

Journal of Water and Wastewater, Vol. 30, No.6, pp: 78-89

Experimental Study of Removal of Heavy Metal of Arsenic from Water Using Nano Absorbent Iron Oxide/N- Isopropyl Acrylamide/Chitosan

P. Douzandeh Ziabari¹, M. Dehghani Ghanateghestani²

1. MSc Student, Dept. of Environmental Engineering, Bandar Abbas Islamic Azad University, Faculty of Engineering, Bandar Abbas, Iran
2. Assoc. Prof., Dept. of Environmental Engineering, Bandar Abbas Islamic Azad University, Faculty of Engineering, Bandar Abbas, Iran
(Corresponding Author) dehghani933@gmail.com

(Received Oct. 1, 2018 Accepted Jan. 26, 2019)

To cite this article:

Douzandeh Ziabari, P., Dehghani Ghanateghestani, M., 2019, "Experimental study of removal of heavy metal of arsenic from water using nano absorbent iron oxide/n- isopropyl acrylamide/chitosan." Journal of Water and Wastewater, 30(6), 78-89. Doi: 10.22093/wwj.2019.150721.2757. (In Persian)

Abstract

Heavy metals are among the environmental pollutants that can cause chronic and dangerous poisoning when humans are exposed to them. The problem of poisoned drinking water from arsenic is a pervasive problem and has been seen in almost all countries, whether developed or developing, endangering the lives of many people. In the present study, the removal of arsenic from water using iron/N-isopropyl acrylamide/chitosan nano-adsorbent was studied and evaluated. In this research, a magnetic nanoparticle was used to absorb arsenic, which is an innovative method. In order to increase the absorption capacity, we use polymer grafting operations on the surface of the nanoparticles, which will greatly increase the specific surface of the adsorbent. In fact, by placing polymers on the adsorbent, the combined desire increases. The results show that synthesized nano-adsorbents have the ability to absorb arsenic at different concentrations. But its strength varies in different concentrations. Langmuir, Freundlich, Tamkin and Dobbin Radhushev isotherms were fitted with arsenic adsorption at 45 °C, pH = 7.5 at different concentrations. Results show that a high ($R = 0.995$) R^2 value for Langmuir model confirms that this model is suitable for fitting experimental data. The percentage of arsenic removal in optimal conditions at pH= 7.5, the amount of adsorbent 10 mg, contact time 60 min, temperature 45 °C and concentration of 10 $\mu\text{g/ml}$ was 82.2%.

Keywords: Heavy Metal, Arsenic, Nano-Adsorbent, Iron Oxide, Isopropyl Acrylamide.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۰، شماره ۶، صفحه: ۷۸-۸۹

بررسی آزمایشگاهی حذف فلز سنگین آرسنیک از آب با استفاده از نانوجاذب اکسید آهن/N-ایزوپروپیل اکریل آمید/ کیتوزان

پریسا دوزنده ضیابری^۱، محسن دهقانی قناتگستانی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی

واحد بندرعباس، دانشکده فنی و مهندسی، بندرعباس، ایران

۲- دانشیار گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی

واحد بندرعباس، دانشکده فنی و مهندسی، بندرعباس، ایران

(نویسنده مسئول) dehghani933@gmail.com

(دریافت ۹۷/۷/۹ پذیرش ۹۷/۱۱/۶)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

دوزنده ضیابری، پ.، دهقانی قناتگستانی، م.، ۱۳۹۸، " مطالعه آزمایشگاهی حذف فلز سنگین آرسنیک از آب با استفاده از نانوجاذب اکسید آهن/N-ایزوپروپیل اکریل آمید/ کیتوزان " مجله آب و فاضلاب، ۳۰، (۶)، ۷۸-۸۹. Doi: 10.22093/wwj.2019.150721.2757

چکیده

فلزات سنگین از جمله آلاینده‌های محیط زیست هستند که مواجهه انسان با بعضی از آنان از طریق آب و مواد غذایی می‌تواند مسمومیت‌های مزمن و خطرناکی را ایجاد کند. مشکل مسمومیت آب‌های آشامیدنی به آرسنیک در تمامی کشورها جان بسیاری از انسان‌ها را به خطر انداخته است. در پژوهش حاضر حذف فلز سنگین آرسنیک از آب با استفاده از نانوجاذب اکسید آهن/N-ایزوپروپیل اکریل آمید/ کیتوزان به صورت آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش برای جذب فلز سنگین آرسنیک، از یک نانوجاذب مغناطیسی استفاده شد که یک روش ابداعی است. به منظور افزایش ظرفیت جذب، از عملیات پیوندزنی پلیمر بر روی سطح نانوذره استفاده شد که با این کار، سطح ویژه جاذب به مقدار قابل توجهی افزایش یافت. در واقع با قرار دادن پلیمرها بر روی جاذب، میل ترکیبی افزایش می‌یابد. نتایج نشان داد، نانوجاذب سنتز شده توانایی جذب آرسنیک را در غلظت‌های مختلف دارد، اما میزان آن در غلظت‌های مختلف متفاوت است. ایزوترم‌های لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین رادوشکویچ با داده‌های آزمایشگاهی جذب آرسنیک در دمای ۴۵ درجه سلسیوس و pH برابر ۷/۵ در غلظت‌های مختلف برازش شدند؛ مقدار $R^2 = 0.9956$ برای مدل لانگمیر، تأیید می‌کند که این مدل برای برازش داده‌های آزمایشگاهی مناسب است. میزان جذب آرسنیک در شرایط بهینه در pH برابر با ۷/۵، مقدار جاذب ۱۰ میلی‌گرم، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دمای ۴۵ درجه سلسیوس و غلظت ۱۰ میکروگرم در لیتر، مقدار ۸۲/۲ درصد به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: فلز سنگین، آرسنیک، نانوجاذب، اکسید آهن، ایزوپروپیل اکریل آمید

۱- مقدمه

امروزه از فناوری نانو در عرصه‌های مختلف علم و صنعت استفاده می‌شود. نانوذرات مغناطیسی به ذراتی با ماهیت مستقل و با ابعاد حداکثر ۱۰۰ نانومتر و دارای خاصیت مغناطیسی گفته می‌شود (Scenihr, 2007). این ذرات ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاصی دارند که به طور چشمگیری متفاوت از حالت توده‌ای مواد است. نانوذرات مغناطیسی به دلیل جداسازی آسان با یک میدان مغناطیسی خارجی و ظرفیت بالا، به طور گسترده در زمینه‌های تولید مواد پیشرفته، پزشکی، شیوه‌های تشخیص، انرژی و مواد

تولید مواد پیشرفته، پزشکی، شیوه‌های تشخیص، انرژی و مواد خاصه دارند که به طور چشمگیری متفاوت از حالت توده‌ای مواد است. نانوذرات مغناطیسی به دلیل جداسازی آسان با یک میدان مغناطیسی خارجی و ظرفیت بالا، به طور گسترده در زمینه‌های تولید مواد پیشرفته، پزشکی، شیوه‌های تشخیص، انرژی و مواد

آرسنیک از محلول‌های آبی در غلظت‌های مختلف را دارد (Tanzeife and Kianoush, 2016).

در پژوهش لو و همکاران در سال ۲۰۱۶ حذف یون‌های فلزات سنگین از آب توسط دانه‌های مغناطیسی بر پایه سلولز با نانوذرات مگنتیت شیمیایی جاسازی شده و کربن فعال مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که واکنش‌های انتروپی خودبه‌خودی است و با ترکیب مکانیسم جاذب فیزیکی و شیمیایی تعیین می‌شود (Luo et al., 2016).

در پژوهشی در سال ۲۰۱۷ حذف فلزات سنگین از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت رزین مگنتیت Dowex 50WX4 مورد بررسی قرار گرفت و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی برای نانوذرات کامپوزیت انجام شد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب کامپوزیت با افزایش زمان افزایش می‌یابد و بیشترین مقدار جذب در ۳۰ دقیقه اول حاصل شد. حداکثر ظرفیت جذب حاصل از مدل ایزوترم لانگمیر ۴۱۶ میلی‌گرم بر گرم برای یون‌های مس به دست آمد و فرایند جذب به خوبی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم مطابقت داشت. کارایی جذب برای فلزات مختلف مورد استفاده ۹۶ درصد بود که نشان می‌دهد کامپوزیت آماده شده، یک جاذب مؤثر برای حذف فلزات سنگین است (Lasheen et al., 2017).

در این پژوهش بررسی آزمایشگاهی حذف فلز سنگین آرسنیک از آب با استفاده از نانوجاذب اکسید آهن/N/ایزوپروپیل اکریل آمید/کیتوزان مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ و دستگاه‌ها و تجهیزات در جدول ۲ ارائه شده‌اند.

نانوذرات اکسید آهن^۳ به روش هم‌رسوبی تهیه شدند. به این منظور ابتدا ۳/۶ گرم از نمک کلرید آهن (III) ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) و ۱/۳۵ گرم از نمک کلرید آهن (II) ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه که قبلاً گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹ درصد در آن دمیده شده بود، در دمای ۸۵ درجه سلسیوس حل شدند. سپس مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر آمونیوم ۰/۱ مولار تحت اتمسفر نیتروژن، طی ۲ ساعت به صورت قطره قطره به محلول

غذایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند (Osaka et al., 2006). با توجه به محدودیت منابع آب، استفاده بهینه از این منابع و جلوگیری از آلودگی آنها، اهمیت ویژه‌ای دارد. در سال‌های اخیر میلیون‌ها تن فضولات و سموم به منابع آب وارد شده‌اند که چنانچه مهار نشوند، باعث بروز فاجعه محیط زیستی خواهند شد. در میان منابع آلاینده آب، صنعت سهم بیشتری را به خود اختصاص داده است (Shokoohi et al., 2009).

یکی از آلاینده‌های محیط زیست فلزات سنگین هستند که بیماری‌های ناشی از مسمومیت با آن‌ها به ویژه آرسنیک به دفعات گزارش شده است. برای حل این معضل، منابع آب شرب باید به صورت دوره‌ای سنجش شوند تا در صورت مسموم بودن آب، با استفاده از راهکارهایی مانند فیلتراسیون، آهک زنی و جلوگیری از ورود فاضلاب به رودخانه‌ها و منابع آب، غلظت عناصر سمی به استاندارد WHO رسانده شود و از گسترش بیماری‌ها و مرگ و میر ناشی از مسمومیت به آرسنیک جلوگیری شود (Shokoohi et al., 2009).

در پژوهشی در سال ۲۰۱۲ کامپوزیت کیتوزان/زنولیت^۱ برای حذف یون‌های منگنز از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. شرایط عملیاتی بهینه برای جذب یون‌های $Mn(II)$ بر روی CZ شامل pH برابر ۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دور همزن برابر با rpm ۳۰۰ بود. سینتیکی جذب در غلظت‌های کم منگنز با معادله سینتیکی شبه درجه اول به خوبی پیش‌بینی شد. مدل لانگمیر تطابق خوبی با داده‌های به دست آمده از آزمایش‌ها داشت و حداکثر ظرفیت جذب برابر با ۲۵/۸۸ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد (Wan Nagh et al., 2012).

در پژوهش دیگری در سال ۲۰۱۶ بررسی ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ در جذب آرسنیک توسط پلی پیرول^۲ اصلاح شده با نانوذرات دی اکسید تیتانیم مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه جذب سطحی شامل ۰/۲ گرم پلی پیرول/دی اکسید تیتانیم در ۵۰ میلی‌لیتر محلول آرسنیک ۱۰۰ ppm و pH برابر ۲/۵ بود. داده‌های جذب با استفاده از ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. داده‌ها با معادله فروندلیچ تناسب داشتند. نتایج نشان داد که پلی پیرول/دی اکسید تیتانیم توانایی حذف یون‌های

¹ Chitosan/Zeolye (CZ)

² Poly Pyrrole

³ Magntic Nano Particle (MPN)

تری متوکسی سیلان^۱ به آن اضافه شد. سپس به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۶۵ درجه سلسیوس تحت رفلاکس و همزدن توسط مگنت قرار گرفت. بعد از این زمان، MNP-I حاصل شده، توسط یک آهنربای ۱/۳ تسلا از فاز مایع جدا شد و با ۲۰ میلی لیتر تولوئن بدون آب شسته و در دمای اتاق در داخل آون خشک شد. این نانوذرات برای گرفت کردن پلیمر استفاده شدند (Li et al., 2008). آلایل گلاسیسیدیل اتر^۲ و N-ایزوپروپیل اکریل آمید^۳ به روش پلیمریزاسیون رادیکالی آزاد روی سطح MNP گرفت شدند. به این منظور در یک بالن دو دهانه، ۱۰ میلی لیتر آلایل گلاسیسیدیل اتر و ۱/۴ گرم از N-ایزوپروپیل اکریل آمید در ۳۰ میلی لیتر اتانول حل شدند و سپس ۳ گرم MNP-I اضافه شد.

برای شروع پلیمریزاسیون، ۰/۱ گرم آغازگر ۲، ۲-آزوبیس ۲-متیل پروپیونیتریل^۴ سریعاً اضافه شد و مخلوط به مدت ۷ ساعت در دمای ۶۵ درجه سلسیوس تحت اتمسفر نیتروژن و همزن مگنت رفلاکس قرار گرفت. در آخر محصول (MNP-II) توسط یک آهنربای ۱/۳ تسلا جداسازی شد و برای خالص سازی با ۲۰ میلی لیتر اتانول شستشو داده شد (Li et al., 2008).

در مرحله کوپل شدن کیتوزان، ابتدا در یک بشر، ۰/۷ گرم کیتوزان و ۰/۱ گرم NaCl در ۵۰ میلی لیتر بافر استات (pH=5) حل و با MNP-II مخلوط شدند. بعد از گذشت ۴۸ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس تحت همزدن با مگنت، کیتوزان از طریق باز کردن حلقه اپوکسی آلایل گلاسیسیدیل اتر با MNP-II کوپل شد. نانوجاذب تولید شده با استفاده از آهنربا جدا شد و با ۵۰ میلی لیتر بافر استات (pH=5) و سپس با ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه شسته و در دمای محیط خشک شد (Li et al., 2008).

حذف آرسنیک به روش جذب سطحی و در سیستم ناپیوسته انجام شد. پارامترهای مختلفی نظیر pH محلول، مقدار جاذب، زمان تماس و دما در فرایند جذب سطحی مؤثر است. همچنین به علت مرتبط بودن مکان های فعال سطح جاذب برای حذف، مقدار غلظت آرسنیک نیز یکی از عوامل مؤثر بر مقدار حذف است. به عبارت دیگر نانوجاذب در یک pH، دما، دز جاذب، زمان تماس و یک غلظت خاص از آرسنیک بهترین عملکرد را دارد. لذا بهینه سازی

جدول ۱- مواد شیمیایی به کار رفته در پژوهش

Table 1. The chemicals used in this study

Material	Manufacturer
Allyl Glycidyl Ether (AGE)	Merck, Germany
Azobis-2-methylpropionitrile (AIBN)	Merck, Germany
N - Isopropyl acrylamide (NIPAM)	Sigma-Aldrich, USA
Chitosan (CS)	Sigma-Aldrich, USA
Mercapto propyltrimetocysilane (MPTMS)	Sigma-Aldrich, USA
Toluene dried	Merck, Germany
Ammonia (0.25)	Merck, Germany
Chloride iron II quartz (FeCl ₂ .4H ₂ O)	Merck, Germany
Iron chloride III, (FeCl ₃ .6H ₂ O)	Merck, Germany
2, 2 - Azobis-2-methylpropionitrile (AIBN)	Sigma-Aldrich, USA
Acetic acid	Sigma-Aldrich, USA
Sodium acetate	Merck, Germany
Di Sodium Hydrogen Phosphate	Merck, Germany
Sodium Hydroxide	Merck, Germany
Sodium arsenate (Na ₂ HAsO ₄ .7H ₂)	Merck, Germany

جدول ۲- دستگاه های به کار رفته در این پژوهش

Table 2. Device used in this research

Device	Company, model, manufacturer country
Fourier transform infrared	Perkin-Elmer, 10.03.07, USA
pH meter	EDT, GP 353, Germany
Electron microscope	Hitachi, S-4160, Japan
Heating magnetic stirrer	Alfa, HS860, Germany
Vortex	Specification, FINEPCR, Korea
Incubator shakers	Gerhardt, Thermoshake, Germany
Atomic adsorption	Jenway, PC 7315, USA

اضافه شد. پس از آن، رسوب سیاه رنگ اکسید آهن و مایع شناور روی آن، توسط آهنربا از یکدیگر جدا شدند و رسوب توسط آب دیونیزه و سپس اتانول خالص شسته و در دسیکاتور خلاً کاملاً خشک شد (Li et al., 2008).

۳ گرم از MNP تهیه شده، داخل یک بالن ریخته شد و ۴۷/۵ میلی لیتر تولوئن بدون آب و ۲/۵ میلی لیتر ۳-مرکاپتو پروپیل

¹ Mercapto Propyl Tri Methoxy Silane (MPTMS)

² Allyl-Glycidyl-Ether

³ N-Isopropyl Acryl Amide

⁴ 2,2 Azobis (2-Methylpropionitrile)

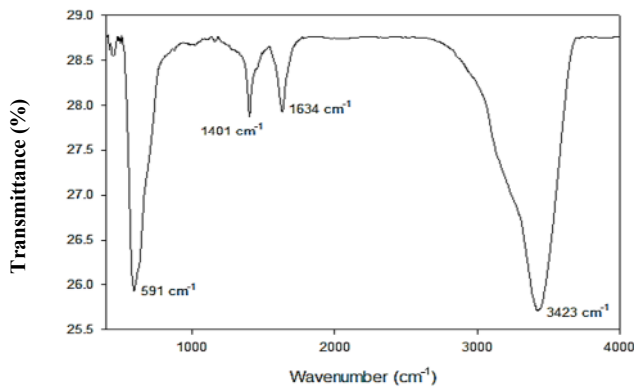


Fig. 1. FT-IR spectrum for iron oxide nanoparticles

شکل ۱- طیف FT-IR مربوط به نانو ذرات اکسید آهن

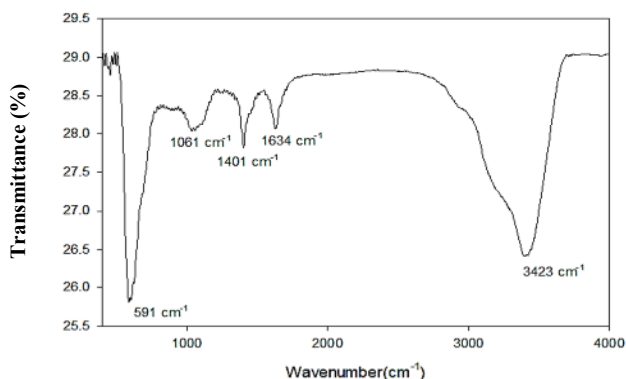


Fig. 2. MNP (MNP-I) fluidized FT-IR spectrum

شکل ۲- طیف FT-IR مربوط به سیلان دار کردن MNP (MNP-I)

طیف FT-IR مرحله پلیمر گرافت (شکل ۳)، حاوی پیک مشخصه N-ایزوپروپیل آکریل آمید در 1385 cm^{-1} برای پیوند CH_3 در گروه عاملی ایزوپروپیل است. گروه اپوکسی در آلایل گلیسیدیل اتر ناشی از پیوند C-O-C را می توان در طیف 875 cm^{-1} مشاهده کرد.

همچنین پیک 2938 cm^{-1} معرف ارتعاش کششی نامتقارن و ارتعاشی کششی متقارن C-H در 3-MPTMS است. سایر پیکها مانند مرحله قبل است. این نتایج نشان می دهند که مرحله پلیمر گرافت به درستی انجام شده است.

پس از کوپل شدن کیتوزان، پیکهای 1575 cm^{-1} و 1240 cm^{-1} به پیوندهای کششی N-H (گروه آمین در کیتوزان) و C-N (مرحله کوپل شدن) مربوط می باشند و نشان می دهند که کیتوزان به صورت موفقیت آمیز کوپل شده است (شکل ۴).

همچنین حضور پیوندهای C-O از آلایل گلیسیدیل اتر در پیک 1161 cm^{-1} به چشم می خورد.

شرایط حذف آرسنیک امری مهم است.

برای انجام آزمایش ها ۱۰ میلی لیتر محلول آرسنیک با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر در pH های ۶، ۵/۶، ۷ و ۷/۵، دز نانوجاذب ۱، ۲، ۱/۵، ۲/۵ میلی گرم، زمان تماس ۵، ۱۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه، دمای ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۴۵ درجه سلسیوس و غلظت اولیه محلول آرسنیک ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۸۰، ۱۶۰ و ۳۲۰ میلی گرم در لیتر به تعدادی لوله آزمایش اضافه شد و درون دستگاه آنکوباتور لرزان قرار گرفت. پس از اتمام زمان آزمایش در هر مرحله، فاز مایع توسط آهنربای جدا شد و از فیلتر سر سرنگی عبور داده شد تا برای تعیین مقدار غلظت آرسنیک جذب نشده توسط دستگاه جذب اتمی آماده باشد. درصد حذف آرسنیک و مقدار آرسنیک جذب شده در هر میلی گرم از نانوجاذب از معادلات زیر به دست آمد (Ahmad Panahi et al., 2010)

$$\% \text{ Removal} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{M} \quad (2)$$

که در آن

q_e مقدار آرسنیک جذب شده در هر میلی گرم از نانوجاذب بر حسب میلی گرم بر گرم، C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه آرسنیک و غلظت تعادلی در فاز مایع، V حجم فاز مایع بر حسب لیتر و M جرم نانوجاذب بر حسب میلی گرم است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خصوصیات نانوجاذب

در طیف FT-IR نانوذرات اکسید آهن (شکل ۱) پیکهای 3423 cm^{-1} و 591 cm^{-1} به ترتیب به گروه های عاملی OH^- و Fe-O مربوط هستند. پیک 1401 cm^{-1} مربوط به گروه H-O-H به واسطه آب جذب شده روی سطح MNP است. همچنین پیک 1634 cm^{-1} مربوط به گروه CH_2 به واسطه حلال به دام افتاده روی سطح MNP است.

پیک 1061 cm^{-1} در شکل ۲ مربوط به پیوند Si-O است و نشان دهنده سیلان دار شدن نانوذرات مغناطیسی با استفاده از ۳-مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان است.

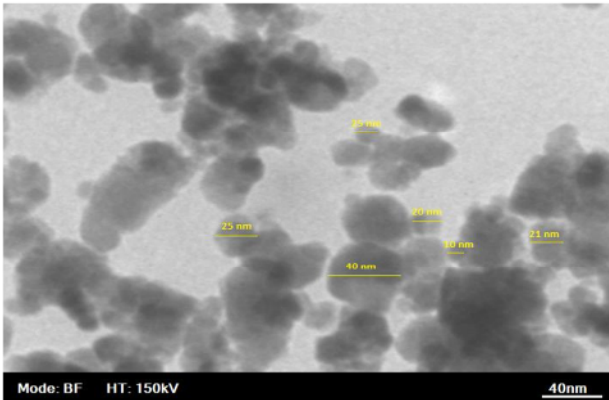


Fig. 5. TEM image of nano-adsorbent
 شکل ۵- تصویر TEM از نانوجاذب

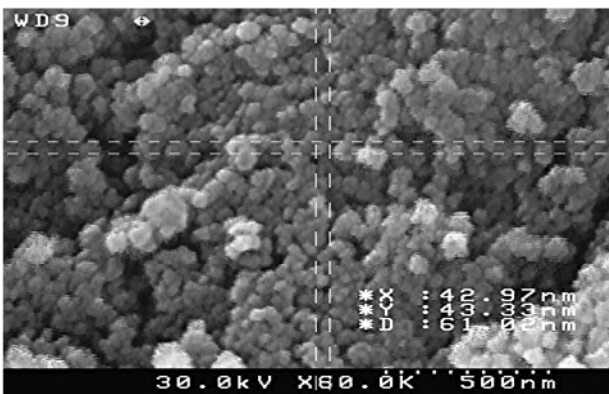


Fig. 6. SEM image of nano-adsorbent
 شکل ۶- تصویر SEM از نانوجاذب

pH_{pzc} بار سطحی منفی است و برای جذب کاتیون‌ها مناسب است (Kayal and Ramanujan, 2010).
 نقطه بار صفر نانوجاذب سنتز شده به روش افزودن جامد، تعیین شد. شکل ۷ نشان می‌دهد که برای نانوجاذب، مقدار صفر (ΔpH) در $pH_i = 5/58$ قرار می‌گیرد که به‌عنوان نقطه بار صفر (pH_{pzc}) به‌شمار می‌آید.

۳-۳- اثر pH

مقدار جذب به میزان زیادی به pH محلول وابسته است. در شکل ۸ اثر مقدار pH بر میزان جذب فلز سنگین آرسنیک توسط نانوجاذب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر آرسنیک و زمان تماس ۶۰ دقیقه نشان داده شده است.

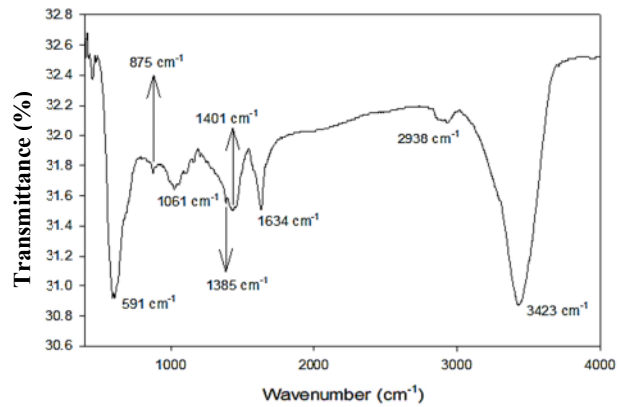


Fig. 3. The MNP-II FT-IR spectrum
 شکل ۳- طیف FT-IR مربوط به MNP-II

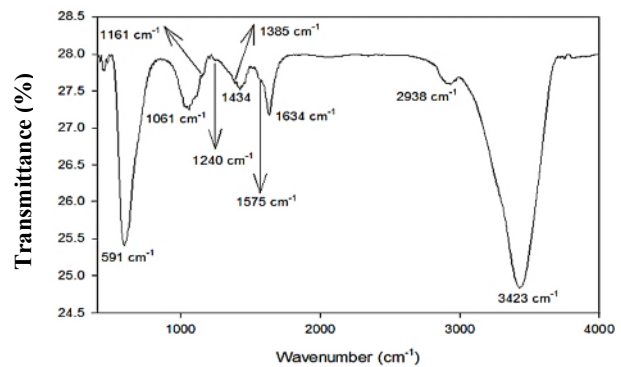


Fig. 4. FT-IR spectrum related to the coupling step with chitosan
 شکل ۴- طیف FT-IR مربوط به مرحله کوپل با کیتوزان

مورفولوژی و اندازه نانوجاذب با استفاده از تصاویر SEM و TEM بررسی شد. همانطور که در شکل‌های ۵ و ۶ دیده می‌شود، نانوذرات MNP-NIPAM-CS دارای شکل نسبتاً گروی بوده و تعدادی از آن‌ها نیز به‌صورت آگلومره^۱ در آمده‌اند که سطح آن‌ها هموار و یکنواخت نیست. هر دو تصویر نشان می‌دهند که قطر متوسط نانوجاذب کمتر از ۱۰۰ نانومتر است.

۳-۲- بررسی بار سطحی نانوجاذب توسط pH_{pzc}

پارامتر pH_{pzc} با پدیده جذب سطحی در ارتباط است و شرایطی را توصیف می‌کند که دانسیته بار الکتریکی سطح برابر صفر است. نوع بار سطحی به pH محلول وابسته است. بار سطحی جاذب‌ها در $pH < pH_{pzc}$ مثبت بوده و آنیون‌ها را جذب می‌کنند. اما در $pH > pH_{pzc}$

¹ Agglomerate

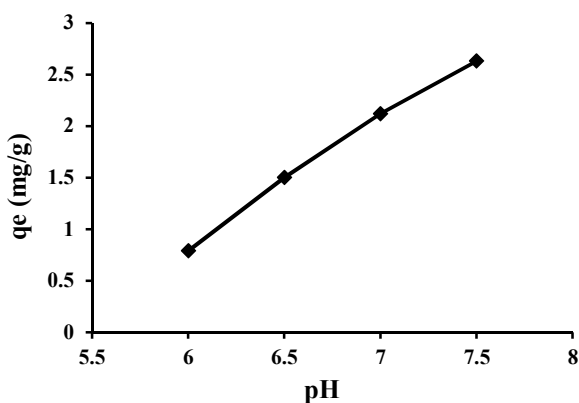


Fig. 8. pH effect on the amount of arsenic adsorption
شکل ۸- اثر pH بر میزان جذب آرسنیک

ترکیبات آهن برای حذف آرسنیک استفاده شد و نتایج نشان داد که با افزایش pH محلول، درصد حذف آرسنیک تا ۹۸ درصد افزایش می‌یابد (Qiao et al., 2017).

۳-۴- اثر دز جاذب

اثر دزهای متفاوت نانوجاذب بر میزان جذب آرسنیک در غلظت ۱۰ میکروگرم در میلی‌لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دمای ۲۵ درجه سلسیوس و pH برابر ۷/۵ بررسی شد. نتایج به دست آمده در شکل ۹ نشان می‌دهد که دز بهینه نانوجاذب برابر ۱۰ میلی‌گرم است. همانطور که مشاهده می‌شود میزان جذب آرسنیک با افزایش دز نانوجاذب از ۱ تا ۲۵ میلی‌گرم کاهش یافت. بیشترین میزان جذب آرسنیک در دز ۱۰ میلی‌گرم نانوجاذب با مقدار ۲/۶۳ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد.

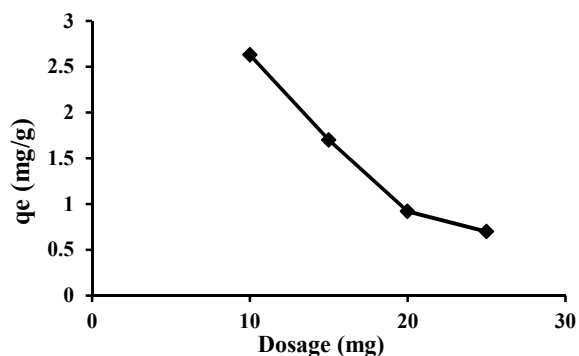


Fig. 9. The effect of nano-adsorption on the amount of arsenic adsorption

شکل ۹- اثر دزهای نانوجاذب بر میزان جذب آرسنیک

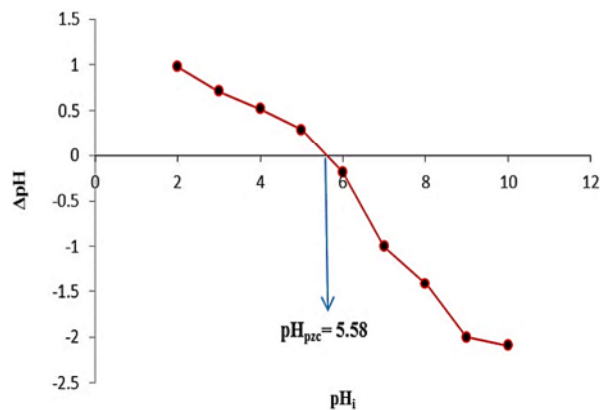


Fig. 7. Zero load zero point nano-adsorption
شکل ۷- نقطه بار صفر نانوجاذب

با توجه به این شکل، حداکثر جذب آرسنیک در pH برابر ۷/۵ است که به عنوان pH بهینه ثبت شد. با توجه به نتایج pH_{pzc} سطح نانوجاذب در $pH < pH_{pzc}$ دارای بار مثبت است. به دلیل اینکه آرسنیک در pH های بزرگ‌تر از ۸ رسوب می‌کند، pH های بیشتر از ۸ مورد بررسی قرار نگرفت. بیشترین میزان جذب آرسنیک در pH برابر با ۷/۵ مقدار ۲/۶۳ میلی‌گرم بر گرم و درصد حذف آرسنیک ۲۶/۳ درصد بود.

در پژوهشی در سال ۲۰۰۸ مشخصات دانه‌های کیتوزان آغشته به مولیبدات^۱ از نظر حذف آرسنیک از آب و استفاده از یک ستون بسته‌بندی شده MICB برای حذف آرسنیک از فاضلاب، مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش حذف گونه‌های آرسنیک سه و پنج ظرفیتی با عملیات جذب به صورت دسته‌ای و مداوم انجام شد و اثرات pH، دما و زمان مورد بررسی قرار گرفت. مطابق نتایج، pH بهینه برابر با ۵ به دست آمد که در این pH درصد حذف آرسنیک با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر برای آرسنیک سه و پنج ظرفیتی به ترتیب ۹۵ و ۹۹ درصد به دست آمد (Chih et al., 2008).

جعفری منصوریان و همکاران در سال ۲۰۱۶ کارایی حذف آرسنیک توسط کربن فعال ساخته شده از پوست گردو از محیط‌های آبی را مورد بررسی قرار دادند و حداکثر جذب آرسنیک را در pH برابر ۷/۵ گزارش کردند (Jafari-Mansoorian et al., 2016).

در پژوهشی در سال ۲۰۱۷ از کامپوزیت کربن فعال حاوی

¹ Molybdate Impregnated Chitosan Beds (MICB)

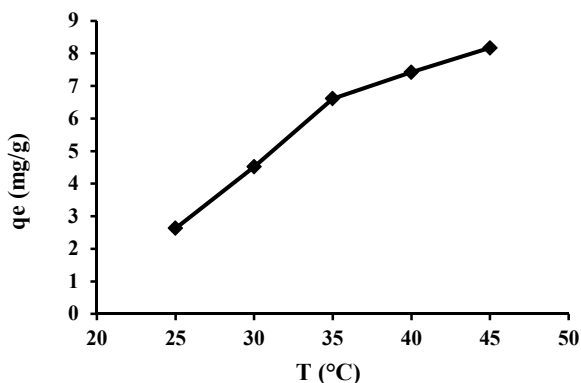


Fig. 11. The effect of temperature on the amount of arsenic adsorption

شکل ۱۱- اثر دما بر میزان جذب آرسنیک

می یابد. بنابراین دمای بهینه، ۴۵ درجه سلسیوس به دست آمد و بیشترین میزان جذب آرسنیک در این دما برابر با ۸/۱۷ میلی گرم بر گرم تعیین شد.

۳-۷- اثر غلظت آرسنیک

میزان جذب در pH بهینه ۷/۵، مقدار جاذب بهینه ۱۰ میلی گرم، زمان تماس بهینه ۶۰ دقیقه، دمای بهینه ۴۵ درجه سلسیوس و غلظت های مختلف نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. همان طور که شکل ۱۲ نشان می دهد، نانوجاذب سنتز شده، توانایی جذب آرسنیک را در غلظت های مختلف دارد، اما میزان آن در غلظت های مختلف، متفاوت است. لذا بیشترین میزان جذب آرسنیک در غلظت ۱۰ میکروگرم در میلی لیتر با مقدار ۸/۱۷ میلی گرم بر گرم حاصل شد و همچنین بیشینه ظرفیت جذب آرسنیک برابر با ۵۸/۲ میکروگرم بر میلی گرم در غلظت ۳۲۰ میکروگرم در میلی لیتر به دست آمد. مطابق شکل با افزایش غلظت از ۱۰ به ۳۲۰ میکروگرم در میلی لیتر، ظرفیت جذب آرسنیک افزایش می یابد.

۳-۸- بررسی ایزوترم های جذب

ایزوترم های لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و دوینین رادوشکویچ با داده های آزمایشگاهی جذب آرسنیک در دمای ۴۵ درجه سلسیوس و pH برابر ۷/۵ در غلظت های مختلف برآزش شدند و نتایج آن در شکل ۱۳ نشان داده شده است. پارامترهای برآزش ایزوترم نیز در جدول ۳ گزارش شده اند. مقدار بالای $R^2=0.9956$

۳-۵- اثر زمان تماس

به منظور بررسی تأثیر زمان تماس بر میزان جذب، جذب آرسنیک در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، pH برابر ۷/۵، غلظت ۱۰ میکروگرم در میلی لیتر و ۱۰ میلی گرم از نانوجاذب در زمان های ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت.

شکل ۱۰ نشان می دهد که با گذشت زمان، میزان جذب آرسنیک توسط نانوجاذب افزایش می یابد. لذا زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد. در زمان ۶۰ دقیقه مکان های جذب، بیشتر در دسترس هستند و آرسنیک به راحتی روی این مکان ها جذب می شود و پس از آن با افزایش زمان تماس، میزان جذب روند ثابتی دارد. این نتایج نشان داد که نانوجاذب در زمان ۶۰ دقیقه، بیشترین میزان جذب را داشته است. بنابراین فرایند جذب، سینتیک بالایی دارد و مدت زمان طولانی تماس برای برهم کنش نانوجاذب و آرسنیک نیاز نیست.

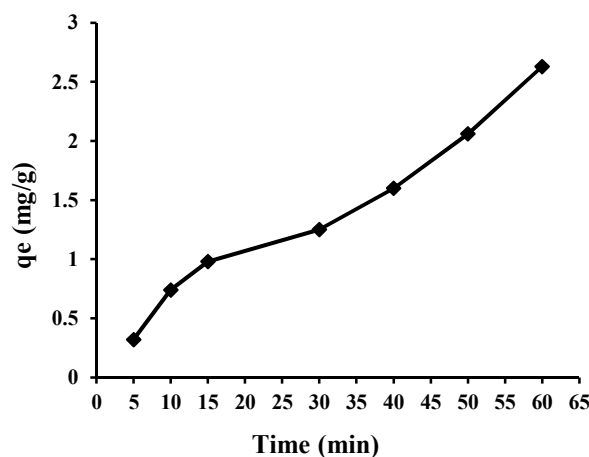


Fig 10. The effect of contact time on the amount of arsenic adsorption

شکل ۱۰- اثر زمان تماس بر میزان جذب آرسنیک

۳-۶- اثر دما

اثر مقدار دما بر میزان جذب آرسنیک توسط نانوجاذب در غلظت ۱۰ میکروگرم در میلی لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه و pH برابر ۷/۵ بررسی شد.

نتایج به دست آمده در شکل ۱۱ نشان می دهد که دمای بهینه جذب، برابر ۴۵ درجه سلسیوس است. همانطور که مشاهده می شود، جذب آرسنیک با افزایش دما از ۲۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس افزایش

جدول ۳- پارامترهای ایزوترم برای جذب سطحی آرسنیک توسط نانوجاذب

Table 3. Isotherm parameters for adsorption of arsenic by nano-adsorbent

Langmuir model	Freundlich model	Temkin model
k_L (L/mg)	$k_F [(mg/g)(L/mg)]^{1/n}$	A (mL/ μ g)
0.0891	13.47	3.3625
q_m (mg/g)	1/n	B
58.76	0.2766	10.3039
R_L	R^2	R^2
0.046-0.660	0.9221	0.9906
R^2		
0.9956		

مطلوب است ولی مقدار پایین $R^2=0/9221$ برای مدل فروندلیچ تأیید می‌کند که این مدل برای برازش داده‌های آزمایشگاهی مناسب نیست.

در مقایسه با مدل فروندلیچ مدل تمکین تطابق بهتری با داده‌های آزمایشگاهی داشت. مطابق مدل تمکین، گرمای جذب آرسنیک $B=10/3039$ J/mol است و نشان می‌دهد که روند جذب آرسنیک با نانوجاذب از نوع فیزیکی است. ثابت تعادل تمکین $k_T=1/3858$ mL/ μ g بود.

در پژوهش جعفری منصوریان و همکاران در سال ۲۰۱۶، کارایی حذف آرسنیک توسط کربن فعال ساخته شده از پوست گردو از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. برای عملیات آزمایشگاهی، ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ برای هر بار آزمون جار مورد استفاده قرار گرفتند. مطابق مدل لانگمیر، ظرفیت کربن فعال پودری حاصل از سنتز پوست گردو در جذب آرسنیک محلول حدود ۳/۱۵ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. بر طبق مدل فروندلیچ، این ظرفیت جذب در حدود ۲/۰۵ میلی‌گرم بر گرم حاصل شد (Jafari-Mansoorian et al., 2016).

در پژوهشی در سال ۲۰۱۷ یک روش برای تهیه جاذب کامپوزیت کربن فعال دارای ترکیبات آهن برای حذف آرسنیک از آب آشامیدنی مورد بررسی قرار گرفت. بررسی ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ نشان داد که دو جاذب AC و FeO/AC

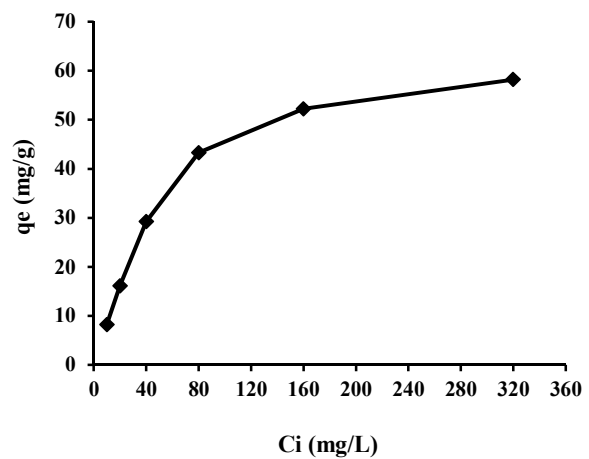


Fig. 12. The effect of initial concentration of arsenic on the amount of arsenic adsorption

شکل ۱۲- اثر غلظت اولیه آرسنیک بر میزان جذب آرسنیک

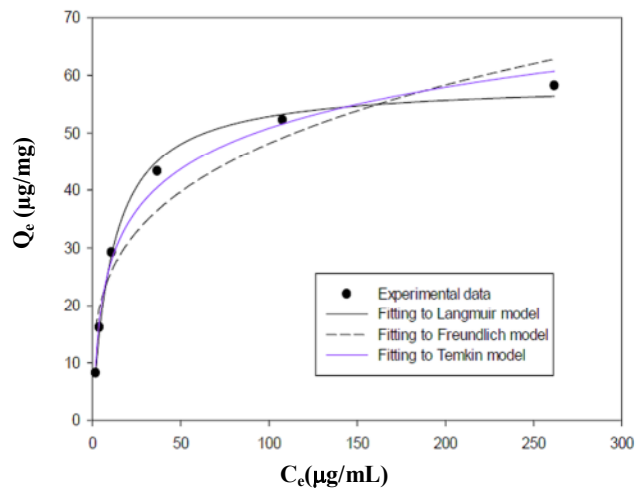


Fig. 13. The fitting of adsorption isotherms with arsenic adsorption data

شکل ۱۳- برازش ایزوترم‌های جذب با داده‌های آزمایشگاهی جذب آرسنیک

برای مدل لانگمیر، تأیید می‌کند که این مدل برای برازش داده‌های آزمایشگاهی مناسب است. این مدل تأیید می‌کند که سطح نانوجاذب همگن و جذب تک لایه روی سطح آن انجام می‌شود و q_{max} آن برابر ۸۶/۵۸ میکروگرم بر میلی‌گرم است. همچنین، مقدار R_L نیز در محدوده ۰/۰۴۶۰-۰/۶۶۰ به دست آمد ($1 > R_L > 0$) که نشان‌دهنده جذب مطلوب و بالای آرسنیک بر روی نانوجاذب است. از طرفی مقدار مقدار $1/n=0/2766$ نشان‌دهنده جذب

جدول ۴- پارامترهای سینتیک جذب آرسنیک توسط نانوجاذب

Table 4. Kinetic parameters of adsorption of arsenic by nano-adsorbent

Lagergren model			Ho and McKay model			Model of intermolecular diffusion			Elovich model			Experimental
q_e ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	K (min^{-1})	R^2	q_e ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	K ($\mu\text{g}/\text{mg min}$)	R^2	C ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	K ($\mu\text{g}/\text{mg min}^{1/2}$)	R^2	Q ($\text{mg}/\mu\text{g}$)	P ($\mu\text{g}/\text{mg min}$)	R^2	$\mu\text{g}/\text{mg}$
58	0.73	0.99	62	0.01	0.94	34.6	4.2	0.42	0.12	10.4	0.72	58.2

جذب بیشتر در دسترس هستند و آرسنیک به راحتی روی این مکان‌ها جذب می‌شود و پس از آن با افزایش زمان تماس، میزان جذب روند ثابتی دارد. این نتایج نشان می‌دهد که نانوجاذب در حداقل زمان، بیشترین میزان جذب را داشته است. بنابراین فرایند جذب، سینتیک بالایی دارد. به این منظور نیازی به مدت زمان طولانی تماس برای برهم کنش نانوجاذب و آرسنیک نیست. برازش مدل‌های سینتیک جذب آرسنیک توسط نانوجاذب مغناطیسی نشان می‌دهد که مدل لاگرگرن با ضریب تعیین بیشتر $R^2=0.99$ در مقایسه با مدل‌های هو و مک کی، الوویچ و نفوذ درون ذره‌ای داده‌های آزمایش را بهتر توصیف می‌نماید. نتایج برازش مدل‌ها در جدول ۵ نشان می‌دهد که مدل لاگرگرن در برآورد مقدار ظرفیت جذب $58/0.12$ میکروگرم در میلی‌لیتر نسبت به سایر مدل‌ها موفق تر بوده است.

۳-۱۰- بررسی ترمودینامیک جذب آرسنیک

بررسی ترمودینامیک با تغییر دمای فرایند جذب آرسنیک بین ۲۵ تا

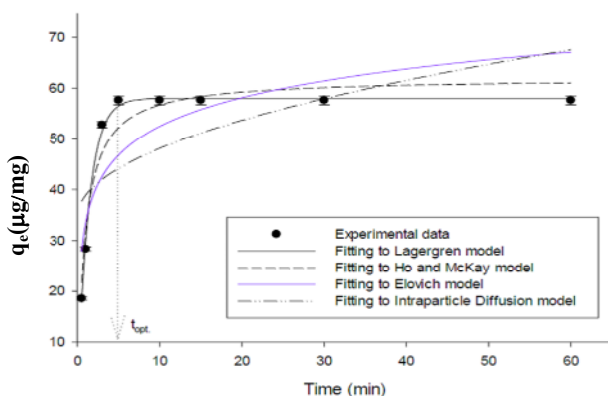


Fig. 15. The effect of time variations on the amount of arsenic adsorption and the fitting of kinetic models on absorption laboratory data

شکل ۱۵- اثر تغییرات زمان بر میزان جذب آرسنیک و برازش مدل‌های سینتیک بر داده‌های آزمایشگاهی جذب

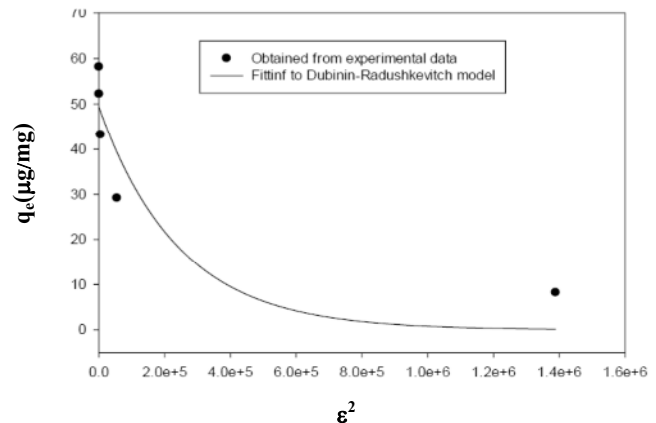


Fig. 14. Dobinin-Radushkevitch isotherm fitting with arsenic absorption data

شکل ۱۴- برازش ایزوترم دوبینین-رادوشکوویچ با داده‌های جذب آرسنیک

به ترتیب با ضریب تعیین 0.9998 و 0.9910 از مدل لانگمیر تبعیت می‌کنند (Qiao et al., 2017). مدل ایزوترم دوبینین-رادوشکوویچ برای تعیین ویژگی‌های فرایند جذب و انرژی آزاد به کار گرفته شد.

شکل ۱۴ تطابق این مدل را با داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد. ثابت‌های مدل در جدول ۴ گزارش شده است. با توجه به مقدار E کمتر از 8 kJ/mol می‌توان برآورد نمود که فرایند جذب از نوع جذب فیزیکی است.

۳-۹- بررسی‌های سینتیک جذب آرسنیک

برای بررسی سینتیک، جذب آرسنیک در دمای 45 درجه سلسیوس، pH برابر $7/5$ ، غلظت 320 میکروگرم در میلی‌لیتر و 10 میلی‌گرم از نانوجاذب در محدوده زمانی 1 تا 60 دقیقه مورد بررسی قرار گرفت.

شکل ۱۵ نشان می‌دهد حداکثر جذب آرسنیک توسط نانوجاذب در 5 دقیقه اول انجام می‌شود، زیرا در ابتدا مکان‌های

جدول ۵- نتایج به دست آمده از مطالعه ترمودینامیک جذب آرسنیک

Table 5. The results obtained from the study of the thermodynamics of arsenic adsorption

T (°C)	K_L (mL/μg)	K_L (mL/mol)	Ln k_L	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol k)
298	0.024	269786	14.808	-36.687	51.722	0.296
303	0.0389	394789	15.12879	-37.578	-	-
308	0.0501	5631791.1	15.544	-39.803	-	-
313	0.0891	10015820.1	16.119	-42.618	-	-

۴- نتیجه گیری

مطابق نتایج این پژوهش، حداکثر جذب آرسنیک در pH برابر ۷/۵ و دز ۱۰ میلی گرم نانوجاذب، مقدار ۲/۶۳ میلی گرم بر گرم به دست آمد.

- با گذشت زمان میزان جذب آرسنیک توسط نانوجاذب افزایش یافت. این نتایج نشان داد که نانوجاذب در زمان ۶۰ دقیقه، بیشترین میزان جذب را داشته است.

- دمای بهینه جذب برابر ۴۵ درجه سلسیوس بود.

- ایزوترم های لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین رادوشکوویچ با داده های آزمایشگاهی جذب آرسنیک در دمای ۴۵ درجه سلسیوس، pH برابر ۷/۵ در غلظت های مختلف برازش شدند. مقدار بالای $R^2=0.9956$ برای مدل لانگمیر تأیید می کند که این مدل برای برازش داده های آزمایشگاهی مناسب است. این مدل تأیید می کند که سطح نانوجاذب همگن و جذب تک لایه روی سطح آن انجام می شود.

- مطابق مدل تمکین گرمای جذب آرسنیک $B=10/3039$ J/mol بود که نشان می دهد روند جذب آرسنیک توسط نانوجاذب، از نوع فیزیکی است. ثابت تعادل تمکین $k_T=1/3858$ mL/μg به دست آمد.

- برازش مدل های سینتیک جذب آرسنیک توسط نانوجاذب نشان داد که مدل لاگرگرن با ضریب تعیین $R^2=0.9948$ در مقایسه با مدل های هو و مک کی، الوویچ و نفوذ درون ذره ای، داده های آزمایش را بهتر توصیف می نماید.

۵- قدردانی

نویسندگان از دانشگاه آزاد اسلامی واحد بندرعباس به خاطر حمایت هایی که در تمام زمینه ها انجام دادند، قدردانی می کنند.

۴۵ درجه سلسیوس انجام شد. تحت این شرایط ثابت لانگمیر (k_L) محاسبه شد. سپس با استفاده از شیب $(-\Delta H/R)$ و عرض از مبدأ $(\Delta S/R)$ نمودار $\ln k_L$ در برابر $1/T$ ، به ترتیب آنتالپی و آنتروپی جذب محاسبه شد (شکل ۱۶).

مقدار این متغیرها در جدول ۵ گزارش شده است. نتایج نشان می دهد که مقدار ΔG به دست آمده از بررسی ترمودینامیک، منفی است و بیانگر این است که ماهیت جذب آرسنیک توسط نانوجاذب، به صورت خود به خودی است. مثبت بودن آنتروپی نیز گویای کاهش درجه آزادی آرسنیک جذب شده بر روی مکان های جذب نانوجاذب است.

با توجه به مطالب و نتایج ارائه شده، نانوجاذب سنتز شده در این پژوهش قادر است فلزات سنگین را با کارایی مطلوب و هزینه کم از محلول های آبی حذف کند. همچنین فرایند جذب، یک فرایند سازگار با محیط زیست است و در حین فرایند، ترکیبات سمی تولید نمی شود. نانوجاذب سنتز شده در این پژوهش را می توان به دلیل دارا بودن خاصیت مغناطیسی، احیا و مجدداً استفاده کرد.

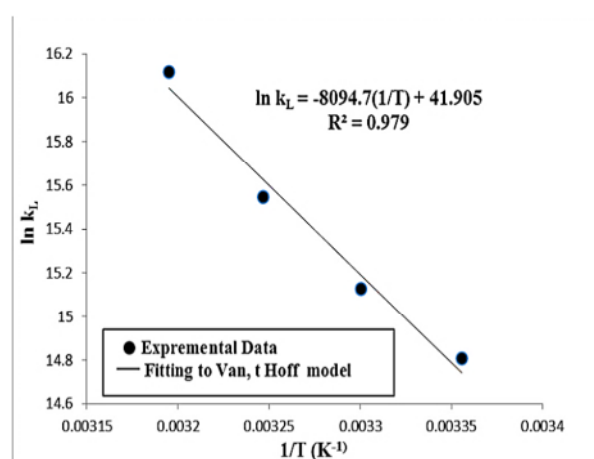


Fig. 16. Thermodynamics of adsorption of arsenic by nano-adsorption

شکل ۱۶- ترمودینامیک جذب آرسنیک توسط نانوجاذب

References

- Ahmad Panahi, H., Morshedian, J., Mehmandost, N., Moniri, E. & Galaev, I. Y. 2010. Grafting of poly[1-(N,N-bis-carboxymethyl)amino-3-allylglycerol-co-dimethylacrylamide] copolymer onto siliceous support for preconcentration and determination of lead (II) in human plasma and environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 1217, 5165-5172.
- Chih, Y.C., Tsu, H.C., Jong, T.K., Yu, F.C. & Ying, C.C. 2008. Characteristics of molybdate-impregnated chitosan beads (MICB) in terms of arsenic removal from water and the application of a MICB-packed column to remove arsenic from wastewater. *Bioresource Technology*, 12(6), 7487-7494.
- Jafari-Mansoorian, H., Farzadkia, M., Ansari, M., Ahmadi, E., Majidi, Gh., Amraie, A. et al. 2016. Evaluating the activated carbon prepared from walnut in removal of arsenic from aqueous solution. *Journal of Safety Promotion and Injury Prevention*, 3(4), 287-294. (In Persian)
- Kayal, S. & Ramanujan, R. V. 2010. Doxorubicin loaded PVA coated iron oxide nanoparticles for targeted drug delivery. *Materials Science and Engineering*, 30(3), 484-490.
- Luo, X., Lei, X., Cai, N., Xie, X., Xue, Y. & Yu, F. 2016. Removal of heavy metal ions from water by magnetic cellulose-based beads with embedded chemically modified magnetite nanoparticles and activated carbon. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4, 3960-3969.
- Lasheen M.R., Iman Y. El-Sherif, Shaimaa T.El-Wakeel, Dina Y. Sabry & El-Shahat M.F. 2017. Heavy metals removal from aqueous solution using magnetite Dowex 50WX4 resin nanocomposite. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8(2), 503-511.
- Li, P., Zhu, A. M., Liu, Q. L. & Zhang, Q. G. 2008. Fe₃O₄/poly(N-Isopropylacrylamide)/chitosan composite microspheres with multiresponsive properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, 7700-7706.
- Osaka, T., Matsunaga, T., Nakanishi, T., Arakaki, A., Niwa, D. & Iida, H. 2006. Synthesis of magnetic nanoparticles and their application to bioassays. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384(3), 593-600.
- Qiao, L. Z., Lin, Y.C., Chenc, X., & Nai, Y.G. 2017. A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 148(4), 671-678.
- Shokoohi, R., Ehsani, H.R. & Tarlaniazar, M. 2009. Removal of heavy metals lead and cadmium by calcareous granules from the blue coral. *12th National Conference on Environmental Health*, Tehran, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran. 34-48. (In Persian)
- Scenih. 2007. *The existing and proposed definitions relating to products of nanotechnologies*. Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks, European Commission.
- Tanzeife, M. & Kianoush, K. 2016. The study of langmuir and freundlich isotherms in the adsorption of cadmium by polypyrrole modified with titanium dioxide nanoparticles. *The 2nd International Conference on Recent Findings in Chemistry and Chemical Engineering*, Tehran, Iran. (In Persian).
- Wan Ngah, W. S., Teong, L. C., Toh, R. H. & Hanafiah, M. A. K. M. 2012. Utilization of chitosan-zeolite composite in the removal of Cu(II) from aqueous solution: adsorption, desorption and fixed bed column studies. *Chemical Engineering Journal*, 209, 46-53.