



دانشگاه ارومیه و منابع آب

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد بیست و هفتم، شماره دوم، ۱۳۹۹

۱۲۷-۱۴۳

<http://jwsc.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwsc.2020.16729.3207

## حذف آرسنات از محلول‌های آبی با استفاده از بیوچار اصلاح‌شده با آهن

محمدعلی شیرینی آذر<sup>۱</sup>، \*ابراهیم سپهر<sup>۲</sup>، رامین ملکی<sup>۳</sup>، حبیب خداوردی‌لو<sup>۲</sup>، فرخ اسدزاده<sup>۲</sup> و بهنام دولتی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، عضو هیأت علمی گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی،

دانشگاه ارومیه، <sup>۲</sup> دپارتمان تحقیقاتی کروماتوگرافی جهاد دانشگاهی ایران، واحد آذربایجان غربی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۳/۱۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۰۴

### چکیده

**سابقه و هدف:** آرسنیک یکی از مهم‌ترین چالش‌های زیست‌محیطی در جوامع در حال توسعه است. منابع آب آلوده به آرسنیک از مهم‌ترین مسیرهای در معرض قرارگیری انسان و حیوان به آرسنیک معدنی است. روش‌های مختلف فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی برای رفع آلاینده‌های آرسنیک از محیط‌های آبی وجود دارد. در مقایسه با مزایا و معایب روش‌های حذف آرسنیک روش جذب به علت سهولت کاربرد و هزینه کم بر سایر روش‌ها برتری دارد. ترکیبات آهن‌دار قابلیت بالایی برای جذب آرسنیک از محلول‌های آبی دارند. هدف این پژوهش حذف آرسنات از آب با استفاده از اصلاح بیوچار با نمک آهن است که می‌تواند در احیای منابع آب آلوده به آرسنات برای مصارف آشامیدنی و استفاده دوباره از پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

**مواد و روش‌ها:** به منظور تولید بیوچار اصلاح‌شده نسبت‌های ۰/۱ (0.1FeBC) و ۰/۴ (0.4FeBC) وزنی کلرید آهن ۶ آبه به پودر زیست‌توده حاصل از بقایای هرس درختان سیب اضافه گردید و به همراه یک نمونه شاهد (BC) به مدت یک ساعت در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد برای آتش‌کافت در داخل کوره تحت شرایط محدود اکسیژن قرار داده شد. برای ارزیابی مورفولوژی جاذب‌های مورد مطالعه تصاویر SEM تهیه گردید. آزمایش هم‌دمای جذب در غلظت‌های ۰، ۱، ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ میلی‌گرم آرسنات در لیتر انجام شد. غلظت آرسنات در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی به روش تولید هیدرید (HG-AAS) اندازه‌گیری شد. داده‌های آزمایشی به چهار مدل جذبی لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکویچ برازش داده شد و پارامترهایی مانند انرژی ظاهری جذب (E)، کارایی حذف، انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) و فاکتور جداسازی محاسبه گردید.

**یافته‌ها:** نمک آهن ویژگی‌های سطح بیوچار را تغییر داده و باعث ایجاد ترکیبات گرانوله‌شکل در سطح جاذب شد. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار آهن در جاذب حذف آرسنات از محلول بیش‌تر می‌شود و بیش‌ترین کارایی حذف (۸۶٪) برای جاذب 0.4FeBC در غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر آرسنات به دست آمد. توانایی مدل فروندلیچ در

\* مسئول مکاتبه: e.sepehr@urmia.ac.ir

شبه‌سازی فرایند جذب آرسنات توسط جاذب‌های اصلاح‌شده با آهن بیش‌تر از مدل‌های لانگمیر، دوینین - رادوشکویچ و تمکین است. افزایش محتوی آهن در جاذب ضرایب مدل‌های فروندلیچ ( $K_F$  و  $n$ )، تمکین ( $A$  و  $K_T$ ) و لانگمیر ( $K_L$  و  $q_{max}$ ) را افزایش، ولی ثابت مدل دوینین - رادوشکویچ ( $K_{DR}$ ) و فاکتور جداسازی ( $R_L$ ) را کاهش داد. بیش‌ترین مقدار برای حداکثر ظرفیت جذب ( $q_{max}$ ) از جاذب  $0.4FeBC$  به مقدار  $7/66$  میلی‌گرم آرسنات بر گرم جاذب به دست آمد. مقادیر به دست آمده برای انرژی ظاهری جذب ( $E$ ) نشان داد که فرایند جذب برای بیوچار اصلاح‌نشده از نوع فیزیکی (کم‌تر از ۸ کیلوژول بر مول) و برای بیوچارهای اصلاح‌شده از نوع شیمیایی است. بر طبق انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) محاسبه شده فرایند جذب آرسنات توسط جاذب‌های مورد مطالعه خودبه‌خودی است.

**نتیجه‌گیری:** بر اساس نتایج این پژوهش اصلاح بیوچار با نمک آهن به علت داشتن قابلیت دسترسی منطقه‌ای و کاربرد آسان می‌تواند به عنوان یک جاذب ارزان قیمت برای رفع آلاینده‌گی آرسنات از آب تلقی شود.

**واژه‌های کلیدی:** آرسنیک، بیوچار، ظرفیت جذب، هم‌دما

#### مقدمه

مقدار آبی که برای فعالیت‌های انسانی قابل استفاده است حدود یک درصد از منابع آبی موجود در کره زمین است و رشد سریع جمعیت انسانی موجب آلودگی منابع آبی شده است (۱۰). از این رو بازیابی آب آلوده برای مصرف دوباره یکی از اقداماتی است که برای مقابله با بحران‌های آلودگی آب و کم‌آبی بیش‌تر مورد توجه قرار می‌گیرد. آلودگی آرسنیک به علت سمیت و سرطان‌زایی آن تهدید جدی برای سلامتی انسان تلقی می‌شود و یکی از شایع‌ترین آلودگی‌های آب‌های زیرزمینی است (۸ و ۱۸). با توجه به این واقعیت که آرسنیک طعم، بو و رنگ خاصی حتی در غلظت‌های بالا ندارد، حضور آن در آب و غذا به آسانی قابل تشخیص و اجتناب نیست (۴۳). قرار گرفتن طولانی در معرض آرسنیک می‌تواند باعث ایجاد بیماری‌هایی مانند شاخی شدن پوست، تصلب شرایین، دیابت و بیماری‌های مزمن انسدادی ریه در انسان شود (۳۳). در مناطقی که از آب‌های زیرزمینی برای مصارف خانگی استفاده می‌شود خطر مسمومیت ناشی از آلودگی آرسنیک شدیدتر است

(۳۷). حداکثر غلظت مجاز آرسنیک در آب آشامیدنی ۱۰ میکروگرم در لیتر توسط سازمان جهانی بهداشت اعلام شده است (۳۶).

آرسنیک به طور گسترده‌ای با غلظت متوسط ۲ میلی‌گرم در کیلوگرم در پوسته زمین توزیع و مقدار کل آرسنیک در پوسته زمین بر اساس غلظت آن در مواد سنگی  $4/01 \times 10^{16}$  کیلوگرم تخمین زده شده است (۳۱). آرسنیک به عنوان جزئی از افزون بر ۲۴۵ کانی شامل: ۶۰٪ آرسنات‌ها  $[AsO_4]^{3-}$ ، ۲۰٪ سولفیدها  $[S^{2-}]$  و نمک‌های سولفوری و ۲۰٪ آرسنیدها  $[As^{3-}]$ ، آرسنیت‌ها  $[AsO_3]^{3-}$ ، اکسیدها، سیلیکات‌ها و آرسنیک عنصری  $[As^0]$  می‌باشد (۵۶). آزادسازی آرسنیک به محیط زیست می‌تواند منشأ طبیعی مثل آتش‌فشان و هوازدگی کانی‌ها حاوی آرسنیک داشته باشد و همچنین از طریق فعالیت‌های صنعتی مانند صنعت ذوب و پالایش نفت خام و مصرف حشره‌کش‌ها و کودهای شیمیایی وارد محیط شود (۳۷). برخلاف سایر عناصری که اکسی آنیون تشکیل می‌دهند، آرسنیک به تغییرات pH و پتانسیل ریداکس در محیط‌های آبی حساسیت دارد. در شرایط اکسیدی

می‌رسد (۲۸). سولفات آلومینیوم  $(Al_2(SO_4)_3)$ ، کلرید آهن  $(FeCl_3)$  و سولفات آهن  $(FeSO_4)$  از رایج‌ترین نمک‌های مورد استفاده برای این روش هستند (۱۵ و ۳۷). تبادل یونی یک فرایند فیزیکوشیمیایی است که در آن یون‌های موجود در فاز جامد با تعداد معادل یون‌های آرسنیک آب آلوده مبادله می‌شوند (۴۲). رزین‌های مصنوعی اغلب با ساختار پلیمری می‌توانند با فرآیند تبادل یونی شکل‌های یونی آرسنیک را به‌طور مؤثر از آب آلوده جذب کنند (۲۸). از روش‌های زیستی حذف آرسنیک از محیط‌های آبی می‌توان به فیتوفیلتراسیون که در آن از گونه‌های گیاهی به‌صورت آب‌کشت برای جذب آرسنیک از آب استفاده می‌شود اشاره کرد.

هزینه، یک پارامتر مهم در انتخاب روش حذف فلزات سنگین و شبه فلزات از جمله آرسنیک از آب است و بیشتر این روش‌ها هزینه‌بر هستند (۳۶). روش جذب به‌علت کم‌هزینه بودن جاذب‌ها، تولید حداقل مواد زائد، سهولت کاربرد و قابل استفاده برای سیستم‌های آبی که دارای مقادیر متوسط یا پایین آلاینده‌ها هستند و نیاز به حذف سریع آن‌ها دارند به‌عنوان یک روش کارآمد و کم‌هزینه در نظر گرفته می‌شود (۳، ۲۷ و ۵۵). قیمت پایین، پایداری شیمیایی و مکانیکی خوب، فراوانی بالا در طبیعت، کاربرد و تولید آسان، ظرفیت جذب و سطح ویژه بالا از ویژگی‌های یک جاذب خوب است (۳۹). داشتن همه مزایا به‌صورت هم‌زمان برای یک جاذب ممکن نیست، ولی وجود بیشتر این ویژگی‌ها برای یک جاذب خوب ضروری است (۱).

جاذب‌های مختلف برای جذب آرسنیک هم در محیط خاک و هم در محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند؛ که می‌توان به هماتیت و پلیمرهای اکریلیکی (۳۰)، آلومینای فعال اصلاح شده (۵)، اکسید آهن - منگنز (۳۶)، نانو کریستال آلومینیوم - مگنتیت

آرسنات  $[AsO_4^{3-}]$  و در شرایط احیایی متوسط و شدید آرسنیت  $[AsO_3^{3-}]$  غالب است (۴۰).

کشورهای بنگلادش، هند، چین، تایوان، پاکستان، مکزیک، کانادا، ایالات متحده، مجارستان، تایوان، نپال، نیوزلند، تایلند، مغولستان، پرو، آرژانتین، ژاپن، بولیوی و اندونزی تحت تأثیر آب‌های زیرزمینی آلوده به آرسنیک هستند (۲۹، ۳۴ و ۴۱). اولین بار آلودگی آرسنیک در ایران در سال ۱۹۸۶ از برخی روستاهای منطقه بیجار استان کردستان گزارش شد (۳۲). از سایر مناطق آلوده به آرسنیک در ایران می‌توان به برخی از آب‌های زیرزمینی شرق دشت خوی، آبخوان‌های دشت تبریز (۱۴)، آب‌های زیرزمینی رفسنجان، دشت‌های بردسیر و راین (۲۲) می‌توان اشاره کرد. غلظت آرسنیک در چشمه‌های آب گرم (با دمای بیش‌تر از ۳۸ درجه سانتی‌گراد) استان کرمان ۱۵/۹ تا ۳۰/۵ میلی‌گرم در لیتر بوده که گونه غالب آن آرسنیت بوده است (۲۲). غلظت آرسنیک در ۸۱ درصد از نمونه‌های آب چاه‌های احداث شده در آبخوان میداوود واقع در جنوب غرب ایران بیش از ۰/۰۱ میلی‌گرم در لیتر است (۹).

از روش‌های معمول حذف آرسنیک از محیط‌های آبی می‌توان به روش‌های انعقاد - رسوب، جذب سطحی، تعویض یونی، فیلتر غشایی و اسمز معکوس اشاره کرد (۴۸ و ۵۲). علاوه بر روش‌های فیزیکوشیمیایی از تکنولوژی‌های بیولوژیکی مانند گیاه‌پالایی، فیلتر بیولوژیکی و جذب میکروبی برای حذف آرسنیک از آب استفاده می‌شود (۴۰ و ۴۶). کارایی روش فرایند انعقاد - رسوب با همراهی یک فیلتر و تصفیه مناسب افزایش می‌یابد (۱۵ و ۲۸). فیلتراسیون و تصفیه در حذف آرسنیک از آب نقش کلیدی دارد، به‌طوری‌که کارایی حذف آرسنات تنها با روش انعقاد - رسوب ۳۰ درصد بوده است ولی با استفاده فیلترهای ۰/۱ تا ۱ میکرومتری به ۹۶ درصد

در این پژوهش به علت تولید مقادیر قابل توجهی زیست توده از هرس درختان سیب در ایران به ویژه استان آذربایجان غربی سعی شده است برای افزایش ظرفیت حذف آرسنات از محلول‌های آبی، بیوچار حاصل از این بقایا به عنوان جاذب ارزان قیمت و باقابلیت دسترسی زیاد با نسبت‌های مختلف نمک آهن فریک اصلاح شود و سپس آزمایش هم‌دمای جذب برای هر کدام از جاذب‌ها انجام و قابلیت مدل‌های مختلف جذب برای شبیه‌سازی حذف آرسنیک توسط جاذب‌ها مطالعه و پارامترهای آن‌ها مورد ارزیابی قرار گیرد.

### مواد و روش‌ها

به منظور انجام این پژوهش زیست توده حاصل از بقایای هرس درختان سیب پس از شستشو و خشک کردن توسط دستگاه خردکن به صورت پودر درآورده شد. پودر به دست آمده را از الک ۰/۵ میلی‌متر عبور داده شد و برای خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. به منظور تولید بیوچار اصلاح شده نسبت‌های ۰/۱ (0.1FeBC) و ۰/۴ (0.4FeBC) وزنی کلرید آهن ۶ آبه ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) به پودر اضافه گردید و برای ایجاد ترکیب همگن به مدت دو ساعت با همزن مغناطیسی مخلوط گردید. ترکیب‌های آماده شده به همراه یک نمونه شاهد (BC) به مدت یک ساعت در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس برای آتش‌کافت در داخل کوره تحت شرایط محدود اکسیژن قرار داده شد (۲). برای تهیه غلظت‌های مختلف آرسنات ابتدا محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر آرسنات از نمک دی سدیم هیدروژن آرسنات هفت آبه ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) تهیه شد و محلول‌های ۰، ۱، ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر از محلول اولیه ساخته شد. جهت انجام آزمایش‌های هم‌دمای جذب ۴۰ میلی‌لیتر از

(۱۲). کیتوزان (۲۴)، کربن فعال اصلاح شده با آهن (۲۱)، آهن صفر ظرفیتی (۲۵) و زئولیت اصلاح شده با آهن صفر ظرفیتی (۴۵) اشاره کرد. در بین جاذب‌های مورد استفاده برای حذف آرسنیک از محیط‌های آبی ترکیبات آهن دار به علت فراوانی زیاد در طبیعت، هزینه کم، عدم آلاینده‌گی آن‌ها در محیط زیست و مهم‌تر از همه تمایل بیش‌تر به جذب آرسنیک بیش‌تر مورد توجه قرار می‌گیرند (۳۸).

بیوچار یک ترکیب آتش‌کافت شده غنی از کربن که از احتراق ناقص ماده زیست توده در شرایط محدود اکسیژن تولید می‌شود. بیوچار علاوه بر دوستاندار محیط زیست بودن به عنوان یک جاذب ارزان قیمت در نظر گرفته می‌شود به طوری که هزینه تولید بیوچار بسته به مواد خام اولیه زیست توده و روش استفاده شده در تولید آن، ۰/۰۷۶ دلار در هر کیلوگرم تخمین زده می‌شود که حدود ۳-۶ درصد قیمت دیگر جاذب‌های تجاری کربنی است (۵۴). از بیوچار برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده می‌شود (۲۳). قابلیت بیوچار برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی و خاک را می‌توان به سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی بالای آن نسبت داد (۱۹). ظرفیت جذب گونه‌های معدنی آرسنیک (آرسنات و آرسنیت) توسط بیوچار در آب معمولاً کم است که می‌تواند ناشی از وجود بارهای منفی در سطح بیوچار باشد که به تبع آن اکسی‌آنیون‌های آرسنیک از سطح بیوچار دفع می‌شوند (۲). یکی از روش‌های افزایش ظرفیت جذب اکسی‌آنیون‌های آرسنیک توسط بیوچار اصلاح آن با استفاده از یون و اکسیدهای فلزاتی هم‌چون کلسیم، منیزیم، آهن و آلومینیوم (۲۶ و ۳۵) و سایر مواد مثل هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه (۵۱)، آهن صفر ظرفیتی (۴۹) است. اصلاح بیوچار با آهن صفر ظرفیتی در غلظت‌های کم‌تر از ۲۰ میلی‌گرم در لیتر بالای ۹۰ درصد آرسنات را از محلول جذب می‌کند (۴۹).

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^n \quad (4)$$

$$q_e = A + K_T \ln C_e \quad (5)$$

$$q_e = q_{\max} \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad (6)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad (7)$$

که در آن،  $q_e$  وزن جذب شونده در واحد جذب کننده برحسب  $mg/g$ ،  $q_{\max}$  بیشترین میزان جذب برحسب  $mg/g$ ،  $C_e$  غلظت تعادلی جذب شونده برحسب  $mg/L$ ،  $K_L$  ثابت لانگمیر برحسب  $L/mg$ ، که قدرت اتصال جذب شونده به جذب را نشان می‌دهد،  $K_F$  و  $n$  ضرایب رابطه فروندلیچ که به ترتیب نمایانگر ظرفیت و شدت جذب هستند،  $K_T$  و  $A$  ضرایب رابطه تمکین،  $K_{DR}$  ثابت مدل دوینین-رادوشکویچ مربوط به متوسط انرژی آزاد جذب برحسب  $mol^2/kJ^2$ ،  $T$  دمای مطلق برحسب کلونین،  $R$  ثابت جهانی گازها می‌باشد.  $\varepsilon$  پتانسیل پولانی که تابع لگاریتمی غلظت تعادلی برحسب  $kJ/mol$  است (۶).

فاکتور جداسازی، انرژی ظاهری جذب و انرژی آزاد گیبس از رابطه‌های ۸ تا ۱۰ برآورد شد.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_i)} \quad (8)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (9)$$

$$\Delta G = -RT \ln(K_L) \quad (10)$$

غلظت‌های مختلف آرسنات با محلول زمینه نترات سدیم ۰/۰۱ مول بر لیتر و pH برابر ۷ به ۰/۰۱ گرم از جاذب‌های تهیه شده در لوله‌های آزمایشی ۵۰ میلی‌لیتری هرکدام در سه تکرار اضافه گردید. لوله‌های آزمایشی به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط شیک شده و بعد از ۵ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه محلول رویی به وسیله کاغذ صافی جدا شد. برای اندازه‌گیری غلظت آرسنات در نمونه‌ها از دستگاه جذب اتمی مدل Shimadzu (AA-6300) با روش تولید هیدرید استفاده شد. میزان جذب آرسنات توسط هرکدام از جاذب‌ها و کارایی جذب با استفاده از رابطه‌های ۱ و ۲ محاسبه شد.

$$q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$RE = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

که در آن،  $q_e$  وزن جذب شونده در واحد جذب کننده برحسب  $mg/g$ ،  $C_e$  غلظت تعادلی جذب شونده برحسب  $mg/L$ ،  $C_i$  غلظت اولیه جذب شونده برحسب  $mg/L$  و  $V$  و  $m$  به ترتیب حجم محلول برحسب لیتر و جرم جاذب برحسب گرم می‌باشند.

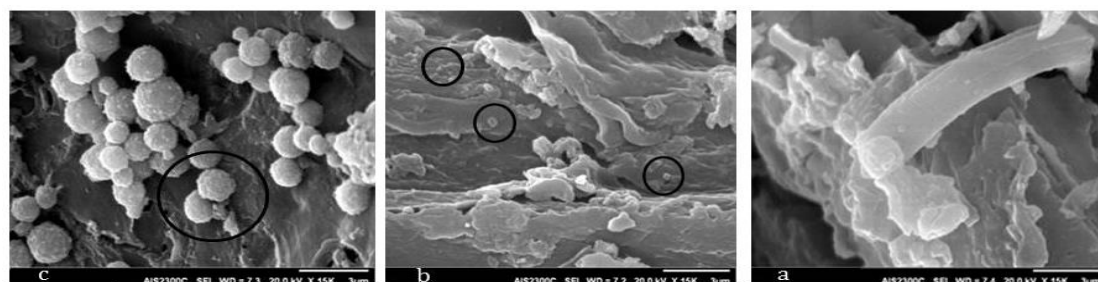
از تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای ارزیابی مورفولوژی سطحی بیوچار در اثر تیمار با نمک آهن استفاده شد. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مانند pH و EC در سوسپانسیون ۱:۲۰ بیوچار به آب و مقادیر کربن، هیدروژن و نیتروژن کل در بیوچار با آنالیز عنصری (ECS 4010 CHNSO Analyzer) اندازه‌گیری شد. داده‌های تجربی به چهار مدل جذبی لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکویچ (رابطه‌های ۳ تا ۷) برازش داده شد. شکل ریاضی مدل‌های جذبی به شرح زیر می‌باشند.

### نتایج و بحث

مورفولوژی و ویژگی‌های جاذب‌های تهیه‌شده: برای ارزیابی مورفولوژی جاذب‌های تهیه‌شده از بیوپچار تیمار شده با نمک آهن و بیوپچار بدون تیمار تصاویر SEM تهیه شد. تصاویر SEM از جاذب‌ها نشان داد که افزودن نمک آهن به زیست‌توده موجب تغییرات در سطح بیوپچار تولیدشده می‌شود. با اضافه کردن نمک آهن ساختارهای گرانوله شکل در سطح جاذب ظاهر می‌شود و منجر به ایجاد یک سطح ناصاف و غیریکنواخت می‌شود. توزیع اندازه ذرات، ساختارهای جدید اضافه شده و مورفولوژی جاذب‌ها در شکل ۱ و برخی ویژگی‌های بیوپچار تولید شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

که در آن،  $C_i$  غلظت اولیه جذب‌شونده برحسب  $\text{mg/L}$ ،  $K_L$  ثابت لانگمیر برحسب  $\text{L/mg}$ ،  $K_{DR}$  ثابت مدل دوپینین-رادوشکوویچ برحسب  $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ،  $(V)$ ،  $T$  دمای مطلق برحسب کلوین،  $R$  ثابت جهانی گازها،  $E$  و  $\Delta G$  به ترتیب انرژی ظاهری جذب و انرژی آزاد گیس برحسب  $\text{kJ/mol}$  می‌باشند.

برازش غیرخطی مدل‌های هم‌دما با استفاده از نرم‌افزار Solver انجام شد و ضریب تبیین ( $R^2$ ) و انحراف استاندارد میانگین (SE) برای هر یک از مدل‌ها محاسبه گردید.



شکل ۱- تصاویر SEM جاذب‌های مورد مطالعه (a) BC، (b) 0.1FeBC، (c) 0.4FeBC.

Figure 1. SEM images of studied adsorbents a) BC, b) 0.1FeBC, c) 0.4FeBC.

جدول ۱- برخی ویژگی‌های بیوپچار.

Table 1. Some properties of biochar

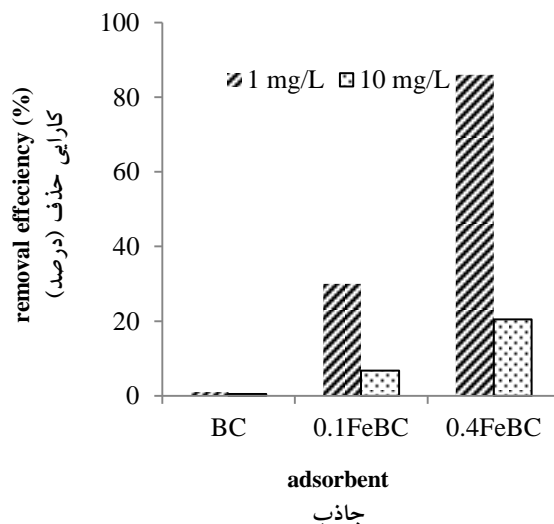
هدایت الکتریکی (دسی‌زیمنس بر متر)	بی‌اچ	کربن (درصد)	نیتروژن (درصد)	هیدروژن (درصد)
EC ( $\text{dS m}^{-1}$ )	pH	C (%)	N (%)	H (%)
0.1	8.7	69	0.75	2.7

کارایی جذب آرسنات: نتایج این پژوهش (شکل ۲ و جدول ۲) نشان داد که اصلاح بیوپچار با نمک آهن به میزان قابل توجهی کارایی حذف آرسنات (رابطه ۲) از محیط‌های آبی را افزایش می‌دهد. پایین بودن توانایی بیوپچار ساده برای حذف آرسنیک از محلول را می‌توان به فراوانی بارهای منفی سطحی ناشی از پیرولیز آهسته زیست‌توده خام و دفع اکسی‌انیون‌های

آرسنیک نسبت داد (۱۷). اصلاح سطح بیوپچار با افزودن فلزات باعث افزایش بار مثبت و چگالی اتصال لیگاندی و به تبع آن کارایی حذف آلاینده‌ها بالا می‌رود (۲۶). اصلاح بیوپچار با ترکیبات فلزی باعث افزایش جذب گونه‌های آرسنیک در محلول می‌شود به طوری که باردار کردن بیوپچار با نمک فلز روی کارایی حذف آرسنیت را از ۶۶/۰۸ به ۸۷/۶۲ درصد

افزایش نسبت به حالت ۳۰ درصد محتوی آهن در جاذب تغییر معنی داری را نشان نمی دهد (۱۶).

افزایش می دهد (۴۸). با افزایش محتوی آهن تا ۲۰ درصد در بیوچار کارایی جذب آرسنات نسبت به بیوچار اصلاح نشده ۲۳ برابر بیش تر می شود و این



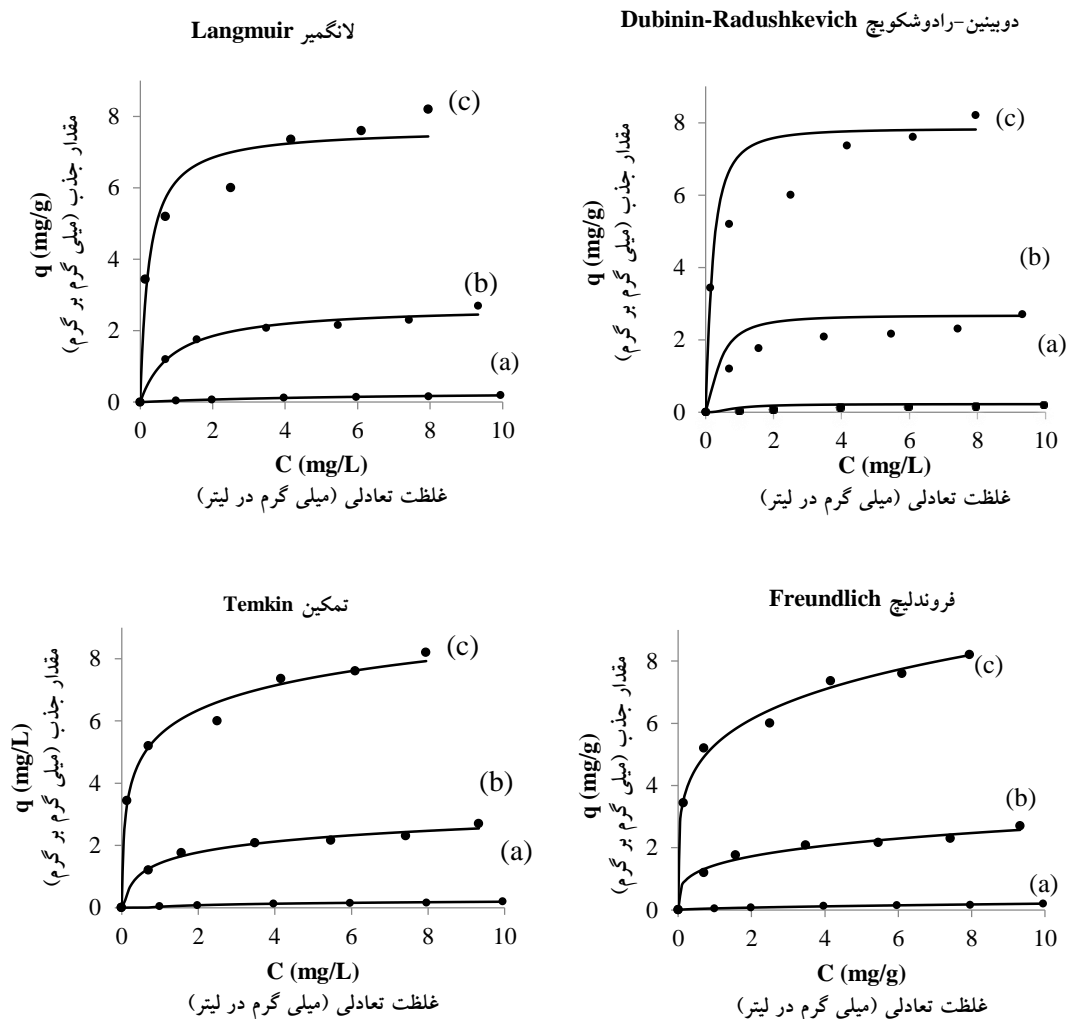
شکل ۲- کارایی حذف آرسنات توسط جاذب ها.

Figure 2. Removal efficiency of arsenate by adsorbents.

این مطالعه با نتایج حاصل از پژوهش خیا و همکاران (۲۰۱۶) باهدف افزایش حذف آرسنیت توسط بیوچار فعال شده با نمک کلرید روی ( $ZnCl_2$ ) هم راستا می باشد (۵۳). با افزایش غلظت تعادلی آرسنات میزان جذب بیشتر می شود و در غلظت های بالا این افزایش جذب ناچیز است.

**هم دماهای جذب:** هم دمای جذب اثر متقابل بین جذب شونده و جاذب را توصیف می کند. هم دما می تواند برای ارزیابی مکانیسم جذب و حداکثر ظرفیت جذب جاذب مورد استفاده قرار گیرد (شکل ۳).

بیشترین کارایی حذف آرسنات از جاذب 0.4FeBC به مقدار ۸۶ درصد در غلظت ۱ میلی گرم در لیتر به دست آمد. کارایی حذف با افزایش غلظت آرسنات در محلول اولیه کاهش می یابد. ترکیبات آهن دارا کارایی بالایی در حذف آرسنات دارند به طوری که در دامنه غلظت اولیه ۵ تا ۲۰ میلی گرم در لیتر تمایل به جذب آرسنات توسط بیوچار اصلاح شده با آهن صفر ظرفیتی بالا بوده و کارایی حذف آرسنات از محلول ۹۰ تا ۱۰۰ درصد گزارش شده است (۴۹). هنگامی که غلظت فلزات سنگین در محلول افزایش می یابد، سایت های جذبی در دسترس اشغال می شوند و در نتیجه کارایی حذف کاهش می یابد (۴۷). نتایج



شکل ۳- برآزش مدل‌های مختلف جذبی بر داده‌های تجربی (a) BC, (b) 0.1FeBC, (c) 0.4FeBC.

Figure 3. Isotherm models plot for a) BC, b) 0.1FeBC, c) 0.4FeBC.

بیوچار با کلرید روی حداکثر جذب آرسنیت را از محلول تا ۲۷/۶۷ میلی‌گرم در گرم افزایش داده است (۱۶ و ۵۳). یکی از پارامترهای مهم که از طریق مدل لانگمیر به دست می‌آید فاکتور جداسازی ( $R_L$ ) است که نشانگر طبیعت جذب است به طوری که مقادیر بیش‌تر از یک، برابر یک، بین صفر و یک و برابر صفر به ترتیب بیانگر جذب نامطلوب، خطی، مطلوب و غیرقابل برگشت می‌باشد (۱۱). فاکتور جداسازی برای جذب آرسنات توسط شن پوشیده شده با اکسید دوگانه زیرکون - آهن در دمای ۲۷ درجه سلسیوس

مدل لانگمیر (رابطه ۳) بر اساس این فرض است که سطح جاذب همگن است، هیچ اثر متقابلی بین مولکول‌های جذب‌شونده وجود ندارد (مستقل عمل می‌کنند) و جذب‌شونده یک‌لایه تک‌مولکولی بر روی جاذب تشکیل می‌دهد (۴۴). جاذب‌های 0.1FeBC و 0.4FeBC حداکثر جذب ( $q_{max}$ ) را در مقایسه با بیوچار اصلاح‌نشده به ترتیب ۸/۴۸ و ۲۴/۱۶ برابر افزایش دادند. در یک پژوهش اصلاح کربن فعال با آهن و پوشش پوسته شلتوک برنج با آهن حداکثر جذب را تا ۱/۹۵ و ۲/۵ میلی‌گرم بر گرم و اصلاح



برابر ۱/۵۱ نسبت به بیوچار اصلاح نشده افزایش داد (۵۰). مقادیر بالای  $R^2$  برای مدل فروندلیچ نسبت به مدل لانگمیر نشان می‌دهد که جذب آرسنات به وسیله بیوچار اصلاح شده با آهن محدود به جذب تک لایه نبوده و نفوذ مولکول‌های جذب‌شونده به سطوح ناهمگن جاذب‌ها به وسیله مدل فروندلیچ بهتر شبیه‌سازی می‌شود.

در مدل تمکین (رابطه ۵) فرض می‌شود که در غلظت‌های میانه، گرمای جذب تمام مولکول‌های جذب‌شونده با افزایش پوشش به‌طور خطی کاهش می‌یابد (۱۱). با افزایش محتوی آهن در جاذب‌ها مقادیر پارامترهای مدل تمکین افزایش یافت به‌طوری‌که بیش‌ترین مقدار  $A$  و  $K_T$  به ترتیب ۵/۵۶ میلی‌گرم بر گرم و ۱/۱۳ لیتر بر میلی‌گرم از جاذب 0.4FeBC به دست آمد که نسبت به بیوچار اصلاح‌نشده افزایش قابل‌توجهی نشان می‌دهد. بالا بودن مقادیر پارامترهای مدل تمکین حاکی از نقش مهم جذب شیمیایی در کنترل فرایند جذب آرسنیک است (۵۳).

مدل دوینین-رادوشکویچ (رابطه ۶) به‌طور کلی برای بیان مکانیسم جذب با توزیع گاوسی انرژی بر روی یک سطح ناهمگن به‌کار می‌رود. این مدل اغلب برای محدوده متوسط غلظت به‌خوبی برازش می‌شود (۱۱). پارامتر حداکثر جذب ( $q_{max}$ ) در مدل دوینین-رادوشکویچ با افزایش محتوی آهن جاذب افزایش یافت که برای جاذب 0.4FeBC تقریباً به میزان ۴۰ برابر نسبت به بیوچار اصلاح‌نشده به دست آمد. پارامترهای مدل دوینین-رادوشکویچ برای جذب کروم از محلول‌های آبی با استفاده از ساقه جوشانده شده آفتاب‌گردان برای حداکثر جذب ( $q_{max}$ ) و  $K_{DR}$  به ترتیب ۵/۸ میلی‌گرم بر گرم و  $0.27 \text{ (mol}^2/\text{KJ}^2)$  گزارش شده است (۲۰).

برابر ۰/۴۳۵ به دست آمد که نشانگر مطلوب بودن فرایند جذب توسط جاذب‌های ترکیبی می‌باشد (۶). از روی مقادیر عددی فاکتور جداسازی مشخص می‌شود (جدول ۲) که جذب آرسنات به وسیله جاذب‌های مورد استفاده در این پژوهش مطلوب می‌باشد. فاکتور جداسازی با افزایش محتوی آهن در جاذب کاهش می‌یابد.

توانایی مدل فروندلیچ (رابطه ۴) در شبیه‌سازی فرایند جذب آرسنات توسط جاذب‌های اصلاح‌شده با آهن بیش‌تر از بقیه مدل‌ها است (جدول ۲). مدل فروندلیچ توانایی خوبی برای شبیه‌سازی فرایندهایی که در آن‌ها جذب شیمیایی غالب است، دارد (۱۶). طبق گزارش بابایی و همکاران (۲۰۱۷) توانایی مدل لانگمیر برای شبیه‌سازی جذب آرسنیک به وسیله نانوذرات آهن / مس تثبیت‌شده با نشاسته بیش‌تر از مدل فروندلیچ است که با یافته‌های این پژوهش مطابق نیست (۴). در اوایل از مدل فروندلیچ برای توصیف جذب از نوع مکانیسم پر شدن محیط‌های متخلخل استفاده می‌شد. این مدل در دامنه غلظت‌های متوسط به داده‌های تجربی خوب برازش می‌شود (۱۱). براساس مدل فروندلیچ سطح جاذب غیریکنواخت بوده و جذب محدود به یک‌لایه در سطح جاذب نمی‌شود و ممکن است جذب چندلایه نیز اتفاق بیافتد (۴۴).

با بالا رفتن محتوی آهن در جاذب مقادیر پارامترهای مدل فروندلیچ ( $K_F$  و  $n$ ) نیز بیش‌تر می‌شود که نشان‌دهنده افزایش ظرفیت و قدرت جذب جاذب‌های سنتز شده برای آرسنات است. مقادیر کوچک برای پارامتر  $1/n$  را می‌توان به غالب بودن جذب شیمیایی در فرایند جذب آرسنات با استفاده از بیوچار باردار شده با آهن نسبت داد (۳۵). اصلاح بیوچار حاصل از چوب کاج با آهن و منگنز به‌منظور حذف آرسنیک مقادیر  $K_F$  و  $n$  را به ترتیب ۱۳/۱۳ و

عامل در جذب آرسنیک توسط بیوچار اصلاح شده با آهن می‌باشد و فرایند جذب اغلب شیمیایی است (۱۷).

**انرژی آزاد گیبس:** برای تعیین خودبه‌خودی بودن فرایند جذب از انرژی آزاد گیبس استفاده می‌شود. انرژی آزاد گیبس با استفاده از رابطه ۱۰ محاسبه شد. با افزایش محتوی آهن در بیوچار انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) کاهش می‌یابد بیش‌ترین و کم‌ترین مقدار انرژی آزاد گیبس به ترتیب از جاذب‌های BC و 0.4FeBC به دست آمد که نشان از خودبه‌خودی بودن جذب آرسنات توسط جاذب‌ها است. پایین بودن مقادیر انرژی را می‌توان به تشکیل پیوندهای دودندانه بین گونه‌های آرسنیک و سطح جاذب نسبت داد (۶). پارامترها و ضریب تبیین برای مدل‌های مختلف ایزوترمی در جدول ۲ آورده شده است.

**انرژی ظاهری جذب:** از پارامتر انرژی ظاهری جذب (رابطه ۹) برای تشخیص نوع جذب استفاده می‌شود که به میزان انرژی لازم برای انتقال یک مول جذب‌شونده از محلول به سطح جاذب اطلاق می‌شود (۶). در صورتی که در فرایند جذب مقدار E بین ۸ تا ۱۶ کیلوژول بر مول باشد چنین استنباط می‌شود که جذب از فرایند شیمیایی و در صورتی که مقدار E کم‌تر از ۸ کیلوژول بر مول باشد جذب فیزیکی فرایند غالب خواهد بود (۱۳). نتایج به دست آمده برای متوسط انرژی ظاهری فرایند جذب آرسنیک توسط جاذب‌های مورد استفاده نشان‌دهنده غالب بودن فعل‌وانفعالات شیمیایی بین جاذب‌های حاوی آهن و آرسنات محلول است. نتیجه‌گیری‌ها براساس مطالعات میکروسکوپی بیانگر آن است که وجود ذرات هیدروکسید آهن در سطوح کربنی بیوچار مهم‌ترین

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های مختلف جذب برازش داده شده بر داده‌های تجربی.

Table 2. Parameters of isotherm models fitted to experimental data.

جاذب Adsorbent			پارامترها Parameters	مدل‌های هم‌دما Isotherm models
0.4FeBC	0.1FeBC	BC		
7.66	2.69	0.317	$q_{max}$ (mg/g)	
4.18	1.1	0.149	$K_L$ (L/mg)	لانگمیر
0.95	0.97	0.98	$R^2$	Langmuir
0.3	0.063	0.004	SE	
5.3	1.44	0.05	$K_F ((mg^{1-1/n}/g)(L)^{1/n})$	
0.21	0.28	0.61	1/n	فروندلیچ
0.99	0.98	0.98	$R^2$	Freundlich
0.114	0.056	0.004	SE	
5.56	1.43	0.034	A (mg/g)	
1.13	0.7	0.07	$K_T$	تمکین
0.99	0.99	0.97	$R^2$	Temkin
0.14	0.052	0.0043	SE	

ادامه جدول ۲-

Continue Table 2.

جاذب Adsorbent			پارامترها Parameters	مدل‌های هم‌دما Isotherm models
0.4FeBC	0.1FeBC	BC		
7.19	2.36	0.178	$q_{max}$ (mg/g)	
0.0003	0.0016	0.009	$K_{DR}$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	دوبینین - رادوشکویچ
0.93	0.96	0.92	$R^2$	Dubinin-radushkevich
0.37	0.007	0.01	SE	
38.1	17.26	7.6	E (kJ/mol)	انرژی ظاهری جذب Apparent energy of adsorption
-37.14	-33.9	-29.031	$\Delta G$ (kJ/mol)	انرژی آزاد گیبس Gibb's free energy
0.023 - 0.193	0.083 - 0.476	0.4 - 0.87		فاکتور جداسازی Separation factor
86 - 20.5	30 - 6.7	1 - 0.5	(%)	کارایی حذف Removal efficiency

### نتیجه‌گیری کلی

اصلاح بیوپچار تولیدشده از بقایای هرس درختان سیب با آهن باعث ایجاد تغییرات در سطح بیوپچار می‌شود. اصلاح بیوپچار با نسبت‌های متفاوت نمک آهن کارایی و ظرفیت جذب آرسنات را توسط جاذب‌های سنتز شده از محیط‌های آبی به‌طور چشمگیری افزایش داد و این روند افزایشی با افزایش محتوی آهن در جاذب هم‌راستا بود. مدل فروندلیچ توانایی بیش‌تری نسبت به مدل‌های لانگمیر، تمکین و دوبینین - رادوشکویچ در شبیه‌سازی فرایند جذب آرسنات از محیط‌های آبی با استفاده از جاذب‌های اصلاح‌شده با آهن نشان داد که این می‌تواند ناشی از قابلیت بالای این مدل در شبیه‌سازی فرایند جذب توسط سطوح ناهمگن و غلظت متوسط آلاینده باشد. پارامترهای مربوط به ظرفیت جذب ( $q_m$ , A,  $K_F$ ), قدرت جذب ( $K_L$ , n,  $K_T$ ) در مدل‌های مختلف جذب و درصد

حذف آرسنات با افزایش محتوی آهن در جاذب‌ها افزایش یافت. بیش‌ترین کارایی حذف آرسنات از جاذب 0.4FeBC به مقدار ۸۶ درصد در غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم در لیتر به‌دست آمد. اصلاح بیوپچار با نسبت ۰/۴ نمک کلرید آهن حداکثر ظرفیت جذب آرسنات ( $q_{max}$ ) را نسبت به بیوپچار اصلاح‌نشده ۲۴ برابر افزایش داد. طبق نتایج این پژوهش اصلاح بیوپچار با نمک آهن یکی از روش‌های دارای بازده قابل‌قبول برای حذف آرسنات از محیط‌های آبی می‌باشد. با توجه به پایین بودن قیمت بیوپچار در مقایسه با سایر جاذب‌های صنعتی، فروانی و قابلیت دسترسی منطقه‌ای مواد اولیه مثل زیست‌توده گیاهی برای تولید بیوپچار می‌توان با روش اصلاح مستقیم بیوپچار با آهن هزینه‌های حذف آرسنات از محیط‌های آبی را به‌میزان چشمگیری کاهش داد.

## منابع

1. Abdolali, A., Guo, W.S., Ngo, H.H., Chen, S.S., Nguyen, N.C., and Tung, K.L. 2014. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review. *Bioresource technology*. 160: 57-66.
2. Agrafioti, E., Kalderis, D., and Diamadopoulos, E. 2014. Ca and Fe modified biochars as adsorbents of arsenic and chromium in aqueous solutions. *J. Environ. Manage.* 146: 444-450.
3. Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Guo, W., Johir, M.A.H., and Belhaj, D. 2017. Competitive sorption affinity of sulfonamides and chloramphenicol antibiotics toward functionalized biochar for water and wastewater treatment. *Bioresource technology*. 238: 306-312.
4. Bабae, Y., Mulligan, C.N., and Rahaman, M.S. 2017. Stabilization of Fe/Cu nanoparticles by starch and efficiency of arsenic adsorption from aqueous solutions. *Environmental Earth Sciences*. 76: 19. 650.
5. Camacho, L.M., Ponnusamy, S., Campos, I., Davis, T.A., and Deng, S. 2015. Evaluation of novel modified activated alumina as adsorbent for arsenic removal. In *Handbook of Arsenic Toxicology*. Academic Press. Pp: 121-136.
6. Chaudhry, S.A., Khan, T.A., and Ali, I. 2017. Zirconium oxide-coated sand based batch and column adsorptive removal of arsenic from water: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Egypt. J. Petroleum*. 26: 2. 553-563.
7. Chaudhry, S.A., Zaidi, Z., and Siddiqui, S.I. 2017. Isotherm, kinetic and thermodynamics of arsenic adsorption onto Iron-Zirconium Binary Oxide-Coated Sand (IZBOCS): Modelling and process optimization. *J. Mol. Liquid*. 229: 230-240.
8. Cheng, Y., Zhang, S., Huang, T., and Li, Y. 2019. Arsenite removal from groundwater by iron-manganese oxides filter media: Behavior and mechanism. *Water Environment Research*. 91: 6. 536-545.
9. Chitsazan, M., Dorranejad, M.S., Zarasvandi, A., and Mirzaii, S.Y. 2009. Occurrence, distribution and source of arsenic in deep groundwater wells in Maydavood area, southwestern Iran. *Environmental geology*. 58: 4. 727-737.
10. Faghani, H.A., and Heshmati Jannat Magham, A. 2019. Study of Phenol Red pigment removal from aqueous solution using Magnetite Nanoparticle. *J. Water Soil Cons.* 26: 3. 109-125. (In Persian)
11. Foo, K.Y., and Hameed, B.H. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Engin. J.* 156: 1. 2-10.
12. Freitas, E.T., Stroppa, D.G., Montoro, L.A., de Mello, J.W., Gasparon, M., and Ciminelli, V.S. 2016. Arsenic entrapment by nanocrystals of Al-magnetite: the role of Al in crystal growth and as retention. *Chemosphere*. 158: 91-99.
13. Gupta, V.K., Gupta, M., and Sharma, S. 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste. *Water research*. 35: 5. 1125-1134.
14. Hamidian, A.H., Razeghi, N., Zhang, Y., and Yang, M. 2019. Spatial distribution of arsenic in groundwater of Iran, a review. *J. Geochem. Exp.* 201: 88-98
15. Han, B., Runnells, T., Zimbron, J., and Wickramasinghe R. 2002. Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration. *Desalination*. 145:1. 293-298.
16. He, R., Peng, Z., Lyu, H., Huang, H., Nan, Q., and Tang, J. 2018. Synthesis and characterization of an iron-impregnated biochar for aqueous arsenic removal. *Science of the Total Environment*. 612: 1177-1186.
17. Hu, X., Ding, Z., Zimmerman, A.R., Wang, S., and Gao, B. 2015. Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis. *water research*. 68: 206-216.

18. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, World Health Organization and International Agency for Research on Cancer, 2004. Some drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic. Vol. 84.
19. Inyang, M.I., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A., Mosa, A., Pullammanappallil, P., Ok, Y.S., and Cao, X. 2016. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 46: 4. 406-433.
20. Jain, M., Garg, V.K., and Kadirvelu, K. 2009. Chromium (VI) removal from aqueous system using *Helianthus annuus* (sunflower) stem waste. *J. Hazard. Mater.* 162: 1. 365-372.
21. Kalaruban, M., Loganathan, P., Nguyen, T.V., Nur, T., Johir, M.A.H., Nguyen, T.H., Trinh, M.V., and Vigneswaran, S. 2019. Iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal: Application to practical column filters. *J. Environ. Manage.* 239: 235-243.
22. Khorasanipour, M., and Esmailzadeh, E. 2015. Geo-genic arsenic contamination in the Kerman Cenozoic Magmatic Arc, Kerman, Iran: Implications for the source identification and regional analysis. *Applied Geochemistry*. 63: 610-622.
23. Komkiene, J., and Baltreinaite, E. 2016. Biochar as adsorbent for removal of heavy metal ions [Cadmium (II), Copper (II), Lead (II), Zinc (II)] from aqueous phase. *Intern. J. Environ. Sci. Technol.* 13: 2. 471-482.
24. Kwok, K.C., Koong, L.F., Al Ansari, T., and McKay, G. 2018. Adsorption/desorption of arsenite and arsenate on chitosan and nanochitosan. *Environmental Science and Pollution Research*. 25: 15. 14734-14742.
25. Lata, S., and Samadder, S.R. 2016. Removal of arsenic from water using nano-adsorbents and challenges: a review. *J. Environ. Manage.* 166: 387-406.
26. Li, R., Wang, J.J., Gaston, L.A., Zhou, B., Li, M., Xiao, R., Wang, Q., Zhang, Z., Huang, H., Liang, W., and Huang, H. 2018. An overview of carbothermal synthesis of metal-biochar composites for the removal of oxyanion contaminants from aqueous solution. *Carbon*. 129: 674-687.
27. Lin, L., Qiu, W., Wang, D., Huang, Q., Song, Z., and Chau, H.W. 2017. Arsenic removal in aqueous solution by a novel Fe-Mn modified biochar composite: characterization and mechanism. *Ecotoxicology and environmental safety*. 144: 514-521.
28. Litter M.I., Morgada M.E., and Bundschuh J. 2010. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environmental Pollution*. 158: 5. 1105-1118.
29. Mandal, P. 2017. An insight of environmental contamination of arsenic on animal health. *Emerging Contaminants*. 3: 1. 17-22.
30. Mansouri, T., Golchin, A., Babaakbari Sari, M., and Sh. Ahmadi. 2017. Reduction of arsenic mobilization in soil by application of hematite nanoparticles and acrylic polymers. *J. Water Soil Cons.* 23: 6. 79-99. (In Persian)
31. Matschullat, J. 2000. Arsenic in the geosphere-a review. *Science of the Total Environment*. 249: 1-3. 297-312.
32. Mosafieri, M., Yunesian, M., Dastgiri, S., Mesdaghinia, A., and Esmailnasab, N. 2008. Prevalence of skin lesions and exposure to arsenic in drinking water in Iran. *Science of the total environment*. 390: 1. 69-76.
33. Navas-Acien, A., Silbergeld, E.K., Streeter, R.A., Clark, J.M., Burke, T.A., and Guallar, E. 2005. Arsenic exposure and type 2 diabetes: a systematic review of the experimental and epidemiologic evidence. *Environmental health perspectives*. 114: 5. 641-648.
34. Nriagu, J.O., Bhattacharya, P., Mukherjee, A.B., Bundschuh, J., Zevenhoven, R., and Loeppert, R.H. 2007. Arsenic in soil and groundwater: an overview. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*. 9: 3-60.

35. Özcan, A.S., Erdem, B., and Özcan, A. 2005. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 266: 1-3. 73-81.
36. Peng, L., Liu, Y., Sun, J., Wang, D., Dai, X., and Ni, B.J. 2017. Enhancing immobilization of arsenic in groundwater: A model-based evaluation. *J. Cleaner Prod.* 166: 449-457.
37. Ravenscroft, P., Brammer, H., and Richards, K. 2009. Arsenic pollution: a global synthesis. John Wiley & Sons. 28: 588.
38. Ren, Z., Zhang, G., and Chen, J.P. 2011. Adsorptive removal of arsenic from water by an iron-zirconium binary oxide adsorbent. *J. Coll. Inter. Sci.* 358: 1. 230-237.
39. Rosales, E., Mejjide, J., Pazos, M., and Sanromán, M.A. 2017. Challenges and recent advances in biochar as low-cost biosorbent: from batch assays to continuous-flow systems. *Bioresource technology*. 246: 176-192.
40. Sarkar, A., and Paul, B. 2016. The global menace of arsenic and its conventional remediation-A critical review. *Chemosphere*. 158: 37-49.
41. Shahid, M., Niazi, N.K., Dumat, C., Naidu, R., Khalid, S., Rahman, M.M., and Bibi, I. 2018. A meta-analysis of the distribution, sources and health risks of arsenic-contaminated groundwater in Pakistan. *Environmental pollution*. 242: 307-319.
42. Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V.P., and Prasad, S.M. 2015. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review. *Ecotoxicology and environmental safety*. 112: 247-270.
43. Smith, A.H., and Steinmaus, C.M. 2009. Health effects of arsenic and chromium in drinking water: recent human findings. *Annual review of public health*. 30: 107-122.
44. Song, X., Zhou, L., Zhang, Y., Chen, P., and Yang, Z. 2019. A novel cactus-like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Halloysite nanocomposite for arsenite and arsenate removal from water. *J. Cleaner Prod.* 224: 573-582.
45. Suazo-Hernández, J., Sepúlveda, P., Manquián-Cerda, K., Ramírez-Tagle, R., Rubio, M.A., Bolan, N., Sarkar, B., and Arancibia-Miranda, N. 2019. Synthesis and characterization of zeolite-based composites functionalized with nanoscale zero-valent iron for removing arsenic in the presence of selenium from water. *J. Hazard. Mater.* 373: 810-819.
46. Tabaraki, R., and Heidarizadi, E. 2018. Simultaneous biosorption of Arsenic (III) and Arsenic (V): Application of multiple response optimizations. *Ecotoxicology and environmental safety*. 166: 35-41.
47. Thavamani, S.S., and Rajkumar, R. 2013. Removal of Cr (VI), Cu (II), Pb (II) and Ni (II) from aqueous solutions by adsorption on alumina. *Res. J. Chem. Sci.* 3: 8. 44-48.
48. Van Vinh, N., Zafar, M., Behera, S.K., and Park, H.S. 2015. Arsenic (III) removal from aqueous solution by raw and zinc-loaded pine cone biochar: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies. *Inter. J. Environ. Sci. Technol.* 12: 4. 1283-1294.
49. Wang, S., Gao, B., Li, Y., Creamer, A.E., and He, F. 2017. Adsorptive removal of arsenate from aqueous solutions by biochar supported zero-valent iron nanocomposite: batch and continuous flow tests. *J. Hazard. Mater.* 322: 172-181.
50. Wang, S., Gao, B., Li, Y., Wan, Y., and Creamer, A.E. 2015. Sorption of arsenate onto magnetic iron-manganese (Fe-Mn) biochar composites. *RSC Advances*. 5: 83. 67971-67978.
51. Wang, S., Gao, B., Li, Y., Zimmerman, A.R., and Cao, X. 2016. Sorption of arsenic onto Ni/Fe layered double hydroxide (LDH)-biochar composites. *RSC Advances*. 6: 22. 17792-17799.
52. Wickramasinghe, S.R., Han, B., Zimbron, J., Shen, Z., and Karim, M.N. 2004. Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwater from the United States and Bangladesh. *Desalination*. 169: 3. 231-244.

53. Xia, D., Tan, F., Zhang, C., Jiang, X., Chen, Z., Li, H., Zheng, Y., Li, Q., and Wang, Y. 2016. ZnCl<sub>2</sub>-activated biochar from biogas residue facilitates aqueous As (III) removal. *Applied Surface Science*. 377: 361-369.
54. Yoder, J., Galinato, S., Granatstein, D., and Garcia-Perez, M. 2011. Economic tradeoff between biochar and bio-oil production via pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*. 35: 5. 1851-1862.
55. Yu, Z., Zhou, L., Huang, Y., Song, Z., and Qiu, W. 2015. Effects of a manganese oxide-modified biochar composite on adsorption of arsenic in red soil. *J. Environ. Manage.* 163: 155-162.
56. Zhou, Q., Teng, Y., and Liu, Y. 2017. A study on soil-environmental quality criteria and standards of arsenic. *Applied geochemistry*. 77: 158-166.



## Removal of arsenate from aqueous solutions using iron-modified biochar

M.A. Shiriazar<sup>1</sup>, \*E. Sepehr<sup>2</sup>, R. Maleki<sup>3</sup>, H. Khodaverdiloo<sup>2</sup>,  
F. Asadzadeh<sup>2</sup> and B. Dovlati<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ph.D. Student, Dept. of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Urmia, Urmia, Iran,

<sup>2</sup>Faculty of Member, Dept. of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Urmia, Urmia, Iran,

<sup>3</sup>Research Department of Chromatography, Iranian Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Urmia Branch

Received: 06.08.2019; Accepted: 12.25.2019

### Abstract

**Background and Objectives:** Arsenic contamination is one of the serious environmental challenges in developing countries. Contaminated water is the main source of human and animal exposure to inorganic arsenic. There are various physicochemical and biological methods to remove arsenic from aquatic environments. Compared to the advantages and disadvantages of arsenic removal methods, the adsorption method is preferred over other methods due to its ease of use and low cost. Iron-rich materials have a high capacity to adsorb arsenic from aqueous solutions. The objective of this study is an assessment of arsenate removal from water using biochar modification by iron salt, which can be used for the recovery of arsenate contaminated water resources for drinking water supply and reuse of industrial effluents.

**Materials and Methods:** In order to prepare iron modified biochar 0.1 (0.1FeBC) and 0.4 (0.4FeBC) ratios of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  were added to apple pruning residues powder and pyrolyzed in the furnace for an hour at 300 °C under limited oxygen condition as well as a control sample without iron. SEM images were used for characterization of the morphology of the adsorbents. The isotherm experiment was carried out at initial concentrations of 0, 1, 2, 4, 6, 8 and 10 mg arsenate/L and remaining arsenate in solution was determined using hydride generation atomic absorption spectroscopy (HG-AAS). Experimental data were fitted to Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin–Radushkevich isotherm models and parameters such as apparent energy of adsorption (E), adsorption efficiency, Gibb's free energy ( $\Delta G$ ) and separation factor were calculated.

**Results:** Iron modified the surface properties of biochar and increased the amount of the granular compounds on the adsorbents surface. The results showed that by increasing the adsorbent iron content, the removal of arsenate from solution increased and the highest removal efficiency (86%) was obtained for the 0.4FeBC adsorbent at 1 mg Arsenate/L. The ability of the Freundlich model to simulate the process of arsenate adsorption by iron-modified adsorbents was higher than the Langmuir, Dubinin–Radushkevich and Temkin models. Along with increasing the iron content in the adsorbents Freundlich ( $K_F$  and  $n$ ), Temkin ( $K_T$  and  $A$ ), Langmuir ( $K_L$  and  $q_{\max}$ ) coefficients increased, while the Dubinin–Radushkevich ( $K_{DR}$ ) coefficient and separation factor ( $R_L$ ) decreased. The highest value for the maximum absorption capacity ( $q_{\max}$ ) was obtained for 0.4FeBC in the amount of 7.66 mg of arsenate per gram of adsorbent. According to the values of apparent energy of adsorption (E), adsorption process for

\* Corresponding Author; Email: e.sepehr@urmia.ac.ir



unmodified biochar is physical (less than 8 kJ/mol) and for the modified biochar is chemisorption. Based on Gibbs free energy ( $\Delta G$ ) values, the adsorption process of arsenate by adsorbents is spontaneous.

**Conclusion:** According to the results of this study, iron-modified biochar due to local accessibility and easy application can be considered as an inexpensive absorbent for removal of arsenate from water.

**Keywords:** Adsorption capacity, Arsenic, Biochar, Isotherm

