

## بهینه‌سازی جذب آرسنیک از محلول با استفاده نانوجاکوبسیت به

### وسیله‌ی روش پاسخ سطح RSM

امیر ضیاءلامع<sup>۱</sup>، احمد جمشیدی زنجانی<sup>۲\*</sup>، احمد خدادادی دربان<sup>۳</sup>

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده فنی - مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس تهران
۲. \*استادیار دانشکده فنی - مهندسی، بخش معدن، گروه فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس تهران،
۳. استاد دانشکده فنی - مهندسی، بخش معدن، گروه فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس تهران

ajamshidi@modares.ac.ir

تاریخ پذیرش ۹۸/۱۰/۲۵

تاریخ دریافت ۹۸/۰۶/۰۵

#### چکیده

انتشار آرسنیک در آب‌های سطحی و زیرزمینی به وسیله فعالیت‌های انسانی همچون معدنکاری، کشاورزی و صنعتی به عنوان یک تهدید جهانی برای موجودات زنده به شمار می‌آید. آرسنیت و آرسنات دو گونه غالب آرسنیک در خاک‌های آلوده هستند که سمیت بالایی برای انسان و موجودات زنده دارند. با توجه به خواص ویژه نانوذرات از جمله واکنش‌پذیری بالا، نانو ذرات جاکوبسیت برای جذب آرسنیک از آب انتخاب و با استفاده از روش هم‌رسوبی تهیه شد. در این پژوهش، از روش سطح پاسخ (RSM) برای مدلسازی و بهینه‌سازی فرآیند جذب آرسنیک از محلول با نانوذرات جاکوبسیت استفاده شد. چهار فاکتور pH (۳ الی ۱۱)، غلظت آرسنیک در محلول (۱۰۰۰ تا ۴۰۰۰ میکروگرم بر لیتر)، مقدار نانوذرات (۱ الی ۵ گرم بر لیتر) و زمان (۱۵ الی ۱۹۵ دقیقه) به عنوان فاکتورهای مستقل موثر بر کارایی جذب آرسنیک انتخاب شدند. طرح مرکب مرکزی (CCD) برای طراحی آزمایش و بهینه‌سازی پارامترهای مدل استفاده شد. آنالیز واریانس گویای آن بود که پیش‌بینی جذب آرسنیک از محلول با اصلاح‌کننده‌ی نانوجاکوبسیت توسط مدل CCD به خوبی (p کمتر از ۰/۰۰۰۱) و با دقت بالا (R<sup>2</sup> برابر ۹۶/۲۴ درصد) انجام شد. نتایج نشان داد که اثر چهار عامل pH، مقدار نانو ذرات، غلظت اولیه آرسنیک و زمان معنی‌دار است. با توجه به اهداف بهینه‌سازی، نتایج نشان داد که مقدار بهینه pH، مقدار نانو ذرات، زمان و غلظت اولیه آرسنیک به ترتیب برابر ۳، ۲ گرم بر لیتر، ۴۸ دقیقه و ۳۲۵۰ میکروگرم بر لیتر است. مقدار درصد جذب آرسنیک از محلول در مقادیر بهینه محاسبه شده برای عوامل، برابر با ۷۹/۷ درصد تخمین زده شد. با این وجود مقدار جذب ۹۴/۷۷ درصدی نیز در آزمایش‌های مربوط به جذب آرسنیک از محلول مشاهده شد.

**واژه‌های کلیدی:** آرسنیک، نانوذرات جاکوبسیت، جذب، بهینه‌سازی، RSM

#### ۱- مقدمه

به‌عنوان یک نگرانی جهانی برای سلامتی انسان و دیگر موجودات زنده مطرح شده است [3]. گونه‌های آرسنیک با سطوح سمیت مختلف در طبیعت وجود دارد که آرسنیک ۳ و

خاک‌ها و آب‌های زیرزمینی با آلاینده‌های سمی منتشر شده از منابع طبیعی و انسانی آلوده می‌شوند [1, 2]. این آلودگی‌ها

همین دلیل در پژوهشی که در سال ۱۹۸۲ انجام گرفته است، از منگنز برای اکسایش آرسنیک سه به آرسنیک پنج استفاده شده است و با استفاده از پوشش‌هایی همچون اکسیدهای آهن، آلومینیم و کربنات کلسیم روی منگنز که در نهایت باعث افزایش فعالیت سطحی و جذب آرسنیک شده‌اند [9]. شان و تونگ در سال ۲۰۱۳ مطابق پژوهش‌های خود به این نتیجه رسیدند که کارایی جذب آرسنیک ۵ بیشتر از آرسنیک ۳ است. به همین منظور در برخی پژوهش‌ها یک مرحله پیش تصفیه انجام می‌شود که از عوامل اکسید کننده مانند اکسید منگنز برای اکسیداسیون آرسنیک ۳ به آرسنیک ۵ استفاده می‌کنند [7, 9]. به همین دلیل مطالعه جاذب‌های دوفلزی برای افزایش کارایی جذب گونه‌های مختلف آرسنیک مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [8]. جاذب‌های دوفلزی Fe-Mn, Fe-Ce طبیعی و اکسیدهای Fe-Mn در سال‌های گذشته برای جذب آرسنیک مورد بررسی قرار گرفته‌اند [7].

مارتینز و همکاران در پژوهش‌های خود روی جذب دو گونه آرسنیک (۳ و ۵ ظرفیتی) با استفاده از نانوذرات فریت منگنز بیان کرده‌اند که سه فاکتور مقدار فریت، pH و غلظت اولیه آرسنیک فاکتورهای اصلی تاثیرگذار روی بهینه‌سازی جذب آرسنیک هستند [9]. در پژوهش دیگری که در سال ۲۰۱۴ توسط ناصری و همکاران انجام شده است، زمان تماس را نیز به عنوان یکی از فاکتورهای مهم در بهینه‌سازی فرآیند در نظر گرفته‌اند [15].

در این میان، روش پاسخ سطح به عنوان یک تکنیک ریاضی و آماری، کارایی بالایی برای طراحی آزمایش، مدل‌سازی و محاسبه شرایط بهینه عملیاتی سیستم را دارد. طرح مکعب مرکزی (CCD) یکی از شناخته شده‌ترین طرح‌های RSM است که به پنج سطح برای هر فاکتور نیاز دارد. استفاده از این روش توسط تعداد زیادی از پژوهشگران برای بهینه‌سازی و مدل‌سازی چندین فرآیند تصفیه موفقیت‌آمیز بوده است [15]. هدف این پژوهش مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیند جذب آرسنیک از محلول با استفاده از نانوذرات جاکوبسیت توسط روش پاسخ سطح است. در طول این پژوهش اثر فاکتورهای

۵ ظرفیتی به صورت گسترده در آب‌های طبیعی وجود دارند و در طیف گسترده‌ای از شرایط pH و Eh محلول هستند. گونه‌های آرسنیک ۵ ظرفیتی در شرایط اکسیدی و گونه‌های آرسنیک ۳ ظرفیتی در شرایط کاهش در محیط غالب هستند [4]. به‌طور کلی نیز هر دو گونه آرسنیک ۳ ظرفیتی آلی و غیر آلی نسبت به گونه‌های آرسنیک ۵ سمی‌تر است [5]. در مناطق مختلف دنیا از جمله آمریکا، اروپا، برزیل و ... سایت‌های آلوده بسیاری گزارش شده که نیازمند پاکسازی است، به گونه‌ای که خطرات برای سلامتی انسان و موجودات زنده را کاهش دهد. فناوری‌های بسیاری برای پاکسازی خاک و آب آلوده وجود دارد که هر کدام با مزایا و معایبی همراه است و در برخی موارد پژوهشگران به ارزیابی روش‌های مختلف پاکسازی نیز پرداخته‌اند [6].

بررسی منابع مختلف نشان می‌دهد که ترسیب، تبادل یونی، فیلتراسیون و جذب از جمله روش‌های متداول برای پاکسازی آلودگی آرسنیک از آب است. در میان این روش‌ها، جذب به عنوان یک فناوری امیدوارکننده به دلیل فرآیند عملیاتی آسان، هزینه پایین و محصولات جانبی کم در نظر گرفته می‌شود. با توجه به نیل جهان به سمت توسعه پایدار، به کارگیری روش‌های پاکسازی مقرون به صرفه و دوست‌دار محیط‌زیست در اولویت پژوهشی قرار گرفته است. به همین منظور استفاده بهینه از نانو ذرات برای پاکسازی سایت‌های آلوده به سرعت توسعه یافته است [10-13]. استفاده از نانو ذرات از سال ۱۹۹۰ برای تصفیه آب آلوده شروع شده و برای اولین بار نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در دیواره واکنش‌پذیر تراوا استفاده شده است. در ادامه نیز پژوهش‌های بسیاری برای تصفیه آب با استفاده از نانو ذرات انجام شده است. در این پژوهش‌ها محققین دریافته‌اند که واکنش‌پذیری نانو ذرات ده‌ها بار بیشتر از مواد در اندازه‌های بزرگ‌تر است [10, 14].

در سال‌های اخیر برخی پژوهشگران جاذب‌های دوفلزی را برای جذب آرسنیک تهیه کردند [7, 8]. با توجه به بالا بودن سمیت آرسنیت به‌عنوان یکی از گونه‌های غیر آلی آرسنیک نسبت به دیگر گونه‌ها، هدف بسیاری از پژوهش‌ها در ابتدا اکسایش آرسنیک سه‌ظرفیتی به آرسنیک پنج‌ظرفیتی است. به

(XRF) به منظور آنالیز عنصری به صورت کیفی با استفاده از دستگاه XRF مدل PW 2404 ساخت شرکت هلندی Philips در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس انجام شد.

در بخش آنالیزهای میکروسکوپی تنها از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) با مدل MIRA3TESCAN-XMU برای بررسی مورفولوژی سطح نانو ذرات تلفیقی آهن-منگنز سنتز شده استفاده است. لازم به ذکر است که این آنالیز در مرکز پژوهش متالورژی رازی انجام شد. همچنین اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه نانو جاذب با استفاده از دستگاه آنالیز BET (مدل Micromeritics ساخت کشور آمریکا) انجام شد.

#### ۲-۴. تعیین pH<sub>pzc</sub> با استفاده از روش تیتراسیون

در این پژوهش از روش تیتراسیون برای تعیین pH<sub>pzc</sub> نانوذره با هدف تعیین بار سطحی استفاده شد. برای این منظور محلول ۰/۰۱ مولار نمک NaCl در ظروف متعدد تهیه و pH محلول در محدوده ۲ تا ۱۱ تنظیم شد. با افزودن ۰/۵ گرم از نانوجاذب ساخته شده به هر ظرف، محلول‌ها با شدت ۱۷۰ دور بر دقیقه و به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد [13]. در انتها با اندازه‌گیری pH محلول و ترسیم نمودار pH اولیه و تغییرات pH، میزان pH<sub>pzc</sub> به دست آمد.

#### ۲-۵. آزمایش‌های جذب آرسنیک از محلول

برای بررسی کارایی نانو ذرات سنتز شده در جذب آرسنیک و بهینه‌سازی فرآیند نیاز است که آزمایش‌هایی در فاز محلول انجام گیرد. با توجه به مطالعات گذشته، چهار پارامتر pH، زمان، مقدار آلاینده و مقدار جاذب به‌عنوان پارامترهای مؤثر بر فرآیند برای طراحی آزمایش انتخاب شدند که در ادامه هدف و چگونگی طراحی آزمایش بیان شده است.

برای بهینه‌سازی فرآیند جذب آرسنیک از محلول با استفاده از نانو ذرات جاکوبسیت، طرح کلی آزمایش با استفاده از طرح مرکب مرکزی (CCD) بدست آمد. این طرح بدلیل توانایی در برازش مرتبه دوم انتخاب شد. تحلیل نتایج، رسم نمودارها و بهینه‌سازی با استفاده از نرم افزار DX10 انجام شد.

مختلفی از جمله pH، غلظت اولیه آرسنیک، مقدار نانوذرات جاکوبسیت و زمان تماس روی جذب آرسنیک بررسی شد.

## ۲. مواد و روش

### ۲-۱. مواد شیمیایی

در این پژوهش از کلرید آهن شش آبه و کلرید منگنز شش آبه همراه NaOH و CMC به منظور سنتز نانوذرات جاکوبسیت و از محلول استوک آرسنیک سه ظرفیتی برای تهیه محلول آلوده به آرسنیک در غلظت‌های مختلف استفاده شد.

### ۲-۲. سنتز نانوذرات دوتایی آهن و منگنز پایدار شده با CMC

نانو کریستال فریت منگنز MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (جاکوبسیت) با استفاده از روش پیشنهادی پوئی و همکاران (۲۰۱۳) سنتز شد. محلول آبی ۰/۲ مولار کلرید منگنز شش آبه و ۰/۴ مولار کلرید آهن شش آبه به مدت ۳۰ دقیقه با هم مخلوط و هم زده شدند. محلول CMC به محلول ذکر شده در بالا به عنوان واکنش‌دهنده پوششی اضافه شد و سنتز با افزودن محلول آبی ۳ مولار سود ادامه یافت. pH محلول به صورت پیوسته پایش و در محدوده ۱۲-۱۱ ثابت نگه داشته شد. محلول تا دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد گرما داده شد و به مدت ۶۰ دقیقه به طور مداوم هم‌زده شد. سپس محلول تا دمای اتاق سرد شد. رسوب مشکی جدا شده و برای چندین بار با آب دیونیزه شسته شد. رسوب تا ظاهر شدن رنگ سیاه به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه خشک شد. بعد نمونه در کوره به مدت شش ساعت در دمای ۵۰۰ درجه حرارت داده شد [16].

### ۲-۳. مشخصه‌یابی نانوذرات دوتایی آهن و منگنز پایدار شده با CMC

آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه XRD مدل X'Pert MPD ساخت شرکت هلندی Philips انجام شد. تیوب استفاده شده در این دستگاه از جنس کبالت (Co) و  $\lambda$  برابر با ۱/۷۸۸۹۷ آنگستروم بود. هدف از انجام این آنالیز، بررسی کیفی و کمی نانو ذرات بود که در نتیجه آن فاز تشکیل شده به صورت کریستالی یا آمورفی، مقدار ثابت شبکه، اندازه ذرات و ... تعیین می‌شود. طیف‌سنجی فلورسانس اشعه ایکس

دارد. فرمول شیمیایی این ترکیب  $MnFe_2O_4$  است که نشان می‌دهد ساختار مورد انتظار سنتز شده است. نتایج حاصل از آنالیز کمی با استفاده از رابطه شرر نشان داد که اندازه ذرات  $37/27$  نانومتر است. مطابق بررسی‌های انجام شده ثابت شبکه این ساختار  $8/46$  آنگستروم مشخص شد. با توجه به جدول جدول (۱) که نتایج آنالیز XRF نانو ذرات سنتز شده را نشان می‌دهد، به ترتیب مقدار اکسید آهن و اکسید منگنز این نمونه  $65/5$  درصد و  $27/8$  درصد است.

جدول ۱. نتایج آنالیز عنصری نانو جاذب جاکوبسیت

مقدار (درصد)	خواص
۱/۶	LOI
۲/۸۹۹	Na <sub>2</sub> O
۰/۰۳۶	MgO
۰/۰۸۴	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۱/۷۹	SiO <sub>2</sub>
۰/۰۲۳	SO <sub>3</sub>
۰/۰۱۵	Cl
۰/۰۳	K <sub>2</sub> O
۰/۰۷۵	CaO
۲۷/۸	MnO
۶۵/۵	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰/۰۱۲	Zn

Table 1 Elemental analysis of nano-particle

در این سری از آزمایش‌ها محلول‌های آلوده به آرسنیک در ۵ غلظت آماده شد. با توجه به طراحی آزمایش، مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی آرسنیک به درون رآکتور ۵۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد. بعد از تنظیم pH در بازه‌های ۳ تا ۱۱، مقادیر معینی از نانو ذرات با توجه به جدول طراحی آزمایش به محلول‌ها اضافه و تحت همزنی در ۱۳۰ دور بر دقیقه و زمان‌های مشخص شده قرار گرفت. هر محلول بعد از همزنی در زمان ۱۰ دقیقه با دور ۶۰۰۰ (دور بر دقیقه) سانتریفیوژ شدند. محلول نهایی بعد از فیلتر کردن با استفاده از فیلتر سرنگی ۰/۲۲ میکرون به آزمایشگاه برای تعیین غلظت آرسنیک با استفاده از دستگاه ICP-OES (مدل Varian-Inc ساخت کشور آمریکا) ارسال شدند.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱. مشخصه‌یابی نانو ذرات جاکوبسیت

##### ۳-۱-۱. نتایج آنالیز XRD و XRF

الگوی پراش اشعه X نانو ذرات سنتز شده به روش هم‌رسوبی در شکل (۱) ارائه شده است.

بررسی‌ها با استفاده از نرم‌افزار X'Pert HighScore نشان داد که الگوی به دست آمده از نانو ذرات سنتز شده با الگوی جاکوبسیت با JCPD (۰۰-۰۱۰-۰۳۱۹) بیشترین هماهنگی را

شکل ۱. طیف پراش اشعه X نانو ذرات سنتز شده جاکوبسیت

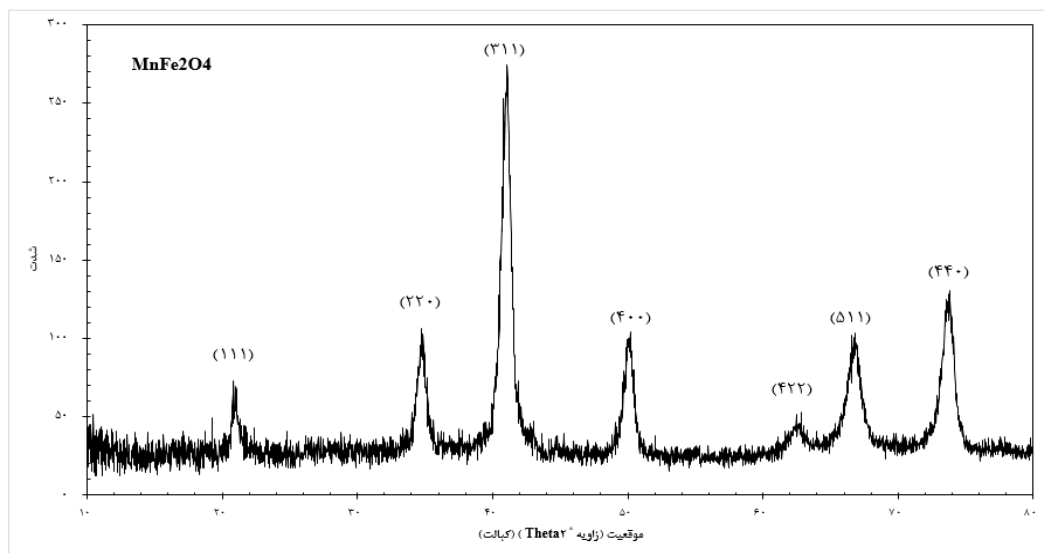


Fig. 1. Nano-particle X-ray diffraction

## ۳-۱-۲. نتایج آنالیز FE-SEM

آهن-منگنز پروتونیزه شده و بار مثبت می‌گیرد و در مقادیر pH بالاتر از مقدار ۷/۲ بار سطح نانو ذرات منفی می‌شود.

شکل ۳. نمودار تعیین pHpzc

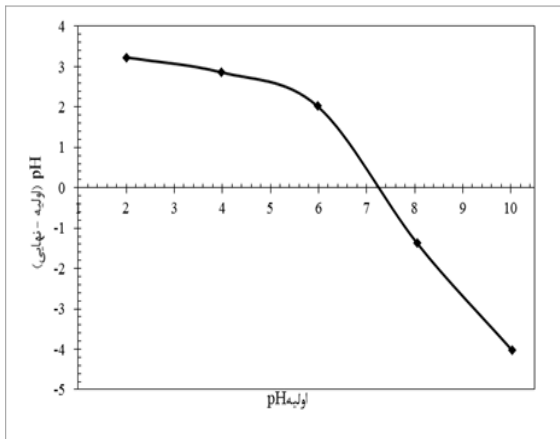


Fig. 3. Graph of pHpzc

## ۳-۲. نتایج مدل طرح مرکب مرکزی (CCD)

## ۳-۳. آنالیز واریانس (ANOVA)

برای بهینه‌سازی فرآیند، پاسخ درصد جذب آرسنیک از محلول نسبت به عوامل pH، مقدار نانو ذرات جاکوبسیت غلظت اولیه آرسنیک و زمان توسط یک رابطه مرتبه دوم مدل‌سازی شد. در این فرآیند اثر هر چهار عامل معنی‌دار تشخیص داده شد. نتایج تحلیل واریانس داده‌های به دست آمده از این آزمایش‌ها در جدول (۲) ارائه شده است. لازم به ذکر است در طرح‌های مهندسی از بازه اطمینان مهندسی برای تعیین معنی‌داری نتایج استفاده می‌کنند اما با توجه به وجود خطای آزمایش در این طراحی بازه اطمینان ۹۰ درصد در نظر گرفته شد که با توجه به جدول (۲) ملاحظه می‌شود که اثر عوامل یاد شده در بازه اطمینان در نظر گرفته شده (۹۰ درصد) معنی‌دار هستند. مقدار عدم کفایت مدل ۰/۱۰۴۲ است که این مقدار با وجود اینکه بی‌معنی است اما مقدار پائینی دارد. مقدار پائین کفایت مدل نشان‌دهنده این مسئله است که عوامل دیگری همچون شرایط محیطی بر فرآیند جذب آرسنیک از محلول تأثیرگذار بوده است که در این طراحی در نظر گرفته نشده و باعث افزایش مقدار عدم کفایت مدل شده است. با در نظر گرفتن این شرایط اثر متقابل عامل pH بر مقدار نانو ذرات با مقدار p-value برابر ۰/۱۰۴۵ نیز معنی‌دار در نظر گرفته شده است.

مدل‌ها بررسی تصاویر میکروسکوپیکی در اندازه ۱۰۰ نانومتر نشان داد که مورفولوژی ذرات سنتز شده دارای اندازه و شکل‌های مختلفی است. بررسی اندازه ذرات با نرم‌افزار Imagej نشان داد که میانگین اندازه ذرات ۳۳/۸ نانومتر است که این مقدار تقریباً برابر با مقدار اندازه‌گیری شده با آنالیز XRD است. شکل (۲) تصویر مورفولوژی سطح نانو ذرات با بزرگنمایی ۱۰۰ نانومتر و نتایج آنالیز EDS مربوط به نانو ذرات تلفیقی آهن-منگنز را ارائه می‌دهد.

شکل ۲. تصویر اسپکترسکوپی از سطح نانوذره

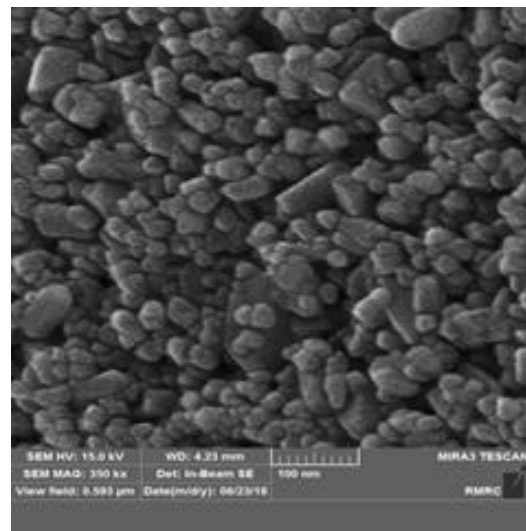


Fig. 2. SEM of nanoparticle surface

## ۳-۱-۳. نتایج آزمون BET

اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه، مساحت سطح لانگمویر و تخلخل نانو جاذب با فناوری مساحت سطح BET که بر پایه مطالعه جذب و واجذب گاز نیتروژن است، محاسبه شد. مطابق این آنالیز، مقدار مساحت سطح ویژه برای نانو جاذب تلفیقی آهن-منگنز برابر با ۷۲/۵۳۴۵ مترمربع بر گرم بود.

## ۳-۱-۴. نتایج تعیین نقطه بار صفر نانو جاذب (pHpzc)

نتایج تیتراسیون نشان داد که pHpzc نانو ذرات سنتز شده بین ۷ تا ۷/۵ و تقریباً برابر ۷/۲ است (شکل ۳). این امر نشان‌دهنده آن است که در pH های کمتر از این مقدار بار سطح نانو ذرات

جدول ۲. نتایج آنالیز واریانس

متغیر	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	p-Value
مدل	۱۴۱۰۷,۲۱	۹	۱۵۶۷,۴۷	۰/۰۰۰۱
pH (A)	۹۹۳۷/۸۳	۱	۹۹۳۷/۸۳	۰/۰۰۰۱
مقدار نانو ذرات آهن- منگنز (B)	۳۸۷/۸۸	۱	۳۸۷/۸۸	۰/۰۰۱۷
غلظت اولیه آرسنیک (C)	۹۴۶۳۷	۱	۹۴۶۳۷	۰/۰۰۰۱
زمان (D)	۱۵۰۵/۳۷	۱	۱۵۰۵/۳۷	۰/۰۰۰۱
AB	۸۵/۳۵	۱	۸۵/۳۵	۰/۱۰۴۵
AC	۱۵۳/۳۸	۱	۱۵۳/۳۸	۰/۰۳۳
A <sup>2</sup>	۲۵۸/۶۳	۱	۲۵۸/۶۳	۰/۰۰۷۶
B <sup>2</sup>	۲۴۴/۰۹	۱	۲۴۴/۰۹	۰/۰۰۹۲
D <sup>2</sup>	۸۱۶/۰۸	۱	۸۱۶/۰۸	۰/۰۰۰۱
باقی مانده‌ها	۵۵۱/۲۰	۱۹	۲۹/۰۱	
عدم کفایت	۵۱۴/۸۱	۱۵	۳۴/۳۲	۰/۱۰۴۲
خطای خالص	۳۹,۳۶	۴	۹/۱۰	
مجموع کل	۱۴۶۶۴/۰۸	۲۹		-
R <sup>2</sup>				۹۶/۲۴ درصد ←

Table 2 Variance analysis

آزمایش‌ها نیز باید تصادفی بوده و هیچ روندی در نمودار آن مشاهده نشود (شکل ۴-ج). اما با این وجود در شکل (۴-ج) می‌توان روندی مشاهده کرد که با توجه به طولانی بودن بازه انجام آزمایش‌ها، تأثیرگذاری عوامل محیطی در درصد جذب آرسنیک از محلول در نظر گرفته نشده و همین امر باعث تأثیر بر این نمودار شده است. مقایسه مقادیر پاسخ اندازه‌گیری شده با مقادیر پاسخ مدل نیز نشان‌دهنده کارایی مناسب مدل در توصیف تغییرپذیر داده‌های اندازه‌گیری است (شکل ۴-د).

### ۳-۵. اثر فاکتورهای مختلف

پس از کسب اطمینان از کیفیت مدل به دست آمده، پاسخ مدل نسبت به تغییرات عوامل مختلف بررسی شد. با توجه به شکل (۴) مقدار pH نقطه بار صفر نانو ذرات آهن-منگنز ۷/۲ بدست آمده بود. این گویای این مسئله است که در pHهای پائین‌تر از ۷/۲ سطح نانو ذرات بار مثبت می‌گیرد و با افزایش سایت‌های جذب باردار شده به صورت مثبت، فشار اتصال بین سطح نانو ذرات و یون‌های منفی آرسنیک گسترش یافته و باعث افزایش جذب می‌شود [17].

همچنین مدل مرتبه دوم به دست آمده برای درصد جذب آرسنیک از محلول معنی‌دار بوده و (طبق مقدار احتمال عدم کفایت مدل) به خوبی قادر به توصیف تغییرات متغیر پاسخ هست. مدل به دست آمده در رابطه ۱ ارائه شده است.

$$C = +68.89 - 20.35A + 4.02B + 6.28C + 7.92 - 2.30AB - 3.1AC - A^2 - 2.95B^2 - 5.40D2$$

در رابطه ۱ مقادیر A, B, C و D نشان‌دهنده عوامل pH مقدار نانو ذرات، غلظت اولیه آرسنیک ۳ و زمان اصلاح است.

### ۳-۴. بررسی باقی مانده مدل

برای بررسی کارایی این مدل از شاخص‌های آماری برای تحلیل مقادیر بازیابی تخمین زده شده توسط مدل و باقیمانده‌های آن استفاده شد [15]. خلاصه‌ای از این بررسی‌ها در نمودارهای شکل (۴) گزارش شده است. ملاحظه می‌شود که توزیع باقیمانده‌ها یکسان بوده و از یک توزیع نرمال پیروی می‌کند (شکل ۴-الف). از آنجایی که روند آزمایش‌ها تصادفی انتخاب شده است، مقادیر باقی مانده‌های مدل نسبت به شماره‌ی

شکل ۴. تحلیل آماری پاسخ و باقی مانده های مدل. (الف) بررسی توزیع باقی مانده ها. (ب) بررسی وجود داده های پرت. (ج) بررسی تصادفی بودن پاسخ نسبت به ترتیب انجام آزمایش ها. (د) مقایسه مقدار واقعی پاسخ با مقدار تخمین زده شده توسط مدل.

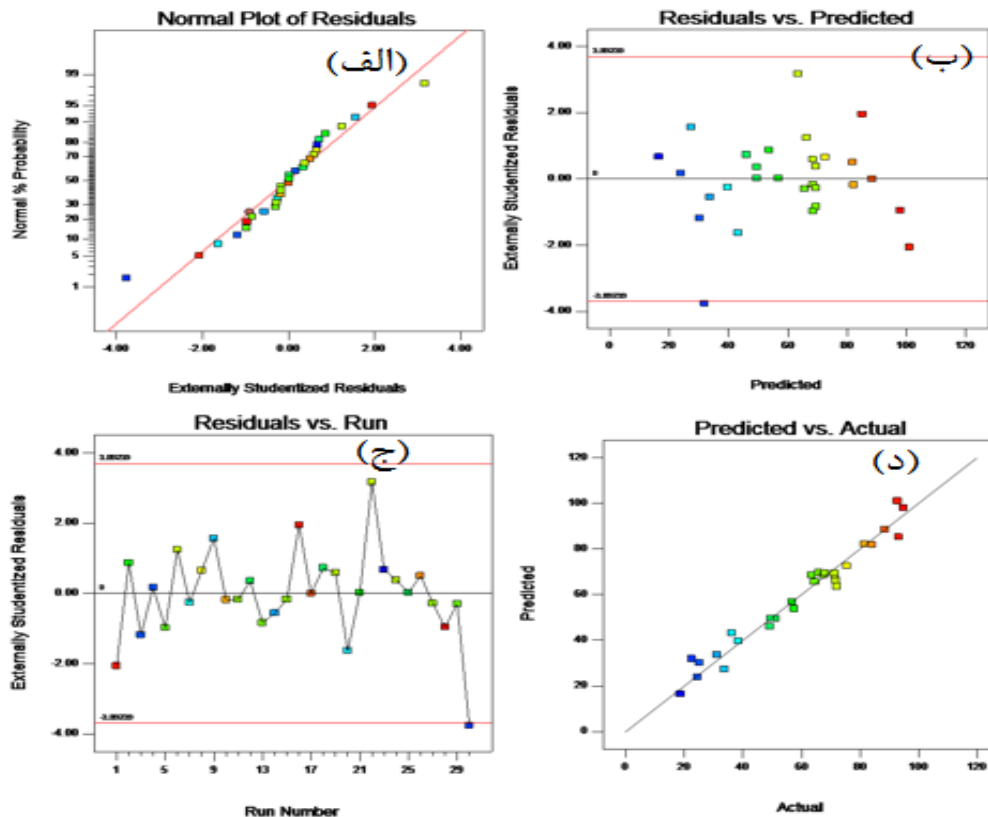


Fig. 4. Statistical analysis of response and model residual (a) residual distribution (b) outbound data (c) randomization of response to order of experiments (d) comparison of the actual response with the estimated value

شکل ۵. اثر عامل pH بر درصد جذب آرسنیک از محلول (مقدار نانوذرات، مقدار اولیه آرسنیک و زمان به ترتیب برابر ۳ گرم بر لیتر، ۲۵۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰۵ دقیقه)

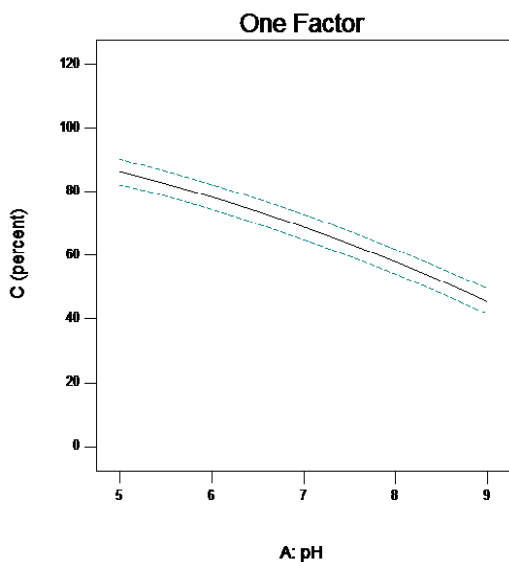


Fig. 5. Effect of pH on the As adsorption

نظر به توضیحات ارائه شده، انتظار می رفت که درصد جذب آرسنیک از محلول با افزایش pH کاهش محسوسی به ویژه در pH های بالاتر از ۷/۲ داشته باشد که نتایج مدل در تائید این مسئله است (شکل ۵). پیرس و مور که روی جذب آرسنیک با استفاده از هیدروکسید آمورفی آهن پژوهش انجام داده اند، دریافتند که جذب آرسنیک در مقدار ثابت حجم محلول تابع pH است و تقریباً بیشترین مقدار جذب در pH برابر ۷ اتفاق افتاده است [18]. منابع مختلف بیان کرده اند که تأثیر افزایش pH بر جذب آرسنات و آرسنیت متفاوت است. دلیل این تفاوت این است که گونه  $H_3AsO_3$  گونه غالب آرسنیت در pH های کمتر از ۹/۲ است [17].

پژوهشگران بیان کردند که با حضور منگنز در محلول و اکسید شدن آرسنیت به آرسنات،  $Mn^{2+}$  در محلول آزاد می شود و با جذب روی نانو ذرات سایت های جذب آرسنیت را کاهش می دهد [19].



گذشته است که با افزایش مقدار آرسنیک از ۰/۶۶۷ میکرومول بر لیتر به ۱۳/۳ میکرومول بر لیتر مقدار آرسنیک جذب شده روی هیدروکسید آهن آمورفی از ۰/۱ به ۰/۵ میلی مول بر لیتر رسیده است [18].

شکل ۷. اثر عامل غلظت اولیه آرسنیت بر درصد جذب آرسنیک از محلول (مقدار نانو ذرات، pH و زمان به ترتیب برابر ۳ گرم بر لیتر، ۰/۷، ۱۰۵ دقیقه)

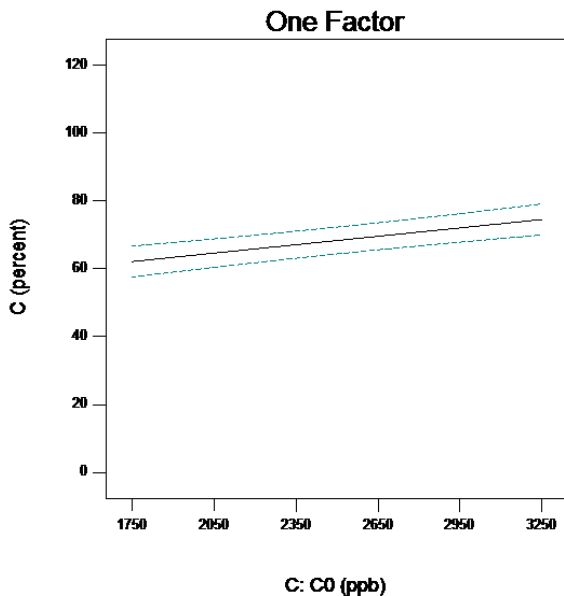


Fig. 7. Effect of initial concentration of arsenite on the As adsorption

شکل ۸. اثر عامل زمان بر درصد جذب آرسنیک از محلول (مقدار نانو ذرات، مقدار اولیه آرسنیک و pH به ترتیب برابر ۳ گرم بر لیتر، ۲۵۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۷)

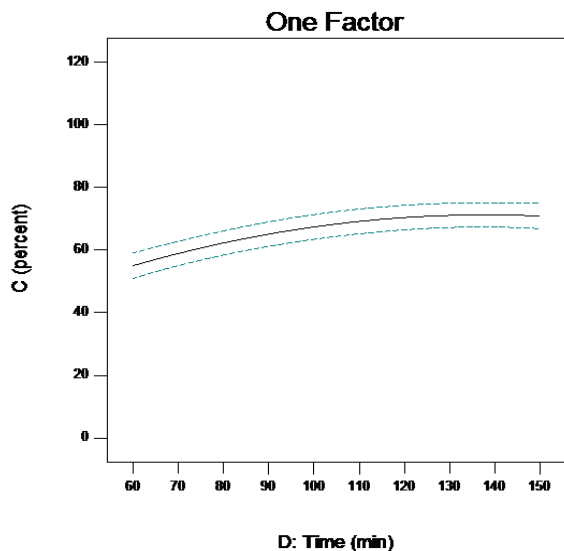


Fig. 8. Effect of time on the As adsorption

حال نتایج مدل نشان می دهد که تأثیر pH بر جذب آرسنیت بسیار محسوس بوده است که می توان گفت با توجه به وجود منگنز در ساختار نانو ذرات و ماهیت اکسیدکنندگی منگنز، بخشی از آرسنیت به آرسنات اکسید شده و روی نانو ذرات جذب شده و با افزایش مقدار آرسنات در محلول تأثیر pH بر درصد جذب آرسنیک از محلول محسوس شده است [20].

شکل ۶ اثر مقدار نانو ذرات آهن-منگنز بر درصد جذب آرسنیک از محلول را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش مقدار نانو ذرات درصد جذب آرسنیک نیز به طبع آن افزایش می یابد، این اثر با توجه به شکل ۱۰ در pH های پائین تر بیشتر شده است.

شکل ۶. اثر عامل مقدار نانو ذرات آهن-منگنز بر درصد جذب آرسنیک از محلول (pH، مقدار اولیه آرسنیک و زمان به ترتیب برابر ۰/۷، ۲۵۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰۵ دقیقه)

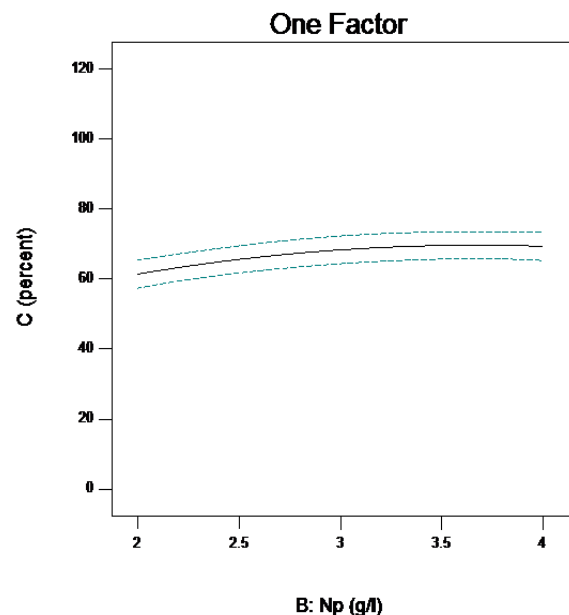


Fig. 6. Effect of nano-adsorbent concentration on the As adsorption

با توجه به نتایج مدل اثر غلظت اولیه بر درصد جذب آرسنیک از محلول در شکل (۷) آمده است. به گونه ای که مشاهده می شود با افزایش مقدار غلظت اولیه آرسنیت در محلول درصد جذب افزایش یافته است. مشابه تأثیر مقدار نانو ذرات، مطابق شکل (۱۱) می توان گفت که در pH های پائین اثر این عامل به صورت محسوس افزایش می یابد. این نتایج در تأیید با نتایج



بهینه محاسبه شده برای عوامل، برابر با ۷۹/۷ درصد تخمین زده شد. با این وجود مقدار جذب ۹۴/۷۷ درصدی نیز در آزمایش‌های مربوط به جذب آرسنیک از محلول مشاهده شد.

### ۵. سپاسگزاری از حمایت مالی

این پژوهش با حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور به شماره طرح ۹۷۰۱۸۴۱۵ انجام شده است. بدین وسیله نویسندگان مراتب قدردانی خود را از آن نهاد اعلام می‌دارند.

### References

- [1] N. Bolan, A. Kunhikrishnan, R. Thangarajan, J. Kumpiene, J. Park, T. Makino, M.B. Kirkham, K. Scheckel, Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - To mobilize or to immobilize?, J. Hazard. Mater. 266 (2014) 141–166. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.12.018.
- [2] P.W. Abrahams, Soils: Their implications to human health, Sci. Total Environ. 291 (2002) 1–32. doi:10.1016/S0048-9697(01)01102-0.
- [3] W. Zhang, C. Liu, L. Wang, T. Zheng, G. Ren, J. Li, J. Ma, G. Zhang, H. Song, Z. Zhang, Z. Li, A novel nanostructured Fe-Ti-Mn composite oxide for highly efficient arsenic removal: Preparation and performance evaluation, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 561 (2019) 364–372. doi:10.1016/j.colsurfa.2018.10.077.
- [4] K.R. Henke, Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment, 2009. doi:10.1002/9780470741122.
- [5] A.O. Fayiga, U.K. Saha, Arsenic hyperaccumulating fern: Implications for remediation of arsenic contaminated soils, Geoderma. 284 (2016) 132–143. doi:10.1016/j.geoderma.2016.09.003.
- [6] F.I. Khan, T. Husain, R. Hejazi, An overview and analysis of site remediation technologies, J. Environ. Manage. 71 (2004) 95–122. doi:10.1016/j.jenvman.2004.02.003.
- [7] S. Zhang, H. Niu, Y. Cai, X. Zhao, Y. Shi, Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Chem. Eng. J. 158 (2010) 599–607. doi:10.1016/j.cej.2010.02.013.
- [8] C. Shan, M. Tong, Efficient removal of trace arsenite through oxidation and adsorption by magnetic nanoparticles modified with Fe-Mn binary oxide, Water Res. 47 (2013) 3411–3421. doi:10.1016/j.watres.2013.03.035.
- [9] S. Martínez-Vargas, A.I. Martínez, E.E. Hernández-Beteta, O.F. Mijangos-Ricardez, V. Vázquez-Hipólito, C. Patiño-Carachure, J. López-Luna, As(III) and As(V) adsorption on manganese

به نظر می‌رسد مطابق نتایج XRD اثر عامل زمان نیز مانند دیگر عوامل در این پژوهش مدلسازی شد. همان‌گونه که در شکل (۸) ملاحظه می‌شود، تأثیر زمان به صورت تابع مرتبه دوم است و تقریباً از ۱۳۰ دقیقه به حداکثر مقدار خود می‌رسد.

ارائه شده در قسمت مشخصه‌یابی، نانو ذرات سنتز شده به‌طور کامل کریستالی شده‌اند و به همین دلیل نفوذ و جذب آرسنیک به زمان بیشتر نیاز دارد.

### ۳-۶. نتایج بهینه‌سازی فرآیند جذب آرسنیک از محلول

بهینه‌سازی فرآیند جذب آرسنیک با استفاده از قسمت بهینه‌سازی نرم‌افزار DX-10 و به صورت عددی انجام شد. کاهش مقدار نانو ذرات آهن-منگنز اضافه شده، کاهش زمان و افزایش درصد جذب آرسنیک از محلول اهداف بهینه‌سازی عملیات بودند. در نهایت مقدار بهینه pH، مقدار نانو ذرات، زمان و غلظت اولیه آرسنیک به ترتیب برابر ۳، ۲ گرم بر لیتر، ۴۸ دقیقه و ۳۲۵۰ میکروگرم بر لیتر محاسبه شد. مقدار درصد جذب آرسنیک از محلول در مقادیر بهینه محاسبه شده برای عوامل برابر با ۷۹/۷ درصد تخمین زده شد.

### ۴. جمع‌بندی

در این پژوهش نانوذرات جاکوبسیت با استفاده از روش هم رسوبی سنتز شد. چهار عامل pH، غلظت اولیه آرسنیک، مقدار نانوذرات و زمان تماس به عنوان عوامل مستقل موثر روی جذب آرسنیک انتخاب شدند و مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج پژوهش گویای آن بود که پیش‌بینی جذب آرسنیک از محلول با اصلاح کننده نانوجاکوبسیت توسط مدل CCD به خوبی (p کمتر از ۰/۰۰۰۱) و با دقت بالا (R<sup>2</sup> برابر ۹۶/۲۴ درصد) انجام شده است. نتایج نشان داد که اثر هر چهار عامل (pH، مقدار نانو ذرات، غلظت اولیه آرسنیک و زمان تماس) معنی‌دار است. با توجه به اهداف بهینه‌سازی، نتایج نشان داد که مقدار بهینه pH، مقدار نانو ذرات، زمان و غلظت اولیه آرسنیک به ترتیب برابر ۳، ۲ گرم بر لیتر، ۴۸ دقیقه و ۳۲۵۰ میکروگرم بر لیتر است. مقدار درصد جذب آرسنیک از محلول در مقادیر

- [15] E. Naseri, A. Reyhanitabar, S. Oustan, A.A. Heydari, L. Alidokht, Optimization arsenic immobilization in a sandy loam soil using iron-based amendments by response surface methodology, *Geoderma*. 232–234 (2014) 547–555. doi:10.1016/j.geoderma.2014.06.009.
- [16] A. Pui, D. Gherca, N. Cornei, Synthesis and characterization of  $MFe_2O_4$  ( $M = Mg, Mn, Ni$ ) nanoparticles, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1357–1362. doi:10.1016/j.materresbull.2012.11.088.
- [17] G. Zhang, J. Qu, H. Liu, R. Liu, R. Wu, Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal, *Water Res.* 41 (2007) 1921–1928. doi:10.1016/j.watres.2007.02.009.
- [18] C.B. Moore, M.L. Pierce, Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide, *Water Res.* 16 (1982) 1247–1253.
- [19] C.M. McCann, C.L. Peacock, K.A. Hudson-Edwards, T. Shrimpton, N.D. Gray, K.L. Johnson, In situ arsenic oxidation and sorption by a Fe-Mn binary oxide waste in soil, *J. Hazard. Mater.* 342 (2018) 724–731. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.08.066.
- [20] B. An, D. Zhao, Immobilization of As(III) in soil and groundwater using a new class of polysaccharide stabilized Fe-Mn oxide nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 211–212 (2012) 332–341. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.062.
- ferrite nanoparticles, *J. Mol. Struct.* 1154 (2018) 524–534. doi:10.1016/j.molstruc.2017.10.076.
- [10] A. Thomé, K.R. Reddy, C. Reginatto, I. Cecchin, Review of nanotechnology for soil and groundwater remediation: Brazilian perspectives, *Water. Air. Soil Pollut.* 226 (2015) 1–20. doi:10.1007/s11270-014-2243-z.
- [11] A. Mahar, P. Wang, R. Li, Z. Zhang, Immobilization of Lead and Cadmium in Contaminated Soil Using Amendments: A Review, *Pedosphere*. 25 (2015) 555–568. doi:10.1016/S1002-0160(15)30036-9.
- [12] Modern approaches to remediation of heavy metal polluted soils: A review, *Eurasian Soil Sci.* 47 (2014) 707–722. doi:10.1134/S1064229314070072.
- [13] B. Eyvazi, A. Jamshidi-Zanjani, A. Khodadadi Darban, Immobilization of hexavalent chromium in contaminated soil using nano-magnetic  $MnFe_2O_4$ , *J. Hazard. Mater.* (2019) 813–819. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.11.041.
- [14] Q. Hu, Y. Liu, X. Gu, Y. Zhao, Adsorption behavior and mechanism of different arsenic species on mesoporous  $MnFe_2O_4$  magnetic nanoparticles, *Chemosphere*. 181 (2017) 328–336. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.04.049.

## Optimization of Arsenic Adsorption from Solution Using Nano-Jacobsite by Response Surface Method (RSM)

Amir Zialame<sup>1</sup>, Ahmad Jamshidi-Zanjani<sup>2\*</sup>, Ahmad Khodadadi Darban<sup>3</sup>

- 1- Master of mining engineering, Mining and Environment, Tarbiat Modares University.
- 2- Faculty of Engineering, Department of Mining, Tarbiat Modares University. [ajamshidi@modares.ac.ir](mailto:ajamshidi@modares.ac.ir)
- 3- Professor of mineral processing, Tarbiat Modares University.

[ajamshidi@modares.ac.ir](mailto:ajamshidi@modares.ac.ir)

### Abstract

Lots of ecosystems including soil and water in the world is contaminated by the arsenic every year. The emission of arsenic (As) to the surface and groundwater by human activities such as mining, agricultural and industrial activities is considered a global threat to the ecosystem and human health. Arsenite and arsenate are the two dominant arsenic species in contaminated soils that are highly toxic to the human health and ecosystems. Thus, the As elimination from aqueous solution is considered as crucial issue. Among the different removal methods, adsorption is the low cost, and high efficient technique for the As elimination from aqueous phase. In the adsorption process, the adsorbent type is the one of the main factors of successful removal process. Application of nano-adsorbent may lead to produce less secondary waste in the adsorption process. Moreover, bimetal nano-adsorbent due to the some properties including increasing As removal in the early time was selected as adsorbent to remove As from aqueous solution. Many researches believe that Jacobsite nanoparticles ( $MnFe_2O_4$ ) are an effective adsorbent for the removal of organic and inorganic materials. Due to the special properties of nanoparticles such as high reactivity, Jacobsite nanoparticles were selected for the adsorption of arsenic from water and prepared based on co-precipitation method. The prepared nanoparticles were characterized through the X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction XRD, scanning electron microscopy methods (SEM), and  $pH_{pzc}$ . According to the XRD, the obtained peaks for the synthesized adsorbent were followed by the previous researches indicated the production of Jacobsite. Based on the XRF, the Mn-oxide and Fe-oxide was 27.8% and 65.5%, respectively. Overall, results of XRD and XRF proved that the synthesized nanoparticles were Jacobsite. Moreover, based on the Fe-SEM, the nanoparticle size was less than 100 nm with mean size of 33.8 nm. Moreover, the  $pH$  of zero point of the nanoparticle ( $pH_{pzc}$ ) of the synthesized adsorbent was 7.2. In the present study, Response Surface Methodology (RSM) was used to model and optimize the adsorption process of arsenic from solution with Jacobsite nanoparticles. Four factors of  $pH$  (3 to 11), concentration of arsenic in solution (1000 to 4000  $\mu g/l$ ), amount of nanoparticles (1 to 5  $g/l$ ) and time (15 to 195 min) were selected as independent factors affecting the adsorption efficiency of arsenic. The central composite design (CCD) was used to design of the experiment and optimize the model parameters. Variance analysis indicated that prediction of adsorption of arsenic from the nano-adsorbent by the CCD model was well performed ( $p < 0.0001$ ) with the high accuracy ( $R^2$  of 96.24%). The results showed that the effect of four factors  $pH$ , nanoparticles, initial arsenic concentration and time was significant. According to the optimization objectives, the results showed that the optimum  $pH$ , amount of nanoparticles, time and initial concentration of arsenic were 3, 2  $g/l$ , 48 min and 3250  $\mu g/l$ , respectively. The arsenic removal from the solution at optimum values calculated for the factors was estimated to be 79.7%. However, 94.77% of As was removed in the adsorption experiments.

**Keywords:** Arsenic, Nano-Jacobsite, Adsorption, Optimization, RSM