

Efficiency of Iron Oxide Nanoparticles in Advanced Treatment of Secondary Effluent of Municipal Wastewater Treatment Plant

Mostafa Gharloghi¹,
Ahmadreza Yazdanbakhsh²,
Akbar Eslami²,
Ehsan Aghayani³

¹ MSc in Environmental Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

³ PhD Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

(Received August 19, 2015 Accepted January 3, 2015)

Abstract

Background and purpose: Municipal wastewater treatment plant effluents are amongst the main available water sources. Reuse of these effluents requires further standards beyond secondary standards. Therefore, removal of organic pollutants and some compounds such as nitrate and phosphate from effluents should be done at a greater extent. In this study, removal of these compounds from secondary effluent was examined using an adsorbent of iron oxide nanoparticles (MNPs Fe₃O₄).

Materials and methods: The research was carried out using actual effluent of urban wastewater treatment plant in laboratory scale. The iron oxide nanoparticles (MNPs Fe₃O₄) was used for removal of target pollutants by investigating different parameters such as pH, initial concentration, contact time, and adsorbent dosage using optimization of one factor at a time. Afterwards, the optimum condition was determined by adsorption and kinetic isotherms.

Results: The average BOD₅, COD, nitrogen, and phosphorus in wastewater treatment plant effluent were found to be 25, 43, 63 and 8.6 mg /L, respectively. The optimum conditions for adsorption of these pollutants by Fe₃O₄MNPs were obtained at pH 3, 15 min contact time and adsorbent dosage of 1 g/l. Removal of PO₄³⁻, NO₃⁻, BOD₅ and COD in the optimum condition was obtained to be 54, 11.5, 56, and 75%, respectively, and the maximum adsorption capacities for target pollutants were 4.7, 1.6, 14, and 32 mg/g. The results showed the adsorption by Fe₃O₄ followed the Freundlich model and pseudo first-order kinetic for COD and PO₄³⁻ and pseudo second-order kinetic for BOD₅ and NO₃⁻ removal.

Conclusion: Iron oxide nanoparticles (MNPs Fe₃O₄) is suitable for removal of some pollutants (COD, BOD₅ and PO₄³⁻) from the secondary effluent, but this adsorbent is not effective for nitrate removal.

Keywords: Fe₃O₄MNPs, organic compound, COD, BOD₅, nitrate, phosphate, advanced treatment, effluent

بررسی کارایی نانوذرات اکسید آهن جهت تصفیه پیشرفته پساب تصفیه خانه فاضلاب شهری

مصطفی قارلقی^۱

احمد رضا یزدانبخش^۲

اکبر اسلامی^۲

احسان آقایی^۳

چکیده

سابقه و هدف: یکی از منابع عظیم آبی قابل استفاده، پساب تصفیه خانه فاضلاب شهری است. استفاده مجدد از این پساب نیازمند استانداردهایی فراتر از استانداردهای ثانویه می‌باشد و نیاز است تا آلاینده‌های آلی و بعضی از ترکیبات مانند نیترات و فسفات موجود در پساب به میزان بیشتری حذف گردند. در این تحقیق حذف این ترکیبات از پساب ثانویه با استفاده از جاذب نانو ذرات اکسید آهن (مگنتیت) مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها: پژوهش حاضر در سیستم آزمایشگاهی و روی پساب واقعی یکی از تصفیه خانه‌های فاضلاب شهری انجام گرفت و نانو ذرات اکسید آهن برای حذف آلاینده‌های مورد نظر استفاده شد و اثر pH، زمان تماس و غلظت جاذب روی حذف این آلاینده‌ها به روش بهینه سازی عامل در واحد زمان مورد بررسی قرار گرفت. سپس ایزوترم و کینتیک جاذب در شرایط بهینه متغیرها تعیین گردید.

یافته‌ها: میانگین BOD_5 (Biochemical oxygen demand)، COD (chemical oxygen demand)، نیترات و فسفات در پساب تصفیه‌خانه به ترتیب برابر با ۲۵، ۴۳، ۶۳ و ۸/۶ میلی‌گرم بر لیتر اندازه‌گیری شد. شرایط بهینه برای جذب این آلاینده‌ها توسط جاذب نانو ذرات اکسید آهن در pH برابر ۳، زمان تماس ۱۵ دقیقه و دوز جاذب ۱g/l به دست آمد. در شرایط بهینه میزان حذف فسفات، نیترات، BOD_5 و COD به ترتیب ۵۴، ۱۱/۵، ۵۶ و ۷۵ درصد و ظرفیت جاذب به ترتیب ۴/۷، ۱/۶، ۱۴ و ۳۲ به دست آمد. نتایج نشان داد جاذب توسط Fe_3O_4 از مدل فروندلیچ و کینتیک درجه اول برای COD و فسفات و برای BOD_5 و نیترات از کینتیک درجه دوم پیروی می‌کند.

استنتاج: نانوذرات اکسید آهن پتانسیل نسبتاً مناسبی برای حذف فسفر، BOD_5 و COD از پساب تصفیه ثانویه دارد ولی جهت حذف نیترات کارایی مناسب ندارد.

واژه های کلیدی: $Fe_3O_4MNP_5$ ، ترکیبات آلی (COD , BOD_5)، NO_3^- و PO_4^{3-} ، تصفیه پیشرفته پساب

مقدمه

شهری است که از جمله منابع آلوده کننده آب‌های سطحی و زیر زمینی می‌باشد. مهم‌ترین آلاینده‌های موجود در این منابع عظیم آبی قابل استفاده، پساب تصفیه‌خانه فاضلاب با توجه به قرار گرفتن در بحران کم آبی، یکی از

E-mail: yazdanbakhsh@sbmu.ac.ir

مؤلف مسئول: احمد رضا یزدانبخش - تهران، اوین، بلوار دانشجو، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، دانشکده بهداشت

۱. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، تهران

۲. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، تهران

۳. دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۵/۲۸ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۴/۶/۱۶ تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۱۰/۱۳

پساب، بار بالای (Biochemical oxygen demand (BOD₅))، chemical oxygen demand (COD) نیترات و فسفات می‌باشد که اثرات زیان‌باری بر سلامت و اکوسیستم دارند (۱، ۲). نتایج حاصل از مطالعات فیضی (۱۳۸۵)، ابدی (۱۳۸۰)، یار قلی (۱۳۸۷)، وثوقی (۱۳۷۴)، عادل (۱۳۷۵)، خرقانی (۱۳۷۶)، در گزارش ۵۳۵ وزارت نیرو نشان داده است که تخلیه پساب ثانویه تصفیه خانه فاضلاب به رودخانه‌ها منجر به افزایش ترکیبات آلی، فسفر و نیترات در این منابع شده است و حاکی از آلودگی منابع آب، خاک زراعی و محصولات پرورشی با پساب فاضلاب تصفیه‌خانه شهری است (۳). افزایش این ترکیبات نرخ مصرف اکوسیستم را افزایش می‌دهد و مشکلات ناشی از افزایش ترکیبات نیتروژن، فسفر و ترکیبات آلی ظاهر می‌گردد. هر چه منابع آبی کوچک‌تر باشد اثرات این مشکلات بزرگتر خواهد بود و بنابراین شرایط بحرانی‌تر خواهد شد (۴). فرایندهای مانند اکسیداسیون با ازن، جذب با کربن فعال، رس و دیگر جاذب‌ها (۵)، کوآگولاسیون و فلوکولاسیون، فیلتراسیون، ترسیب (۶) و تعویض یون فرایندهای متداولی هستند که برای حذف فسفر، نیترات و مواد آلی استفاده شده‌اند (۷). حذف کامل این مواد با برخی از این فرایندها مشکل و با برخی غیر ممکن می‌باشد. از جمله مشکلات ناشی از این فرایندها حجم زیاد لجن تولیدی در فرایند کوآگولاسیون و فلوکولاسیون می‌باشد که در صورت استفاده از آلوم و آهنک به جای نمک آهن حجم لجن افزایش می‌یابد. دشوار بودن تعیین دوز صحیح مواد شیمیایی به دلیل تغییر شرایط مانند pH، قلیائیت و واکنش‌های رقابتی متفاوت، ایمنی اپراتور هنگام کار با مواد شیمیایی خورنده، قیمت بالای پلیمر مصرفی و باقی ماندن فسفر در لجن از دیگر معایب این روش می‌باشد (۵، ۹، ۸).

از جمله محدودیت‌های فرایندهای بیولوژیکی قابلیت اطمینان، پایداری و کارایی کم‌تر، احتمال توقف فرایند در طی بهره‌برداری به دلیل کمبود نوترینت‌ها، بارش‌های شدید، ورود نیترات بیش از حد به ناحیه

بی‌هوازی در سیستم‌های بی‌هوازی و اختلالات بیرونی است. معایب فرایندهای غشایی شامل انرژی مصرفی بالا، تولید زیاد لجن و افزایش هزینه بهره‌برداری و نگهداری است (۵، ۹). فاضلاب تولید شده از منابع مختلف ترکیبات مختلفی دارند.

فرایندهای تصفیه مختلف سبب افزایش هزینه‌ها می‌شوند و از سوی کارآیی این فرایندها در شناسایی بیش‌تر آلاینده‌های ناشی از منابع مختلف با کاهش قابلیت دسترسی به منابع آب به چالش کشیده شده است. امروزه با توجه به هزینه پایین، سادگی و جداسازی سریع و عملکرد بالا، جذب به‌عنوان یک روش مناسب برای حذف آلاینده‌ها استفاده می‌شود که در این بین از جاذب‌های مگنتیکی به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌شود. این جاذب دارای پتانسیل بالای برای جذب و تجزیه مواد آلی، فسفر و نیترات از فاضلاب می‌باشد و از نظر شیمیایی پایدار است، سمیت کم و قابلیت بازیافت عالی از دیگر ویژگی‌های این جاذب است. از طرفی تغییر شکل آلاینده‌ها با نانو ذرات آهن محصولات جانبی کم‌خطری تولید می‌کنند و میزان لجن تولید آن بسیار ناچیز (در حد صفر) می‌باشد. از سویی جداسازی نانو ذرات اکسید آهن از طریق یک میدان مغناطیس خارجی به‌طور کامل به آسانی صورت می‌گیرد (۱۲-۱۰). این خصوصیت می‌تواند کاربرد این روش را برای حذف یون‌ها و ترکیبات آلی از آب و فاضلاب توسعه دهد (۹). در این راستا مطالعات زیادی برای جایگزین کردن جاذب‌های ارزان انجام شده است که برخی سودمند بوده و می‌تواند با سایر روش‌ها رقابت کند یکی از این موارد جاذب‌های مگنتیتی است. در این راستا Ramnath Lakshmanan و همکاران (۲۰۱۱) کارایی حذف کربن آلی با نانو ذره مگنتیت عامل دار شده را بررسی کردند (۱). I. de Vicente و همکاران (۲۰۱۱) نیز نشان دادند که نانو ذرات مگنتیت توانایی بالایی در حذف فسفر دارد (۴). Erzsebet Gombos و همکاران (۲۰۱۲) اثربخشی حذف ترکیبات آلی و ترکیبات فسفات

شماره ۱ بیان شده است. به منظور بررسی میانگین آلاینده‌ها در نمونه پساب و راندمان حذف آلاینده‌ها توسط جاذب در شرایط بهینه شده، آزمایشات تعیین نیتريت، نترات، فسفر، BOD_5 و COD مطابق با روش‌های نیتريت (4500-NO₃-B)، نیتريت (4500-NO₂-Colorimetric Method)، فسفر (وانادات-مولیدات) و COD و BOD_5 با روش ۵۲۱۰A و ۵۲۱۰B استاندارد متد انجام شد (۱۶). پس از تهیه جاذب، مطالعات جذب در چند بخش شامل تاثیر pH، زمان تماس و میزان جاذب بر فرایند حذف در سیستم بسته مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات به صورت یک عامل در زمان انجام گرفت. به منظور جلوگیری از تداخل کدورت پساب در نتایج آزمایش، نمونه پساب را قبل از انجام آزمایش با فیلتر صافی (۰/۴۵ میکرومتر) صاف شد. به منظور جلوگیری از تداخل آهن در نتایج COD بعد از جداسازی مغناطیسی کامل نانوذرات اکسید آهن، باقیمانده آهن موجود در نمونه از طریق افزایش pH به ۱۰ به شکل هیدروکسید آهن تبدیل و از طریق فیلتراسیون میکروسپور از نمونه حذف شد (۱۶). کلیه مواد مورد استفاده در این مطالعه شامل محلول اسید هیدروکلرید، اسید فسفریک ۸۵ درصد، N-اتیلن دی آمین دی هیدرو کلراید، سولفانامید، اسید سولفوریک غلیظ، سولفات آمونیم فروس، سولفات مگنز، پتاسیم دی کرومات، ۱۰ و ۱۰ فسفاترولین منوهیدرات، سولفات جیوه، آمونیم-مولیدات، آمونیم متاوانادات، پتاسیم هیدروژن فتالات، نمک کلرید فریک و سولفات فروس، با درجه آزمایشگاه از شرکت مرک (نماینده ایران) خریداری شد. برای تنظیم pH از pH meter (Corning Model-En) و از دستگاه DR5000 به عنوان دستگاه رنگ‌سنجی به روش کلرومتریک استفاده شد. نانو ذرات اکسید آهن^۱ (مگنتیت) Fe₃O₄ مورد استفاده در این روش از شرکت ژرفان پژوهان علم نو خریداری شد که دارای رنگ

واکنش گر از جریان ثانویه فاضلاب شهری با استفاده از یون فرات را نشان دادند (۱۳). غلامی و همکاران (۱۳۹۴) کارایی بالای نانو لوله های کربنی مغناطیس شده با نانو ذرات اکسید آهن را مورد بررسی قرار دادند که در مطالعات آنها راندمان بیش از ۹۸ درصد حاصل شده است (۱۴).

Caterina Borghi و همکاران (۲۰۱۱) به کارایی بالایی نانو ذرات اکسید آهن در حذف سورفاکتانت‌ها دست یافتند (۱۵).

Asya Drenkova و همکاران (۲۰۱۳) در حذف فسفات از فاضلاب با استفاده از ذرات سوپر مغناطیس اصلاح شده با تعویض کننده یونی لایه هیدروکسید دوگانه به کارایی بالای این ذرات در حذف فسفات کل دست یافتند (۸). در این مطالعات حذف همزمان این آلاینده‌ها و اثر مداخله آن‌ها بررسی نشده است، از سویی استفاده مجدد از این پساب نیازمند استانداردهائی فراتر از استانداردهای ثانویه می‌باشد. بنابراین هدف این پژوهش بررسی کارایی جاذب نانو ذرات اکسید آهن (مگنتیت) (Fe₃O₄ MNPs) به عنوان جاذبی برای حذف همزمان فسفر، نترات و مواد آلی از جریان پساب ثانویه فاضلاب شهری و کاهش آلاینده‌های موجود در پساب تا حد استاندارد پیشرفته می‌باشد که بتوان این فرایند را همراه با سیستم‌های متداول به عنوان یک سیستم تکمیلی استفاده نمود.

مواد و روش ها

این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی در راکتور بسته (Batch) یک لیتری حاوی ۲۵۰ میلی لیتر نمونه انجام شد. نمونه پساب واقعی مورد استفاده در این کار قبل از واحد گندزدایی، از تصفیه خانه فاضلاب اکباتان به صورت نمونه برداری مرکب در مدت ۸ ساعت با دوره نمونه برداری ۲ ساعته به روش استاندارد تهیه شد و در ظروف نمونه برداری در دمای ۴ درجه سانتی گراد به آزمایشگاه منتقل گردید که مشخصات آن در جدول

1- iron oxide nanoparticles (MNPs Fe₃O₄)

سیاه، اندازه کریستال کم تر از ۴۰ نانو متر، خلوص ۹۹/۵ درصد، دانسیته $5/31 \text{ g/cm}^3$ و مساحت سطح ویژه آن $50 \text{ m}^2/\text{g}$ می باشد. در نهایت برای تجزیه و تحلیل داده ها از نرم افزار اکسل و ایزوترم های جذب فروندلیخ و لانگمویر و کینتیک جذب درجه اول و دوم استفاده گردید.

تعیین زمان تماس بهینه

برای تعیین تاثیر زمان تماس، در زمان های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ دقیقه، دوز جاذب $0/5 \text{ g/l}$ و $\text{pH}=5$ فرایند جذب در ۵ ارلن یک لیتری حاوی ۲۵۰ ml نمونه پساب با دور ۲۰۰ بار در دقیقه انجام شد. تمامی آزمایشات در دمای محیط ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) انجام گرفته است.

تعیین pH

بعد از تعیین زمان بهینه با ثابت نگه داشتن سایر شرایط، اثر pH بر فرایند جذب با انجام آزمایشات در دامنه pH ۳ تا ۹، با دوز جاذب $0/5 \text{ g/L}$ نانو ذرات اکسید آهن انجام گرفت. برای تنظیم pH از اسید سولفوریک $0/1 \text{ N}$ و سود سوزآور $0/1 \text{ N}$ استفاده شد.

تعیین pH_{ZPC}

برای تعیین این پارامتر از محلول کلرور سدیم $0/01$ مولار به عنوان الکترولیت و از محلول های سود و اسید کلریدریک $0/1$ مولار به عنوان کنترل کننده pH استفاده گردید. محلول در pH های ۲ تا ۱۲ تنظیم و در هر محلول $0/2$ گرم جاذب استفاده شد سپس به مدت ۴۸ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور دقیقه قرار داده شدند و بعد سپری شدن زمان فوق pH نهایی محلول ها قرائت گردید (۱۷).

مقدار جاذب

بعد از تعیین زمان تماس و pH بهینه، مقدار جاذب نانو ذرات اکسید آهن Fe_3O_4 در مقادیر $0/1$ تا ۵ گرم در لیتر به ارلن های حاوی ۲۵۰ میلی لیتر نمونه پساب اضافه شد با ثابت نگه داشتن سایر شرایط غلظت بهینه در هر مرحله تعیین گردید.

تعیین ایزوترم جذب

در این پژوهش از مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیخ و کینتیک درجه اول و دوم برای مدل سازی ریاضی فرایند جذب استفاده شد. این معادله ها در جدول شماره ۱ بیان شده است. شرح کامل این معادلات در مطالعه زوزولسی و همکاران (۱۳۹۲) بیان گردیده است (۱۸).

جدول شماره ۱: معادلات و کینتیک های جذب

$q = kC_e q_m^n$	ایزوترم فروندلیخ
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e$	ایزوترم لانگمویر
$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	کینتیک درجه اول
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	کینتیک درجه دوم

یافته ها

خصوصیات نانو ذره اکسید آهن

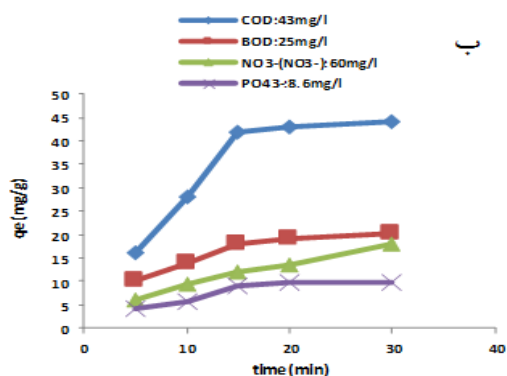
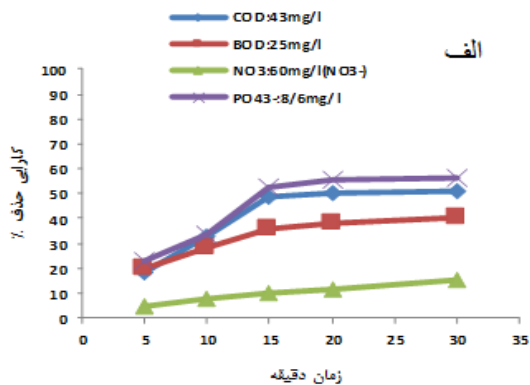
نانو ذره اکسید آهن مورد استفاده در این تحقیق دارای رنگ سیاه، اندازه کریستال کم تر از ۴۰ نانومتر، خلوص ۹۹/۵ درصد، دانسیته $5/31 \text{ g/cm}^3$ و مساحت سطح ویژه آن $50 \text{ m}^2/\text{g}$ می باشد. حداقل، حداکثر و میانگین اندازه گیری شده غلظت آلاینده های موجود در نمونه پساب مورد آزمایش مطابق جدول شماره ۲ می باشد.

جدول شماره ۲: مشخصات پساب ثانویه تصفیه خانه فاضلاب

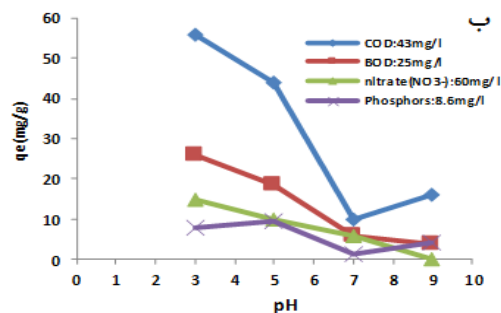
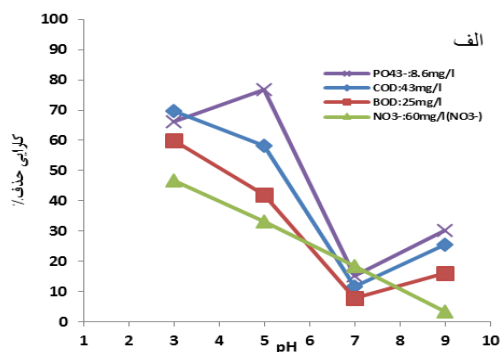
پارامتر	غلظت یا مقدار حداقل	غلظت یا مقدار میانگین	غلظت یا مقدار حداکثر
pH	۷	۷/۶	۸
BOD ₅ (mg/l)	۱۸	۲۵	۳۸
COD (mg/l)	۳۲	۴۳	۶۵
NO ₃ (mg/l)	۵۴	۶۰	۷۴
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	۶/۴	۸/۶	۱۲/۹

تعیین H_{ZPC}

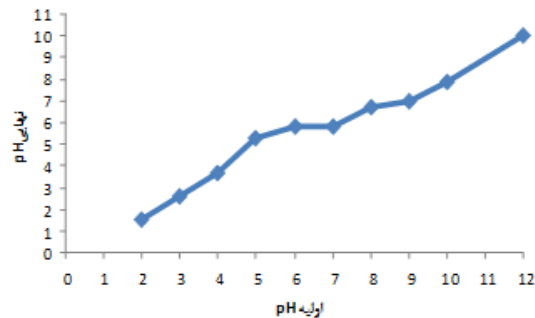
نتایج حاصل از مطالعات انجام شده جهت تعیین pH_{ZPC} در نمودار شماره ۱ ارائه شده است.



نمودار شماره ۲: تاثیر زمان تماس (الف) بر فرآیند جذب PO_4^{3-} , NO_3^- , BOD_5 , COD و (ب) ظرفیت جذب با $MNP_s Fe_3O_4$ (مقدار جذب به ترتیب: $0.5 g/l$ ، زمان: متغیر، $pH=5$)



نمودار شماره ۳: تاثیر pH بر (الف) فرآیند جذب PO_4^{3-} , NO_3^- , BOD_5 , COD و (ب) ظرفیت جذب با $MNP_s Fe_3O_4$ (مقدار جذب: $0.5 g/l$ ، زمان: $15 min$ ، متغیر: pH)



نمودار شماره ۱: منحنی تعیین pH_{ZPC} برای نانو ذرات اکسید آهن

تعیین زمان تماس بهینه برای جذب

نمودار شماره ۲ نمودار اثر زمان تماس در دامنه (۵ تا ۳۰ دقیقه) با استفاده از جاذب نانو ذرات اکسید آهن در حذف آلاینده‌ها را نشان می‌دهد. با افزایش زمان تماس از ۵ به ۳۰ دقیقه، نرخ جذب BOD_5 , COD , NO_3^- , PO_4^{3-} افزایش یافت و در ۱۵ دقیقه برای غلظت اولیه NO_3^- , PO_4^{3-} و BOD_5 , COD به تعادل رسید. در این دوره زمانی جذب کامل شد به دلیل این که ظرفیت جذب ثابت باقی ماند با افزایش زمان تماس از ۵ به ۳۰ دقیقه ظرفیت جذب برای NO_3^- , PO_4^{3-} و BOD_5 , COD از $4, 6, 10, 16$ به ترتیب (mg/g) $9/6, 18, 20$ و 44 رسید. بیشترین بازده حذف برای BOD_5 , COD , نیترات و فسفات در pH برابر با ۵، زمان تماس ۱۵ دقیقه توسط نانو ذرات اکسید آهن برابر $48, 36, 10$ و 52 درصد به دست آمد. بنابراین ۱۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای جاذب نانو ذرات اکسید آهن انتخاب شد.

تعیین pH بهینه

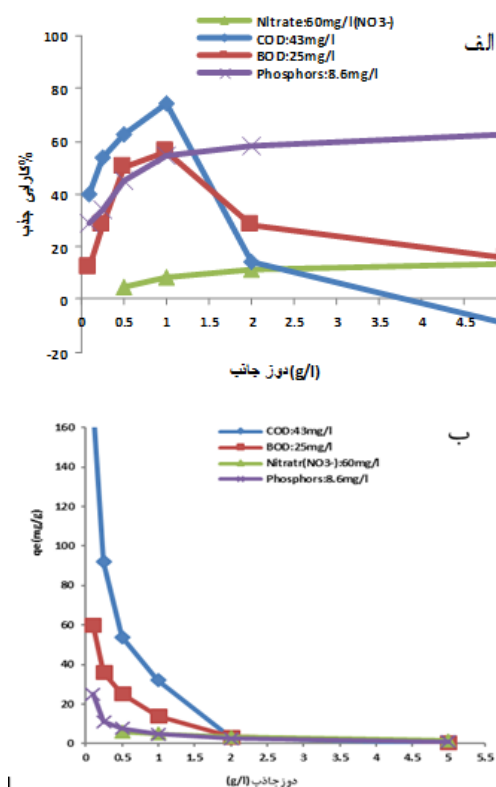
نمودار شماره ۳ نمودار اثر pH برای جذب آلاینده‌ها توسط جاذب نانو ذرات اکسید آهن را نشان می‌دهد. بیشترین بازده حذف برای نیترات، BOD_5 , COD در pH برابر با ۳، زمان تماس ۱۵ دقیقه توسط نانو ذرات اکسید آهن برابر $12/5, 52, 64$ درصد به دست آمد. اما برای فسفات بیشترین میزان حذف در $pH=5$ برابر 56 درصد به دست آمد. بنابراین $pH=3$ برای حذف نیترات، BOD_5 , COD و $pH=5$ برای حذف فسفات به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

بحث

تاثیر زمان تماس

با افزایش زمان تماس میزان جذب فسفات، نیترات، COD, BOD₅ افزایش و در ۱۵ دقیقه میزان جذب به تعادل رسید. در این دوره زمانی جذب کامل و ظرفیت جذب ثابت باقی مانده است (نمودار شماره ۲). میزان حذف آلاینده‌های مذکور برای جاذب نانو ذرات اکسید آهن تا ۱۵ دقیقه اول سریع و بعد کند می‌شود. با توجه به بیشترین راندمان حذف آلاینده‌ها در این زمان و عدم تغییر اساسی در میزان حذف بعد از زمان مذکور، بنابراین زمان تماس اپتیمم برای جاذب ۱۵ min انتخاب شد. کاهش میزان جذب بعد از ۱۵ دقیقه توسط جاذب می‌تواند به دلیل کاهش مکان‌های جذب، کاهش غلظت آلاینده‌ها در محلول (گرادیان غلظت)، تشکیل لایه ای از یون‌های آلاینده‌های مذکور در سطح جاذب و یا بازجذب آلاینده‌ها باشد (۱۹). زمان‌های تعادل متفاوتی در دامنه ۱۵ تا ۳۰۰ دقیقه برای جذب ترکیبات مختلف مانند آنالین (۲۱)، مواد آلی، ترکیبات فنلی (۲۰)، سورفاکتانت‌ها (۱۵)، اسید هیومیک، رنگ‌های اسیدی (۲۱، ۱)، ترکیبات فسفر (۲۳، ۲۲، ۸) نیتروژن کل (۱)، آمونیاک (۷)، نیترات (۲۴، ۱۹) و کربن آلی کل (۲۶، ۲۵، ۱) با استفاده از نانو ذرات اکسید آهن یا ترکیب نانو ذرات اکسید آهن با جاذب‌های مختلف (کربن فعال، کیتوزان، زئولیت و بنتونیت، آهن صفر ظرفیتی و ...) توسط سایر محققین به دست آمده است. دلیل متفاوت بودن این زمان‌ها را می‌توان به ساختار جاذب، درجه واکنش‌پذیری آلاینده با جاذب، حلالیت جذب شونده، گرادیان غلظت، درجه اشباع شدن سطح، هموزن یا غیر هموزن بودن جذب و برگشت پذیر بودن یا نبودن فرایند جذب مرتبط دانست، هم چنین جاذب نانو باعث افزایش سطح قابل دسترس در نتیجه افزایش واکنش‌پذیری ترکیبات و کاهش زمان تماس می‌شود (۱۵، ۲۳، ۳۵-۲۷).

نمودار شماره ۴ نمودار اثر تعیین غلظت بهینه جاذب با استفاده از جاذب نانو ذرات اکسید آهن را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار مشخص گردید که میزان جذب در دوز بیش‌تر از ۱ گرم در لیتر تقریباً یکنواخت می‌باشد. اما در مورد COD, BOD₅ افزایش دوز نانو ذرات Fe₃O₄ تا دوز ۱ گرم در لیتر باعث افزایش جذب شد و در مقدار بیش‌تر از ۱ گرم در لیتر جاذب به حالت تعادل رسید به طوری که در بیش‌تر از این مقدار میزان جذب کاهش یافت. بیش‌ترین بازده حذف برای COD و BOD₅، نیترات و فسفات در pH و زمان تماس بهینه با دوز ۱ گرم در لیتر نانو ذرات اکسید آهن برابر ۵۴، ۵۶/۵، ۱۱ و ۷۴ درصد به دست آمد. به دلیل این که بیش‌ترین میزان حذف با این مقدار دوز جاذب به دست آمد این مقادیر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



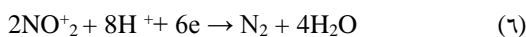
نمودار شماره ۴: تاثیر دوز جاذب بر (الف) فرآیند جذب PO_4^{3-} ، NO_3^- ، COD, BOD₅ و (ب) ظرفیت جذب با Fe_3O_4 MNPs (مقدار جاذب: متغیر، زمان: ۱۵min، pH=۳)

تاثیر pH بر میزان جذب ترکیبات

این بررسی نشان داد کارایی حذف نیترات، BOD₅ و COD با تغییر شرایط به حالت اسیدی افزایش می یابد و بیشترین حذف در pH=3 و پایینترین میزان جذب در pH=7 به دست آمد (نمودار شماره 3). در pH > p_{H_{pzc}} گروههای مثبت بر سطح جاذب نانو ذرات اکسید آهن نسبت به گروههای منفی غالب می باشند که تولید نیروی الکترواستاتیک مثبت می کنند که بارهای منفی سطح جاذب را جذب می کند و منجر به افزایش ظرفیت جذب ملکولهای مواد آلی می شود. از سوی دیگر در شرایط قلیایی کاهش جذب COD و BOD₅ به دلیل حضور گونه های هیدروکسید اضافی و مولکولهای الی برای سایت های جذب می باشد که تولید نیروی الکترواستاتیک شارژ شده منفی روی سطح جاذب و مولکول آلی می کند (36, 26). با این وجود تحت شرایط قلیایی هنوز مقداری کمی جذب مواد آلی وجود دارد که نشان دهنده حضور مواد آلی داری بار مثبت می باشد. کارایی حذف گونه های فسفات در pH پایین با افزایش pH از 3 به 5، از 45 درصد به 56 درصد افزایش یافت و سپس کارایی جذب در pH بالاتر از 5 کاهش و به 24 درصد رسید که به دلیل تشکیل گونه های تک ظرفیتی فسفات در pH کم تر از p_{H_{pzc}} (pH_{pzc}=6-7) جاذب می باشد. در حالت خنثی گونه فسفات دو ظرفیتی (HPO₄²⁻) شایع هستند که دلیل سرعت واکنش آهسته در pH=7-8 هستند (4). در pH بالا پیش بینی می شود که ذرات به صورت منفی شارژ شوند با این وجود هنوز مقداری جذب فسفر وجود دارد که به دلیل جایگزینی گروه های هیدروکسیل با گونه های فسفر و تشکیل کمپلکس های سطحی بین مداری در سطح اکسید می باشد (4). بنابراین جذب فسفر در دامنه گسترده ای از pH انجام می گیرد که امکان استفاده از این جاذب در شرایط مختلف را میسر می سازد. این در حالی است که بیشترین جذب در pH اسیدی رخ می دهد. در شرایط خنثی میزان جذب همه

این ترکیبات کاهش یافت که به دلیل خنثی شدن بار سطح جاذب است. Hong و همکاران (2009) در مطالعاتی شرایط اسیدی و خنثی را شرایط مطلوبی برای حذف آنالین با استفاده از نانو ذرات اکسید آهن (Fe₃O₄) بیان کرده اند (33).

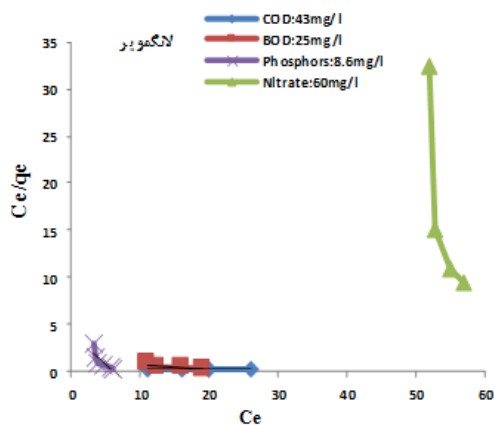
Saha و همکاران (2011) در جذب تقویت شده رنگ های مختلف با نانو ذرات اکسید آهن، بیشترین ظرفیت جذب را در pH=4-5 به دست آوردند که با افزایش pH کاهش یافت آمد (37) که مطابق با نتایج این تحقیق می باشد. Drenkova-Tuhtan و همکاران (2013) در مطالعه ای حذف فسفات از فاضلاب را با استفاده از ذرات سوپر مغناطیس اصلاح شده بررسی کردند، سریع ترین کینتیک جذب در pH=4-5 به دست آمد که 90 درصد کل فسفات در 45 دقیقه نخست حذف شد (8). مکانیسم حذف نیترات را می توان به دو صورت واکنش مستقیم با یون صفر ظرفیتی و واکنش غیر مستقیم توسط اتم هیدروژن یا H₂ تشریح کرد. در رابطه نانو ذرات اکسید آهن به دلیل عدم استفاده از نانو ذرات یون صفر ظرفیتی و درصد حذف پایین آن مکانیسم دوم محتمل تر می باشد. در این مطالعه بیشترین میزان حذف نیترات در شرایط اسیدی pH=3 به دلیل تولید پروتون های مثبت رخ داده است که مطابق مکانیسم زیر می باشد و پایین ترین میزان حذف در pH=9 به دست آمد.



مطالعه Liao و همکاران (2003) نشان داد که بیشترین حذف نیترات با پودر آهن در pH=3 و اندازه ذرات 10 میکرومتر در 10 دقیقه به دست آمده است و در pH بزرگتر از 5 به دلیل عدم خوردگی آهن و تولید پروتون هیچ گونه اثر حذف نیترات مشاهده نشد که مطابق با نتایج به دست آمده در این تحقیق می باشد (38).

اثرات دوز جاذب

مطالعه Lakshmanan و همکاران (۲۰۱۴) برای حذف کربن آلی و نیتروژن کل با نانو ذره مگنتیت عامل دار شده، نشان داده است که در دوز بیش از ۲۰۰ میلی گرم در لیتر مقدار TOC کاهش یافت که به دلیل توده‌های بزرگی است که بیرون از محلول تشکیل و رسوب کرده است که مانع واکنش با اکثر آلاینده‌ها موجود در فاضلاب می‌باشد. هم‌چنین برخورد بین نانو ذرات ناشی از غلظت بالاتر می‌تواند فاکتور دیگری باشد که بر کاهش جذب موثر است.



نمودار شماره ۵: ایزوترم های جذب آلاینده ها از نمونه پساب با Fe_3O_4 MNPs در غلظت اولیه آلاینده، pH=۵، دما ۲۰C

در مطالعه Gmbos و همکاران (۲۰۱۳) جهت حذف ترکیبات آلی از جریان ثانویه فاضلاب شهری، میزان حذف COD و TOC به ترتیب برابر ۴۰ و ۲۰ درصد حاصل شده است که با افزایش دوز جاذب حذف به طور خطی افزایش یافته است (۱۳). بررسی Drenkova و همکاران (۲۰۱۳) جهت حذف فسفات از فاضلاب با استفاده از ذرات سوپر مغناطیس اصلاح شده میزان حذف فسفات با دوز جاذب تا غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر رابطه خطی داشته ولی بیش تر از این تاثیر بر حذف فسفات نداشته است. در این بررسی ظرفیت جذب در حالت اسیدی 35 mg/g به دست آمد (۸). در مطالعه امین و همکاران (۲۰۱۱) از نانو ذرات مغناطیسی Fe_2O_3 برای حذف As(III) از فاضلاب سینتتیک

با افزایش دوز جاذب نانو ذرات اکسید آهن، کارایی جذب فسفات، نیترات، BOD_5 و COD افزایش و در دوز بهینه نانو ذرات اکسید آهن (1 g/l) به ترتیب میزان حذف به ۴۵، ۱۱/۵، ۵۶ و ۷۵ درصد رسید اما ظرفیت جذب کاهش یافت (نمودار شماره ۵). بیش ترین ظرفیت جذب با نانو ذرات اکسید آهن برای فسفات، نیترات، BOD_5 و COD به ترتیب $4/V$ ، $1/6$ ، $1/4$ و $3/2$ به دست آمد. میزان جذب آلاینده‌ها در مقدار ۱ گرم در لیتر جاذب به حالت تعادل رسیده به طوری که در بیش تر از این مقدار میزان جذب کاهش یافت. این امر با نتایج حاصل از مطالعات Lakshmanan و همکاران (۲۰۱۴) مطابقت دارد (۱). اگر چه ظرفیت جذب در غلظت‌های پایین تر جاذب، بیش تر از غلظت‌های بالاتر است. با افزایش دوز جاذب تعداد سایت‌های فعال، مساحت سطح جاذب و قابلیت دسترسی مولکول‌ها به سطح جاذب افزایش خواهد یافت. بنابراین کارایی جذب افزایش خواهد یافت اما به دلیل اشباع ماندن برخی از نقاط فعال موجود در سطح جاذب، میزان جذب در واحد جرم جاذب کاهش می‌یابد (۳۹). دلیل متفاوت بودن جذب BOD_5 با COD متفاوت بودن زنجیره کربنی و درجه حلالیت مواد تشکیل دهنده آن‌ها و کشش آن‌ها به سطح جاذب می‌باشد. بررسی‌ها نشان داده‌اند که با سنگین تر شدن مولکول‌ها، پیوند ایجاد شده بین ماده مورد جذب و نقاط جذب بسیار پایدارتر است. از سوی دیگر با افزایش طول زنجیره کربنی مواد آلی و شاخه‌ای شدن آن‌ها، حلالیت این مواد در آب کاهش یافته و گرادیان غلظت به سمت فاز جامد تسریع می‌گردد. هم‌چنین ترکیبات و موادی که کم تر تجزیه می‌شوند، امکان جذب با سرعت و شدت بیش تری دارند (۲۷). در مطالعه Sasha (۲۰۱۱) جذب تقویت شده بعضی از رنگ‌ها، با نانو ذرات اکسید آهن با افزایش دوز جاذب ظرفیت جذب کاهش یافت که به دلیل مساحت سطح بیش تر موجود برای مقدار ماده جذب شونده است (۳۷).

جدول شماره ۳: ضرایب مدل های ایزوترم برای حذف $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{MNP}$ s با COD و BOD_5 ، NO_3^- ، PO_4^{3-}

Freundlich			Langmuir				parameter	Adsorbent
R^2	n	K_F [mg g^{-1}]	R^2	R_L	q_m [mg g^{-1}]	b [L mg^{-1}]	q_m [mg g^{-1}]	
۰/۹۷	۰/۵۳	۱/۴	۰/۹۷	۰/۴۷	۸۰	۰/۰۲	۳۲	COD
۰/۹۵	۰/۴۳	۰/۰۵	۰/۹۵	۰/۵۷	۲۵	۰/۰۳	۱۴	BOD
۰/۹۵	۰/۲۵	۰/۰۱	۰/۹۳	۰/۴	۰/۰۷	۰/۱۷	۴/۷	PO_4^-
۰/۹۳	۰/۱	$\times 10^{-2}$	۰/۸۲	۰/۱۹	۱/۴	۰/۰۶	۵	NO_3^-

ظرفیت جذب نانوذرات $23/8 \text{ mg/g}$ حاصل شده است و معادله جذب از ایزوترم فروندلیخ پیروی کرده است. در مطالعه کاکاوند و همکاران (۲۰۱۳) در حذف آنالین با نانوذرات مغناطیسی کربن فعال مشخص شده است حذف آنالین از مدل جذب لانگمویر و واکنش درجه دوم پیروی و ظرفیت جذب در $\text{pH}=6$ (mg/g) ۹۰ به دست آمده است (۳۹). براساس نتایج این مطالعه و مطالعات مشابه می توان چنین نتیجه گیری کرد که یک مدل واحدی نمی توان برای جذب آلاینده ها توسط جاذب ها ارائه نمود و مدل جذب قابل ارائه تابعی از نوع آلاینده و جاذب مورد استفاده و روش اصلاح ساختار آن می باشد.

کینتیک جذب

به منظور بررسی کینتیک جذب فسفات، نیترات، COD و BOD_5 از دو مدل کینتیک درجه اول و دوم استفاده شد (نمودار شماره ۶). اثرات غلظت اولیه و زمان برای محاسبه ضرایب ثابت K_1 و K_2 واکنش درجه اول و دوم استفاده شد. پارامترهای کینتیک و ضریب همبستگی در ۲۰ درجه سانتیگراد در جدول شماره ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد در جذب با استفاده از نانو ذرات اکسید آهن کینتیک جذب COD و فسفات از کینتیک درجه اول با $R^2=0/93$ و $0/94$ و برای BOD_5 و نیترات از کینتیک درجه دوم با ضریب $R^2=0/99$ و $0/98$ پیروی می کند. با توجه به اینکه جذب BOD_5 و نیترات از کینتیک درجه دوم پیروی کرده است و مقدار q_{cal} نزدیک به مقدار q_{exp} بود می توان نتیجه گرفت جذب این دو از طریق شیمیایی کنترل می گردد.

استفاده شده است. در این مطالعه در $\text{pH}=7$ راندمان حذف ارسنیک ۸۲ درصد و ظرفیت جذب نانوذرات $23/8 \text{ mg/g}$ گزارش شده است (۴۰).

بررسی ایزوترم های جذب

پارامترهای حاصل از ایزوترم های جذب فسفات، نیترات، BOD_5 و COD در جدول شماره ۳ نشان داده شده است. بر اساس نتایج نشان داده شده میزان حذف COD با استفاده از جاذب نانو ذرات اکسید آهن از هر دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیخ با R^2 برابر با ۰/۹۷ پیروی می کند. اما حذف فسفات، نیترات و BOD_5 بهترین همبستگی را با ایزوترم فروندلیخ به ترتیب با R^2 برابر با ۰/۹۲، ۰/۸۲ و ۰/۹۵ نشان می دهد. مقادیر b و q_{max} برای فسفات، نیترات، BOD_5 و COD به ترتیب ۰/۱۷، ۰/۰۶، ۰/۰۳ و ۰/۰۲ و (mg/g) ۴/۷، ۵، ۱۴ و ۳۲ به دست آمد. در این معادلات مقدار b نیز نشان دهنده آنتالپی فرآیند جذب یعنی همان پایداری جذب و تمایل فسفات، نیترات، BOD_5 و COD به سایت های تبادل است که بیش ترین مقدار آن مربوط فسفات بود و بالاترین مقادیر $q(\text{max})$ مربوط به COD بود. بیشترین مقدار n و K به ترتیب مربوط به COD ، BOD_5 ، فسفات و نیترات به دست آمده است که هر چه بیش تر باشد جذب مطلوب تر است. Drenkova و همکاران (۲۰۱۳) در حذف فسفات از فاضلاب با استفاده از ذرات سوپر مغناطیس اصلاح شده ظرفیت تعادل در حالت اسیدی را 35 mg/g به دست آوردند (۸). در مطالعه امین و همکاران (۲۰۱۱) با استفاده از نانوذرات مغناطیسی Fe_2O_3 برای حذف As(III) از فاضلاب راندمان حذف ۸۲ درصد و

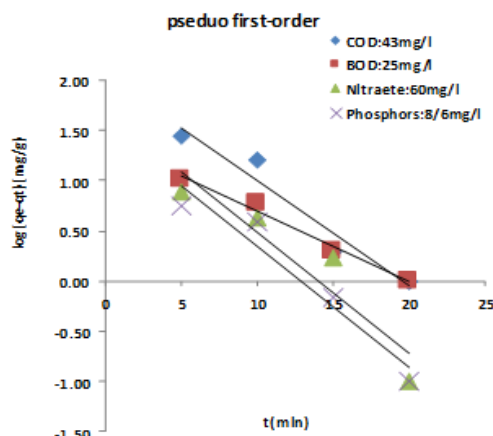
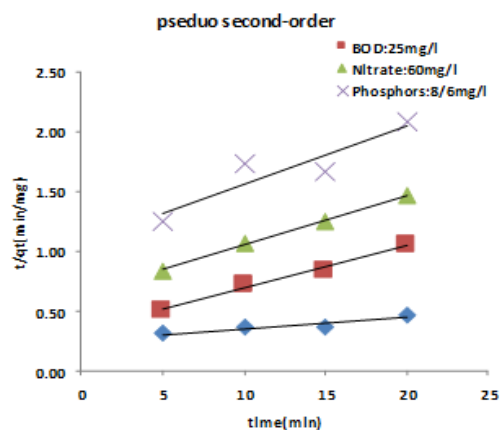
جدول شماره ۴: پارامترهای کینتیک جذب برای حذف $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{MNPs}$ با COD و BOD_5 ، NO_3^- ، PO_4^{3-}

R ²	Freundlich		Langmuir		R ²	k ₁ [min ⁻¹]	q _{e,cal} [mg g ⁻¹]	q _{e,exp} [mg g ⁻¹]	parameter	Adsorbent
	k ₂ [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	n	q _{e,cal} [mg g ⁻¹]	n						
۰/۸۲	۰/۰۰۰۱		۱۱۱		۰/۹۴	۰/۲۳	۱۰۰	۴۴	COD	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{MNPs}$
۰/۹۸	۰/۰۰۲۷		۳۳		۰/۹۸	۰/۱۵	۱۹	۱۹	BOD	
۰/۸۵	۰/۰۲۵		۲۵		۰/۹۳	۰/۲۷	۳۱	۹/۶	PO_4^-	
۰/۹۹	۰/۰۲۵		۲۵		۰/۸۷	۰/۲۷	۵۰	۱۳/۶	NO_3^-	

واکنش سریع آلایندها با جاذب در مقیاس نانو می‌باشد. میزان حذف فسفات، نیترات، BOD_5 و COD از پساب با افزایش مقدار جاذب افزایش یافت، که نشان می‌دهد میزان حذف به میزان دسترسی به سایت‌های فعال بستگی دارد. بر اساس نتایج برای حذف با نانو ذرات اکسید آهن، ایزوترم فروندلیخ همبستگی مناسبی با داده‌ها نشان داد اما حذف COD همبستگی بهتری با ایزوترم لانگمویر داشت. کینتیک واکنش برای COD و فسفات از درجه اول و برای BOD_5 و نیترات از کینتیک درجه دوم پیروی کرد. پس از انجام آزمایشات می‌توان نتیجه گرفت که و مگنتیت دارای پتانسیل مناسبی برای حذف فسفات، BOD_5 و COD از فاضلاب بوده است اما در حذف نیترات کارایی بسیار پایینی داشته است. گرچه مطالعات پیش‌تر با توجه به جنبه‌های اقتصادی و زیست محیط کاربردی نانوذرات لازم است ولی این تکنولوژی می‌تواند به عنوان یک روش پاک برای حذف آلایندها از پساب فاضلاب شهری برای استفاده‌های مجدد مطرح باشد.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه کارشناسی ارشد و طرح تحقیقاتی مصوب شماره ۱۲۰۸۰-۱۸۵-۱-۱۳۹۳ معاونت تحقیقات دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی با عنوان بررسی کارایی نانو ذرات اکسید آهن بار گذاری شده بر کلیئوپتیلولایت برای تصفیه پیشرفته پساب تصفیه‌خانه فاضلاب شهری است. از حمایت معاونت پژوهشی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی شهید بهشتی و مسئولین آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت تشکر و قدردانی می‌نماید.



نمودار شماره ۶: کینتیک های جذب درجه اول و دوم برای حذف COD, BOD, نیترات و فسفات از پساب تصفیه ثانویه با استفاده از $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{MNPs}$

در پایان می‌توان نتیجه‌گیری کرد که این مطالعه برای بررسی عملکرد نانوذرات اکسید آهن و کاربرد آن به عنوان یک جاذب برای فسفات، نیترات، BOD_5 و COD از پساب ثانویه انجام شد. با بررسی نتایج حاصل از این مطالعه مشخص گردید بیش‌ترین میزان حذف برای فسفات، نیترات، BOD_5 و COD از پساب در شرایط اسیدی و در مدت زمان کوتاهی حاصل شد که به دلیل

References

1. Lakshmanan R, Sanchez-Dominguez M, Matutes- Aquino JA, Wennmalm S, Kuttuva Rajarao G. Removal of Total Organic Carbon from Sewage Wastewater Using Poly (ethylenimine)-Functionalized Magnetic Nanoparticles. *Langmuir* 2014; 30(4): 1036-1044.
2. Zazouli MA, Alam Gholilou M. Survey of chemical quality (Nitrate, Flouride, Hardness, Electrical Conductivity) of driking water in Khoy city. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(2): 80-84.
3. Islamic Republic of Iran, Ministry of Energy, Vice Presidency for strategic planning and supervision, Brureau of water and wastewater, Criteria of treated wastewater and return flow reuse, 2006, No. 535 (Persian). Available from: <http://bpms.mporg.ir/tecfiles/Code535.pdf>. Accessed May 2, 2015.
4. deVicentea I, Merino-Martos A, Guerreroc F, Amoresa V, Vicented Jd. Chemical interferences when using high gradient magnetic separation for phosphate removal: Consequences for lake restoration. *J Hazard Mater* 2011; 192(3): 999-1001.
5. Panasiuk O. Phosphorus Removal and Recovery from Wastewater using Magnetite. Master of Science Thesis, STOCHOLM, Royal Institute of Technology, 2010.
6. Mažeikiene A, Valentukevičiene M, Rimeika M, Matuzevičius AB, Dauknys R. Removal of nitrates and ammonium ions from water using natural sorbent zeolite (clinoptilolite). *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 2008; 16(1): 38-44.
7. Liu H, Peng S, Shu L, Chen T, Bao T, Frost RL. Effect of Fe₃O₄ addition on removal of ammonium by zeolite NaA. *J Colloid Interface Sci* 2013; 390(1): 204-210.
8. Drenkova-Tuhtan A, Mandel K, Paulus A, Meyer C, Hutter F, Gellermann C, et al. Phosphate recovery from wastewater using engineered superparamagnetic particles modified with layered double hydroxide ion exchangers. *Water research*. 2013; 47(15): 5670-5677.
9. Rybicki SM. New technologies of phosphorus removal from wastewater. Proc Of a Polish-Swedish Seminar, Joint Polish Swedish Reports, Report, No3; 1998.
10. Stone V, Nowack B, Baun A, van den Brink N, Kammer F, Dusinska M, et al. Nanomaterials for environmental studies: classification, reference material issues, and strategies for physico-chemical characterisation. *Sci Total Environ* 2010; 408(7): 1745-1754.
11. Zhang L, Fang M. Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement. *Nano Today* 2010; 5(2): 128-142.
12. Mohanraj V, Chen Y. Nanoparticles-a review. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research* 2007; 5(1): 561-73.
13. Gombos E, Barkács K, Felföldi T, Vértes C, Makó M, Palkó G, et al. Removal of organic matters in wastewater treatment by ferrate (VI)-technology. *Microchemical Journal* 2013; 107: 115-120.
14. Yegane badi M, Azari A, Esrafil A, Ahmadi E, Gholami M. Performance Evaluation of Magnetized Multiwall Carbon Nanotubes by Iron Oxide Nanoparticles in Removing Fluoride from Aqueous Solution. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 25(124): 128-142.

15. Borghi CC, Fabbri M, Fiorini M, Mancini M, Ribani PL. Magnetic removal of surfactants from wastewater using micrometric iron oxide powders. *Sep Purif Technol* 2011; 83: 180-188.
16. Rand M, Greenberg AE, Taras MJ. Standard methods for the examination of water and wastewater. 14th ed. Washington DC, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 1976.
17. Smiciklas I, Milonjic S, Pfendt P, Raicević S. The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite. *Separation and Purification Technology* 2000; 18(3): 185-194.
18. Zazouli MA, Belarak D, Karimnezhad F, Khosravi F. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using of Adsorption onto Modified Lemna Minor: Adsorption Isotherm and Kinetics Study. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 23(109): 195-204.
19. Mesdaghi nia A, Mohammadi AA, Mahvi AH, Naseri S, Shekarriz M, AliMohammadi M. Study of Nitrate Reduction from Water Using Nanosized Iron. *Iranian Journal of Health and Environment* 2011; 4(3): 313-320 (Persian).
20. Rima J, Aoun E, Hanna K, Li Q. Degradation of phenol, into mineral compounds, in aqueous solutions using Zero-Valent Iron Powder (ZVIP). *J Phys IV* 2005; 124: 81-89.
21. Alpat SK, Özbayrak Ö, Alpat Ş, Akçay H. The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite. *J Hazard Mater* 2008; 151(1): 213-220.
22. Zhang G, Liu H, Liu R, Qu J. Removal of phosphate from water by a Fe–Mn binary oxide adsorbent. *J Colloid Interface Sci* 2009; 335(2): 168-174.
23. Foroughi M, Hajian Nejad M, Mehdi Amin M, Pourzamani HR, Vahid Dastjerdi M. Urban runoff treatment using sand columns coated with magnetic iron oxide nanoparticles with and without magnetic field. *Health Sysrem Research* 2010; 7(6): 1-13 (Persian).
24. Naeef O, Mohseni Bandpi A, Jonidi Jafari A, Esrafil A, Kalantary R. Removal of Nitrate from Water using Supported Zero-Valent Nano Iron on Zeolite. *IJHE* 2012; 5(3): 343-354 (Persian).
25. de Vicente I, Merino-Martos A, Cruz-Pizarro L, de Vicente J. On the use of magnetic nano and microparticles for lake restoration. *J Hazard Mater* 2010; 181(1): 375-381.
26. Kallel M, Belaid C, Mechichi T, Ksibi M, Elleuch B. Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron. *Chem Eng J* 2009; 150(2): 391-395.
27. Consultants I, Code. American Water Works Association (AWWA). *Fire Flow Water Consumption in Sprinklered and Unsprinklered Buildings, An Assessment of Community Impacts*. Philadelphia, Springer Science & Business Media. 2012.
28. Metcalf L, Eddy HP, Tchobanoglous G. *Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse*. New York: McGraw-Hill; 1972.
29. Foo K, Hameed B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J* 2010; 156(1): 2-10.
30. Fan X, Guan X, Ma J, Ai H. Kinetics and corrosion products of aqueous nitrate reduction by iron powder without reaction

- conditions control. *J Environ Sci* 2009; 21(8): 1028-1035.
31. Huang YH, Zhang TC. Kinetics of nitrate reduction by iron at near neutral pH. *J Environ Eng* 2002; 128(7): 604-611.
 32. Hwang YH, Kim DG, Shin HS. Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron. *J Hazard Mater* 2011; 185(2): 1513-1521.
 33. Zheng H1, Liu D, Zheng Y, Liang S, Liu Z. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *J Hazard Mater* 2009; 167(1): 141-147.
 34. Choy KK, McKay G. Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model. *Chemosphere* 2005; 60(8): 1141-1150.
 35. Rahmani AR, Ghafari HR, Samadi MT, Zarabi M. Synthesis of Zero Valent Iron Nanoparticles (nZVI) and its Efficiency in Arsenic Removal from Aqueous Solutions. *Water and Wastwater* 2011; 22(77): 35-41 (Persian).
 36. Ma L, Zhang W-x. Enhanced biological treatment of industrial wastewater with bimetallic zero-valent iron. *Environ Sci Technol* 2008; 42(15): 5384-5389.
 37. Saha B, Das S, Saikia J, Das G. Preferential and enhanced adsorption of different dyes on iron oxide nanoparticles: a comparative study. *J Phys Chem C* 2011; 115(16): 8024-8033.
 38. Liao C-H, Kang S-F, Hsu Y-W. Characteristics of reductive removal of nitrate by suspended zero-valent iron powder. *J Chin Inst Environ Eng* 2003; 13(4): 251-261.
 39. Kakavandi B, Jafari AJ, Kalantary RR, Nasser S, Ameri A, Esrafil A. Synthesis and properties of Fe₃O₄-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Iranian J Environ Health Sci Eng* 2013; 10(1): 10-19 (Persian).
 40. Khodabakhshi A, Amin M, Mozaffari M. Synthesis of magnetite nanoparticles and evaluation of its efficiency for arsenic removal from simulated industrial wastewater. *Iranian J Environ Health Sci Eng* 2011; 8(3): 189-200 (Persian).