

Arsenic Removal from Aqueous Solution Using Titanium Dioxide Nanoparticles (Anatase)

Atieh Nazari^{1*}, Mohammad Nakhaei¹, Ahmad Reza Yari²

¹Departement of Applied Geology, Faculty of Earth Sciences, Kharazmi University, Tehran, Iran.

²Research Center for Environmental Pollutants, Faculty of Health, Qom University of Medical Sciences, Qom, Iran.

*Corresponding Author:
Atieh Nazari; Department of Applied Geology, Faculty of Earth Sciences, Kharazmi University, Tehran, Iran.

Email:
nazary_atieh@yahoo.com

Received: 23 Jun, 2019
Accepted: 17 Sep, 2019

Abstract

Background and Objectives: Groundwater sources, as strategic sources of water supply, are of particular importance for human beings. Arsenic is a toxic and carcinogenic contaminant that has been reported to be widely found in groundwater sources. In recent years, adsorption property of nanoparticles has been used to remove arsenic. The present study was performed with the aim of assessing the arsenic reduction process in the aqueous environment under groundwater-like conditions using titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles (anatase).

Methods: In this experimental study, using batch experiments, the effect of changes of time, nanoparticles concentration, and pH factors, were investigated on the changes in arsenic concentration in aqueous solution. The specific surface area of the adsorbent was 200-240m²/g. Data were statistically analyzed by measures of central tendency.

Results: In this study, more than 90% of arsenic concentration in the solution, was absorbed after about 30 minutes of exposure to anatase nanoparticles, however, it took 60 minutes to reach drinking water standard level of arsenic (10μg/L). Increasing adsorbent concentration caused an increase in arsenic adsorption. In natural pH range of groundwater, TiO₂ nanoparticle can absorb near 100% of arsenic (200μg/l), but, increase in pH increased this ability. Also, adsorption of arsenic by anatase nanoparticles was more consistent with the Freundlich isotherm.

Conclusion: The results of the current study showed that TiO₂ nanoparticles are efficient adsorbents for removal of arsenic from aqueous solutions under natural groundwater conditions.

Keywords: Arsenic; Nanoparticles; Adsorption; Groundwater; Water Purification.

DOI: 10.29252/qums.13.8.62

حذف آلاینده آرسنیک با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (آناتاز) در محیط آبی

عطیه نظری^{۱*}، محمد نخعی^۱، احمدرضا یاری^۲

چکیده

زمینه و هدف: آب‌های زیرزمینی به‌عنوان منابع استراتژیک تأمین آب شرب، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. آرسنیک یکی از آلاینده‌های سمی و سرطان‌زا بوده که به‌طور گسترده در آب‌های زیرزمینی وجود دارد. در سال‌های اخیر برای حذف آرسنیک، از خاصیت جذب سطحی نانوذرات استفاده می‌شود. پژوهش حاضر با هدف بررسی روند کاهش غلظت آرسنیک در محیط آبی در شرایط مشابه آب زیرزمینی، با استفاده از نانوذرات TiO_2 (آناتاز) انجام شد.

روش بررسی: در این مطالعه تجربی، با استفاده از آزمایش‌های پیمانه‌ای، اثر تغییرات فاکتورهای زمان، غلظت نانوذره و pH بر تغییرات غلظت آرسنیک در محلول آبی بررسی گردید. حدود تغییرات غلظت آرسنیک و pH مشابه شرایط آلودگی آب‌های زیرزمینی به آرسنیک در نظر گرفته شد. سطح ویژه جاذب، ۲۴۰-۲۰۰ مترمربع بر گرم بود. داده‌ها به کمک آماره‌های میانگین مرکزی آنالیز شدند.

یافته‌ها: در این مطالعه، بیش از ۹۰٪ آرسنیک موجود در محلول، پس از حدود ۳۰ دقیقه مجاورت با نانوذرات آناتاز (۳ گرم بر لیتر) جذب شد، ولی برای رسیدن به استاندارد شرب آرسنیک، ۶۰ دقیقه زمان لازم بود. همچنین افزایش غلظت جاذب سبب افزایش نرخ جذب آرسنیک گردید. در محدوده pH طبیعی آب زیرزمینی، آناتاز توانایی جذب نزدیک به ۱۰۰٪ آرسنیک (با غلظت ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر) را داشت، ولی با افزایش pH این توانایی افزایش یافت. همچنین جذب آرسنیک به‌وسیله نانوذرات آناتاز، با ایزوترم فروندلیچ تطابق بیشتری نشان داد.

نتیجه‌گیری: نتایج این پژوهش نشان داد گونه آناتاز نانوذرات TiO_2 ، جاذب مؤثری برای حذف آرسنیک از محلول‌های آبی در شرایط مشابه آب زیرزمینی است.

کلیدواژه‌ها: آرسنیک؛ نانوذرات؛ جذب؛ آب زیرزمینی؛ تصفیه آب.

گروه زمین‌شناسی کاربردی،
دانشکده علوم زمین، دانشگاه
خوارزمی، تهران، ایران.

^۲مرکز تحقیقات آلاینده‌های محیطی،
دانشگاه علوم پزشکی قم، دانشکده
بهداشت، قم، ایران.

*نویسنده مسئول مکاتبات:

عطیه نظری؛ گروه زمین‌شناسی
کاربردی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه
خوارزمی، تهران، ایران.

آدرس پست الکترونیکی:

nazary_atieh@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۹۸/۴/۲۰

تاریخ پذیرش: ۹۸/۶/۲۶

لطفاً به این مقاله به‌صورت زیر استناد نمایید:

Nazari A, Nakhaei M, Yari AR. Arsenic removal from aqueous solution using titanium dioxide nanoparticles (Anatase). Qom Univ Med Sci J 2019;13(8):62-72. [Full Text in Persian]

جذب تابعی از pH و غلظت اولیه یون‌های ماده حل شده است (۱۴). براساس پژوهش Pena و همکاران در سال ۲۰۰۵، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم می‌تواند آرسنات پنج ظرفیتی و آرسنیت سه ظرفیتی را به‌طور مستقیم از محیط آبی حذف کند، همچنین به‌روش فوتوکاتالیست سبب اکسیداسیون آرسنیت و کاهش سمیت آن می‌شود (۱۵). Jegadeesan و همکاران در سال ۲۰۱۰، با مقایسه تأثیر ساختار بلورین و بی‌شکل نانوذره TiO_2 و اندازه‌های متفاوت آن در قدرت جذب آرسنیک سه و پنج ظرفیتی به این نتیجه دست یافتند که برای TiO_2 بی‌شکل در pH بین ۹-۴، آرسنیک پنج ظرفیتی جذب چشمگیری دارد. همچنین ایزوترم‌های جذب $As(III)$ و $As(V)$ نشان دادند ظرفیت جذب انواع پلی‌مورف TiO_2 به تراکم محیط جذب، سطح تماس (اندازه ذرات) و شکل بلورین ذرات وابسته است (۱۶). Ma و همکاران در سال ۲۰۱۱، با بررسی حذف $As(III)$ و $As(V)$ از محیط آبی با استفاده از دو گونه نانوذره TiO_2 به این نتیجه دست یافتند که آناناز در جذب آرسنیک مؤثرتر عمل کرده و افزایش pH محلول نیز سبب جذب بیشتر آرسنیک توسط آن می‌شود (۱۷). در پژوهش دیگری (سال ۲۰۱۳)، Danish و همکاران در مطالعه‌ای تحت عنوان «حذف آرسنیک سه ظرفیتی از محلول آبی با استفاده از نانوذرات خالص TiO_2 و پوشش داده‌شده به‌وسیله یون‌های نقره و آهن در شرایط تغییر دوز جذب، غلظت اولیه آرسنیک و pH» نشان دادند نانوذره‌های پوشش داده‌شده توانایی حذف بیش از ۹۰٪ آرسنیک را از محلول دارا هستند. همچنین در مطالعه فوق، ایزوترم جذب با ایزوترم لانگمویر تطابق بیشتری داشت و بیشترین جذب در pH حدود ۷ اتفاق افتاد که با افزایش دوز جذب، جذب آرسنیک از محلول افزایش نشان داد (۱۸).

در پژوهش حاضر، روند کاهش غلظت آرسنیک در محیط آبی با استفاده از نانوذرات TiO_2 بررسی گردید. آزمایش‌های پیمانه‌ای جهت مطالعه تأثیر زمان، غلظت نانوذره و pH بر تغییرات غلظت آرسنیک انجام شد و ایزوترم جذب آرسنیک نیز مورد ارزیابی قرار گرفت.

روش بررسی

در این مطالعه تجربی، عملکرد گونه آناناز نانوذرات TiO_2 به‌عنوان یک جذب در حذف آلاینده آرسنیک از محلول‌های

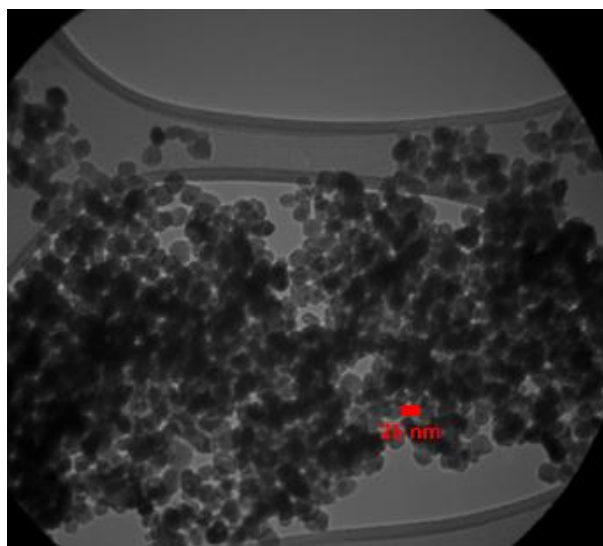
آرسنیک یکی از آلودگی‌های رایج، سمی و سرطان‌زا بوده که مقادیر خطرناکی از آن در منابع زیرزمینی بسیاری از مناطق دنیا مانند ایالات متحده، چین، شیلی، بنگلادش، تایوان، مکزیک، آرژانتین و... وجود دارد و در بیشتر مناطق یادشده نیز درصد قابل توجهی از مردم برای تأمین آب شرب به این منابع وابسته‌اند (۱). در ایران نیز برخی گزارش‌ها حاکی از وجود آرسنیک بیش‌ازحد مجاز در آب آشامیدنی برخی استان‌های کشور می‌باشد (۲-۴). این در حالی است که مصرف طولانی‌مدت آب شرب حاوی آرسنیک، سبب بروز تغییرات در رنگدانه‌های پوستی، همچنین افزایش خطر سرطان‌های ریه، کبد، کلیه و مثانه می‌شود (۵-۶). سازمان بهداشت جهانی وجود حداکثر ۱۰ میکروگرم برلیتر آرسنیک را در آب شرب مجاز اعلام کرده است (۷). در سال‌های اخیر، از میان روش‌های مختلف حذف آرسنیک، استفاده از انواع جاذب‌ها و فرآیند جذب سطحی به دلیل سهولت در استفاده، قیمت پایین و تأثیرگذاری بالا، بسیار مورد توجه بوده است (۸). عملکرد فرآیند جذب سطحی، به پارامترهای مختلفی از جمله pH، دما، نوع و غلظت جاذب مورد استفاده و نوع ماده آلی یا معدنی بستگی دارد (۹). تحقیقات نشان می‌دهند جاذب کربن فعال، قابلیت بالایی برای حذف ترکیبات آلی دارد؛ درحالی‌که نانوآکسیدهای فلزی در جذب آلاینده‌های معدنی مؤثرتر عمل می‌کنند (۱۰). در این میان، دی اکسید تیتانیوم به‌دلیل پایداری شیمیایی و فیزیکی بالا، قیمت پایین و سمی نبودن، جاذب شناخته‌شده‌ای است (۱۱). دی اکسید تیتانیوم نیز به‌صورت گسترده در سنگ‌های ایلمینیت ($FeTiO_3$)، پروسکایت ($CaTiO_3$) و به‌صورت نادر به شکل روتایل (Rt, TiO_2) در کانسارهای طبیعی وجود دارد. این کانی در سه شکل ساختمانی روتیل (کوییک)، آناناز (تتراگونال) و بروکایت (ارتورومبیک) متبلور می‌شود که دو گونه نخست، بیشترین فراوانی را در طبیعت دارند (۱۲). همچنین این ماده نه‌تنها دارای توانایی حذف طیف وسیعی از انواع آلاینده‌ها می‌باشد؛ بلکه می‌تواند آن‌ها را به محصولات سازگار با محیط‌زیست نیز تبدیل کند (۱۳). Dutta و همکاران (سال ۲۰۰۴) در مطالعه‌ای بر روی جذب آرسنات و آرسنیت با استفاده از دو نمونه تجاری TiO_2 ، نشان دادند

۱۰۰۰ میلی گرم برلیتر، (تولید شرکت CEM-LAB، بلژیک) و از نانو ذرات TiO_2 آناناز (محصول شرکت US Research Nanomaterial، کشور آمریکا) با قطر ۲۵-۱۰ نانومتر، به عنوان جاذب استفاده شد. مشخصات نانو ذره مورد استفاده در آزمایش ها، در جدول شماره ۱ آمده است.

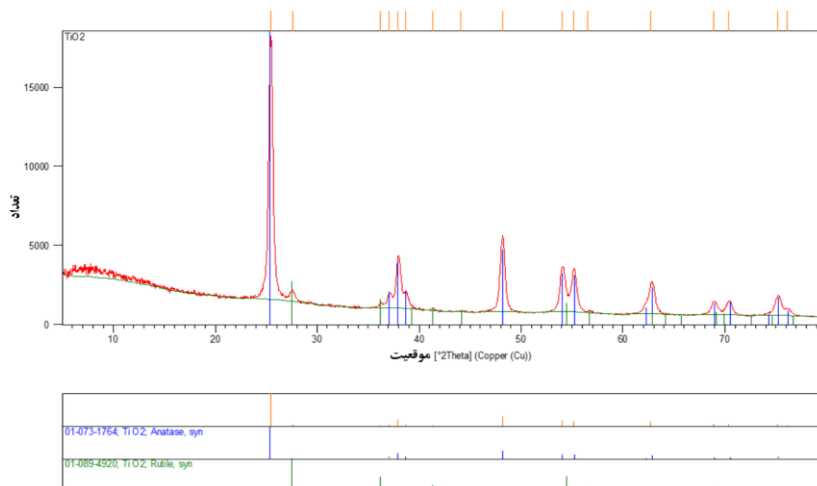
آبی در مقیاس آزمایشگاهی بررسی گردید. بدین منظور برای ایجاد آلودگی آرسنیک در آب، از محلول استاندارد آرسنیک

عناصن نانوذرات دی اکسید تیتانیوم			
نسبته بالک	نسبته واقعی	در شکل شماره ۱ تصویر TEM از نانو ذره TiO_2 مورد استفاده	
(مترمکعب بر گرم)	(مترمکعب بر گرم)	(مترمربع بر گرم)	(درصد)
۰/۲۴	۳/۹	۲۴۰-۲۰۰	+۹۹

مشخص است و در شکل شماره ۲، نمودار پراش اشعه ایکس آن نشان داده شده است.



شکل شماره ۱: تصویر TEM از نانو ذرات TiO_2 .



شکل شماره ۲: نمودار پراش اشعه ایکس نانو ذرات TiO_2 .

گونه آناناز نانو ذره دی اکسید تیتانیوم (به عنوان جاذب مورد استفاده در این پژوهش) با سطح جذب ۲۵۰-۲۰۰ مترمربع بر گرم در مقایسه با سایر جاذب های اکسید فلزی، دارای بالاترین مقادیر بود. جهت بررسی اثر pH، از روش آزمایش های ناپیوسته و به کارگیری محلول های ۰/۱ نرمال HCl و NaOH (تولید شرکت CEM-LAB بلژیک) برای تنظیم pH محلول استفاده گردید.

در بحث استفاده از نانو جاذب برای حذف آلایندہ ها، یکی از موضوعاتی که باید پیش از شروع آزمایش به آن توجه کرد؛ مساحت سطح ویژه جاذب است. هر چه سطح ویژه بزرگتر باشد، ذرات جاذب دارای خلل و فرج بیشتر بوده و در نتیجه سطح، تماس بالاتری با ماده جذب شونده خواهد داشت. در جدول شماره ۲ سطح ویژه برخی از نانو ذرات اکسید فلزی پر کاربرد که قطری مشابه نانو ذره مورد استفاده دارند؛ آورده شده است (۱۹).

جدول شماره ۲: مقایسه سطح ویژه برخی نانو ذرات اکسید فلزی (۱۹)

نوع نانو ذره	قطر (نانومتر)	سطح ویژه (مترمربع بر گرم)	نوع نانو ذره	قطر (نانومتر)	سطح ویژه (مترمربع بر گرم)
Al ₂ O ₃	۲۰	۱۳۸	MgO	۲۰	۶۰
Al(OH) ₃	۱۰	۶۵۰	Mn ₂ O ₃	۳۰	۱۵۰
CeO ₂	۱۰-۳۰	۳۰-۵۰	NiO	۱۰-۲۰	۵۰-۱۰۰
CO ₃ O ₄	۱۰-۳۰	۵۰-۱۵۰	SiO ₂	۱۵-۲۰	۱۷۰-۲۰۰
Cu ₂ O	۱۸	۵۲/۵	SnO ₂	۱۵-۴۵	۳۰-۵۰
Fe ₂ O ₃	۲۰-۴۰	۴۰-۶۰	ZnO	۱۰-۳۰	۲۰-۶۰
Fe ₂ O ₃	۲۰-۴۰	۴۰-۶۰	ZrO ₂	۴۰	۲۰-۴۰

آزمایش ها به صورت ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای زمان تماس، غلظت نانو ذرات جاذب و pH صورت گرفت، سپس الگوی ایزوترم جذب آرسنیک بررسی گردید.

به منظور بررسی اثر زمان، آزمایش در محیط آبی با غلظت ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر آرسنیک و در حضور ۳ گرم بر لیتر نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و در pH خنثی انجام شد. برای جلوگیری از ته نشینی نانو ذرات در طی آزمایش، محلول بر روی یک شیکر در حال چرخش با دور ۱۸۰ rpm قرار گرفت و در زمان های ۲، ۶، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه نمونه برداری از آن انجام شد.

جهت ارزیابی اثر غلظت نانو ذرات، به محلول ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر آرسنیک، غلظت های ۰/۵، ۱/۵ و ۳ گرم بر لیتر از نانو ذرات اضافه و سایر شرایط مشابه آزمایش قبل تنظیم گردید.

برای تعیین اثر تغییرات pH، محدوده تغییرات با توجه به حدود طبیعی pH آب زیرزمینی (۶-۸/۵) انتخاب شد (۲۱-۲۲). برای تنظیم درجات pH نیز از محلول های HCl و NaOH ۰/۱ نرمال استفاده شد.

برای جدا کردن نانو ذرات از محلول، نمونه ها از پالایه کاغذی پلی سولفور (شرکت Sartorius) با مش ۱۰ میکرون عبور داده شدند، سپس غلظت آرسنیک با دستگاه جذب اتمی Aurora (مدل AI200) اندازه گیری شد. برای اطمینان از دقت آزمایش، هر نمونه برداری با سه تکرار انجام گرفت.

آزمایش های پیمانه ای جذب در بررسی سه پارامتر مؤثر بر جذب آرسنیک، به وسیله نانو ذرات TiO₂ انجام شد. با توجه به اینکه در بیشتر آب های زیرزمینی، آلودگی طبیعی آرسنیک کمتر از ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر است (۱۱)؛ لذا در همه آزمایش ها به جز آزمایش تعیین ایزوترم جذب، غلظت اولیه آرسنیک ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر تعیین گردید. همچنین برای محاسبه درصد حذف آرسنیک از معادله (۱) استفاده شد (۲۰).

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

در رابطه فوق:

C_0 = غلظت اولیه آرسنیک در محلول (میکروگرم بر لیتر)؛

C_e = غلظت ثانویه آرسنیک در محلول پس از طی زمان تماس

(میکروگرم بر لیتر) و R معادل درصد جذب آلایندہ از محلول

می باشد.

q_m = ماکزیمم ظرفیت جذب ماده جاذب در لحظه تعادل (میلی گرم بر گرم)؛

B = ثابت تجربی لانگمویر و C_e = غلظت تعادلی ماده جاذب شونده در محلول بعد از برقراری تعادل (میلی گرم بر لیتر) می باشد.

با ترسیم $C_e q_e$ در مقابل C_e ، خطی به دست می آید که طبق رابطه (۴) مقدار q_m و b را می توان از روی شیب خط به دست آمده، محاسبه کرد (۲۶-۲۷).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \quad (۴)$$

برای تعیین مدل ایزوترم های جذب در این مطالعه، پس از انجام آزمایش های مربوط به تعیین نوع ایزوترم، مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ به نتایج برازش داده شد. آزمون های لازم برای بررسی ایزوترم جذب با انتخاب شرایط پایه دمایی در حدود 23 ± 2 درجه سانتیگراد، pH خنثی و زمان ۶ ساعت برای غلظت های اولیه ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰ میکروگرم بر لیتر با استفاده از جاذب ۳ گرم بر لیتر و بر روی همزن با دور ۱۸۰ rpm انجام گرفت.

یافته ها

طبق نتایج نمونه برداری از محلول در زمان های مقرر، در ۳۰ دقیقه نخست آزمایش با گذشت زمان، سرعت جذب آرسنیک افزایش یافت؛ ولی در ادامه، این مقدار تقریباً ثابت شد. با توجه به اینکه کاهش غلظت آرسنیک به کمتر از حد مجاز شرب (۱۰ میکروگرم بر لیتر) پس از ۶۰ دقیقه اتفاق می افتد؛ لذا زمان تماس بهینه و نقطه پایان آزمایش، ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. درصد کاهش غلظت آرسنیک نسبت به زمان در نمودار شماره ۱ و شیب کاهش غلظت آرسنیک در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است که در آن زمان ۳۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای حداکثر جذب، قابل تشخیص می باشد.

در این بخش از آزمایش، غلظت آرسنیک در محلول اولیه، ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر در نظر گرفته شد و غلظت محلول نهایی پس از یک ساعت مجاورت با ۳ گرم بر لیتر جاذب، برای pH های مساوی ۶، ۶/۵، ۷، ۸، ۷/۵ و ۸/۵ با سه تکرار در نمونه برداری، اندازه گیری شد. ایزوترم، مهم ترین پارامتر در طراحی سیستم های جذب و توصیف کننده رابطه بین غلظت ماده جاذب شونده و ظرفیت جذب یک جاذب است. مدل ایزوترم فروندلیچ که بر مبنای جذب چند لایه ای و ناهمگن ماده جاذب شونده روی جاذب می باشد، به صورت معادله (۲) تعریف شده است (۱۸).

$$q_e = x/m = k_f C_e^{1/n} \quad (۲)$$

در این رابطه:

q_e = نسبت جرم جذب شده از ماده جاذب شونده؛

(x) به واحد جرم جاذب؛ (m) در نقطه تعادل؛

k_f = فاکتور ظرفیت فروندلیچ؛

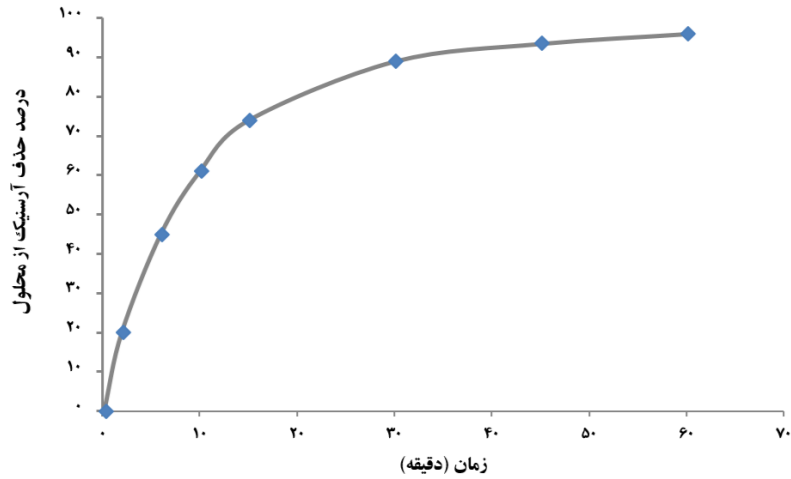
C_e = غلظت تعادلی ماده جاذب شونده در فاز محلول بعد از جذب سطحی (میلی گرم بر لیتر) و n پارامتر شدت فروندلیچ است. در صورتی که مقدار n بین ۱ و ۱۰ باشد، جذب مطلوب و مفید اتفاق می افتد (۲۵-۲۳).

ثابت های ایزوترم فروندلیچ را می توان با ترسیم $\log(q_e)$ نسبت به $\log(C_e)$ از طریق خطی کردن معادله (۲) به صورت معادله (۳) به دست آورد.

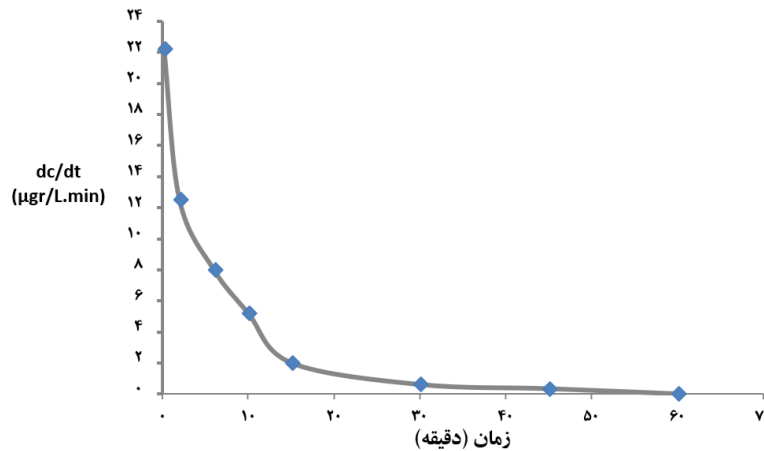
$$\log(q_e) = 1/n \log(k_f) + \log(C_e) \quad (۳)$$

ایزوترم لانگمویر برخلاف مدل فروندلیچ بر مبنای جذب تک لایه ای و یکنواخت (همگن) ماده جاذب شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب بوده و شکل خطی ایزوترم آن به صورت معادله (۴) می باشد. در این رابطه:

q_e = جرم ماده جاذب شده به ازای واحد جرم ماده جاذب (میلی گرم بر گرم)؛

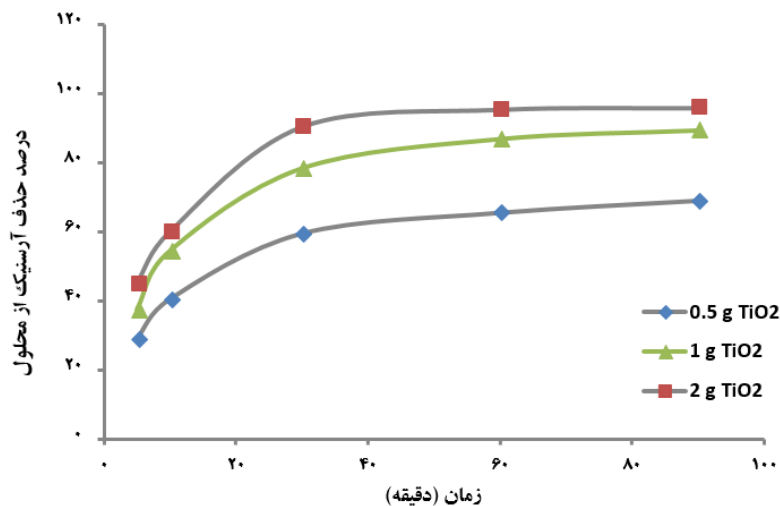


نمودار شماره ۱: درصد کاهش غلظت آرسنیک در محلول به زمان (غلظت اولیه آرسنیک ۲۰۰ میکروگرم برلیتر، غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ۳ گرم برلیتر و $\text{pH} = 7$)



نمودار شماره ۲: نرخ حذف آرسنیک به زمان (غلظت اولیه آرسنیک ۲۰۰ میکروگرم برلیتر، غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ۳ گرم برلیتر و $\text{pH} = 7$)

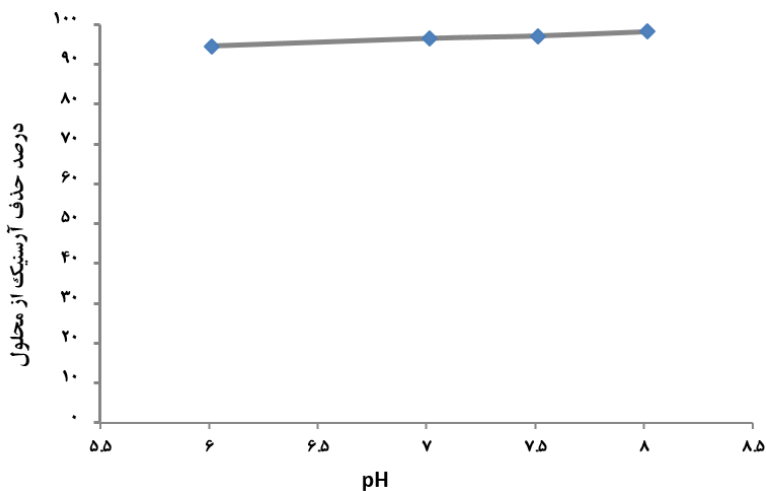
همان گونه که مشاهده می شود نرخ جذب آرسنیک، به سرعت با زمان کاهش یافته است.



نمودار شماره ۳: مقایسه روند کاهش غلظت آرسنیک در مجاورت غلظت های مختلف جاذب (غلظت اولیه آرسنیک ۲۰۰ میکروگرم برلیتر و $\text{pH} = 7$)

نمودار تقریباً در همه غلظت‌های یادشده در ۳۰ دقیقه اول زیاد بوده و پس از آن به طور چشمگیری کاهش یافته است.

نمودار شماره ۳، تغییرات غلظت آرسنیک در مجاورت ۰/۵، ۱ و ۲ گرم برلیتر از نانوذره را نشان می‌دهد. مشابه مورد قبل، شیب



نمودار شماره ۴: درصد جذب آرسنیک در محدوده pHهای طبیعی آب زیرزمینی (غلظت اولیه آرسنیک ۲۰۰ میکروگرم برلیتر، غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ۳ گرم برلیتر و زمان تعادل یک ساعت)

همچنین بررسی داده‌های تعادلی و نتایج تحقیقات معادلات ایزوترمی حاصله، نشان‌دهنده آن است که جذب آرسنیک بر روی نانوذره دی اکسید تیتانیوم مورد مطالعه با توجه به ضریب همبستگی بالای $R^2=0/997$ ، از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند. ضرایب به دست آمده برای پارامترهای مورد نیاز، در هر دو ایزوترم در جدول شماره ۳ ارائه شده است.

تأثیر تغییر pH بر روی کارایی جذب آرسنیک به وسیله نانوذرات تیتانیوم در محدوده pH=۶-۸/۵ طبیعی آب زیرزمینی بررسی شد و تغییرات غلظت آرسنیک در مجاورت ۳ گرم برلیتر نانوذره، در محدوده pHهای طبیعی آب زیرزمینی در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است. طبق نمودار؛ در شرایط کنترل شده آزمایش، اگرچه در محدوده pH طبیعی آب زیرزمینی، نانوذره TiO_2 توانایی جذب نزدیک به ۱۰۰٪ آرسنیک را دارا بوده، ولی با افزایش pH این توانایی اندکی افزایش یافته است.

جدول شماره ۳: پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های ایزوترمی

مدل فروندلیچ			مدل لانگمویر		
n	K_f	R	Qm	B	R^2
۱/۷۴	۱/۰۱	۰/۹۹۷	۲/۵۸	۰/۸۷۲	۰/۹۰۷

خالی بوده و برای جذب سطحی در دسترس هستند. همچنین افزایش در ظرفیت جذب به دلیل افزایش غلظت آرسنیک، می‌تواند به علت احتمال زیاد تصادم بین یون‌های آرسنیک و سطح جاذب نیز باشد (۱۶)، ولی در ادامه و پس از ۳۰ دقیقه از شروع آزمایش، با کاهش سطح تماس جاذب و آرسنیک، دسترسی به مکان‌های باقی‌مانده با دشواری همراه خواهد بود؛ لذا راندمان جذب تقریباً ثابت می‌شود. این پدیده علاوه بر اشغال بخش عمده جایگاه‌های جذب در مراحل اولیه، به نیروی دافعه بین یون‌های آرسنیک جذب شده بر روی سطح جامد و یون‌های آرسنیک

بحث

در آزمایش اثر زمان بر میزان جذب آرسنیک، با گذشت زمان راندمان جذب آرسنیک افزایش می‌یابد؛ به طوری که در فاز اول جذب که تقریباً ۳۰ دقیقه طول می‌کشد، بیش از ۹۰٪ آرسنیک از محلول حذف می‌شود. در عین حال رسیدن به حد استاندارد شرب (۱۰ میکروگرم برلیتر) حدود ۶۰ دقیقه به طول می‌انجامد و در این زمان، سرعت جذب و راندمان آن به شدت کاهش یافته که فاز دوم جذب را شکل می‌دهد. این امر نشان‌دهنده آن است که در مراحل اولیه، همه مکان‌های جذب موجود بر روی سطح جاذب

Tsydenov و همکاران (سال ۲۰۱۴) نیز نتایج حاصل را تأیید می‌کند (۳۰،۱۵،۱۰).

بررسی مقادیر ضریب همبستگی (R^2)، حاصل از دو هم‌دمای جذبی نشان داد اگرچه برخی فرآیندهای جذب با بیش از یک مدل توصیف می‌شوند، اما مدل ایزوترم فروندلیچ در مقایسه با لانگمویر، در جذب آرسنیک روی نانو ذرات مورد استفاده تطابق بهتری دارد. مقدار ضریب همبستگی، معیاری از تطابق داده‌های تجربی با هم‌دمای جذبی و در نتیجه میزان کارایی مدل بوده که این پارامتر برای ایزوترم لانگمویر ($R^2=0.928$) و فروندلیچ ($R^2=0.997$) به دست آمد. بنابراین، می‌توان چنین نتیجه گرفت که آرسنیک به صورت چندلایه‌ای و ناهمگن بر روی سطح نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم جذب شده است. این امر می‌تواند به دلیل توزیع غیریکنواخت یا چندلایه‌ای بودن مکان‌های فعال روی جذب باشد. همان گونه که پیش‌تر نیز اشاره شد پارامتر (n) در ایزوترم فروندلیچ، نشان‌دهنده شدت جذب سطحی است که مقدار بین ۱ و ۱۰ آن بیانگر فرآیند جذب مطلوب است. با توجه به جدول شماره ۳، مقدار (n) برابر ۱/۷۴ به دست آمد که نشان می‌دهد فرآیند جذب آرسنیک بر روی نانو ذرات مورد استفاده از نوع مطلوب و مفید بوده است؛ به عبارت دیگر، مقدار n در این محدوده بیانگر جذب بهتر و تشکیل پیوند نسبتاً قوی بین جذب و مولکول جذب‌شونده است؛ لذا می‌توان انتظار داشت جذب مورد نظر برای جذب آرسنیک دارای ویژگی‌های مطلوبی است. در همین زمینه، نتایج مطالعات یزدانی و همکاران (سال ۲۰۱۶)، Ma و همکاران (سال ۲۰۱۱)، Kocabaş و همکاران (سال ۲۰۱۳) و Danish و همکاران (سال ۲۰۱۳) نشان داد ایزوترم فروندلیچ برای توصیف جذب آرسنیک با آناناز مناسب‌تر است (۲۸،۱۸،۱۱)، ولی در تحقیقی مشابه Cui و همکاران (سال ۲۰۱۴) و Jegadeesan و همکاران (سال ۲۰۱۰) نشان دادند ایزوترم لانگمویر تطابق بیشتری با نتایج آزمایش‌های ایزوترمی دارد (۱۶۸).

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد میزان حذف به پارامترهایی نظیر زمان تماس، pH و دوز جذب بستگی دارد.

موجود در محلول نیز مربوط است (۲۸). Ma و همکاران (سال ۲۰۱۱) در پژوهش مشابهی درباره حذف آرسنیک به وسیله نانو ذرات آناناز و روتیل از غلظت‌های بالای جاذب (۸ گرم برلیتر) استفاده کردند که نتایج آن با یافته‌های مطالعه حاضر همخوانی داشت (۱۱).

دوز جاذب مورد استفاده جهت حذف آرسنیک به لحاظ هزینه تمام‌شده و دستیابی به حداکثر جذب، از اهمیت زیادی برخوردار است. همچنین میزان غلظت تعادلی آرسنیک مورد انتظار نیز از عوامل تعیین‌کننده در تعیین دوز بهینه جاذب بوده که در این پژوهش رسیدن به استاندارد شرب (۱۰ میکروگرم برلیتر) مدنظر قرار گرفت. با توجه به اینکه غلظت تعادلی آرسنیک در محلول، با دوز جاذب ۰/۵ گرم برلیتر نتوانست این هدف را تأمین کند؛ لذا از دوزهای ۱/۵، ۳ و ۴ گرم برلیتر نیز استفاده شد. نتایج نشان می‌دهند روند کلی هر سه آزمایش تقریباً یکسان بوده، ولی به‌طور کلی نرخ کاهش غلظت آرسنیک با افزایش غلظت نانو ذره افزایش یافته است. علت این امر به افزایش سطح تماس بین جاذب و آلایندہ در دوزهای بالاتر جاذب نیز مربوط است. بنابراین، با در نظر گرفتن صرفه اقتصادی و هزینه تولید جاذب، مقدار ۳ گرم برلیتر به‌عنوان دوز بهینه جاذب انتخاب گردید. یافته‌های حاصل از این بررسی با نتایج مطالعه عسگری و همکاران در سال ۱۳۸۷ تحت عنوان «کارایی حذف آرسنیک از آب آشامیدنی به وسیله گرانول هیدروکسید آهن» همخوانی داشت (۲۹).

نتایج حاصل از بررسی تغییرات pH بر جذب آرسنیک در این پژوهش نشان داد اگرچه در محدوده pH طبیعی آب زیرزمینی نانو ذره TiO_2 توانایی جذب نزدیک به ۱۰۰٪ آرسنیک را دارا است، ولی با افزایش pH این توانایی اندکی افزایش می‌یابد. به طوری که در pH معادل ۸ حداکثر جذب اندکی (۱/۲٪) بیشتر خواهد بود. علت این امر جدا شدن یون هیدروکسید از لایه کوردینانس در سطح نانو ذره بوده که باعث ایجاد جایگاهی با بار مثبت در سطح آن می‌شود و می‌تواند آنیون منفی آرسنیک را از محلول قلیایی جذب کند (۱۰). Ma و همکاران (سال ۲۰۱۱) نیز در پژوهش خود به نتایج مشابهی درباره افزایش جذب آرسنیک با افزایش pH دست یافتند (۱۱). همچنین نتایج مطالعات مشابه Bang و همکاران (سال ۲۰۰۴)، Pena و همکاران (سال ۲۰۰۵) و

در این راستا پیشنهاد می‌گردد مطالعات تکمیلی با استفاده از آزمایش‌های ستون ماسه انجام شود؛ زیرا این مطالعات شرایط اشباع و غیراشباع را در سفره‌های آب زیرزمینی به خوبی شبیه‌سازی می‌کنند. همچنین با توجه به اینکه آبخوان‌های آلوده به آرسنیک در سطح کشور پراکنش گسترده‌ای دارند؛ بنابراین دستاوردهای حاصل از این پژوهش، کاربرد مؤثری در حل معضل آبخوان‌های آلوده به آرسنیک خواهد داشت.

تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر با استفاده از حمایت فنی و مالی شرکت آب و فاضلاب استان قم انجام شده است که بدین وسیله، به‌ویژه از کارکنان آزمایشگاه و کمیته تحقیقات آن شرکت قدردانی می‌گردد.

همچنین حذف آرسنیک به‌طور کلی با زمان افزایش می‌یابد که این افزایش در دو فاز سریع و کند، از هم قابل تشخیص است. از طرفی، اگرچه در محدوده pH آب زیرزمینی جاذب توانایی جذب نزدیک به ۱۰۰٪ آرسنیک را دارا است؛ لیکن با افزایش pH به سمت قلیایی، مقدار جذب اندکی افزایش می‌یابد. بررسی داده‌های تعادلی نیز بیشترین مطابقت را با مدل ایزوترمی فروندلیچ نشان دادند؛ بنابراین با توجه به نتایج، گونه آناناز نانو ذره دی‌اکسید تیتانیوم می‌تواند به‌عنوان جاذب مؤثر و ارزان برای حذف آرسنیک از آب زیرزمینی مورد استفاده قرار گیرد.

References:

1. Erickson BE. Field kits fail to provide accurate measure of arsenic in groundwater. *Environ Sci Technol* 2003;37(1):35-8. PubMed
2. Alidadi H, Ramezani A, Moheb Rad B, Dehghan AA, Esmaili H, Raffe S, et al. GIS-based assessment of arsenic contamination of water supplies in rural areas of rivash town: comparisons with national and who standards. *J Water Wastewater* 2016;27(6):87-91. [Full Text in Persian] Link
3. Khadem Moghadam Igdellou N, Golchin A. Risk assessment of contamination of the country's soil and water resources with arsenic. *Iran J Soil Water Res* 2019; (InPress). [Full Text in Persian] Link
4. Malakootian M, Darabifard Z, Amirmahani N, Nasiri AR. Evaluation of arsenic, copper, lead, cadmium, and iron concentration in drinking water resources of central and southern Bardsir plain, Iran, in 2014. *J Kerman Univ Med Sci* 2015;22(5):542-54. [Full Text in Persian] Link
5. Long H, Zheng YJ, Peng YL. Study on arsenic removal in aqueous chloride solution with lead oxide. *Int J Environ Sci Technol* 2018;1-12. Link
6. Shakya A, Ghosh P. Arsenic, iron and nitrate removal from groundwater by mixed bacterial culture and fate of arsenic-laden biosolids. *Int J Environ Sci Technol* 2018;1-16. Link
7. WHO. Arsenic in drinking water. Fact sheet No. 210. Retrieved: January. 2001;12:2007. Link
8. Cui J, Du J, Yu S, Jing C, Chan T. Groundwater arsenic removal using granular TiO₂: integrated laboratory and field study. *Environ Sci Pollut Res Int* 2015;22(11):8224-34. PubMed
9. Sheshmani Sh, ARAB-Fashapoyeh M, Amini R. Iron (iii) hydroxide/graphene oxide nano composite and investigation of lead adsorption. *J Appl Res Chem* 2012;6(4):17-23. [Full Text in Persian] Link
10. Tsydenov DE, Shutilov AA, Zenkovets GA, Vorontsov AV. Hydrated TiO₂ materials and their application for sorption of inorganic ions. *Chem Eng J* 2014;251:131-7. Link

11. Ma L, Tu S. Arsenic removal from water using a modified rutile ore and the preliminary mechanisms. *J Desalination Water Treat* 2011;32(1-3):445-52. [Link](#)
12. Zhang B. Removal of TiO₂ Nanoparticles by Conventional Water Treatment Processes. [PhD Thesis]. Clemson University; 2013. p. 6. [Link](#)
13. Gupta SM, Tripathi M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Sci Bull* 2011;56(16):1639. [Link](#)
14. Dutta PK, Ray AK, Sharma VK, Millero FJ. Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions. *J Colloid Interface Sci* 2004;278(2):270-5. [Link](#)
15. Pena ME, Korfiatis GP, Patel M, Lippincott L, Meng X. Adsorption of As (V) and As (III) by nanocrystalline titanium dioxide. *Water Res* 2005;39(11):2327-37. [Link](#)
16. Jegadeesan G, Al-Abed SR, Sundaram V, Choi H, Scheckel KG, Dionysiou DD. Arsenic sorption on TiO₂ nanoparticles: Size and crystallinity effects. *Water Res* 2010;44(3):965-73. [PubMed](#)
17. Ma L, Tu SX. Removal of arsenic from aqueous solution by two types of nano TiO₂ crystals. *Environ Chem Letters* 2011;9(4):465-72. [Link](#)
18. Danish MI, Qazi IA, Zeb A, Habib A, Ali Awan M, Khan Z. Arsenic removal from aqueous solution using pure and metal-doped titania nanoparticles coated on glass beads: adsorption and column studies. *J Nanomaterials* 2013;2013:69. [Link](#)
19. US research Nanomaterials Inc. Aluminum Oxide (Al₂O₃) Nanoparticles Dispersion in Ethylene Glycol. August 6, 2019. [Link](#).
20. Abbas R, Hami H, Mahdi N. Removal of doxycycline hyclate by adsorption onto cobalt oxide at three different temperatures: isotherm, thermodynamic and error analysis. *International J Environ Sci Technol* 2019;16(10):5439-46. [Link](#)
21. Mandal S, Mayadevi S. Adsorption of fluoride ions by Zn–Al layered double hydroxides. *Appl Clay Sci* 2008;40(1-4):54-62. [Link](#)
22. Karmakar S, Bhattacharjee S, De S. Experimental and modeling of fluoride removal using aluminum fumarate (AlFu) metal organic framework incorporated cellulose acetate phthalate mixed matrix membrane. *J Environ Chem Eng* 2017;5(6):6087-97. [Link](#)
23. Naiya T, Bhattacharya AK, Das SK. Removal of Cd (II) from aqueous solutions using clarified sludge. *J Colloid Interface Sci* 2008;325(1):48-56. [PubMed](#)
24. Desta MB. Batch sorption experiments: Langmuir and Freundlich isotherm studies for the adsorption of textile metal ions onto teff straw (*Eragrostis tef*) agricultural waste. *J Thermodyn* 2013;2013:1-6. [Link](#)
25. Hashemzadeh M, Nilchi A, Hassani A. Synthesis of novel surface-modified hematite nanoparticles for lead ions removal from aqueous solution. *Mater Chem Physics* 2019;227:279-90. [Link](#)
26. Mehr HV, Saffari J, Mohammadi S, Shojaei S. The removal of methyl violet 2B dye using palm kernel activated carbon: thermodynamic and kinetics model. *Int J Environ Sci Technol* 2019;1-10. [Link](#) _
27. Moflakhar MK, Yaftian MR, Ghorbanloo M. Adsorption efficiency, thermodynamics and kinetics of Schiff base-modified nanoparticles for removal of heavy metals. *Int J Environ Sci Technol* 2016;13(7):1707-22. [Link](#)
28. Kocabaş-Ataklı ZÖ, Yürüm Y. Synthesis and characterization of anatase nanoadsorbent and application in removal of lead, copper and arsenic from water. *Chem Eng J* 2013;225:625-35. [Link](#)
29. Asgari R, Mahvi A, Vaezi F, Khalili F. Study of the efficiency of Arsenic removal from drinking water by granular ferric hydroxide (GFH). *Qom Univ Med Sci J* 2008;2(1):53-62. [Full Text in Persian] [Link](#)
30. Bang S, Patel M, Lippincott L, Meng X. Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent. *Chemosphere* 2005;60(3):389-97. [Link](#)