



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

بررسی کارایی عملکرد جاذب اصلاح شده کمپوزیتی نانو ذرات آهن صفر-کیتوزان در حذف آرسنات از محلول‌های آبی

کامیار یغمائیان^۱، نعمت اله جعفرزاده حقیقی فرد^۲، رامین نبی زاده^۳، حسن رسول زاده^۴، بهمن اکبرپور^{۵*}

- ۱- دکتری بهداشت محیط، دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران
- ۲- دکتری بهداشت محیط، استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، ایران
- ۳- دکتری بهداشت محیط، استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران
- ۴- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران
- ۵- (نویسنده مسئول): دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران

چکیده

اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: آرسنیک یکی از سمی‌ترین آلاینده‌های موجود در آب‌های زیرزمینی و سطحی است. دریافت آرسنیک می‌تواند پیامدهای نامطلوبی زیادی برای سلامتی انسان به همراه داشته باشد. بنابراین دستیابی به تکنولوژی‌های جدید برای رسیدن به استاندارد آرسنیک لازم است. روش بررسی: مطالعه موجود به صورت ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی صورت گرفت. جاذب نانوذرات آهن - کیتوزان با احیا آهن فریک به وسیله سدیم بورهیدرید (NaBH_4) در حضور کیتوزان به عنوان پایدارکننده تولید شد. ابتدا پارامترهای مختلف از جمله زمان تماس min (۱۲۰-۵)، pH (۱۰-۳)، دز جاذب (g/L ۳/۵-۰/۵) و غلظت اولیه آرسنات mg/L ۱۰-۲ بر کارایی فرایند مورد بررسی قرار گرفت. سپس شرایط بهینه از لحاظ زمان تماس، pH دز جاذب و غلظت اولیه آرسنات به روش RSM تعیین شد. با استفاده از مدل ایزوترم فروندلیچ، لانگمویر ثابت‌های تعادلی، کینتیک شبه درجه اول و دوم ثابت‌های کینتیک محاسبه گردید. میزان آرسنات باقی مانده با استفاده از روش $ICP-AES$ اندازه گیری شد.

یافته‌ها: مقادیر بهینه بر اساس روش RSM برای $pH=7/16$ ، دز جاذب g/L ۳/۰۴، زمان تماس min ۹۱/۴۸ و غلظت اولیه آرسنات mg/L ۹/۷۱ تعیین شد. ایزوترم لانگمویر با R^2 بیش از ۰/۹۹۰۴ برای آرسنات، بهترین نمودار برای داده‌های آزمایش است. حداکثر میزان جذب آرسنات بر اساس مدل ایزوترم لانگمویر mg/g ۱۳۵/۱۴ بدست آمد. بررسی کینتیک جذب نشان داد که جذب آرسنات از مدل شبه درجه دوم تبعیت می‌کند.

نتیجه‌گیری: مطالعه حاضر نشان داد که فرایند جذب به pH وابسته بوده و با افزایش pH توانایی گروه آمینی موجود در کیتوزان برای پروتونه شدن کاهش یافته که نتیجه این عمل کاهش راندمان حذف آرسنات در pH بالا است.

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۸/۰۳
تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۲۹

واژگان کلیدی: جذب سطحی، آرسنات، کیتوزان، نانوذرات آهن صفر پایدارشده.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

Bahmanakbarpoor@yahoo.com

مقدمه

حضور آرسنیک در آب‌های زیرزمینی نگرانی عمده‌ای را در مقیاس جهانی موجب شده است. آب‌های زیرزمینی آلوده به آرسنیک میلیون‌ها انسان را در کره زمین و به ویژه در شبه قاره هند را تحت تاثیر قرار داده است (۱، ۲). منبع آرسنیک محلول در آب‌های زیرزمینی در وهله اول ناشی از هوازدگی سنگ‌ها و واکنش‌های زمین‌شناختی است. علاوه بر این، پساب‌های صنعتی کنترل نشده حاوی آرسنیک تاثیر بسزایی دارند. همچنین بسیاری از فعالیت‌های کشاورزی، آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، خشک‌کننده‌های گیاهان، کودهای فسفاته، داروهای دامپزشکی و افزودنی‌های مواد غذایی نیز در ورود آرسنیک به منابع آبی نقش دارند (۳، ۴). ورود مقادیر بالای آن به بدن انسان باعث سرطان مثانه، پوست و ریه می‌شود (۵). استاندارد ملی، حداکثر مجاز مقدار آرسنیک را 0.1 mg/L اعلام نموده است (۶). از روش‌های مختلف حذف آرسنیک می‌توان به ترسیب همزمان، شناورسازی، تبادل یونی، اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس اشاره کرد که جذب سطحی از محلول به دلیل بازدهی بالا، بیشتر مورد توجه بوده است. جاذب‌های مختلفی شامل کربن فعال، آلومینای فعال برای این منظور مناسب بوده‌اند (۷، ۸). در سال‌های اخیر پیشرفت‌های صورت گرفته در زمینه نانو تکنولوژی منجر به استفاده از این فناوری در زمینه حذف آرسنیک شده است (۹). از جمله این مواد می‌توان به نانو آهن صفر ظرفیتی اشاره کرد. محققان زیادی از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده در جذب فلزات سنگین از محیط‌های آبی استفاده نموده‌اند (۱۰-۱۲). آهن صفر به تنهایی در اثر خوردگی (اکسیداسیون) آهن، اکسی هیدروکسیدهای آهن (FHO) تولید می‌کند که به شدت آرسنیک را جذب می‌کنند و دیگر اینکه مواد واسطه‌ای که در خلال خوردگی آهن صفر ظرفیتی در آب‌های هوادهی شده تشکیل می‌شوند، قادر به اکسیداسیون آرسنیک ۳ ظرفیتی به آرسنیک ۵ ظرفیتی هستند که بدین ترتیب با ترکیبی از فرایندهای اکسیداسیون آرسنیک ۳ ظرفیتی و جذب آرسنیک ۵ ظرفیتی نیاز به مرحله

اکسیداسیون اضافی از بین می‌رود (۱۳، ۱۴). عمده مزیت این مواد، هزینه نسبتاً پایین و راندمان بالای حذف بسیاری از آلاینده‌ها است (۱۳، ۱۵). چالش اصلی کاربرد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تمایل بالای این ذرات به تراکم و اکسید شدن آن‌ها است (۱۶) و بایستی پایداری آن‌ها با عوامل تثبیت کننده افزایش می‌یابد (۱۰، ۱۷). کیتوزان یک پلی ساکارید طبیعی با جنبه‌های مفید فراوان نظیر آبدوستی، قابلیت رقابت زیستی، زیست تجزیه پذیری و خواص ضدباکتریایی است. کیتوزان همچنین قابلیت جذب بسیاری از یون‌های فلزی را دارد، زیرا گروه‌های آمینو آن می‌توانند به عنوان سایت‌های شلاتاسیون عمل نمایند (۱۸، ۱۹). Mosaferei و همکاران (۲۰۱۴)، Tingyi Liu و همکاران (۲۰۱۵) در حذف آرسنیک از محلول‌های آبی از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده استفاده کردند (۱۱، ۲۰). با توجه به موارد ذکر شده، هدف از مطالعه حاضر پایدارسازی نانوذرات آهن صفر با کیتوزان و استفاده از آن برای حذف آرسنات از محلول‌های آبی بوده است. در این مطالعه همچنین ویژگی‌های جاذب سنتز شده، ایزوترم‌ها و کینتیک‌های جذب نیز مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد مورد نیاز: در این مطالعه کیتوزان با درصد خلوص بالا ساخت زیگما آلد ریچ آمریکا، نمک سدیم آرسنات، سدیم بورهیدرید، اسید کلریدریک و سدیم هیدروکسید ساخت Merck آلمان تهیه گردید. برای سنجش غلظت آرسنیک از روش ICP-AES (Spectro Model ARCOS FHE12) و برای تنظیم pH از pH متر مدل Kent EIL7020 استفاده شد.

سنتز نانوذرات پایدار شده: جاذب کمپوزیتی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی-کیتوزان با احیا آهن فریک به وسیله سدیم بورهیدرید (NaBH_4) در حضور کیتوزان به عنوان پایدارکننده تولید شد. برای اطمینان از احیا همه آهن فریک موجود، مقادیر

با استفاده از $HCl(0.1N)$ و $NaOH(0.1N)$ تنظیم گردید. همچنین درصد حذف و ظرفیت جذب آرسنات توسط جاذب سنتز شده با استفاده از روابط ۱ و ۲ محاسبه گردید.

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

که در این رابطه C_0 غلظت اولیه آرسنات و C_e غلظت آرسنات بعد از انجام فرایند جذب (mg/L)، m جرم جاذب بر حسب (g) و V حجم محلول (L) است.

بهینه سازی پارامترهای جذب: این پژوهش بر اساس مدل CCD (Central Composite Design) با نرم افزار R نسخه (۱۰-۰۴-۲۰۱۴) ۳، ۱، ۳ با ۴ پارامتر و هر کدام در ۵ سطح، با در نظر گرفتن تکرار برای هر کدام از سطوح، به حجم نمونه ۳۹ طراحی و مورد بررسی قرار گرفت. زمان تماس (۱۲۰-۹۱/۲۵-۶۲/۵-۳۳/۷۵-۵) min ۱۲۰-۵، دز نانوذرات آهن صفر پایدار شده با کیتوزان بر اساس مطالعات مشابه (۳/۵-۲/۷۵-۲-۱/۲۵-۰/۵) g/L (۰/۵-۳/۵-۳-۶-۷/۵-۹) $pH=3-9$ (۳-۴/۵) غلظت اولیه محلول آرسنات نیز (۱۰-۸-۶-۴-۲) mg/L ۱۰-۲ در نظر گرفته شد (۲۲).

جدول ۱- نمونه‌ای از لیست آزمایشات طراحی شده با نرم افزار R و به روش CCD

غلظت اولیه آرسنات (mg/L)	زمان تماس ($minunte$)	دز جاذب (g/L)	pH
۶	۶۲/۵	۲	۳
۸	۳۳/۷۵	۱/۲۵	۴/۵
۴	۹۱/۲۵	۱/۲۵	۴/۵
۴	۳۳/۷۵	۱/۲۵	۴/۵

مازاد بور هیدرید سدیم استفاده شد. در ابتدا $0.25 g$ کیتوزان در $50 mL$ اسیداستیک $0.05M$ به مدت $2h$ بر روی همزن مغناطیسی به هم زده شد، سپس $1/25 g$ کلرور فریک به این محلول اضافه شد و این محلول در اتمسفر نیتروژن به مدت $24h$ هم زده شد. سپس محلول مائی تازه آماده شده 2% سدیم بورهیدرید به صورت قطره‌ای به محلول موجود اضافه شد. در این مرحله گاز به شدت خارج شده و رسوبات سیاه رنگی مشاهده گردید. مجدداً محلول به مدت $90 min$ هم زده شد (۲۱). رسوب سیاه رنگ حاصله با آهنربای قوی جمع‌آوری و با آب دیونیزه سه بار شستشو داده شده تا مواد شیمیایی مازاد خارج شوند. کل فرایند در اتمسفر نیتروژن انجام شد. جاذب تهیه شده در فور و در دمای $60^\circ C$ به مدت $24h$ خشک شده و در دسیکاتور خلا جهت جلوگیری از اکسیداسیون نانوذرات پایدار شده نگهداری شد.

مشخصه‌های جاذب سنتز شده: به منظور بررسی مورفولوژی سطح جاذب و شکل و سایز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با کیتوزان از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل ($JSM-7100FA$) استفاده شد. همچنین برای آنالیز جاذب تولیدی از دستگاه پراکنش اشعه ایکس (XRD) مدل ($Quanta Chrome, NOVA, 2000$) استفاده گردید.

آزمایشات جذب: ابتدا $0.416 g$ از نمک سدیم آرسنات (Na_2HAsO_4) برای تهیه محلول استوک $100 mg/L$ آرسنات به $1 L$ آب مقطر اضافه شد. کلیه آزمایشات در داخل ارلن‌های $250 mL$ حاوی $100 mL$ از غلظت‌های مختلف آرسنات و دز جاذب در pH و زمان‌های تماس مختلف انجام شد. نمونه‌ها در داخل شیکر اوربیتالی به منظور اختلاط مناسب جاذب و ماده جذب شونده، قرار داده شده و پس از زمان تماس مشخصی، نانوذرات پایدار شده با استفاده آهنربا جدا شده و محلول باقی‌مانده با استفاده از صافی سرسرنگی $0.2 \mu m$ صاف شده و غلظت باقیمانده آرسنات با استفاده از روش $ICP-AES$ مورد سنجش قرار گرفت. pH محلول

ادامه جدول ۱- نمونه‌ای از لیست آزمایشات طراحی شده با نرم افزار R و به روش CCD

pH	دز جاذب (g/L)	زمان تماس (minunte)	غلظت اولیه آرسنات (mg/L)
۴/۵	۲/۷۵	۹۱/۲۵	۴
۴/۵	۲/۷۵	۳۳/۷۵	۴
۴/۵	۲/۷۵	۹۱/۲۵	۸
۶	۲	۶۲/۵	۶
۶	۲	۶۲/۵	۲
۶	۲	۱۲۰	۶
۶	۲	۵	۶
۶	۳/۵	۶۲/۵	۶
۶	۰/۵	۶۲/۵	۶
۶	۲	۶۲/۵	۱۰
۷/۵	۱/۲۵	۳۳/۷۵	۴
۷/۵	۱/۲۵	۹۱/۲۵	۴
۷/۵	۲/۷۵	۳۳/۷۵	۸
۷/۵	۲/۷۵	۹۱/۲۵	۸
۹	۲	۶۲/۵	۶

بکار می‌رود. درمقابل معادله تجربی ایزوترم فروندلیچ بر مبنای جذب چند لایه‌ای، غیر یکنواخت و ناهمگن ماده جذب شونده روی جاذب است (۲۶). مدل جذب لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب بصورت معادلات زیر بیان می‌شود:

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

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

که C_e عبارتست از غلظت تعادلی آرسنات در محلول بر حسب (mg/L)، q_e عبارتست از غلظت آرسنات جذب شده در زمان تعادل بر روی جاذب (mg/g)، q_{max} عبارتست از حداکثر ظرفیت جذب (mg/g) و K_L عبارتست از ثابت جذب لانگمویر (L/mg) هستند. مقادیر K_L و q_{max} (معادله ۳) به ترتیب از طریق عرض از مبدا و شیب نمودار خطی C_e/q_e در مقابل C_e محاسبه می‌شوند. K_f و n نیز ثابت‌های فروندلیچ وابسته به ظرفیت و شدت جذب هستند که مقادیر n کمتر از ۱ نشان دهنده جذب ضعیف و مقادیر ۱-۲ و ۲-۱۰ به ترتیب بیانگر جذب متوسط و مطلوب هستند. در معادله (۴) پارامترهای n و K_f به ترتیب شیب و عرض از مبدا نمودار خطی $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ تعیین مقدار می‌شوند. نوع مطلوبیت فرایند جذب در مدل لانگمویر می‌تواند با استفاده از مقادیر فاکتور بدون بعد R_L مشخص شود (معادله ۵)، به طوری که مقادیر $R_L > 1$ جذب نامطلوب، $R_L = 1$ جذب خطی، $R_L = 0$ جذب برگشت ناپذیر و $0 < R_L < 1$ جذب مطلوب را نشان می‌دهد (۲۷).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (5)$$

کینتیک جذب: کینتیک‌های جذب به منظور درک بهتر دینامیک جذب آرسنات بر روی جاذب و تهیه یک مدل پیش‌بینی‌کننده که اجازه تخمین مقدار یون‌های جذب شده در طول زمان

ایزوترم جذب: ایزوترم‌های جذب یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم‌های جذب هستند. در واقع ایزوترم جذب چگونگی فعل و انفعال بین جاذب و جسم جذب شونده را تشریح می‌کند (۲۳). لذا همواره به عنوان یک فاکتور اساسی جهت تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه نمودن مصرف جاذب مد نظر هستند. چندین مدل ایزوترمی در دسترس است که عمومی‌ترین آن‌ها مدل جذب تک‌لایه‌ای است که توسط لانگمویر در سال ۱۹۱۸ پیشنهاد گردید (۲۴). از سایر مدل‌ها می‌توان به مدل جذب چند لایه‌ای جذب اشاره کرد که در سال ۱۹۰۶ توسط فروندلیچ بیان گردید (۲۵). در ایزوترم لانگمویر فرض بر این است که جذب در سایت‌های همگن بر روی جاذب اتفاق می‌افتد و در واقع برای توصیف جذب تک‌لایه‌ای

شبه درجه دوم بر حسب $(\text{mg}/(\text{g min}))$ است. مقادیر q_e و K_p به ترتیب می‌توانند از شیب و عرض از مبدا نمودار خطی t/qt در مقابل t تعیین مقدار شوند.

یافته‌ها

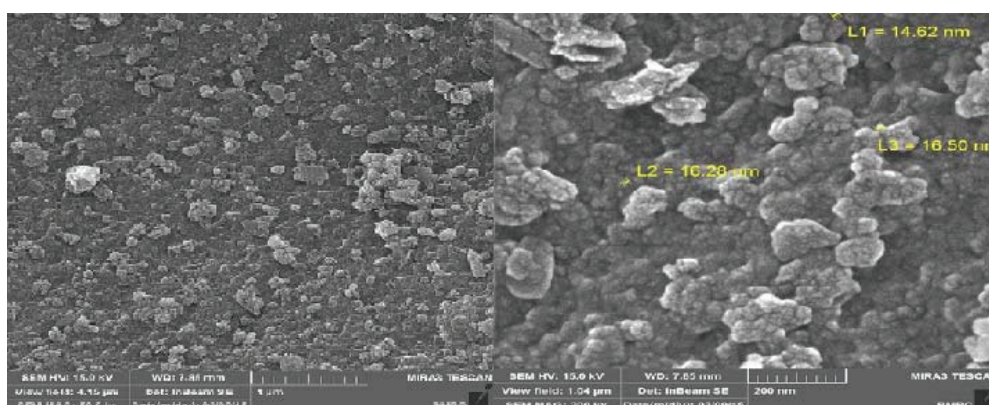
مشخصه‌های جاذب سنتز شده: ویژگی‌های سطحی جاذب نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با کیتوزان توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل (۱) نمایش داده شده است. شکل مذکور تخلخل و فرج موجود در سطح جاذب سنتز شده را می‌دهد. همچنین قطر متوسط ذرات بین ۱۵-۲۰ nm است. شکل (۲) آنالیز XRD در محدوده محدوده $2\theta = 5-65^\circ$ را نشان می‌دهد. حداکثر پیک مربوط به زاویه مربوط به زاویه $45/1^\circ$ و شدت ۳۳۵ بود که با توجه به استاندارد ICDD Card# = ۱۴۱۵-۴۴ حضور Fe° تایید شد.

فرایند را مهیا می‌کند، مورد استفاده قرار می‌گیرند. این اطلاعات می‌تواند برای طراحی سیستم‌های بزرگ استفاده شود (۲۸، ۲۹). بنابراین در این پژوهش کینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد بررسی قرار گرفتند. معادلات خطی دو مدل کینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم به ترتیب در معادلات (۶) و (۷) بصورت زیر قابل ارائه است (۳۰، ۳۱):

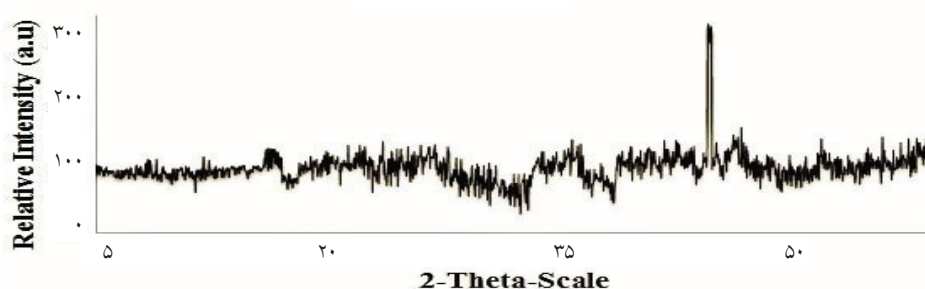
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

در اینجا q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و در زمان t (mg/g)، K_1 ضریب سرعت (min^{-1}) هستند. مقادیر q_e و K_1 به ترتیب عرض از مبدا و شیب نمودار خطی $\ln(q_e - q_t)$ در مقابل t هستند. در معادله (۷) K_2 ثابت واکنش



شکل ۱- تصاویر SEM جاذب FeSEM



شکل ۲- الگوی پراکنش اشعه X مربوط به Fe°

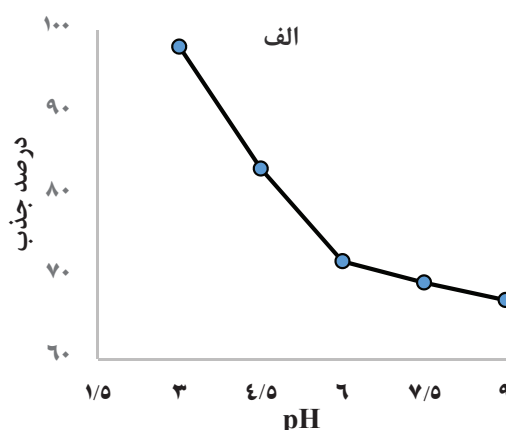
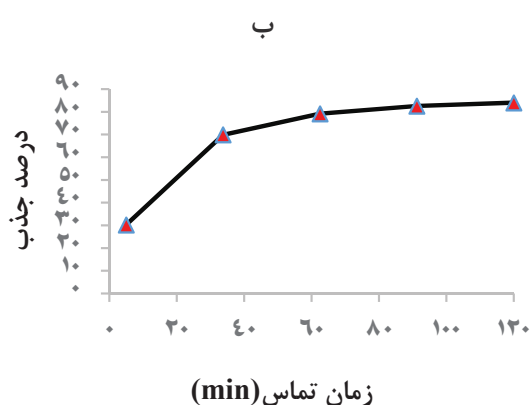
جاذب و ماده جاذب شونده در $pH=7/5$ و زمان تماس $91/25min$ در شکل ۴ (الف و ب) ارائه شده است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه آرسنات از $2mg/L$ به $4mg/L$ در میزان جاذب $2g/L$ ، ظرفیت جاذب از $55/4 mg/g$ به $62/83\%$ افزایش و راندمان حذف از $92/1\%$ به $99/82\%$ افزایش می‌یابد، در حالی که ظرفیت جاذب برای غلظت و دز جاذب از $55/4 mg/g$ به $21/8mg/g$ کاهش می‌یابد.

ایزوترم و کینتیک جاذب: نتایج بدست آمده از پارامترهای ایزوترم‌های جاذب مدل لانگمویر و فروندلیچ در جدول (۲) نشان داده شده است. همچنین مقادیر پارامترهای کینتیکی جاذب آرسنات در جدول (۳) نمایش داده شده است. در شکل (۵) نیز منحنی‌های مربوط به دو مدل کینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم آورده شده است.

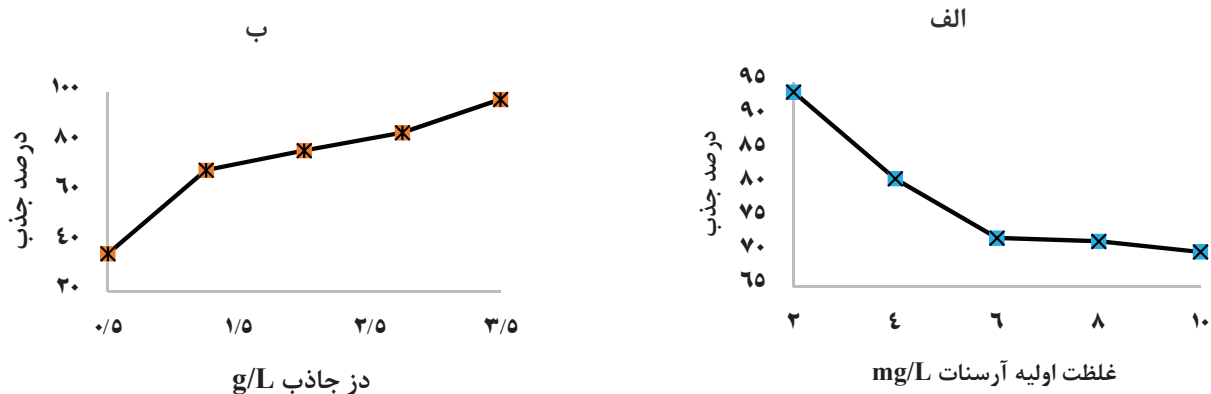
تأثیر pH : شکل ۳ (الف) تأثیر pH های مختلف بر میزان جذب آرسنات توسط نانوذرات پایدارشده را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. کمترین و بیشترین بازدهی حذف به ترتیب در pH های ۹ و ۳ رخ داده است. کمترین و بیشترین جذب مربوط به pH های $4/5$ و $7/5$ برابر با $21/8$ و $52/4 mg/g$ هستند. بنابراین pH بهینه برابر با $7/5$ انتخاب شد.

تأثیر زمان تماس: تأثیر زمان بر میزان جذب آرسنات توسط جاذب سنتز شده در pH بهینه در زمان‌های مختلف در شکل ۳ (ب) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان تماس جاذب آرسنات افزایش می‌یابد. ظرفیت جذب در زمان تماس $91/25min$ برابر با $56/9mg/g$ بوده و با افزایش زمان تماس از $91/25$ به $120min$ ظرفیت جذب برای همان غلظت اولیه تقریباً ثابت و برابر با $58/7mg/g$ است. بنابراین زمان تماس $91/25min$ به عنوان زمان تماس تعادل در نظر گرفته شد و برای ادامه آزمایشات جذب مورد استفاده قرار گرفت.

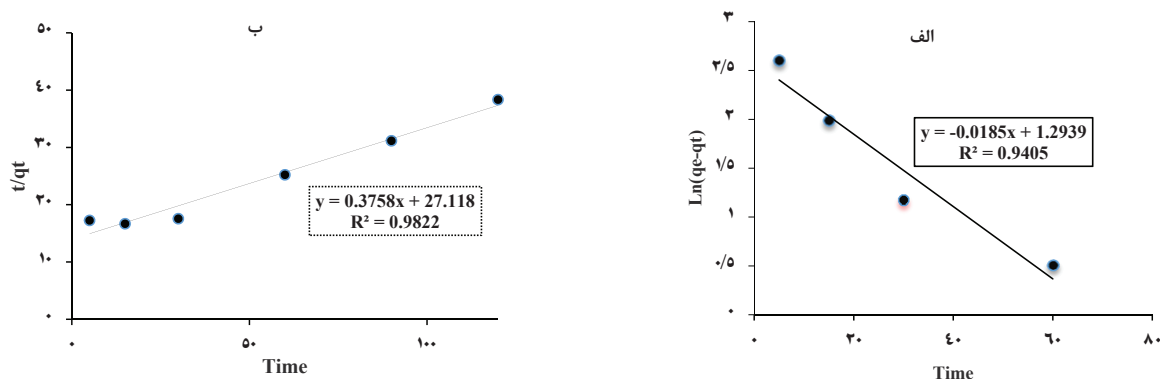
تأثیر غلظت اولیه آرسنات و جاذب: تأثیر غلظت‌های مختلف



شکل ۳- تأثیر pH (الف) و زمان تماس (ب) بر فرایند جذب آرسنات توسط جاذب nZVI-Chitosan برای غلظت اولیه $2 mg/L$ آرسنات و دز جاذب $2 g/L$



شکل ۴- تاثیر غلظت‌های مختلف آرسنات (ج) و جاذب (د) بر میزان جذب آرسنات توسط جاذب nZVI-Chitosan در pH=۷/۵ و زمان تماس ۹۱/۲۵ min



شکل ۵- منحنی شبه درجه اول (الف) و شبه درجه دوم (ب) برای جذب آرسنات بر روی جاذب nZVI-Chitosan

جدول ۲- پارامترهای ایزوترم‌های تعادلی جذب آرسنات روی جاذب nZVI-Chitosan

مدل ایزوترم						
فروندلیچ			لانگمویر			
R^2	$K_F(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$	n	R_L	$K_L(\text{L/mg})$	R^2	$q_0 (\text{mg/g})$
۰/۹۷۷۶	۵۲/۲۸	۱/۵۱۶	۰/۹۳۵-۰/۹۹۶	۰/۹۳۷	۰/۹۹۰۴	۱۳۵/۱۴

جدول ۳ - مقادیر پارامترهای کینتیکی فرایند جذب آرسنات روی جاذب nZVI-Chitosan

تجربی	شبه درجه اول			شبه درجه دوم		
$q_{e,exp}$	K_1 (min^{-1})	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_2 ($\text{g/mg})(\text{min}^{-1})$	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)
۲/۸۹	۰/۰۴۲۶	۰/۹۴۰۵	۳/۶۵	۰/۰۰۵۲	۰/۹۸۲	۲/۶۶

جدول ۴ - ضرایب مدل حذف آرسنات

P-Value	آماره t	خطای استاندارد	ضرایب	منبع تغییرات
< ۰/۰۰۱	۴۶/۰۱	۱/۹۸	۹۱/۱۲	ثابت
۰/۰۳	-۲/۲۴	۳/۷	-۸/۳۱	pH
< ۰/۰۰۱	۵/۶۵	۳/۷	۲۰/۹۳	جاذب
۰/۰۴	۲/۱۱	۳/۷	۷/۸۲	زمان
۰/۰۲۷	-۲/۳۲	۳/۷	-۸/۶۲	غلظت
۰/۰۱	۲/۷۴	۹/۰۷	۲۴/۸۹	pH × جاذب
۰/۰۵۷	-۱/۹۷	۹/۰۷	-۱۷/۹۲	pH × زمان
۰/۰۶۹	۱/۸۸	۹/۰۷	۱۷/۰۹	زمان × غلظت
۰/۰۰۱	-۳/۴۷	۶/۳	-۲۱/۹	جاذب ^۲
۰/۰۱۳	-۲/۶۳	۶/۳	-۱۶/۶۳	زمان ^۲

بحث

تاثیر pH

از آنجایی که یون‌های آرسنات (AsO_4^{3-})، دارای بار منفی هستند بنابراین pH نقش مهمی در جذب این یونها را دارد. در شکل ۳ (الف) و جدول (۴) مشاهده می‌شود که حذف آرسنات با تغییرات pH معنی‌دار است، به طوری که در $\text{pH}=3$ کارایی حذف آرسنات برابر با ۹۸/۰۳٪ است. با افزایش pH از ۳ به ۴/۵ و افزایش غلظت اولیه آرسنات میزان حذف آرسنات به ۸۳/۱۸٪ کاهش می‌یابد. بازدهی حذف آرسنات با افزایش pH از ۷ به بالا به سرعت کاهش می‌یابد. دلیل کاهش راندمان حذف با افزایش pH را می‌توان به کاهش

بنابر نتایج حاصل از مدل فوق مشاهده می‌شود که اکثر متغیرهای وارد شده در مدل از اثر معناداری برخوردار بودند. بدین ترتیب مدل نهایی به صورت زیر خواهد بود:

$$\begin{aligned} \text{Removal of Arsenate} = & 91.12 - 8.31 \text{pH} + \\ & 20.93 \text{Absorbent} + 7.82 \text{Time} - \\ & 8.62 \text{Concentration} + 24.89 (\text{pH} \times \text{Absorbent}) - \\ & 21.9 (\text{Absorbent})^2 - 16.63 (\text{Time})^2 \end{aligned}$$

با توجه به مناسب بودن مدل نقاطی که میزان حذف آرسنات را بهینه می‌سازند برابر هستند با:

$$\begin{aligned} \text{pH} = 7.16, \text{ Adsorbent} = 3.04 \text{ g/L}, \\ \text{Time} = 91.48 \text{ min}, \text{ Concentration} = 9.71 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

در مطالعه Wang و همکاران (۲۰۱۴)، در زمینه جذب آرسنات و آرسنیت با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با اکسید گرافیت احیاء شده زمان تعادلی ۳۳min اعلام شد (۳۵). این اختلاف زمان تعادل ممکن است به دلیل تفاوت در غلظت‌های اولیه آرسنات و ماهیت عوامل پایدارکننده نانوذرات باشد. زیرا با افزایش غلظت اولیه آلاینده راندمان حذف کاهش و رسیدن به تعادل نیز در زمان کمتری صورت گرفته، همچنین گرافیت ظرفیت بالایی در حذف آرسنات دارد.

تاثیر غلظت اولیه آرسنات و جاذب

همانطور که در شکل ۴ (الف) و جدول (۴) مشاهده می‌شود افزایش مقدار جاذب (nZVI-Chitosan) با افزایش کارایی حذف همراه است. علت افزایش کارایی حذف آرسنات با افزایش دز نانوذرات پایدار شده، افزایش سطح نانوذرات پایدار شده و افزایش دسترسی یون‌های آرسنات به منافذ فعال روی جاذب است. افزایش دز نانوذرات با توجه به معادله (۲) باعث کاهش ظرفیت جذب می‌شود، بطوریکه با افزایش دز جاذب از ۲g/L به ۲۷۵g/L، ظرفیت جذب از ۵۵/۴mg/g به ۳۱/۲mg/g کاهش می‌یابد. دلیل این امر ممکن است به دلیل اشباع نشدن جایگاه‌های فعال جاذب در طول فرایند جذب باشد. شکل ۴ (ب) نشان می‌دهد که افزایش غلظت اولیه آرسنات بر کارایی حذف آرسنات تاثیر منفی دارد که علت این امر اشباع شدن سطح جاذب در غلظت‌های بالای آرسنات است. مشابه این نتایج در مطالعات قبلی نیز مشاهده شده است (۳۶). بطور کلی می‌توان گفت در غلظت‌های پایین آرسنات نسبت تعداد یون‌های آرسنات جذب شونده به جایگاه‌های فعال کم و در نتیجه جذب مستقل از غلظت اولیه عمل می‌کند، در حالی که در غلظت‌های بالای یون آرسنات، میزان دسترسی به مکان‌های جذب کمتر و لذا حذف آرسنات وابسته به غلظت اولیه آرسنات است (۳۷). نتیجه پژوهش حاضر نشان داد که افزایش غلظت اولیه آرسنات تاثیر مثبت روی ظرفیت جذب دارد، به طوری که با افزایش غلظت اولیه از ۲mg/L به

فرایند چیلته کردن گروه‌های آمینی موجود در ساختار کیتوزان نسبت داد، این فرایند موجب جذب رقابتی پایین یون‌های هیدروژن در pH بالا می‌گردد. بطوریکه در pH برابر با ۷/۵ و غلظت اولیه ۲mg/L کارایی حذف آرسنات برابر با ۷۱/۵٪ است. بطور کلی حداکثر جذب در pH برابر با ۳-۷/۵ رخ می‌دهد. مشابه این پدیده در مطالعه Zhu و همکاران (۲۰۰۹) در جذب آرسنیک بر روی نانوذرات آهن صفر-کربن فعال مشاهده شد (۳۲). در مطالعه Mosaferi و همکاران (۲۰۰۵) در زمینه حذف آرسنات با آلومینای فعال بیشترین جذب آرسنات در pH برابر با ۸-۶ گزارش شد (۳۳). همانطور که در شکل ۳ (الف) مشاهده می‌شود با افزایش pH از ۷ به بالا بازدهی حذف آرسنات کاهش می‌یابد، این روند ممکن است به دلیل دافعه الکترواستاتیکی بین سطح دارای بار منفی جاذب و یون‌های آرسنات برای جذب بر روی جایگاه فعال جاذب باشد.

تاثیر زمان تماس

نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد کارایی حذف آرسنات با گذشت زمان افزایش می‌یابد به طوری که ماکزیمم حذف در ۹۰min اول مشاهده شد و بعد از این زمان بازدهی حذف به حالت تعادل رسید. همان‌طور که در شکل ۳ (ب) مشاهده می‌شود جذب آرسنات در ۳۰min اول با سرعت زیاد و شیب تندتری صورت گرفته و با افزایش زمان تماس مقدار شیب این منحنی کندتر شده و در نهایت بعد از ۹۱/۲۵min تقریباً ثابت می‌شود و تغییرات قابل ملاحظه‌ای در میزان جذب آرسنات مشاهده نمی‌شود. این امر می‌تواند ناشی از پر شدن منافذ جاذب و یا دسترسی مشکل یون‌های آرسنات به جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب باشد. Kanel و همکاران (۲۰۰۵) در مطالعه‌ای در زمینه حذف آرسنیک توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به عنوان موانع فعال نفوذپذیر در منابع آب زیرزمینی، زمان تعادل برای غلظت اولیه ۶mg/L آرسنات را ۹۰min گزارش کردند که با نتایج مطالعه حاضر همخوانی دارد (۳۴).

۴mg/L در دز ۲g/L نانوذرات پایدارشده با کیتوزان، ظرفیت جذب از ۵۵/۴mg/g به ۶۶/۱۷mg/g افزایش می‌یابد. دلیل این امر می‌تواند ناشی از افزایش نیروی رانشی بر اثر افزایش تعداد یون‌های آرسنات باشد.

ایزوترم‌های جذب

نتایج حاصل از پارامترهای ایزوترم‌های تعادلی جذب در جدول (۲) نشان می‌دهد که رفتار جذب آرسنات بر روی nZVI-Chitosan از مدل لانگمویر پیروی می‌کند. همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود، مقادیر بدست آمده برای n بین ۱-۲ بوده که نشان دهنده جذب متوسط آرسنات بر روی جاذب است. همچنین در مدل لانگمویر مقادیر بدست آمده برای R_L بین صفر و یک بوده که نشان دهنده جذب مطلوب است. پس می‌توان این‌گونه بیان کرد که جذب آرسنات بر روی جاذب پایدارشده بر اساس مدل ایزوترم لانگمویر مطلوب است. Bhowmick و همکاران (۲۰۱۴) در مطالعه جذب آرسنیک توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدارشده با کانی مونتورینونیت مدل لانگمویر را با حداکثر جذب ۴۵/۵mg/g مناسب گزارش نمودند (۳۸). Wang و همکاران (۲۰۱۴)، در زمینه جذب آرسنات و آرسنیت با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با اکسید گرافیت احیا شده مدل لانگمویر را با حداکثر جذب ۲۹/۰۴mg/g و همکاران (۲۰۱۵) پیرامون حذف آرسنیت با ترکیبی از روش کاربرد نانوذرات آهن صفر و پراکسید هیدروژن در آب‌های هوادهی شده با مقادیر pH خنثی مدل لانگمویر برای فرایند جذب مناسب گزارش نمودند (۳۵، ۳۹). Baikousi و همکاران (۲۰۱۵) در مطالعه جذب آرسنیک با جاذب کمپوزیتی نانواهن صفر و کربن متخلخل حداکثر ظرفیت جذب را ۲۶/۸mg/g بر اساس مدل لانگمویر گزارش کردند (۴۰).

در پژوهش حاضر حداکثر ظرفیت جذب بر اساس مدل لانگمویر برابر با ۱۳۵/۱۴mg/g است. Gupta و همکاران (۲۰۱۲) در زمینه حذف آرسنات با استفاده از نانوذرات آهن

صفر پایدارشده با کیتوزان حداکثر ظرفیت جذب بر اساس مدل لانگمویر در pH=۷ برابر با ۱۲۱/۸mg/g گزارش کردند (۲۱). در مطالعه Mosaferi و همکاران (۲۰۱۴) در زمینه حذف آرسنیک با نانوذرات آهن صفر پایدارشده با نشاسته و کربوکسی متیل سلولوز، حداکثر ظرفیت جذب برای آرسنات بر اساس مدل ایزوترم لانگمویر ۱۴mg/g گزارش شد (۱۱). این تفاوت با پژوهش موجود بیان می‌کند که نانوذرات آهن صفر پایدارشده با کیتوزان در مقایسه با نانوذرات آهن صفر پایدارشده با نشاسته از کارایی بهتری جهت جذب آرسنات برخوردارند. در تحقیق Mosaferi (۲۰۱۴)، مقادیر ثابت‌های لانگمویر (K_L) و فروندلیچ (K_F) به ترتیب برابر با ۷/۶ و ۱۴/۳۶ به دست آمد، در حالی که مقادیر این پارامترها در تحقیق حاضر به ترتیب برابر با ۰/۹۳۷ و ۵۲/۲۸ حاصل شد. با توجه به اینکه هر چه مقادیر فوق بزرگ‌تر باشند، جذب مطلوب‌تری صورت می‌گیرد، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات آهن صفر پایدارشده با کیتوزان دارای ظرفیت جذب مطلوبی در مقایسه با نانوذرات پایدارشده با نشاسته است (۱۱).

کینتیک‌های جذب

مقادیر بدست آمده از ضرایب همبستگی مدل‌های کینتیکی فرایند جذب آرسنات بر روی نانوذرات آهن صفر پایدارشده با کیتوزان در جدول (۳) بیانگر این مطلب است که فرایند جذب از مدل کینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می‌کند. همچنین منحنی‌های ارائه شده در شکل ۵ نشان می‌دهند که داده‌های تجربی حاصل از آزمایشات جذب با معادله شبه درجه دوم مطابقت دارد و با این مدل بهتر توصیف می‌شوند. در جدول (۳) همچنین مشاهده می‌شود که ظرفیت جذب محاسباتی ($q_{e,cal}=2/66mg/g$) حاصل از مدل شبه درجه دوم نسبت به مدل شبه درجه اول ($q_{e,cal}=3/65mg/g$) به ظرفیت جذب تجربی ($q_{e,exp}=2/89mg/g$) نزدیک‌تر است و بنابراین مکانیسم غالب در فرایند جذب آرسنات، جذب شیمیایی است. مدل کینتیکی شبه درجه دوم بیان می‌کند که

تعادلی فروندلیچ و لانگمویر نشان داد که فرایند جذب آرسنات بر روی جاذب nZVI-Chitosan با ضریب همبستگی (R^2) برابر با ۰/۹۹۰۴ از مدل لانگمویر پیروی می‌کند. نتایج حاصل از معادلات نیز کینتیکی نشان داد که جذب آرسنات از مدل کینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می‌کند. در خصوص نانوذرات پایدارشده با کیتوزان بایستی این نکته را مدنظر قرار داد که هرچند به دلیل وجود گروه آمین در ساختار کیتوزان، این گروه می‌تواند شکسته شود، ولی با توجه به اینکه میزان بسیار اندکی از آن در سنتز نانوذرات مورد استفاده قرار گرفت، بنظر نمی‌رسد که مشکلی از نظر افزایش بار آلی محلول آبی بوجود بیاید، گرچه قطعاً انجام تحقیقات بیشتر در این زمینه و همچنین در ارتباط با بررسی و مقایسه میزان تجزیه پذیری کیتوزان، جهت انتخاب پایدارکننده مناسب‌تر به ویژه برای کاربردهای تصفیه در محل می‌تواند راهگشا باشد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل (بخشی از) پایان نامه با عنوان "امکان سنجی ساخت و بررسی عملکرد جاذب اصلاح شده کمپوزیتی کیتوزان - نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در حذف آرسنیت و آرسنات از محلول های آبی" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۹۲ و کد ۲۴۰/۳۹۹۱ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی تهران و پژوهشکده محیط زیست دانشگاه علوم پزشکی تهران اجرا شده است.

منابع

1. Berg M, Luzi S, Trang PTK, Viet PH, Giger W, Stüben D. Arsenic removal from groundwater by household sand filters: comparative field study, model calculations, and health benefits. *Environmental Science and Technology*. 2006;40(17):5567-73.
2. USEPA. Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems. Washington DC: United States Environmental Protection Agency; 2012.
3. Bundschuh J, Litter M, Ciminelli VST, Morgada

ME, Cornejo L, Hoyos SG, et al. Emerging mitigation needs and sustainable options for solving the arsenic problems of rural and isolated urban areas in Latin America—A critical analysis. *Water Research*. 2010;44(19):5828-45.

دو واکنش، اولی که سریع به سرعت تعادل می‌رسد و دومی که سرعت کمتری داشته و تا زمان طولانی تری ادامه می‌یابد، به صورت موازی در فرایند جذب آرسنات توسط جاذب nZVI-Chitosan موثر است. در مطالعه Bhowmick و همکاران (۲۰۱۴) در زمینه جذب آرسنیک توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدارشده با کانی مونتمورینونیت، رفتار جذب آرسنات را در واحد زمان بر مبنای معادله کینتیکی شبه درجه دوم مناسب گزارش کرده‌اند (۳۸). Mosaferei (۲۰۱۴)، مقادیر ثابت K_p مربوط به معادله کینتیکی شبه درجه دوم را برای جذب 10 mg/L آرسنات بر روی نانوذرات پایدارشده ۰/۰۰۷۷ گزارش کردند (۱۱)، در حالی که مقدار این پارامتر در پژوهش حاضر برابر با ۰/۰۵۲ است. این تفاوت حاکی از آن است که سرعت حذف آرسنات توسط نانوذرات پایدارشده با کیتوزان در مقایسه با نانوذرات پایدارشده با نشاسته کمتر است.

نتیجه گیری

حذف آرسنات با استفاده از جاذب nZVI-Chitosan افزایش مقدار جاذب و زمان تماس افزایش و با افزایش غلظت اولیه آرسنات و pH کاهش می‌یابد. شرایط بهینه جذب بر اساس روش RSM عبارتند از: $\text{pH}=7/16$ ، میزان جاذب $3/04\text{ g/L}$ ، زمان تماس $91/48\text{ min}$ و غلظت اولیه آرسنات $9/71\text{ mg/L}$ تعیین شد. حداکثر ظرفیت جذب بر طبق مدل لانگمویر برابر با $135/14\text{ mg/g}$ بود. مطالعه ایزوترم‌های

4. Smedley P, Kinniburgh DG. Arsenic in Groundwater and the Environment. USA: Springer; 2013.
5. Chen C-J, Hsu L-I, Wang C-H, Shih W-L, Hsu Y-H, Tseng M-P, et al. Biomarkers of exposure, effect,

- and susceptibility of arsenic-induced health hazards in Taiwan. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 2005;206(2):198-206.
6. Mosaferi M, Taghipour H, Hassani AM, Borghei M, Kamali Z, Ghadirzadeh A. Study of arsenic presence in drinking water sources: a case study. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2008;1(1):19-28 (in Persian).
 7. Aguado J, Arsuaga JM, Arencibia A, Lindo M, Gascón V. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(1):213-21.
 8. Han C, Li H, Pu H, Yu H, Deng L, Huang S, et al. Synthesis and characterization of mesoporous alumina and their performances for removing arsenic (V). *Chemical Engineering Journal*. 2013;217:1-9.
 9. Qu X, Alvarez PJJ, Li Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research*. 2013;47(12):3931-46.
 10. An B, Zhao D. Immobilization of As (III) in soil and groundwater using a new class of polysaccharide stabilized Fe-Mn oxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;211-212:332-41.
 11. Mosaferi M, Nemati S, Khataee AR, Nasser S, Hashemi AA. Removal of arsenic (III, V) from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron stabilized with starch and carboxymethyl cellulose. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2014;12(1):1.
 12. Yun D-M, Cho H-H, Jang J-W, Park J-W. Nano zero-valent iron impregnated on titanium dioxide nanotube array film for both oxidation and reduction of methyl orange. *Water Research*. 2013;47(5):1858-66.
 13. Tanboonchuy V, Grisdanurak N, Liao C-H. Background species effect on aqueous arsenic removal by nano zero-valent iron using fractional factorial design. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;205-206:40-46.
 14. Kharisov BI, Dias HVR, Kharissova OV. Nanotechnology-based remediation of petroleum impurities from water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2014;122:705-18.
 15. Fu F, Dionysiou DD, Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2014;267:194-205.
 16. Mueller NC, Braun J, Bruns J, Černík M, Rissing P, Rickerby D, et al. Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe. *Environmental Science and Pollution Research*. 2012;19(2):550-58.
 17. Johnson RL, Nurmi JT, O'Brien Johnson GS, Fan D, O'Brien Johnson RL, Shi Z, et al. Field-scale transport and transformation of carboxymethylcellulose-stabilized nano zero-valent iron. *Environmental Science and Technology*. 2013;47(3):1573-80.
 18. Geng B, Jin Z, Li T, Qi X. Preparation of chitosan-stabilized Fe⁰ nanoparticles for removal of hexavalent chromium in water. *Science of the Total Environment*. 2009;407(18):4994-5000.
 19. Allouche FN, Guibal E, Mameri N. Materials in renewable energy technologies: Use of chitosan based-materials for water treatment. 3rd International Symposium on Environmental Friendly Energies and Applications; 19-21 Nov. 2014; St. Ouen.
 20. Liu T, Yang Y, Wang Z-L, Sun Y. Remediation of arsenic (III) from aqueous solutions using improved nanoscale zero-valent iron on pumice. *Chemical Engineering Journal*. 2016;288:739-44.
 21. Gupta A, Yunus M, Sankararamkrishnan N. Zerovalent iron encapsulated chitosan nanospheres—A novel adsorbent for the removal of total inorganic arsenic from aqueous systems. *Chemosphere*. 2012;86(2):150-55.
 22. R Development Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing. Vienna, Austria: the R Foundation for Statistical Computing; 2011.
 23. Redlich O, Peterson DL. A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry*. 1959;63(6):1024-24.
 24. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. 1918;40(9):1361-1403.
 25. Freundlich H. Die adsorption in losungen. *Journal of Physical Chemistry*. 1906;57:385-470.
 26. Vimonses V, Lei S, Jin B, Chow CWK, Saint C. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chemical*

- Engineering Journal. 2009;148(2-3):354-64.
27. Hall KR, Eagleton LC, Acrivos A, Vermeulen T. Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. 1966;5(2):212-23.
28. Krishna RH. Comparative Studies of isotherm and kinetics on the adsorption of Cr (VI) and Ni (II) from aqueous solutions by powder of Mosambi fruit peelings. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*. 2014;4(1):26-45.
29. Özcan A, Öncü EM, Özcan AS. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006;277(1-3):90-97.
30. Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *kungliga svenska vetenskap-sakademiens. Handlingar*. 1898;24:1-39.
31. Ho Y-S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. 1999;34(5):451-65.
32. Zhu H, Jia Y, Wu X, Wang H. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;172(2-3):1591-96.
33. Mosaferi M, Mesdaghinia AR. Removal of Arsenic from drinking water using modified Activated Alumina. *Water and Wastewater*. 2005;16(3):3-14 (in Persian).
34. Kanel SR, Manning B, Charlet L, Choi H. Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science and Technology*. 2005;39(5):1291-98.
35. Wang C, Luo H, Zhang Z, Wu Y, Zhang J, Chen S. Removal of As (III) and As (V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites. *Journal of Hazardous Materials*. 2014;268:124-31.
36. Türk T, Alp İ, Deveci H. Adsorption of As (V) from water using nanomagnetite. *Journal of Environmental Engineering*. 2009;136(4):399-404.
37. Yan W, Herzing AA, Kiely CJ, Zhang W-x. Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2010;118(3-4):96-104.
38. Bhowmick S, Chakraborty S, Mondal P, Renterghem WV, Van den Berghe S, Roman-Ross G, et al. Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 2014;243:14-23.
39. Katsoyiannis IA, Voegelin A, Zouboulis AI, Hug SJ. Enhanced As (III) oxidation and removal by combined use of zero valent iron and hydrogen peroxide in aerated waters at neutral pH values. *Journal of Hazardous Materials*. 2015;297:1-7.
40. Baikousi M, Georgiou Y, Daikopoulos C, Bourlinos AB, Filip J, Zbořil R, et al. Synthesis and characterization of robust zero valent iron/mesoporous carbon composites and their applications in arsenic removal. *Carbon*. 2015;93:636-47.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



Evaluating the performance of modified adsorbent of zero valent iron nanoparticles – Chitosan composite for arsenate removal from aqueous solutions

K. Yaghmaeian¹, N. Jaafarzadeh², R. Nabizadeh¹, H. Rasoulzadeh¹, B. Akbarpour*¹

¹ Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 25 October 2015;

Accepted: 19 January 2016

Key words: Adsorption, Arsenate, Chitosan, Modified zero valent iron nanoparticles.

***Corresponding Author:**

Bahmanakbarpoor@yahoo.com

Mob: +989141256912

ABSTRACT

Background and Objective: Arsenic is one of the most toxic pollutants in groundwater and surface water. Arsenic could have lots of adverse impacts on human health. Therefore, access to new technologies is required to achieve the arsenic standard.

Materials and Methods: The present study was conducted at laboratory scale in non-continuous batches. The adsorbent of zero-valent iron nanoparticles -Chitosan was produced through reducing ferric iron by sodium borohydride (NaBH_4) in the presence of chitosan as a stabilizer. At first, the effect of various parameters such as contact time (5-120 min), pH (3-10), adsorbent dose (0.3-3.5 g/L) and initial concentration of arsenate (2-10 mg/L) were investigated on process efficiency. Then optimum conditions in terms of contact time, pH, adsorbent dose and initial concentration of arsenate were determined by RSM method. Freundlich and Langmuir isotherm model equilibrium constant, pseudo- The residual.first and second order kinetic constants were calculated arsenate was measured y using ICP-AES.

Results: The optimum values based on RSM for pH, adsorbent dose, contact time, and initial concentration of arsenate were 7.16, 3.04 g/L, 91.48 min, and 9.71 mg/L respectively. Langmuir isotherm with $R^2= 0.9904$ for Arsenate was the best graph for the experimental data. According to Langmuir isotherm model, the maximum amount of arsenate adsorption was 135.14mg/g. . The investigation of arsenate adsorption kinetics showed that arsenate adsorption follows the pseudo-second kinetics model.

Conclusion: This research showed that the adsorption process is depended on pH. With increasing pH, the ability of amine groups in chitosan are decreased to protonation, caused to decrease the efficiency of arsenate removal at high pH.

Please cite this article as: Yaghmaeian K, Jaafarzadeh N, Nabizadeh R, Rasoulzadeh H, Akbarpour B. Evaluating the performance of modified adsorbent of zero valent iron nanoparticles – Chitosan composite for arsenate removal from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2016;8(4):535-48.