

# تأثیر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر حذف آرسنیک پنج ظرفیتی از آب آشامیدنی

نیما حبشی<sup>۱</sup>

غلامرضا نبی بیدهندی<sup>۲</sup>

علی تریبان<sup>۲</sup>

حامد کوهپایهزاده<sup>۱</sup>

(دریافت ۸۹/۹/۶ پذیرش ۹۰/۴/۲۶)

## چکیده

آرسنیک یکی از سمی ترین آلاینده های موجود در آبهای زیرزمینی و سطحی است که سلامت انسان و سایر موجودات زنده را به خطر می اندازد. حذف آرسنیک توسط روشهای مختلفی انجام شده است. در این تحقیق میزان حذف آرسنیک و کاهش آن با استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تا حد استاندارد (۰/۰۱ میلی گرم در لیتر) از آب آشامیدنی بررسی گردید. آزمایشها بر اساس روش بچ در راکتور با حجم ۱۰۰ میلی لیتر آب حاوی ۱ میلی گرم در لیتر آرسنیک انجام گردید. برای اختلاط بهتر و توزیع کامل نانو ذره در آب، اختلاط در دستگاه اولتراسونیک انجام شد. سپس آرسنیک توسط کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ میکرومتر از آب جدا گردید. میزان آرسنیک باقیمانده در آب به وسیله دستگاه ICP با دقت سنجش  $As > 0.01$  میلی گرم در لیتر اندازه گیری شد. در این پژوهش اثر متغیرهای زمان اختلاط، pH، میزان ماده نانو ذره، مقدار ماده آرسنیک و یونهای رقیب مورد بررسی قرار گرفت. پس از انجام آزمایشهای متعدد، توانایی حذف ۱۰۰ درصد ۱ میلی گرم آرسنیک توسط ۰/۰۵ گرم نانو ذره آهن در مدت زمان کوتاه ۸ دقیقه مشخص گردید. در دامنه pH بین ۵ تا ۱۰ توانایی حذف بالای ۹۸ درصد آرسنیک وجود دارد. استفاده از نانو ذرات آهن برای حذف آرسنیک از آب روش سریع و مؤثری است و عوامل و شرایط متفاوت بر روی میزان درصد حذف تأثیر چندانی ندارد.

**واژه های کلیدی:** آرسنیک، نانو ذره آهن، آب، حذف

## Nanoparticle Zero-valent Iron Affect on As (V) Removal from Drinking Water

Hamed Koohpayezadeh<sup>1</sup>

Ali Torabian<sup>2</sup>

Gholamreza Nabi Bidhendi<sup>2</sup>

Nima Habashi<sup>3</sup>

(Received Nov. 27, 2010 Accepted July 17, 2011)

### Abstract

Arsenic which is present in the underground and surface water is one of the most toxic elements threatening human health and animals. Arsenic has been removed in different type of ways. In this study Arsenic removal from drinking water and its decreasing rates were investigated by NZVI (nanoparticle zerovalent iron) to standard limit (I.e. 0.01 mg/lit) . The tests were conducted on reactor containing 100 ml water containing 1mg/L. Arsenic by virtue of Batch method. The mixture was executed in mixing was done an Oultrasnic device in order to have better mixture and complete distribution of nanoparticles in water. Then the arsenic was removed from the water by VATMAN paper of 0.45 Hm. The remained arsenic in the water was measured by ICP device. In this article the influence of the parameters including mixture time , PH ,NZVI and arsenic doses were examined . Having perfomed many tests the results showed that 1 mg arsenic can be removed 100 percent by 0.05 g NZVI in 8 min. It is possible to remove by 98 percent arsenic in 5-10 PH range. Iron nanopaticle way is an effective and rapid way to remove arsenic from water and various conditions have not considerable effect on it.

**Keywords:** Arsenic, Nanoparticle Zirovalent Iron (NZVI), Water, Removal.

1. Grad. Student, Dept. of Environmental Eng., Tehran University, Tehran (Corresponding Author) (+98 21) 44485234 hkesfahaani@gmail.com

2. Prof., Dept. of Environmental Eng., Tehran University, Tehran

3.M.Sc. Student, Dept. of Environmental Eng., Tehran University, Tehran

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران (نویسنده مسئول) ۴۴۴۸۵۲۳۴ (۰۲۱) hkesfahaani@gmail.com

۲- استاد مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران

## ۱- مقدمه

آرسنیک یک شبه فلز بسیار سمی برای انسان، حیوانات و بسیاری از گیاهان است [۱]. ورود مقادیر بالای آن به بدن انسان موجب سرطان پوست، ریه و مثانه می‌شود [۲، ۳ و ۴]. بسیاری از مناطق کره زمین به این ماده آلوده هستند زیرا آرسنیک به‌طور طبیعی در آب و خاک وجود دارد و در اثر فعالیتهای انسانی مانند کشاورزی و معدنکاری نیز به‌وجود می‌آید [۵].

برای حفاظت در برابر سمیت این ماده، سازمان جهانی بهداشت<sup>۱</sup> و بسیاری از مؤسسات قانونگذار بین‌المللی، ۰/۰۱ میلی‌گرم در لیتر را برای حداکثر مجاز غلظت آرسنیک در آب پیشنهاد داده‌اند [۶]. سمیت آرسنیک به نوع ترکیب این عنصر بستگی دارد. مهم‌ترین انواع موجود در طبیعت که در آبهای زیرزمینی و سطحی یافت می‌شود، نمونه‌های غیرآلی آن است که برای آرسنیت  $\text{H}_2\text{AsO}_3^{2-}$  و  $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$  و برای آرسنات  $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$  و  $\text{H}_2\text{AsO}_3^{2-}$  هستند [۷].

روشهای متفاوتی برای حذف آرسنیک از آب وجود دارد که از آن جمله می‌توان به هوادهی/انعقاد، جذب بر روی آهن یا آلومینیوم، تبادل یونی، ته‌نشینی، الکترودیالیز معکوس و اسمز معکوس اشاره نمود [۸-۱۵]. با وجود این که این روشها به‌طور گسترده به‌کار می‌روند دارای مشکلات عدیده مانند هزینه بالای بهره‌برداری، تصفیه پسماند، مقدار زیاد ماده مصرفی و حجم لجن تولیدی بالا هستند. روشهای جذب بر روی کربن فعال و آلومینای فعال تا حدی این مشکلات را کمتر کرده است [۱۶-۱۹]. اما حذف آرسنیک به‌وسیله آهن صفر ظرفیتی در شکلهای مختلف مانند پودر و براده به‌دلیل واکنش‌پذیری بالا بسیار مورد توجه بوده است [۲۰-۳۵]. خصوصیت منحصر به‌فرد نانو ذرات این است که به‌ویژه به‌عنوان جاذب، دارای پتانسیل مناسبی برای حذف آلودگی‌های محیط زیست هستند. حذف آرسنیک با نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی نتایج امیدوار کننده‌ای به‌دست آورده است [۳۶]. اخیراً در ایران نیز مطالعات زیادی در خصوص حذف آرسنیک به‌خصوص با نانو ذره آهن انجام گرفته است [۳۷-۳۹]. در بعضی از نقاط ایران میزان آرسنیک در آبهای زیرزمینی بسیار بالاتر از حد استاندارد آن است [۴۰ و ۴۱].

در این تحقیق تلاش شد که میزان حذف آرسنیک توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی از آب مورد ارزیابی قرار گیرد. عوامل مهم مورد بررسی در این تحقیق pH، مقدار نانو ذرات، زمان اختلاط و میزان آرسنیک است. همچنین تأثیر یون‌های سولفات، کلرات، کروم، فسفات و کربنات بر روی حذف آرسنیک مورد مطالعه قرار

گرفتند. در این زمینه مطالعات چندانی انجام نشده است. ساشیل کانل و همکاران<sup>۲</sup> در سال ۲۰۰۵ مطالعه حذف آرسنیک سه ظرفیتی توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی انجام داده‌اند که در آن تأثیر یون‌های سیلیکات، فسفات و سولفات در نظر گرفته شده است [۳۲]. همچنین مورگادا و همکاران<sup>۳</sup> در سال ۲۰۰۹ حذف آرسنیک پنج ظرفیتی با نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی تحت تأثیر اشعه ماوراء بنفش و اسید هیومیک را بررسی کرده‌اند [۴۲]. سو و همکاران<sup>۴</sup> در سال ۲۰۰۱ تأثیر بسیاری از یون‌ها را بر روی حذف آرسنات توسط آهن صفر ظرفیتی انجام داده‌اند [۴۳]. در این تحقیق تأثیر دامنه وسیعی از یون‌های موجود در آب زیرزمینی بر روی حذف آرسنات توسط نانو ذرات مورد بررسی قرار گرفت. همچنین میزان حذف آرسنیک بر روی ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمیر تطبیق داده شد.

## ۲- روش کار

### ۲-۱- تهیه و آماده‌سازی جاذب

نانو ذره آهن استفاده شده در این تحقیق محصول تجاری پژوهشگاه صنعت نفت بود که به‌روش میکرواموسیون تهیه شده و مشخصات فیزیکی آنها توسط تکنیک‌های XRD، SEM، BET، TEM به‌دست آمد [۴۴]. مطابق مشخصات اعلام شده، این نانو ذرات پوشش‌دار سیاه رنگ، دارای ۶۵ درصد آهن، اندازه ۸ تا ۱۸ نانومتر و سطح مؤثر ۵۹ تا ۷۹ مترمکعب بر گرم بودند.

### ۲-۲- تهیه نمونه‌ها

آرسنات مورد نیاز از نمک آرسنات سدیم  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  به‌دست آمد. در ضمن به‌منظور جلوگیری از رسوب، محلولهای مورد نظر به‌صورت روزانه با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر ساخته شده و برای انجام آزمایش‌های مربوطه تا حد ۱ میلی‌گرم در لیتر رقیق‌سازی گردیدند. محلولهای کلراید و سولفات در غلظتهای ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر از نمکهای  $\text{CaCl}_2$ ،  $\text{MgCl}_2$ ،  $\text{NaCl}$  و  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ساخته شدند. محلول نمکهای کربنات در دو غلظت ۱۵۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر از نمکهای  $\text{CaCO}_3$  و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و محلول نمکهای فسفات در غلظتهای ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم از نمکهای  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  و  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  و نیز محلول نمک کروم در غلظتهای ۰/۵ و ۱ میلی‌گرم در لیتر از نمک  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  به‌دست آمدند. کلیه نمکهای مذکور محصول شرکت

<sup>2</sup> Sashil Kanel et al.

<sup>3</sup> Morgada et al.

<sup>4</sup> Su et al.

<sup>1</sup> World Health Organization (WHO)

مرک<sup>۱</sup> آلمان بود و محلولها از آب دیونیزه با هدایت الکتریکی کمتر از ۰/۱ میکروزیمنس تهیه گردید.

### ۲-۳- انجام آزمایشها

میزان ۰/۴۱۶ گرم نمک آرسنیک با ترازو اندازه‌گیری شد و پس از انحلال در آب دیونیزه شده، محلول با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد. سپس با رقیق‌سازی، محلول آرسنات با غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. آزمایش به روش بچ<sup>۲</sup> انجام گردید. در این روش محلول با حجم ۱۰۰ میلی لیتر در داخل بشرهایی با حجم ۲۵۰ میلی لیتر به مدت ۱، ۲، ۵، ۸ و ۱۰ دقیقه، در تماس با نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی قرار گرفته و درب آن با ورق آلومینیومی پوشانده شد و از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در مقادیر ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۴ و ۰/۰۵ گرم استفاده گردید. برای اختلاط مناسب و دیسپرس کردن نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در محلول از دستگاه فراصوتی اولتراسونیک<sup>۳</sup> با طول موج متوسط استفاده شد. سپس برای جداسازی نانوذرات، محلول را از کاغذ صافی واتمن<sup>۴</sup> ۴۵/۰ میکرومتر استفاده شد. برای سنجش میزان آرسنیک موجود در آب از دستگاه ICP با دقت اندازه‌گیری  $As > 10 \mu g/l$ ، استفاده شد. به منظور تغییر pH از اسید نیتریک و سود سوزآور استفاده شد و مقادیر pH در این مطالعه برابر ۵، ۷، ۹ و ۱۰ در نظر گرفته شد [۴۵]. همچنین برای سنجش pH از دستگاه pH متر مورتروهم<sup>۵</sup> محصول شرکت هچ<sup>۶</sup> آمریکا استفاده شد. برای تعیین وزن نانوذرات از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم استفاده گردید. لازم به ذکر است که کلیه آزمایشها در محیط هوازی و در حضور اکسیژن محلول انجام پذیرفت.

به منظور تبعیت فرایند جذب از معادلات ایزوترم فرنلدیچ و لانگمیر، جاذب به مقدار ۰/۰۵ گرم و در زمان تماس ۱۰ دقیقه و pH برابر ۷ و نیز آرسنات در غلظت ۰/۵، ۱، ۵ و ۱۰ میلی‌گرم مورد آزمایش قرار گرفتند. برای تعیین میلی‌گرم جذب شده آرسنات در یک گرم جاذب ( $q_e$ ) از رابطه ۱ استفاده شد

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

که در این رابطه

$q_e$  میلی‌گرم جذب شده آرسنات در یک گرم جاذب،  $C_0$  غلظت

اولیه جذب شونده بر حسب میلی‌گرم در لیتر،  $C_e$  غلظت ثانویه جذب شونده بر حسب میلی‌گرم در لیتر،  $V$  حجم محلول بر حسب لیتر و  $m$  جرم جاذب بر حسب گرم است.

برای سنجش اثر یون‌های سولفات و کلراید در فرایند جذب از دو غلظت ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر، برای فسفات از غلظتهای ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر و برای کربنات از غلظتهای ۱۵۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر و همچنین برای یون کرومات از غلظتهای ۰/۵ و ۱ میلی‌گرم در لیتر استفاده شد. این بخش از آزمایشها در شرایط غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر آرسنیک، ۰/۵ گرم نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، زمان اختلاط ۸ دقیقه، طول موج متوسط دستگاه اولتراسونیک و pH برابر ۷ انجام گردید [۴۳].

تمامی آزمایشها در دمای محیط آزمایشگاه و حدود ۲۵ درجه سلسیوس انجام شد و در نهایت برای تحلیل داده‌ها از رابطه ۱ و نرم افزار Excel استفاده گردید.

### ۳- نتایج و بحث

با توجه به نتایج تحقیقات مختلف مشخص شده است که فرایند غالب حذف آرسنیک در سیستم‌های هوازی و غیرهوازی متفاوت است. واکنش‌هایی که منجر به حذف آرسنیک در حضور اکسیژن می‌گردند به مراتب سریع‌تر از واکنش‌هایی هستند که در غیاب اکسیژن عمل می‌کنند.

در حضور اکسیژن محلول، هیدروکسیدهای آهن به سرعت روی سطح ذرات آهن و نیز به صورت ذرات معلق درون محلول شکل می‌گیرند. در چنین شرایطی جذب سطحی باید فرایند اصلی حذف  $As(III)$  و  $As(V)$  تلقی گردد [۴۴]. در عین حال فرایندهای الکتروشیمیایی نیز به عنوان عامل اصلی حذف آرسنیک از آب در محیط‌های بی‌هوازی شناخته شده‌اند.

آهن صفر ظرفیتی ماده‌ای با قابلیت الکترون دهی زیاد است و در صورتی که در غیاب اکسیژن محلول در آب قرار گیرد می‌تواند با مولکول‌های آب واکنش داده،  $Fe(II)$  و گاز هیدوژن تولید نماید. پتانسیل الکتروودی زوج‌های  $As(III)-As(V)$  و  $As(0)-As(III)$  در واکنش‌های اکسیداسیون و احیا بالاتر از مقدار مشابه آن در پیوند  $H_2O-H_2$  است و این مسئله بیانگر این مطلب است که یون‌های آرسنیک پنج و سه ظرفیتی، جاذبهای الکترون قوی‌تری نسبت به آب هستند و از لحاظ ترمودینامیکی کاهش آنها به  $As(0)$  توسط آهن صفر ظرفیتی امکان‌پذیر است. به عبارت دیگر آهن اکسید می‌شود و یون‌های آرسنیک به  $As(0)$  که شکل نامحلول آن است، احیا می‌گردند.

با توجه به مطالب مذکور می‌توان استنباط نمود که در سیستم هوازی، هر دو فرایند جذب و احیا در حذف آرسنیک نقش دارند

<sup>1</sup> Merck

<sup>2</sup> Batch

<sup>3</sup> Power Sonic 240

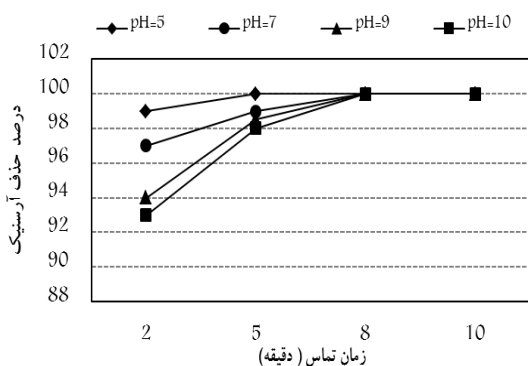
<sup>4</sup> Watman

<sup>5</sup> Mothrom

<sup>6</sup> Hatch

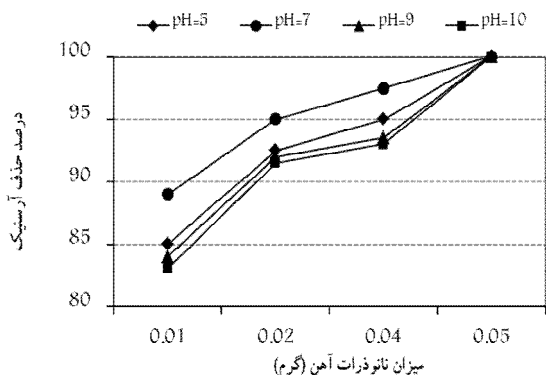
ولی با توجه به سرعت و راندمان بیشتر فرایند جذب، آن را به عنوان عامل اصلی معرفی می‌نمایند.

pH، آرسنات موجود در آب را حذف نماید. در نتیجه این فرایند محدودیتهای روشهای متداول را نداشته و گزینه مناسب برای حذف آرسنیک در مکان‌هایی است که دامنه تغییرات pH بالا است.



شکل ۲- تأثیر همزمان متغیرهای زمان تماس و pH در حذف آرسنیک از آب در غلظت ۰/۰۵ گرم نانو ذره آهن، غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر آرسنات و دمای ۲۵ درجه سلسیوس

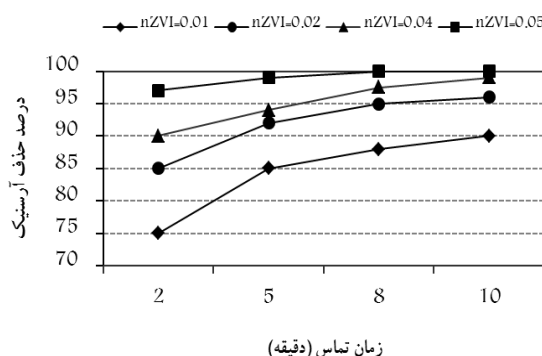
نتایج تأثیر همزمان غلظت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و pH بر حذف آرسنیک را می‌توان در شکل ۳ مشاهده کرد. همان‌طور که اشاره گردید افزایش pH باعث کاهش کارایی حذف می‌شود اما تأثیر افزایش غلظت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در روند حذف آرسنات بیشتر به چشم می‌آید و با مقدار مناسب نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، مقدار pH تأثیر چندانی در فرایند حذف ندارد. افزایش محلهای فعال سطحی برای جذب آرسنات و افزایش واکنش‌های اکسیداسیون و احیا ناشی از افزایش غلظت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، تأثیر نیروی دافعه ناشی از بارهای همنام بین آرسنات و نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی را در pHهای بالا از بین می‌برد.



شکل ۳- تأثیر همزمان متغیرهای pH و غلظت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در حذف آرسنیک از آب در زمان ۸ دقیقه، غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر آرسنات و دمای ۲۵ درجه سلسیوس

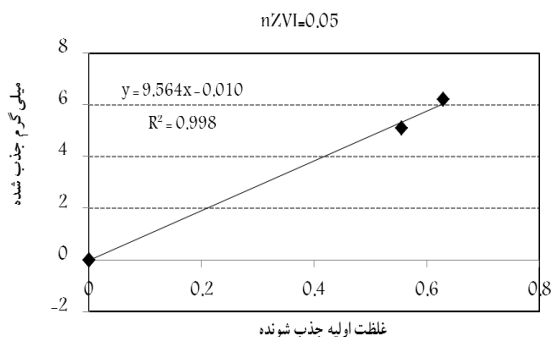
### ۳-۱- تأثیر میزان ماده نانو ذره، زمان اختلاط، pH

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است با افزایش زمان تماس و غلظت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، کارایی حذف آرسنیک افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در مدت زمان کوتاهی قادر به حذف آرسنیک هستند. اما به نظر می‌رسد که فاکتور غلظت نانو ذره نسبت به زمان تماس برای حذف آرسنیک مؤثرتر است و با افزایش غلظت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، اثر زمان تماس کم‌رنگ‌تر می‌شود. حذف آرسنیک در اثر گذشت زمان افزایش می‌یابد زیرا با گذشت زمان ایجاد حفره و خوردگی در سطح آهن بیشتر شده، در نتیجه سطح مقطع جذب افزایش می‌یابد و نیز جایگاه‌های فعال برای جذب آرسنیک تغییر می‌کند و تعداد محصولات حاصل از واکنش آهن در محیط آبی بیشتر می‌شود که منجر به افزایش کارایی حذف می‌گردد. افزایش غلظت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی باعث افزایش محلهای فعال سطحی جذب و امکان برخورد بیشتر بین آرسنیک و نانو ذرات افزایش واکنش‌های اکسیداسیون و احیا می‌شود [۴۶، ۳۷، ۴۵].



شکل ۱- تأثیر همزمان متغیرهای زمان تماس و غلظت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در حذف آرسنیک از آب در Ph برابر ۷، غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر آرسنات و دمای ۲۵ درجه سلسیوس

شکل ۲ تأثیر همزمان pH و زمان اختلاط بر حذف آرسنیک را نشان می‌دهد. با توجه به شکل می‌توان دریافت که افزایش کارایی با افزایش زمان تماس، رابطه مستقیم و با افزایش pH رابطه معکوس دارد. مشاهده می‌شود که در آزمایش با غلظت ۰/۰۵ گرم نانو ذره (غلظت دارای بهترین کارایی) و در زمان تماس ۸ دقیقه، تغییرات pH تأثیری بر روند انجام آزمایش نمی‌گذارد. می‌توان نتیجه گرفت که نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی قادر است در محدوده وسیعی از



شکل ۵- ایزوترم لانگمیر برای حذف آرسنیک از آب با نانوذرات آهن

ضریب همبستگی بالاتر از ۰/۹۶ در ایزوترم‌های جذب فروندلیچ و لانگمیر آرسنات رسیدند [۳۹].

### ۳-۳- تأثیر حضور یون‌های رقیب

جدول ۱ حذف آرسنیک از آب در حضور مقادیر مختلف یون‌های متفاوت موجود در آب توسط نانو ذرات آهن و همچنین میزان غلظت یون آرسنیک قبل و بعد از انجام واکنش در حضور یون‌های اضافه شده را نشان می‌دهد. حضور یون‌های کلراید، سولفات و کرومات در غلظت‌های متفاوت، تأثیری بر میزان جذب آرسنیک در این واکنش نمی‌گذارد و این یون می‌تواند به کمتر از حد استاندارد برسد. اما حضور یون‌های فسفات، کربنات و بی‌کربنات موجب کاهش میزان جذب آرسنیک خواهد شد. بیش از همه یون فسفات تأثیر بسزایی بر حذف آرسنیک می‌گذارد به طوری که در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر فسفات میزان آرسنیک از ۱۰۰۰ میکروگرم به ۱۰۰ میکروگرم رسیده که نسبت به میزان استاندارد (۱۰ میکروگرم) فاصله زیادی دارد.

برای آب‌های زیرزمینی دارای یون فسفات از این روش نمی‌توان استفاده کرد و باید مطالعات بیشتری صورت گیرد. ساشیل کانل و همکاران در سال ۲۰۰۵ اثرات حضور یون‌های مختلف را بر حذف آرسنیک سه ظرفیتی به وسیله نانوذرات آهن مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج تحقیق بیانگر این مطلب است که حضور  $PO_4^{3-}$  و  $H_4SiO_4^0$  در غلظت ۱۰ میلی‌مولار به بالا، درصد حذف آرسنیک را از ۹۹/۹ درصد به ترتیب تا ۴۴/۹۴ و ۶۶/۳ درصد می‌رساند [۳۲]. همچنین عسگری و همکاران در سال ۱۳۸۸ نیز نشان دادند که یون‌های سولفات و کلراید تأثیری در حذف آرسنات ندارند [۳۹]. نتایج مشابه را سو<sup>۶</sup> و پالس<sup>۷</sup> در سال ۲۰۰۱ به دست آورده‌اند [۴۳].

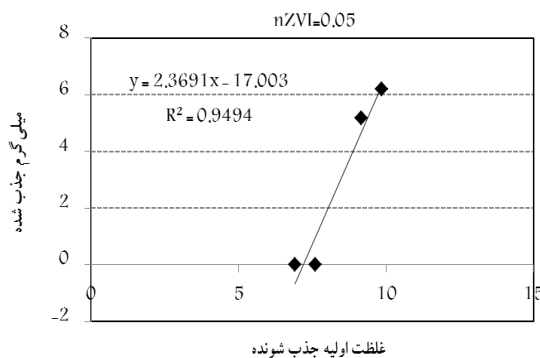
<sup>6</sup> Su  
<sup>7</sup> Plus

نتایج مطالعات هانگ شو<sup>۱</sup> در سال ۲۰۰۷ مشخص کرد که در شرایط قلیایی، یون‌های فروس در اثر برخورد سطح نانو ذره با رادیکال‌های هیدروکسیل به صورت محلول در آمده و هیدروکسید فروس رسوب می‌کند. این رسوب جایگاه‌های فعال سطحی نانو ذره را اشغال نموده و از فعالیت بیشتر ممانعت به عمل می‌آورد [۴۷] و [۴۸]. ساشیل کانل<sup>۲</sup> در سالهای ۲۰۰۵ و ۲۰۰۶ نشان داد افزایش pH تا ۱۱ باعث کاهش حذف آرسنات از ۱۰۰ به ۳۷/۹ درصد می‌شود. علت آن نیز نیروی دافعه بین آرسنات و نانو ذرات به علت بار منفی است. همچنین افزایش درصد حذف آرسنیک از ۱۵ تا ۹۹ درصد در اثر افزایش میزان غلظت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی از ۰/۵ تا ۵ گرم در لیتر بوده است [۳۳ و ۴۹].

همچنین در سایر تحقیقات مانند شائوفنگ و همکاران<sup>۳</sup> در سال ۲۰۰۵ بر روی حذف کروم شش ظرفیتی، یانگ و همکاران<sup>۴</sup> در سال ۲۰۰۵ بر روی حذف نیترات و گیاسودین و همکاران<sup>۵</sup> در سال ۲۰۰۷ در حذف اسید هیومیک توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، کاهش کارایی درصد جذب در اثر افزایش pH و افزایش کارایی حذف با افزایش غلظت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی گزارش شده است که با نتایج کار این تحقیق همخوانی دارد [۳۵، ۵۰ و ۵۱].

### ۳-۲- نمودارهای ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ

از مقایسه ضرایب همبستگی به دست آمده ناشی از مطالعه ایزوترم‌های جذب فروندلیچ و لانگمیر آرسنات با توجه به شکل‌های ۴ و ۵ نتیجه می‌شود که آرسنات از هر دو ایزوترم تبعیت می‌کند. ضریب همبستگی در ایزوترم فروندلیچ ۰/۹۴۹ و در ایزوترم لانگمیر ۰/۹۹۸ بود. عسگری و همکاران در سال ۱۳۸۸ نیز به



شکل ۶- ایزوترم فروندلیچ برای حذف آرسنیک از آب با نانو ذرات آهن

<sup>1</sup> Hung Shu  
<sup>2</sup> Sashil Kanel  
<sup>3</sup> Shao-feng et al.  
<sup>4</sup> Yang et al.  
<sup>5</sup> Giasuddin et al.

جدول ۱- میزان غلظت یون آرسنیک در حضور یون‌های اضافه شده با شرایط آرسنات اولیه ۱ میلی‌گرم در لیتر، pH=۷، غلظت ۰/۰۵ گرم نانوذره آهن و دمای ۲۵ درجه سلسیوس

Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	یون اضافه شده
۰/۵	۱۰۰	۱۵۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۰۰	غلظت شماره ۱
۱	۵۰۰	۳۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۴۰۰	غلظت شماره ۲
<۱۰	۱۰۰	۳۵	۲۵	<۱۰	<۱۰	غلظت شماره ۱
<۱۰	۳۵۰	۶۵	۵۳	<۱۰	<۱۰	غلظت شماره ۲

آرسنیک پنج ظرفیتی از آب توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی و رسیدن به حد استاندارد، تغییرات شرایط فیزیکی و شیمیایی مانند تغییرات pH و حضور بسیاری از یون‌ها تأثیر بسزایی بر کارایی حذف توسط این روش ندارد که این قابلیت از مزایای مهم آن است.

#### ۵- قدردانی

این تحقیق در قالب پایان‌نامه کارشناسی ارشد و با حمایت مالی پژوهانه آقای دکتر ترابیان و امکانات آزمایشگاهی دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران به انجام رسید. به این وسیله نویسندگان این مقاله از تمامی عزیزان که در انجام این تحقیق یاری رساندند تشکر می‌نمایند.

با توجه به گستردگی مناطق مشخص شده آلودگی آبهای زیرزمینی در سراسر جهان و به‌خصوص در اطراف روستاهای شهرستان بیجار استان کردستان ایران، کاربرد این روش مناسب، کم هزینه و دارای کارایی بالا می‌تواند بسیار باشد [۵۲].

#### ۴- نتیجه‌گیری

نانو ذره آهن در مقیاس بسیار کم و در زمان کوتاه و بدون نیاز به امکانات پیشرفته قادر به حذف آرسنیک در شرایط مختلف است. در این تحقیق مشخص گردید که ۰/۰۵ گرم نانو ذره آهن توانایی جذب ۱ میلی‌گرم در لیتر آرسنیک از آب آشامیدنی در مدت زمان حداکثر ۸ دقیقه را دارا است و همچنین با بررسی تأثیر یون‌های رقیب در این روش، مشخص گردید که علاوه بر حذف کامل

#### ۶- مراجع

- 1- Digital Grafic, La Plata. (2002). "Prospect of rural latin American communities for application of low-cost technologies for water potabilization, OAS Project AE 141/2001, Litter, M.I. (Editor)." <<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/agua-pura/default.htm>> (Oct. 2009)
- 2- Tseng, C. H., Chong, C. K., Tseng, C. P. J.A. (2007). "Centeno, blackfoot disease in Taiwan: Its link with inorganic arsenic exposure from drinking water." *Ambio*, 36, 82-84.
- 3- Chen, Y., Hakim, M.E., Parvez, F., Islam, T., Rahman, A.M., and Ahsan, H. (2006). "Arsenic exposure from drinking-water and carotid artery intima-medial thickness in healthy young adults in Bangladesh." *J. Health Popul.*, 24, 253-257.
- 4- Hopenhayn, C. (2006). "Arsenic in drinking water: Impact on human health." *Elem.*, 2, 103-107.
- 5- Lin, Z., Puls, R.W. (2000). "Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process." *Environ. Geol.*, 39 (7), 753-759.
- 6- World Health Organization. (2004). *Guidelines for drinking water quality*, Vol. 1, Recommendations, 3<sup>rd</sup> Ed., Geneva.
- 7- Oremland, R.S., and Stolz, J.F. (2003). "The ecology of arsenic." *Science*, 300, 939-944.
- 8- <<http://www.epa.gov/safewater/arsenic.htm>> (Oct. 2009)
- 9- Hering, J.G., Chen, P. Y., Wilkie, J.A., and Elimelech, M. (1997). "Arsenic removal for drinking water during coagulation." *J. Environ. Eng.*, 8, 800-807.

- 10- Emmett, M.T., and Khoe, G.H. (2001). "Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions." *Water Res.*, 35, 649.
- 11- Driehaus, M., Jekel, M., and Hildebrandt, U. (1998). "Granular ferric hydroxide-a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water." *J. Water SRT-Aqua.*, 47, 30-38.
- 12- Cumbal, L., and Sen Gupta, A.K. (2005). "Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron (III) oxide nanoparticles: Role of donnan membrane effect." *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6508-6521.
- 13- Pena, M.E., Korfiatis, G.P., Patel, M., Lippincott, L., and Meng, X. (2005). "Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide." *Water Res.*, 39, 2327-2337.
- 14- Robintson, B., Duwig, C., Bolan, N., Kannathasan, M., and Saravanan, A. (2003). "Uptake of arsenic by New Zealand watercress (*Lepidium sativum*).Sci." *Total Environ.*, 301, 67-73.
- 15- Lorenzen, L., van Deventer, J.S.J., and Landi, W.M. (1995). "Factors affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon." *Miner. Eng.*, 8, 57-569.
- 16- Rau, I., Gonzalo, A., and Valiente, M. (2000). "Arsenic(V) removal from aqueous solutions by iron(III) loaded chelating resi.," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 246, 597-604.
- 17-Chakravarty, S., Dureja, V., Bhattacharyya, G., Maity, S., and Bhattacharjee, S. (2002). "Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore." *Water Research*, 36, 625-632.
- 18- Kim, Y., Kim, C., Choi, I., Rengaraj, S., and Yi, J. (2004). "Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method." *Environ. Sci. Technol.*, 38, 924-931.
- 19- Gu, Z., Fang, J., and Deng, B. (2005). "Preparation and evaluation of GAC-based iron-containing adsorbents for arsenic removal." *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3833-3843.
- 20- Lackovic, J.A., Nikolaidis, N.P., and Dobbs, G.M. (2000). "Inorganic arsenic removal by zero-valent iron." *Environ. Eng. Sci.*, 17, 29-39.
- 21- Balarama Krishna, M.V., Chandrasekaran, K., Karunasagar, D., and Arunachalam, J. (2001). "A combined treatment approach using Fenton's reagent and zero valent iron for the removal of arsenic from drinking water." *J. Hazard. Mater.*, 84, 229-237.
- 22- Farrell, J., Wang, J., Day, P., and O'Conklin, M. (2001). "Electrochemical and spectroscopic study of arsenate removal from water using zerovalent iron media Environ." *Sci. Technol.*, 35, 2026-2032.
- 23- Su, C., and Puls, R.W. (2001). "Rsenate and arsenite removal by zerovalent iron: Kinetics, redox transformation, and implications for in Situ groundwater remediation." *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1487-1492.
- 24- Ramaswami, A., and Tawachsupa, S. M. (2001). "Isleyen, batch-mixed iron treatment of high arsenic waters." *Water Res.*, 35, 4474-4479.
- 25- Su, C., and Puls, R.W. (2001). "Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: Effects of phosphate, silicate, carbonate, borate, sulfate,chromate, molybdate, and nitrate, relative to chloride Environ." *Sci. Technol.*, 35, 4562-4568.
- 26- Melitas, N., Conklin, M., and Farrell, J. (2002). "Electrochemical study of arsenate and water reduction on iron media used for arsenic removal from potable water." *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3188-3193.
- 27- Manning, B.A., Hunt, M.L., Amrhein, C., and Yarmoff, J.A. (2002). "Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion. products Environ." *Sci. Technol.*, 36, 5455-5469.
- 28- Morrison, S.J., Metzler, D.R., and Dwyer, B.P. (2002). "Removal of As, Mn, Mo, Se, U, V and Zn from groundwater by zero-valent iron in a passive treatment cell: Reaction progress modeling." *J. Contam. Hidrol.* 56, 99-107.
- 29- Nikolaidis, N.P., Dobbs, G.M., and Lackovic, J.A. (2003). "Arsenic removal by zero-valent iron: Field, laboratory and modeling studies." *Water Res.*, 37, 1417-1425.
- 30- Bang, S., Korfiatis, G.P., and Meng, X. (2005). "Removal of arsenic from water by zero-valent iron." *J. Hazard. Mater.*, 121, 61-72.
- 31- Bang, S., Johnson, M.D., Korfiatis, G.P., and Meng, X. (2005). "Chemical reactions between arsenic and zerovalent iron in water." *Water Res.*, 39, 763-770.
- 32- Kanel, S. B., Grenche, J. M., and Choi, H. (2005). "Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale ziro-valent iron." *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1291-1298.

- 33- Kanel, S.R., Greneche, J. -M. and Choi, H. (2006). "Arsenic(v) removal from groundwater using nanoscale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material." *Environ. Sci. Technol.*, 40, 2045-2050.
- 34- Sun, H., Wang, L., Zhang, R., Sui, J., and Xu, G. (2006). "Treatment of groundwater polluted by arsenic compounds by zero valent iron." *J. Hazard. Mater.*, 129, 297-311.
- 35- Giasuddin, A.B.M., Kanel, S.R., and Choi, H. (2007). "Adsorption of humic acid onto nanoscale zerovalent iron and its effect on arsenic removal." *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2022-2027.
- 36- Auffan, M., Rose, J., Proux, O., Borschneck, D., Masion, A., Chaurand, P., Hazemann, J.L., Chaneac, C., Jolivet, J.P., Wiesner, M.R., Geen, A.V., and Bottero, J.Y. (2008). "Enhanced adsorption of arsenic onto maghemite nanoparticles: As(III) as a probe of the surface structure and heterogeneity." *Langmuir*, 24, 3215-3222.
- 37- Mahvi, A. H., Rahmani Boldaji, M., and Dobaradaran, S. (2010). "Performance evaluation of fluoride resin particles of iron in water." *J. of Water and Wastewater*, 76, 3-40 (In Persian)
- 38- Hanai, A., and Ganjali, M. (2008). "Electrochemical treatment of water contaminated with arsenic by using electrical coagulation process." *J. of Iranian Chemical Engineering*, 37, 75-89.
- 39- Asgari, A., Nazari, S., Mahvi, A. M., Kheiri, A., Ghasri, A., and vaezi, F. (2009). "Performance in the removal of arsenate and arsenite from drinking water, iron filings." *J. of Water and Wastewater*, 72, 18-25 (In Persian)
- 40- Mosaferi, M. (2006). "Arsenic removal from water in Kordestan." Thesis for doctoral degree in environmental health engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran. (In Persian)
- 41- Mesdaghinia, A. R., Mosaferi, M., Yunesian, M., Naseri, S., and Mahvi, A. M. (2006). "Measurement of arsenic concentration in arsenic- contaminated drinking water through a zone-set up a laboratory method, SDDC and the use of a method to evaluate the accuracy of field methods." *Hakim*, 8 (1), 43-51. (In Persian)
- 42- Morgada, M. E., Levy, I. K., Salomone, V., Farias, S. S., Lopez, G., and Litter, M. L. (2009). "Arsenic(v) removal with nanoparticulate zerovalent iron: Effect of UV and humic acids." *Catalysis Today*, 143, 261-268.
- 43- SU, C.H., and Plus, R. W. (2001). "Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: Effects of phosphate, silicate, carbonate, borate, sulfate, chromate, molybdate, and nitrate, relative to chloride." *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4562-4568.
- 44- Shekarriz, M. (2005). *Effect surfactants on formation and morphology of synthesized zero valent iron nanoparticle*, 12ACC, Malaysia.
- 45- Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., and Eaton, A.B. (1998). *Standard methods for the examination water and wastewater*, 20<sup>th</sup> Ed., APHA., AWWA., WEF., Washington DC.
- 46- Zhang, W. X. (2003). "Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview." *J. of Nanoparticle Research*, 5, 323-332.
- 47- Alan, H. W., Rounald, S. O., Davis, J.A., and Watking, S.A. (2002). "Arsenic in drinking water : Overview of current knowledge and relation of the CALFED solution area with recommendation for needed research." *Sanfransisco Estuary and Watershed Science*, 34, 3454-3466.
- 48- Shu, H. Y., Chang, M. C., Yu, H. H., and Chen, W. H. (2007). "Reduction of an azo dye acid black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles." *J. of Colloid and Interface Science*, 314, 89-97.
- 49- Choi, H., and Sushil, R. (2005). "Removal of arsenat from groundwater by nano scale ziro-valent iron." *Department of Environmental Science and Engineering*, 67, 500-512.
- 50- Kanel, S.R., Greneche, J. M., and Choi, H. (2006). "Arsenic(v) removal from groundwater using nanoscale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material." *Environ. Sci. Technol.*, 40, 2045-2050.
- 51- Yang, G.C.C., and Lee, H.-L. (2005). "Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: Kinetics and pathways." *J. of Water Research*, 39, 884-894.
- 52- Shao-feng, N., Yong, I., Xin-hua, X., and Zhang-hua, I. (2005). "Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by iron nanoparticles." *J. of Zhjiang University Science*, 10, 1022-1027.