کوتاهترین بازه زمانی و برقراری تعادل، از ویژگی‌های بارز یک جاذب ارزشمند است. به منظور تعیین زمان تماس مناسب برای حداکثر جذب و حذف COD، ۰/۲ g از جاذب Fe_3O_4/SD با ۱۰۰ mL نمونه شیرابه در مدت زمان‌های مختلف (۵-۹۰ دقیقه) همراه با هم زدن در دمای محیط و دو pH مختلف ۷ و ۸/۵ که به ترتیب pHهای بهینه و pH شیرابه می‌باشند؛ تماس داده شد. نتایج بدست آمده در شکل ۴ آورده شده است.



شکل ۴: اثر زمان تماس بر میزان تصفیه شیرابه با استفاده از نانوکامپوزیت Fe_3O_4/SD (مقدار جاذب: ۰/۲۰ g، زمان تماس: ۵-۹۰ دقیقه، دما: ۲۵ درجه سانتی گراد، pH=۸/۵ و ۷)

• اثر مقدار نانوکامپوزیت مغناطیسی

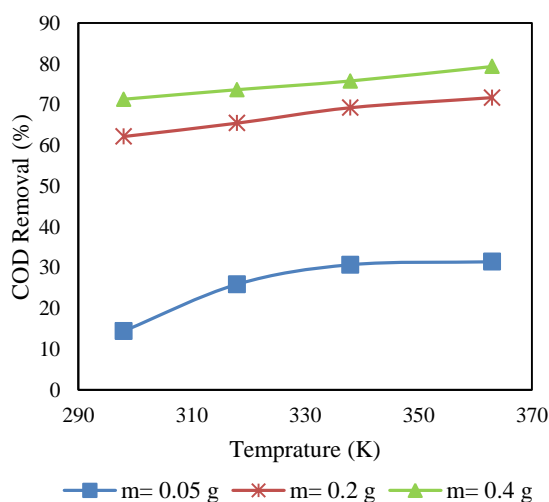
مقدار نانوکامپوزیت مغناطیسی مورد استفاده در فرایند حذف COD، یک عامل مهم در تعیین ظرفیت جذب در فرآیندهای تصفیه است. به منظور بررسی این اثر، مقادیر مختلف جاذب (۱/۰۵-۰/۰۵ g) به ۱۰۰ mL شیرابه در pH ۷ و زمان بهینه برابر ۴۵ دقیقه اضافه و توسط شیکر با دور ۱۵۰ rpm و دمای محیط هم زده شد. در نهایت، پس از جداسازی جاذب با استفاده از مگنت سوپرمغناطیس، میزان COD باقیمانده در شیرابه و ظرفیت جذب جاذب اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل در شکل ۵ ارائه شده است.



شکل ۵: اثر مقدار جاذب بر میزان تصفیه شیرابه با استفاده از نانوکامپوزیت Fe_3O_4/SD (مقدار جاذب: $0.1/0.05 - 1/0.0$ ، زمان تماس: ۴۵ دقیقه، دما: ۲۵ درجه سانتی گراد، $pH=7$)

• اثر دما بر فرآیند حذف

دما پارامتر مهمی است که بر ظرفیت جذب در کاربردهای صنعتی تأثیر می‌گذارد. همچنین دما اطلاعات مهمی در مورد کمیت‌های ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس جهت بررسی خود به خودی بودن واکنش (ΔG°)، تغییر آنتالپی استاندارد (ΔH°) و آنتروپی استاندارد (ΔS°) در اختیار می‌گذارد. به منظور بررسی اثر دما بر میزان حذف COD شیرابه توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی Fe_3O_4/SD ، گستره دمایی ۲۹۸-۳۶۳ K معادل ۲۵ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد. سه مقدار وزنی برابر 0.05 ، 0.20 و 0.40 g از جاذب مورد نظر به 100 mL از شیرابه گرفته شده افزوده شد و به مدت ۴۵ دقیقه توسط شیکر دارای حمام آب در دماهای ذکر شده و در pH بهینه هم زده شد. پس از پایان زمان تماس، جاذب مغناطیسی توسط مگنت سوپرمغناطیس از شیرابه جداسازی شد و میزان COD باقیمانده در نمونه آنالیز و ثبت شد. نتایج بدست آمده در شکل ۶ آورده شده است.

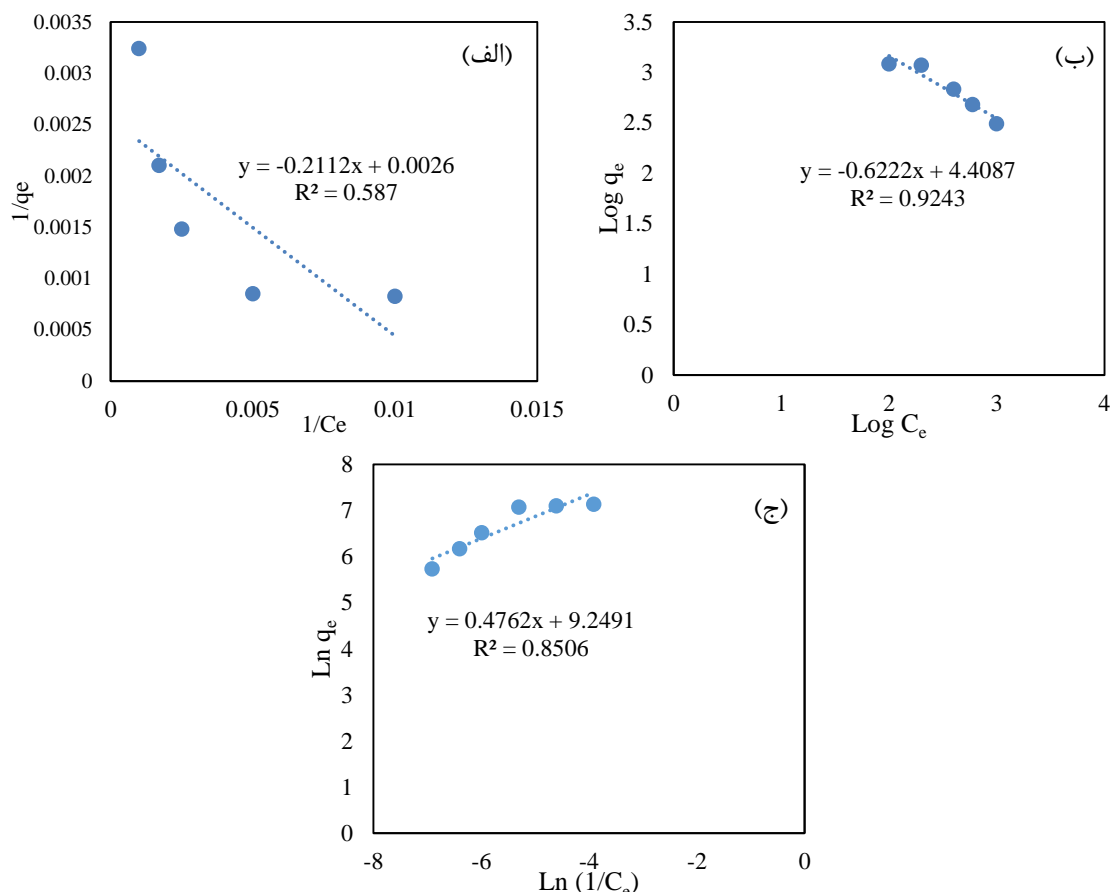


شکل ۶: اثر دما بر میزان تصفیه شیرابه با استفاده از نانوکامپوزیت Fe_3O_4/SD (مقدار جاذب: $0.05/0.20$ ، 0.40 و $0.05/0.20$ ، زمان تماس: ۴۵ دقیقه، دما: ۲۵-۹۰ درجه سانتی گراد، $pH=7$)

• ایزوترم فرآیند حذف COD شیرابه لندفیل با استفاده از نانوکامپوزیت Fe_3O_4/SD

ایزوترم جذب سطحی براساس این فرضیه است که عمل جذب در تمام سطح انجام می‌شود و مستقل از سطوح اشغال شده است. مدل‌های ایزوترم، ارتباط بین غلظت‌های یون فلزی در محلول و مقدار یون جذب شده روی جاذب خاص را در دمای ثابت نشان می‌دهد. جهت

تعیین ظرفیت جذب نانوجاذب مغناطیسی Fe_3O_4/SD جهت حذف COD شیرابه، مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و هالسی مورد بررسی قرار گرفتند. نمودار خطی ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و هالسی برای حذف COD شیرابه به ترتیب در شکل‌های ۷ (الف)، (ب) و (ج) نمایش داده شده‌اند. همچنین مقادیر ثابت‌های مربوط به مدل‌های مذکور، همراه با ضریب همبستگی آنها در جدول ۲ ارائه شده است.



شکل ۷: (الف) ایزوترم خطی لانگمویر (ب) ایزوترم فروندلیچ و (ج) ایزوترم هالسی برای جذب COD شیرابه با استفاده از نانوکامپوزیت Fe_3O_4/SD

جدول ۲: مقادیر مربوط به ثابت‌های لانگمویر، فروندلیچ و هالسی برای حذف COD شیرابه با استفاده از جاذب مغناطیسی Fe_3O_4/SD

ثابت‌های لانگمویر			
q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L
۳۸۴/۶۱	۰/۰۱۲	۰/۵۸۷	۰/۹۱۳
ثابت‌های فروندلیچ			
n	K_F	R^2	
۱/۶۰۷	۲۵۶۲۷/۱۳	۰/۹۲۴۳	
ثابت‌های هالسی			
n_H	K_H (mg/L)	R^2	
۲/۰۹۹	$۳/۷ \times 10^{-۱}$	۰/۸۵۰۶	

بحث و نتیجه‌گیری

– بررسی مورفولوژی سطح نانوکامپوزیت با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FE-SEM) با توجه به تصاویر شکل ۱ (الف) که مربوط به نانوکامپوزیت Fe_3O_4/SD قبل از حذف آلاینده‌ها است؛ پوشش نانوذرات Fe_3O_4 روی بستر خاک اره کاملاً مشهود است و نانوذرات کروی Fe_3O_4 روی خاک اره تجمع کرده‌اند و این یافته در مقالات مشابه تأیید شده است (Fan et

(al., 2019; Kataria & Garg, 2019; Yusoff, Salimi, & Jamlos, 2017) اندازه نانوذرات پوشش داده شده روی خاک اره با متوسط اندازه ۲۸/۳۶ nm است که تاییدی بر سنتز کامل و دقیق نانوکامپوزیت و قرار گرفتن در محدوده نانوذرات است و تخلخل نانوکامپوزیت سنتزی نیز مشاهده می‌شود. شکل ۱ (ب)، نانوکامپوزیت سنتزی بعد از فرآیند تصفیه را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، وجود آلاینده‌ها روی سطح جاذب با ظهور ذرات بیشتر و سطح شلوغر نمایان شده است و اندازه ذرات نانوکامپوزیت نسبت به قبل از فرآیند حذف، بزرگتر شده و در محدوده متوسط ۳۲/۹۱ nm قرار گرفته است که نشان‌دهنده ایجاد واکنش بین نانوکامپوزیت سنتزی و آلاینده‌های آلی و معدنی موجود در شیرابه است.

- تفسیر و بررسی تصاویر پراش اشعه ایکس نانوکامپوزیت سنتزی Fe₃O₄/SD

الگوی XRD مربوط به خاک اره در شکل ۲ (الف) آورده شده که به علت ساختار آمورف خاک اره، پیک زیادی مشاهده نشده و فقط یک پیک مشخص در ناحیه حدود $2\theta = 23^\circ$ ظاهر شده است. با توجه به شکل ۲ (ب)، تمام قله‌های پراش را می‌توان به نقاط hkl برابر (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۳۳) صفحه Fe₃O₄ با ساختار اسپینل معکوس اختصاص داد (شماره JCPDS 19-0629، $a = 8.396 \text{ \AA}$). بنابراین، صفحات حاصل با ساختار اسپینل معکوس مطابقت دارند و از یون‌های اکسید در یک آرایش بسته‌بندی شده مکعب با فرم کامپوزیت مرکزی (fcc) تشکیل شده‌اند. شکل باریک قله‌ها نشان می‌دهد که نانوذرات Fe₃O₄ از کیفیت بلوری خوبی برخوردار هستند. این مشاهدات در مقالات مشابه که به بررسی ساختار نانوذرات Fe₃O₄ پرداخته‌اند؛ توسط Abdullah و همکارانش در سال ۲۰۲۰، Kataria و Garg در سال ۲۰۱۹، Silva و همکارانش در سال ۲۰۱۳، Taimoory و همکارانش در سال ۲۰۱۷ و Wang و همکارانش در سال ۲۰۱۶ تایید شد (Abdullah et al., 2020; Kataria & Garg, 2019; Silva, Andrade, Silva, Valladares, & Aguiar, 2013; Taimoory et al., 2017; Wang et al., 2016). همچنین، پیک مربوط به بستر خاک اره در دو محدوده $2\theta = 10^\circ$ و $2\theta = 23^\circ$ به دلیل برهمکنش با نانوذرات روی بستر پدیدار شده است و شیفت در مقدار 2θ به دلیل واکنش خاک اره با سطح نانوذرات Fe₃O₄ صورت گرفته است.

- بررسی اثر پارامترهای تاثیرگذار بر فرآیند جذب COD

• بررسی اثر pH

با توجه به نتایج شکل ۳، با افزایش pH درصد حذف COD شیرابه افزایش می‌یابد. همانطور که مشاهده می‌شود؛ بیشترین میزان حذف در pH=۵ اتفاق می‌افتد و با افزایش بیشتر pH درصد جذب کاهش می‌یابد. pH نمونه شیرابه مورد بررسی حدود ۸/۵ اندازه‌گیری شد؛ درحالی‌که بیشترین راندمان حذف در pH ۵ مشاهده شد اما تفاوت کمی در میزان حذف COD در pH برابر ۵ و ۷ مشاهده شد. در حقیقت می‌توان اینگونه تفسیر کرد که به دلیل قلیایی بودن محیط شیرابه و سطح مثبت نانوکامپوزیت سنتزی با بستر خاک اره، جذب سطحی کم بوده و زمانیکه pH شیرابه کاهش می‌یابد؛ جاذبه الکتروستاتیک بین نانوکامپوزیت مغناطیسی و آلاینده‌های موجود در شیرابه بوجود آمده و حذف COD بالاتری مشاهده می‌شود. همچنین به دلیل تخریب ساختار آهن (III) اکسید در محیط‌های بسیار اسیدی، راندمان حذف در pHهای پایینتر کم است (Guo et al., 2019). این نتیجه در پژوهشی دیگر که توسط Katariaa و همکارانش در بررسی راندمان حذف نانوکامپوزیت مغناطیسی استفاده شده بود حاصل شد و pH ۷، به عنوان pH بهینه انتخاب شد (Kataria & Garg, 2019). درنهایت جهت بررسی‌های بیشتر، pH برابر ۷ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

• بررسی اثر زمان تماس

با توجه به نتایج شکل ۴، جذب در ۶۰ دقیقه نخست سریع بوده و با گذشت زمان آهسته‌تر می‌شود و نهایتاً جاذب اشباع می‌شود. از این لحظه به بعد با افزایش زمان تماس، تغییر قابل ملاحظه‌ای در ظرفیت جذب جاذب پدید نمی‌آید و در واقع شرایط تعادل برقرار می‌شود. برای توجیه این روند می‌توان اینگونه اظهار نمود که در مراحل اولیه، تعداد زیادی از سایت‌های سطحی برای جذب در دسترس هستند اما با گذشت زمان، سایت‌های جذبی باقیمانده به دلیل دافعه بین مولکول‌های حل شونده و فاز جامد به سختی اشغال می‌شود. در این حالت جذب آلاینده از سایت‌های سطحی به سایت‌های درونی جاذب نفوذ می‌کند. این نتایج در مطالعات بسیاری مانند Aminzadeh, Ostovar, Soubh و همکاران مشاهده شده و مورد تایید قرار گرفته است و افزایش زمان تماس، به عنوان عاملی مثبت در جهت افزایش راندمان حذف با افزایش برخورد آلاینده و جاذب تعیین شده است (Aminzadeh, 2018). همچنین، اثر زمان در pH شیرابه خام برابر ۸/۵ بررسی شد و نتایج بدست آمده با نتایج حاصل از pH بهینه

مطابقت داشت با این تفاوت که راندمان حذف COD کمتری مشاهده شد. مجموع این عوامل موجب کاهش سرعت فرایند بر جذب با گذشت زمان می‌شود. در فرآیند حذف COD از شیرابه لندفیل، میزان جذب بعد از گذشت ۴۵ دقیقه تغییر محسوسی نمی‌کند و در نتیجه، زمان فرآیند ۴۵ دقیقه با ظرفیت جذب $1180/9 \text{ mg/g}$ به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

• بررسی اثر مقدار جاذب

بر اساس نتایج نشان داده شده در شکل ۵، افزایش مقدار جاذب، به دلیل افزایش مساحت سطح و در دسترس بودن سایت‌های جذبی، حذف COD را افزایش داده است اما با افزایش بیشتر مقدار جاذب، جذب آلاینده تقریباً ثابت می‌ماند. برخلاف آن با توجه به شکل ۵، ظرفیت جذب جاذب با افزایش مقدار جاذب کاهش چشمگیری پیدا می‌کند که به این دلیل است که با افزایش مقدار جاذب تعدادی از سایت‌های جذبی در طول فرآیند جذب غیر اشباع باقی می‌مانند (Esdaki, Ansari, & Ostovar, 2019; Pourkarim, Ostovar, & Xiaoduo, Mahdavianpour, & Moslemzadeh, 2017). همکارانش نیز در سال ۲۰۱۹ با بررسی جاذب کربن فعال اصلاح شده با نانوذرات Fe_3O_4 دریافتند که افزایش مقدار جاذب، به دلیل افزایش سطح تماس و وجود سایت‌های بیشتر، افزایش راندمان حذف را در پی دارد (Liu et al., 2019). در بررسی ظرفیت جذب و رابطه معکوس با درصد حذف می‌توان اینگونه بیان نمود که افزایش مقدار جاذب سبب بزرگ شدن عدد مخرج کسر در رابطه ظرفیت جذب شده و به همین دلیل، ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب کاهش می‌یابد. بنابراین با توجه به مشاهدات بدست آمده، مقدار ثابت $0/40$ گرم جاذب برای حفظ ظرفیت جذب بالا با راندمان حذف COD حدود ۷۰ درصد و همچنین مقایسه بهتر به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد.

• بررسی اثر دمای واکنش

با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل ۶، افزایش دما، تأثیر مثبتی بر فرآیند حذف داشته و در هر سه مقدار جاذب، با افزایش دما، راندمان حذف COD افزایش یافته است. این اثر را می‌توان به دلیل تحرک بیشتر آلاینده‌ها و در نتیجه تماس بیشتر با سطح جاذب دانست که در مطالعه انجام شده توسط Ghasemi و همکارانش در سال ۲۰۱۸ نیز به تایید رسید و جاذب مگنیت اکسید آهن/کربن فعال استفاده شده، افزایش راندمان حذف با افزایش دما (تا محدوده مشخصی) را نشان داد (Ghasemi, Mashhadi, & Azimi-Amin, 2018). اما از آنجائی که با افزایش دما از ۴۵ درجه سانتی گراد به بالا، تفاوت چشمگیری در راندمان حذف COD مشاهده نمی‌شود؛ و افزایش بیشتر دما، به معنی افزایش هزینه بهره‌برداری و فرآیند تصفیه است؛ دمای ۴۵ درجه سانتی گراد برابر با ۳۱۸ کلوین به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

• بررسی ایزوترم جذب

نتایج شکل ۷ و داده‌های جدول ۲ نشان می‌دهد که مقدار R^2 ایزوترم فروندلیچ ($0/9243$) نسبت به مدل لانگمویر ($0/587$) و مدل هالسی ($0/8506$)، برای نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SD}$ بزرگتر بوده و نشان‌دهنده تطابق بهتر این مدل با فرایند بر جذب است. به دلیل تبعیت بیشتر فرآیند حذف COD از ایزوترم فروندلیچ، جذب آلاینده‌ها و حذف COD شیرابه توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی، چند لایه و ناهمگن است و مطابق با مقدار n بدست آمده که مقداری بین $10 < n < 30$ بدست آمده؛ فرآیند حذف مطلوب است که این نتایج در مطالعات صورت گرفته توسط González-Ipia و همکارانش در سال ۲۰۲۰ و Ghasemi و همکارانش در سال ۲۰۱۸ به تایید رسید و فرآیند ایزوترمی فروندلیچ در بررسی فرآیند جذبی مطالعات صورت گرفته به ترتیب در تصفیه پساب معدنی با استفاده از کربن فعال گرانولی و حذف آلاینده آلی با استفاده از نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ انتخاب شد (Ghasemi et al., 2018; González-Ipia, Bolaños, & Chamorro, Acuña-Bedoya, Machuca-Martínez, & Castilla-Acevedo, 2020).

نتایج

در این پژوهش، نانوکامپوزیت مغناطیسی آهن (III) اکسید/خاک اره ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SD}$) به روش هم‌رسوبی سنتز شد. تأیید روش سنتز و مورفولوژی سطح نانوکامپوزیت سنتزی با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (X-ray) و میکروسکوپ الکترونی نشری میدانی (FE-SEM) مورد آنالیز و ارزیابی قرار گرفت. سپس تأثیر پارامترهای تأثیرگذار بر فرآیند جذبی مانند اثر pH، زمان تماس، مقدار نانو کامپوزیت و دمای فرآیند بر میزان حذف COD شیرابه لندفیل گرفته شده با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SD}$ مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین، جهت بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی جاذب مغناطیسی سنتزی و نوع جذب فرآیند، ایزوترم جذب مورد تجزیه و

تحلیل قرار گرفت. نتایج بررسی‌های تجربی نشان داد که افزایش pH، اثر نامطلوبی بر راندمان حذف COD داشته و بالاترین راندمان حذف در pH حدود ۵ بدست آمد. اما از آنجائی که pH برابر ۵ اسیدی بوده و تفاوت چشمگیری در راندمان حذف در pH ۵ و ۷ مشاهده نشد؛ pH ۷ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. همچنین، نتایج نشان داد که با افزایش مقدار جاذب، به دلیل افزایش سطح تماس، راندمان حذف COD شیرابه افزایش یافته و افزایش زمان تماس نیز، اثری افزایش‌دهنده بر فرآیند داشته است. افزایش دمای واکنش، سبب افزایش راندمان حذف COD شده اما افزایش نامحسوسی در راندمان مشاهده شد. در نتیجه دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. نتایج بررسی‌های ایزوترمی نیز نشان داد که فرآیند جذبی مذکور، با توجه به مقدار R^2 ایزوترم فروندلیچ (۰/۹۲۴۳) نسبت به مدل لانگمویر (۰/۵۸۷) و مدل هالسی (۰/۸۵۰۶)، از ایزوترم فروندلیچ تبعیت کرده در نتیجه، فرآیند جذب شیرابه توسط نانوکامپوزیت Fe_3O_4/SD ناهمگن و چند لایه بوده و مطابق با مقدار n که مقداری بین ۱ تا ۱۰ بدست آمده است؛ جذب مطلوب است. با بررسی‌ها و مطالعات انجام گرفته، نانوکامپوزیت مغناطیسی Fe_3O_4/SD ، جذبی مناسب برای حذف COD از شیرابه‌های مراکز لندفیل بوده و می‌تواند در ترکیب با سایر فرآیندها، جهت حذف کامل آلاینده‌ها استفاده نمود.

منابع

- دانشگاهی. پ. م. ز. ج. (۱۳۸۸). طرح جامع مدیریت پسماند استان گیلان. Retrieved from
- عمرانی، ق. ع. (۱۳۸۹). مواد زائد جامد، مدیریت، جمع‌آوری و حمل و نقل، دفن بهداشتی و تهیه کمپوست: دانشگاه آزاد اسلامی.
- Abdullah, N. H., Shameli, K., Nia, P. M., Etesami, M., Abdullah, E. C., & Abdullah, L. C. (2020). Electrocatalytic activity of starch/ Fe_3O_4 /zeolite bionanocomposite for oxygen reduction reaction. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 1297-1308.
- Al-Saad, K., Amr, M., Hadi, D., Arar, R., Al-Sulaiti, M., Abdulmalik, T., . . . Kwak, J. (2012). Iron oxide nanoparticles: applicability for heavy metal removal from contaminated water. *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications*, 45(2), 335-346.
- Ansari, R., & Mosayebzadeh, Z. (2011). Application of polyaniline as an efficient and novel adsorbent for azo dyes removal from textile wastewaters. *Chemical Papers*, 65(1), 1-8.
- Bashir, M. J., Aziz, H. A., Yusoff, M. S., Huqe, A., & Mohajeri, S. (2010). Effects of ion exchange resins in different mobile ion forms on semi-aerobic landfill leachate treatment. *Water Science and Technology*, 61(3), 641-649.
- Deng, Y., Chen, N., Feng, C., Chen, F., Wang, H., Kuang, P., . . . Hu, W. (2019). Treatment of organic wastewater containing nitrogen and chlorine by combinatorial electrochemical system: Taking biologically treated landfill leachate treatment as an example. *Chemical Engineering Journal*, 364, 349-360.
- El-Fadel, M., Findikakis, A. N., & Leckie, J. O. (1997). Environmental impacts of solid waste landfilling. *Journal of environmental management*, 50(1), 1-25.
- Erabee, I., Ahsan, A., Jose, B., Aziz, M. M. A., Ng, A., Idrus, S., & Daud, N. (2018). Adsorptive treatment of landfill leachate using activated carbon modified with three different methods. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 22(4), 1083-1095.
- Esdaki, Z., Ansari, R., & Ostovar, F. (2019). Removal of Nickel (II) ions from aqueous solutions using Iron (III) oxide nanoparticles: study of kinetic, isotherm and thermodynamic models. *Iranian Journal of Health and Environment*, 12(3), 383-396.
- Fan, S., Pei, S., Shen, T., Xu, G., Li, Y., & Fan, W. (2019). Fabrication of Superhydrophobic Magnetic Sawdust as Effective and Recyclable Oil Sorbents. *Materials*, 12(20), 3432.
- Federation, W. E., & Association, A. P. H. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. *American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA*.
- Ghasemi, M., Mashhadi, S., & Azimi-Amin, J. (2018). Fe_3O_4/AC nanocomposite as a novel nano adsorbent for effective removal of cationic dye: Process optimization based on Taguchi design method, kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 3(4), 321-336.
- González-Ipia, N., Bolaños-Chamorro, K. C., Acuña-Bedoya, J. D., Machuca-Martínez, F., & Castilla-Acevedo, S. F. (2020). Enhancement of the adsorption of hexacyanoferrate (III) ion on granular activated carbon by the addition of cations: A promissory application to mining wastewater treatment. *Journal of environmental chemical engineering*, 8(5), 104336.
- Guo, R., Meng, Q., Zhang, H., Zhang, X., Li, B., Cheng, Q., & Cheng, X. (2019). Construction of Fe_2O_3/Co_3O_4 /exfoliated graphite composite and its high efficient treatment of landfill leachate by activation of potassium persulfate. *Chemical Engineering Journal*, 355, 952-962.
- Han, M., Duan, X., Cao, G., Zhu, S., & Ho, S.-H. (2020). Graphitic nitride-catalyzed advanced oxidation processes (AOPs) for landfill leachate treatment: A mini review. *Process Safety and Environmental Protection*.
- Hou, S., Jia, S., Jia, J., He, Z., Li, G., Zuo, Q., & Zhuang, H. (2020). Fe_3O_4 nanoparticles loading on cow dung based activated carbon as an efficient catalyst for catalytic microbubble ozonation of biologically pretreated coal gasification wastewater. *Journal of environmental management*, 267, 110615.
- Joshi, S., Garg, V., Kataria, N., & Kadirvelu, K. (2019). Applications of $Fe_3O_4@AC$ nanoparticles for dye removal from simulated wastewater. *Chemosphere*, 236, 124280.
- Kataria, N., & Garg, V. (2019). Application of EDTA modified Fe_3O_4 /sawdust carbon nanocomposites to ameliorate methylene blue and brilliant green dye laden water. *Environmental research*, 172, 43-54.

- Liu, X., Tian, J., Li, Y., Sun, N., Mi, S., Xie, Y., & Chen, Z. (2019). Enhanced dyes adsorption from wastewater via Fe₃O₄ nanoparticles functionalized activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 373, 397-407.
- Moafi, H., Ansari, R., & Ostovar, F. (2016). Ag₂O/Sawdust nanocomposite as an efficient adsorbent for removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7(6), 2051-2068.
- Pashaki, S. G. A., Khojastehpour, M., Ebrahimi-Nik, M., & Rohani, A. Treatment of municipal landfill leachate: Optimization of organic loading rate in a two-stage CSTR followed by aerobic degradation. *Renewable Energy*, 163, 1210-1221.
- Pourkarim, S., Ostovar, F., Mahdavianpour, M., & Moslemzadeh, M. (2017). Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by Artist's Bracket fungi. *Separation Science and Technology*, 52(10), 1733-1741.
- Qu, S., Huang, F., Yu, S., Chen, G., & Kong, J. (2008). Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe₂O₃ particles. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3), 643-647.
- Saçak, M., Akbulut, U., & Batchelder, D. N. (1998). Characterization of electrochemically produced, two-component films of conducting polymers by Raman microscopy. *Polymer*, 39(20), 4735-4739.
- Setayesh, S. R., Nazari, P., & Maghbool, R. (2020). Engineered FeVO₄/CeO₂ nanocomposite as a two-way superior electro-Fenton catalyst for model and real wastewater treatment. *Journal of Environmental Sciences*, 97, 110-119.
- Silva, V., Andrade, P., Silva, M., Valladares, L. D. L. S., & Aguiar, J. A. (2013). Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles coated with fucan polysaccharides. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 343, 138-143.
- Sletten, R. S., Benjamin, M. M., Horng, J., & Ferguson, J. F. (1995). Physical-chemical treatment of landfill leachate for metals removal. *Water Research*, 29(10), 2376-2386.
- Soubh, A. M., Baghdadi, M., Abdoli, M. A., & Aminzadeh, B. (2018). Zero-valent iron nanofibers (ZVINFs) immobilized on the surface of reduced ultra-large graphene oxide (rULGO) as a persulfate activator for treatment of landfill leachate. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(5), 6568-6579.
- Srivastava, P., & Hasan, S. H. (2011). Biomass of *Mucor heimalis* for the biosorption of cadmium from aqueous solutions: equilibrium and kinetic studies. *BioResources*, 6(4), 3656-3675.
- Taimoory, S. M., Trant, J. F., Rahdar, A., Aliahmad, M., Sadeghfar, F., & Hashemzaei, M. (2017). Importance of the inter-electrode distance for the electrochemical synthesis of magnetite nanoparticles: synthesis, characterization, computational modelling, and cytotoxicity. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 15, 31-39.
- Tavakoli, M., Safa, F., & Abedinzadeh, N. (2019). Binary nanocomposite of Fe₃O₄/MWCNTs for adsorption of Reactive Violet 2: Taguchi design, kinetics and equilibrium isotherms. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 27(4), 305-316.
- Umamaheswari, J., Bharathkumar, T., Shanthakumar, S., & Gothandam, K. (2020). A feasibility study on optimization of combined advanced oxidation processes for municipal solid waste leachate treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 143, 212-221.
- Wang, X., Liu, Y., Arandiyani, H., Yang, H., Bai, L., Mujtaba, J., . . . Sun, H. (2016). Uniform Fe₃O₄ microflowers hierarchical structures assembled with porous nanoplates as superior anode materials for lithium-ion batteries. *Applied Surface Science*, 389, 240-246.
- Wu, H., Liu, G., Zhuang, Y., Wu, D., Zhang, H., Yang, H., . . . Yang, S. (2011). The behavior after intravenous injection in mice of multiwalled carbon nanotube/Fe₃O₄ hybrid MRI contrast agents. *Biomaterials*, 32(21), 4867-4876.
- Yang, Z., Karczewska-Golec, J., Styczynski, M., Bajda, T., & Drewniak, L. Characterization of Fe-based sediments received from chemical pre-treatment of hydrometallurgical waste leachate from the recycling of alkaline batteries. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123988.
- Yong, Z. J., Bashir, M. J., Ng, C. A., Sethupathi, S., & Lim, J.-W. (2018). A sequential treatment of intermediate tropical landfill leachate using a sequencing batch reactor (SBR) and coagulation. *Journal of environmental management*, 205, 244-252.
- Yusoff, A., Salimi, M. N., & Jamlos, M. F. (2017). *Synthesis and characterization of biocompatible Fe₃O₄ nanoparticles at different pH*. Paper presented at the AIP Conference Proceedings.
- Zamri, M. F. M. A., Kamaruddin, M. A., Yusoff, M. S., Aziz, H. A., & Foo, K. Y. (2017). Semi-aerobic stabilized landfill leachate treatment by ion exchange resin: isotherm and kinetic study. *Applied Water Science*, 7(2), 581-590.