

حذف آرسنیک سه ظرفیتی و کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (nZVI) و تعیین ایزوترم‌های جذب

ملیحه مودنی^۱، افشین ابراهیمی^۲، نسیم رفیعی^۱، حمیدرضا پورزمانی^۲

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: آرسنیک و کروم از جمله فلزات سنگین است که به عنوان آلاینده‌های متداول منابع آب و فاضلاب مطرح می‌باشد. نانو ذرات آهن با ظرفیت صفر (Nano zero valent iron) یا nZVI به دلیل ظرفیت بالای خود قادر به حذف این آلاینده‌ها می‌باشد. هدف از انجام مطالعه حاضر، بررسی حذف آرسنیک (III) و کروم (VI) از محلول‌های آبی با استفاده از nZVI و تعیین ایزوترم‌های جذب بود.

روش‌ها: جهت تعیین و تأثیر پارامترهایی مانند pH، غلظت اولیه، مقدار nZVI و زمان بر حذف آرسنیک و کروم از نرم‌افزار طراحی آزمایش استفاده شد. غلظت نهایی فلزات توسط دستگاه پلاسما القایی جفت الکترونی (ICP یا Inductively coupled plasma) اندازه‌گیری شد. سپس، بهترین ایزوترم‌های جذب تعیین گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان دهنده حذف بهینه آرسنیک در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان ۵ دقیقه، pH=۷ و مقدار nZVI برابر ۵ گرم بر لیتر بود. حذف آرسنیک توسط nZVI در غلظت‌های مختلف از ایزوترم‌های جذب Langmuir پیروی کرد. واکنش آرسنیک در حضور nZVI در محیط خنثی و در حضور غلظت بالای nZVI بسیار سریع رخ داد. کارایی حذف آرسنیک با افزایش غلظت رابطه عکس داشت. کارایی حذف کروم توسط nZVI بسیار پایین بود.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که nZVI در حذف آرسنیک از محلول‌های آبی دارای کارایی بالایی است. بنابراین، می‌توان از آن در حذف این فلز از آب‌های آلوده و فاضلاب‌های صنعتی استفاده نمود، اما کارایی حذف کروم توسط nZVI بسیار کم می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: آرسنیک سه ظرفیتی، کروم شش ظرفیتی، جذب سطحی، نانو ذرات آهن (nZVI)، محلول‌های آبی، ایزوترم جذب

ارجاع: مودنی ملیحه، ابراهیمی افشین، رفیعی نسیم، پورزمانی حمیدرضا. حذف آرسنیک سه ظرفیتی و کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (nZVI) و تعیین ایزوترم‌های جذب. مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۶؛ ۱۳ (۱): ۱۲۶-۱۳۳

پذیرش مقاله: ۱۳۹۴/۱۱/۲۵

دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۸/۲۹

سرطان پوست، شش‌ها، مجاری ادراری، کلیه، کبد و مشکلات تولیدمثلی اشاره کرد (۳، ۴). آرسنیک حتی در غلظت‌های پایین (کمتر از ۵۰ $\mu\text{g/l}$) منجر به سمیت حاد می‌شود (۲). به همین دلیل، سازمان بهداشت جهانی و آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) یا United States Environmental Protection Agency (US EPA) غلظت مجاز آن در آب آشامیدنی را کمتر از ۱۰ $\mu\text{g/l}$ تعیین کرده‌اند (۳، ۶). کروم به مقدار زیادی در آب‌های سطحی و زیرزمینی وجود دارد و توسط صنایع مختلف مانند دباغی، آبکاری و محافظت کننده‌ها به آب‌های پذیرنده تخلیه می‌گردد (۷). کروم به دو شکل معمول شش ظرفیتی (Cr^{6+}) و سه ظرفیتی (Cr^{3+}) وجود دارد. کروم شش ظرفیتی دارای انحلال بالا در آب، متحرک و سمی است؛ در حالی که کروم سه ظرفیتی به طور تقریبی غیر قابل انحلال، غیر متحرک و کمتر مضر است (۸). تجمع کروم در بافت‌های گیاهی و حیوانی باعث بروز خطرات جدی می‌شود. کروم باعث اختلال در کار کبد، کلیه و ریه می‌گردد. همچنین، بر اساس گزارشات سازمان جهانی بهداشت، کروم شش ظرفیتی از جمله سرطان‌زاهای انسانی است (۹). کروم یک فلز سمی و سرطان‌زا است که در ابتدای لیست

مقدمه

عدم دسترسی به آب آشامیدنی سالم به عنوان یک مشکل جدی در جهان مطرح است. آلودگی منابع آب به فلزات سنگین مانند آرسنیک و کروم و مواجهه با آن‌ها منجر به ایجاد اثرات مخرب بر سلامت انسان مانند افزایش سطح هورمون‌های تولیدمثل، تخریب کلیه و افزایش فشار خون می‌گردد (۱). آرسنیک، فلزی طبیعی است که اغلب از پوسته زمین به دست می‌آید (۲). وجود آرسنیک در منابع آب وابسته به نشأت از صخره‌ها و رسوبات در اثر هوازدگی و انتشارات آتشفشانی است (۳). فعالیت‌های انسانی کنترل نشده مانند ذوب فلزات، استفاده از سموم و آفت‌کش‌ها، ساخت شیشه، سرامیک و استفاده از محافظت کننده‌ها در صنایع چوب نیز منجر به آزادسازی آرسنیک به محیط زیست و آب‌های پذیرنده می‌شود (۴). آرسنیت (As^{3+}) و آرسنات (As^{5+}) از جمله فرم‌های معدنی آرسنیک است که در آب‌های سطحی و زیرزمینی یافت می‌گردد (۲). آرسنیک یک فلز سمی و سرطان‌زا است که توسط سازمان جهانی بهداشت (World Health Organization یا WHO) در گروه آلاینده‌های اولیه طبقه‌بندی می‌گردد (۵). از نشانه‌های تماس مزمن با آرسنیک می‌توان به

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، کمیته تحقیقات دانشجویی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

۲- دانشیار، مرکز تحقیقات محیط زیست، پژوهشکده پیشگیری از بیماری‌های غیر واگیر و گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

Email: a_ebrahimi@hlth.mui.ac.ir

نویسنده مسؤول: افشین ابراهیمی

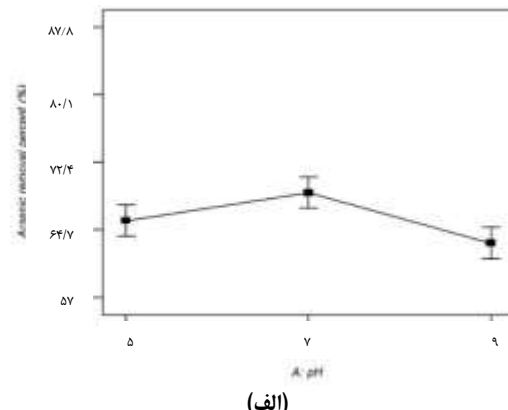
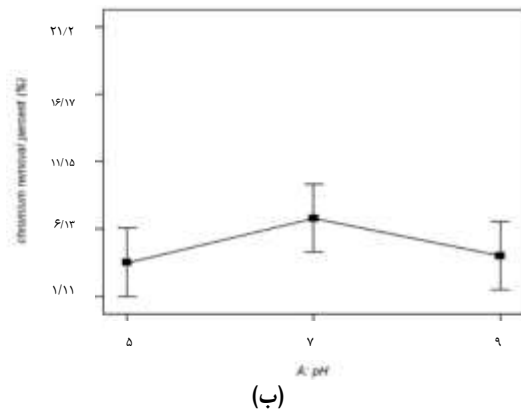
آلاینده‌های اولیه توسط آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا طبقه‌بندی می‌گردد و حداکثر سطح مجاز (MCL یا Maximum contaminant levels) آن در آب آشامیدنی ۰/۱ ppm گزارش شده است (۱۰). بنابراین، حذف این فلزات از فاضلاب و آب‌های پذیرنده امر مهمی است و توسعه روش‌های حذف آرسنیک و کروم بسیار با اهمیت می‌باشد. روش‌های حذف فلزات سنگین شامل فرایندهای غشایی (۱۱)، انعقاد و لخته‌سازی (۱۲)، تبادل یون، سختی‌گیری و اکسیداسیون (۱۳)، اصلاح زیستی (۱۴)، تصفیه الکتروشیمیایی (۱۴) و جذب سطحی است (۱۳). در بین این روش‌ها جذب سطحی، روشی آسان، انعطاف‌پذیر و دارای کارایی بالا می‌باشد (۱۰). در فرایند جذب سطحی از جاذب‌هایی مانند کربن فعال و رزین‌های طبیعی و مصنوعی برای خالص‌سازی آب استفاده می‌شود. در این فرایند با افزایش غلظت جاذب، آلاینده از محیط آبی جدا می‌شود. در واقع، جذب فیزیکی توسط نیروهای واندروالس و الکتروستاتیک بین مولکول‌های جذب شونده و جاذب رخ می‌دهد و منجر به حذف جذب شونده از محیط می‌گردد (۱۳، ۴). از جمله جاذب‌های مورد استفاده در این فرایند، کربن فعال، سولفید آهن، خاکستر، سیوس برنج و... است (۱۰، ۱). در سال‌های اخیر استفاده از فلزات با ظرفیت صفر مانند Fe^0 ، Zn^0 و Al^0 به عنوان جاذب جهت حذف فلزات سنگین و اصلاح آب‌های آلوده استفاده شده است (۳). در بین این فلزات، آهن با ظرفیت صفر (Zero valent iron یا ZVI) به علت هزینه پایین، فراوانی، غیر سمی بودن، واکنش‌پذیری بالا و توانایی بالا در تجزیه آلاینده‌ها به عنوان یک جاذب در اولویت قرار دارد (۹). نانو ذرات آهن با ظرفیت صفر (Nano zero valent iron یا nZVI) به دلیل اندازه بسیار کوچک، نسبت سطح به حجم بالا و واکنش‌پذیری بالا قادر به حذف چشمگیر فلزات سنگین است (۳، ۱). شکل اولیه نانو ذرات منجر به واکنش سریع با ماده‌ای می‌شود که در اطراف آن‌ها تجمع می‌یابد (۹)؛ به طوری که نانو ذرات آهن (nZVI) به دلیل ظرفیت بالای خود قادر به حذف مقدار زیادی نیکل (Ni^{2+}) نسبت به بهترین جاذب‌های غیر آلی و رزین‌های پلیمری تبادل یون است (۱۵). در سال‌های اخیر، از نانو ذرات آهن (nZVI) جهت حذف آلاینده‌های آلی و معدنی مانند Ni^{2+} (۱۵)، Ba^{2+} (۱۶)، Pb^{2+} (۱۷)، TCE (۱۸)، As^{3+} (۱۹)،

روش‌ها

در مطالعه حاضر، از نمک‌های As_2O_3 و $K_2Cr_2O_7$ (مرک، آلمان) جهت ساخت محلول‌های استوک آرسنیک و کروم استفاده شد. سپس، مقادیر ۰/۱، ۲ و ۵ گرم بر لیتر از نانو ذرات آهن (nZVI) (US research nanomaterial) با ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از محلول آرسنیک و کروم مخلوط شد. تنظیم pH محلول‌ها در محدوده ۵، ۷ و ۹ توسط سود (NaOH) و اسید کلریک (HCl) ۱ N انجام شد. بعد از اختلاط با سرعت ۲۵۰ rpm به مدت ۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه بر اساس جدول ۱ طراحی شده توسط نرم‌افزار طراحی آزمایش (DOE) یا (Design of experiments)، نمونه‌ها توسط فیلتر Whatman، ۴۲ فیلتر و با سرعت ۶۰۰۰ rpm به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ گردید. در نهایت، غلظت آرسنیک و کروم در نمونه‌ها توسط دستگاه پلاسما القایی جفت الکترونی (ICP-AES) یا (Inductively coupled plasma-Atomic emission spectroscopy) مدل ۲ (Jobin yvon ultima) به همراه نرم‌افزار ICP V5 اندازه‌گیری و با مقدار آرسنیک و کروم در نمونه‌های شاهد مقایسه و راندمان حذف توسط معادله ۱ محاسبه شد. لازم به ذکر است که تمامی آزمایشات به صورت دو بار تکرار انجام شد. نتایج نهایی توسط نرم‌افزار طراحی آزمایش (DOE) مدل ۶ تحلیل و بررسی شد و نمودارهای مربوط رسم گردید.

جدول ۱. طراحی آزمایش توسط نرم‌افزار (DOE) Design of expert

| غلظت اولیه فلز (mg/l) | دوز نانو ذرات آهن (g/l) | pH | زمان (min) |
|-----------------------|-------------------------|----|------------|
| ۱۰ | ۵/۰ | ۷ | ۳۰ |
| ۱۰ | ۲/۰ | ۹ | ۶۰ |
| ۱۰ | ۰/۱ | ۵ | ۵ |
| ۵۰ | ۵/۰ | ۹ | ۵ |
| ۵۰ | ۲/۰ | ۵ | ۳۰ |
| ۵۰ | ۰/۱ | ۷ | ۶۰ |
| ۱۰۰ | ۵/۰ | ۵ | ۶۰ |
| ۱۰۰ | ۲/۰ | ۷ | ۵ |
| ۱۰۰ | ۰/۱ | ۹ | ۳۰ |



شکل ۱. تأثیر pH بر کارایی، الف) حذف آرسنیک، ب) حذف کروم

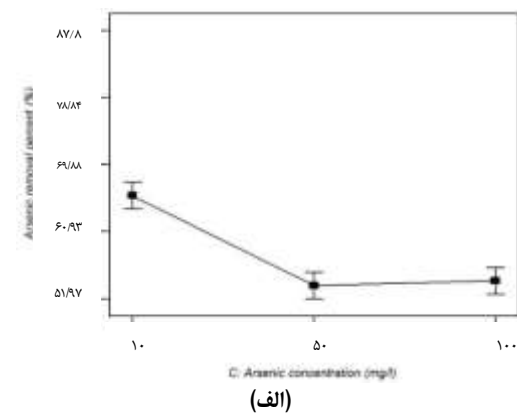
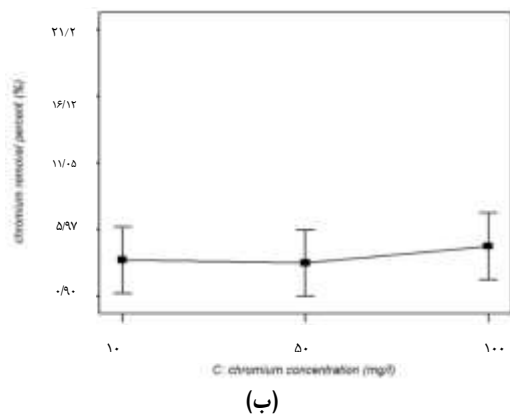
در ۵۰ و ۱۰۰ بر کارایی حذف توسط nZVI در غلظت‌های (۲، ۰/۱ و ۵) در زمان‌های تماس ۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه و در pH‌های ۷، ۹ و ۱۰ در شکل‌های ۱ تا ۴ و جداول ۲ و ۳ آورده شده است.

نتایج حاصل از تغییرات pH بر کارایی حذف Cr^{6+} و As^{3+}

شکل ۱- الف نشان می‌دهد که کارایی حذف آرسنیک سه ظرفیتی توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در pH ۷، ۵، ۹ و ۱۰ به ترتیب حدود ۶۵، ۷۰ و ۵۵ درصد می‌باشد. بر این اساس، pH بهینه جهت حذف آرسنیک در صورت متغیر بودن پارامترهای دیگر (جدول ۱)، $pH = 7$ است. از سوی دیگر، بر اساس شکل ۱- ب، کارایی حذف کروم شش ظرفیتی در همان محدوده pH، یعنی ۷، ۹ و ۱۰ به ترتیب حدود ۷، ۵ و ۵ درصد به دست آمد و به همین صورت pH بهینه جهت حذف آن نیز معادل ۷ تعیین گردید.

نتایج حاصل از تغییرات غلظت اولیه بر کارایی حذف Cr^{6+} و As^{3+}

Cr^{6+} اثر تغییرات غلظت اولیه آرسنیک بر کارایی حذف آن در شکل ۲- الف نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت آرسنیک از ۱۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، کارایی حذف آن از ۶۵ به ۵۲ درصد کاهش یافت. این در حالی است که در مورد کروم کارایی حذف با افزایش غلظت کروم افزایش یافته و غلظت بهینه حذف کروم ۱۰۰ mg/l بود (شکل ۲- ب).



شکل ۲. تأثیر غلظت اولیه بر کارایی، الف) حذف آرسنیک، ب) حذف کروم

$$\eta = (C_0 - C_e) / C_e \quad \text{معادله ۱}$$

در معادله ۱، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی فلز بر اساس mg/l است و η راندمان حذف می‌باشد.

ایزوترم‌های جذب: در این مطالعه، از ایزوترم‌های جذب Langmuir

(معادله ۲) و Freundlich (معادله ۳) جهت برآزش بهترین ایزوترم جذب استفاده شد (۲۲).

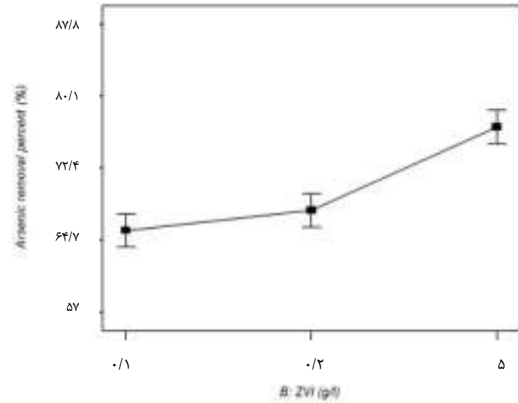
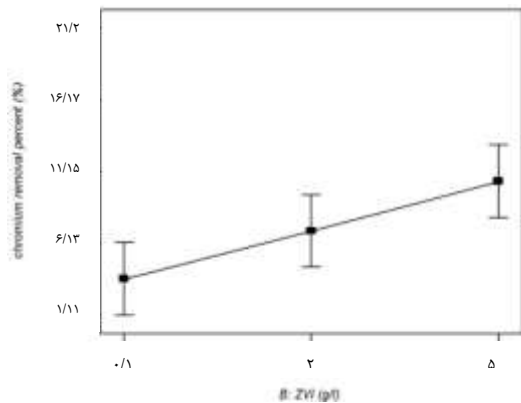
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b} + \frac{1}{abc_e} \quad \text{معادله ۲}$$

$$q_e = k c_e^{1/n} \quad \text{معادله ۳}$$

در این معادلات، q_e وزن فلز جذب شده در واحد وزن نانو ذرات آهن (mg/g) ، C_e غلظت نهایی فلز (mg/l) ، مقدار ثابت وابسته به انرژی آزاد جذب $(1/mg)$ ، q حداکثر ظرفیت جذب (mg/g) ، K ثابت Freundlich است که نشان دهنده ظرفیت جذب نانو ذرات آهن می‌باشد (mg/g) و $1/n$ شدت جذب است.

یافته‌ها

نتایج حاصل از تأثیر تغییرات غلظت آرسنیک و کروم (با غلظت‌های ۱۰ mg/l،



شکل ۳. تأثیر غلظت nZVI بر کارایی، الف) حذف آرسنیک، ب) حذف کروم

دهنده معادلات مربوط به ایزوترم‌های جذب Freundlich و Langmuir آرسنیک و کروم می‌باشد. ضریب همبستگی بالاتر از ۸۵ درصد نشان می‌دهد که غلظت ۱۰۰ mg/l آرسنیک و غلظت‌های ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کروم از ایزوترم Langmuir و غلظت‌های دیگر از ایزوترم Freundlich پیروی می‌کند.

بحث

حالت اسیدی محلول، واکنش حذف آرسنیک و کروم را تسریع می‌کند (شکل ۱- الف و ب). دلیل این امر تأثیر نیروی دافعه بارهای هم‌نام بین As^{3+} و nZVI در pH های بالا است که باعث کاهش سطح تماس و در نتیجه کاهش واکنش می‌شود (۲۳، ۲۴). مطالعه Bhowmick و همکاران نشان داد که کارایی حذف آرسنیک توسط Mt-nZVI (Montmorillonite- nano Scale zero valent iron) در pH = ۴-۸/۵ افزایش یافت، اما در pH های بالاتر کاهش یافته است (۲). در مطالعه نیک‌آئین و ناصری با افزایش pH، حذف نیترات توسط آهن عنصری کاهش یافته است و در pH = ۲ میزان حذف حداکثر بوده است (۲۵).

نتایج حاصل از تغییرات غلظت nZVI بر کارایی حذف As^{3+} و Cr^{6+}

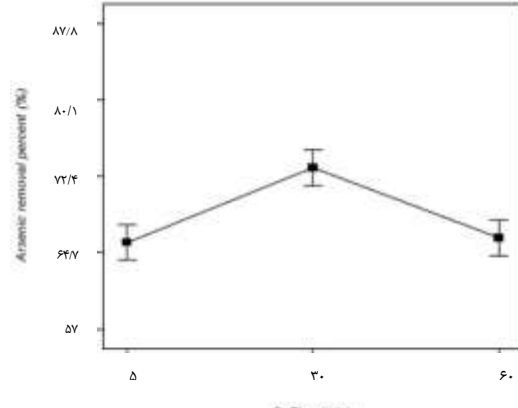
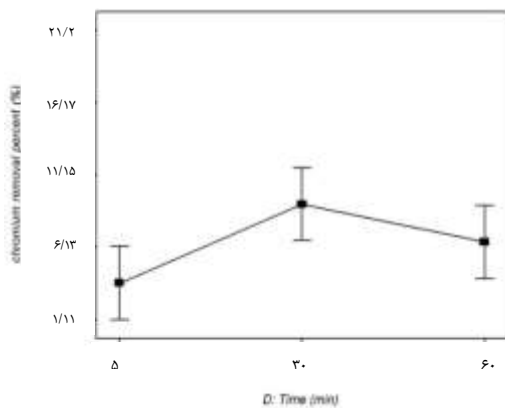
اثر تغییرات غلظت nZVI بر کارایی حذف آرسنیک و کروم به ترتیب در شکل‌های ۳- الف و ۳- ب نشان داده شده است؛ به طوری که در این شکل‌ها با افزایش غلظت nZVI، کارایی حذف آرسنیک و کروم افزایش یافت. همچنین، غلظت بهینه nZVI جهت حذف این دو فلز ۵ g/l تعیین شد.

نتایج حاصل از تغییرات زمان تماس بر کارایی حذف As^{3+} و Cr^{6+}

شکل‌های ۴- الف و ۴- ب به ترتیب نشان دهنده اثر زمان تماس بر کارایی حذف آرسنیک و کروم می‌باشد. بر اساس این شکل‌ها آرسنیک و کروم بعد از گذشت ۳۰ دقیقه بیشترین کارایی حذف را نسبت به زمان‌های ۵ و ۶۰ دقیقه داشت.

غلظت اولیه آرسنیک عامل مهمی در حذف آن (جدول ۲) و غلظت nZVI عامل مهمی در حذف Cr^{6+} (جدول ۳) بود. دلیل این امر بالا بودن مقادیر میانگین مربعات، مجموع مربعات، مقدار F و درصد توزیع (prob F = ۰/۰۵) می‌باشد.

نتایج حاصل از ایزوترم‌های جذب: جداول ۴ و ۵ به ترتیب نشان



شکل ۴. تأثیر زمان تماس بر کارایی، الف) حذف آرسنیک، ب) حذف کروم

جدول ۲. تأثیر pH، غلظت nZVI، غلظت اولیه و زمان بر حذف آرسنیک

| پارامتر | مجموع مربعات | میانگین مربعات | مقدار F | Prob F | درصد توزیع |
|-------------------|--------------|----------------|---------|----------|------------|
| pH | ۹۸/۹۶ | ۴۹/۴۸ | ۱۹/۹۷ | ۰/۰۰۰۵ | ۷/۶۵ |
| غلظت nZVI (g/l) | ۴۱۲/۱۸ | ۲۰۶/۰۹ | ۸۳/۱۸ | ≤ ۰/۰۰۰۱ | ۳۱/۸۵ |
| غلظت اولیه (mg/l) | ۵۴۷/۴۴ | ۲۷۳/۷۲ | ۱۱۰/۴۸ | ≤ ۰/۰۰۰۱ | ۴۲/۳۱ |
| زمان تماس (min) | ۲۱۳/۱۴ | ۱۰۶/۵۷ | ۴۳/۰۲ | ≤ ۰/۰۰۰۱ | ۱۶/۴۷ |

nZVI: Nano zero valent iron

اثبات می‌کند؛ چرا که برای یک مقدار ثابتی از جاذب، مکان‌های در دسترس برای جذب ثابت باقی می‌ماند. به عبارت دیگر، با افزایش یافتن غلظت اولیه جذب شونده، مکان‌های جذب روی جاذب مسدود شده و همین امر منجر به کاهش راندمان حذف می‌گردد (۱۰). با توجه به شکل ۳- الف و ب با افزایش غلظت اولیه نانو ذرات آهن، کارایی حذف آرسنیک و کروم افزایش یافت. به دلیل این که با افزایش nZVI محل‌های فعال سطحی جذب و امکان برخورد بیشتر بین جذب شونده و جاذب افزایش می‌یابد (۲۶). مطالعه رحمانی و همکاران (۳) و Wang و همکاران (۲۰) به ترتیب نشان دهنده افزایش حذف آرسنیک و کروم با افزایش غلظت nZVI است. مطالعات نشان داد که با گذشت زمان ایجاد حفره و خوردگی سطح آهن بیشتر شده و در نتیجه سطح مقطع جذب و کارایی حذف افزایش می‌یابد (۲۷، ۲۰، ۳). در مطالعه حاضر آرسنیک در غلظت ۱۰۰ mg/l و کروم در غلظت‌های ۱۰ و ۱۰۰ mg/l از ایزوترم Langmuir پیروی کرد (جدول ۴ و ۵). Bhowmick و همکاران (۲) و Lv و همکاران (۱۰) نشان دادند که ایزوترم قابل قبول جهت حذف آرسنیک و کروم از محلول‌های آبی توسط nZVI، ایزوترم Langmuir است.

تحت شرایط اسیدی به دلیل حضور H^+ ، خوردگی آهن افزایش می‌یابد. در مقابل در pH بالا OH^- با Cr^{6+} برای به دست آوردن مکان‌های جذب رقابت می‌کند. بنابراین، رسوب آهن به سادگی بر سطح آهن شکل می‌گیرد و مانع قرار گرفتن Cr^{6+} روی سطح آهن می‌گردد. از این رو، کارایی حذف کروم با افزایش pH کاهش می‌یابد (۱۰، ۷). مطالعه Wang و همکاران نشان داد که با افزایش pH در حضور کاتولین و نانو ذرات آهن (K-nZVI) یا Kaoline-nano Scale zero valent iron کارایی حذف Cr^{6+} کاهش می‌یابد و pH بهینه برای حذف کروم ۴ است (۲۰). در همین حال، کارایی حذف آرسنیک با توجه به شکل ۲- الف با افزایش غلظت اولیه کاهش می‌یابد. در مطالعه رحمانی و همکاران نتایج با مطالعه حاضر همخوانی داشت (۳). Bhowmick و همکاران به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت اولیه As^{3+} کارایی حذف افزایش می‌یابد (۲). دلیل این امر این است که افزایش سطح تماس ذرات آلاینده با یکدیگر باعث می‌شود که واکنش با سرعت بیشتری انجام و سرعت حذف آرسنیک بیشتر گردد (۲۳). وقتی غلظت اولیه Cr^{6+} افزایش می‌یابد، کارایی حذف بیشتر می‌شود (شکل ۲- ب). نتایج مطالعه رحمانی و همکاران (۹) و Lv و همکاران (۱۰) عکس این رابطه را

جدول ۳. تأثیر pH، غلظت Nano zero valent iron (nZVI)، غلظت اولیه و زمان بر حذف کروم

| پارامتر | مجموع مربعات | میانگین مربعات | مقدار F | Prob F | درصد توزیع |
|-------------------|--------------|----------------|---------|--------|------------|
| pH | ۳۷/۸۳ | ۱۸/۹۲ | ۳/۷۷ | ۰/۰۶۴۷ | ۱۱/۸۸ |
| غلظت nZVI (g/l) | ۱۳۹/۹۰ | ۶۹/۹۵ | ۱۳/۹۴ | ۰/۰۰۱۸ | ۴۳/۹۴ |
| غلظت اولیه (mg/l) | ۵/۴۹ | ۲/۷۴ | ۰/۵۵ | ۰/۵۹۶۹ | ۱/۷۲ |
| زمان تماس (min) | ۸۹/۹۷ | ۴۴/۹۹ | ۸/۹۶ | ۰/۰۰۷۲ | ۲۸/۲۶ |

nZVI: Nano zero valent iron

جدول ۴. نتایج حاصل از برازش ایزوترم‌های Freundlich و Langmuir

| ایزوترم جذب | پارامترها | غلظت اولیه آرسنیک (mg/l) | | |
|-------------|-----------|--|---|---|
| | | ۱۰۰ | ۵۰ | ۱۰ |
| Langmuir | q_e | $\frac{1}{q_e} = -0.0002 - \frac{257998}{c_e}$ | $\frac{1}{q_e} = -0.0007 - \frac{56671}{c_e}$ | $\frac{1}{q_e} = -0.0006 - \frac{16300}{c_e}$ |
| | R^2 | ۰/۸۵ | ۰/۳۷ | ۰/۸۱ |
| | A | -3×10^{-8} | -10^{-8} | -10^{-8} |
| | B | -۱۵۹۵ | -۱۳۳۷ | -۶۰۲۸ |
| Freundlich | q_e | $q_e = -25c_e^{14.2}$ | $q_e = -12c_e^{7.2}$ | $q_e = -5c_e^{4.5}$ |
| | R^2 | ۰/۴۹ | ۰/۸۹ | ۰/۸۲ |
| | K | -۲۵ | -۱۲ | -۵ |
| | 1/n | ۱۴/۲ | ۷/۲ | ۴/۵ |

جدول ۵. نتایج حاصل از برازش ایزوترم‌های Freundlich و Langmuir

| غلظت اولیه کروم (mg/l) | | | پارامترها | ایزوترم جذب |
|---|--|---|-----------|-------------|
| ۱۰۰ | ۵۰ | ۱۰ | | |
| $\frac{1}{q_e} = -10^{-5} - \frac{10^7}{c_e}$ | $\frac{1}{q_e} = -14 \times 10^{-5} - \frac{4 \times 10^6}{c_e}$ | $\frac{1}{q_e} = -4 \times 10^{-6} - \frac{2 \times 10^6}{c_e}$ | q_e | Langmuir |
| ۰/۸۸ | ۰/۲۸ | ۰/۹۲ | R^2 | |
| . | . | . | A | |
| -۱۳۶۵۵۴ | -۷۳۵۰۲ | -۲۲۸۵۴۸ | B | |
| $q_e = -129c_e^{65}$ | $q_e = -122c_e^{72}$ | $q_e = -42.7c_e^{41}$ | q_e | Freundlich |
| ۰/۵۸ | ۰/۹۲ | ۰/۵۷ | R^2 | |
| -۱۲۹ | -۱۲۲ | -۴۲/۷ | K | |
| ۶۵ | ۷۲ | ۴۱ | 1/n | |

q_e وزن فلز جذب شده در واحد وزن نانو ذرات آهن (mg/g)، C_e غلظت نهایی فلز (mg/l)، a و b: مقدار ثابت وابسته به انرژی آزاد جذب (۱/mg)، K: ثابت Freundlich (نشان دهنده ظرفیت جذب نانو ذرات آهن بر حسب (mg/g) 1/n: شدت جذب

بهترین ایزوترم در غلظت بهینه آرسنیک، ایزوترم Freundlich و در غلظت بهینه کروم، ایزوترم Langmuir به دست آمد. بنابراین، آزمایشات، کارامدی نانو ذرات آهن در حذف آرسنیک از محلول‌های آبی را اثبات کرد. بر اساس نتایج، نانو ذرات آهن در حذف کروم از محلول‌های آبی کارایی خوبی نداشت.

تشکر و قدردانی

تحقیق حاضر حاصل بخشی از نتایج طرح تحقیقاتی با شماره ۲۹۰۱۸۹ و تحت حمایت معاونت تحقیقات و فن آوری دانشگاه علوم پزشکی اصفهان و مرکز تحقیقات محیط زیست انجام شده است. بدین ترتیب، از معاونت و کلیه عزیزانی که ما را در انجام این تحقیق یاری نمودند، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود.

نتیجه‌گیری

امروزه حذف فلزات سنگین از جمله آرسنیک و کروم به دلیل سمی بودن از آب بسیار مهم است. یکی از روش‌های حذف این فلزات، استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی است که به دلیل تهیه آسان، واکنش سریع جهت تصفیه آلاینده‌ها و حذف محدوده گسترده‌ای از آن‌ها مؤثر می‌باشد. نتایج حاصل از تحقیق نشان داد که واکنش نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، با آرسنیک بسیار سریع و در حد چند دقیقه است. این واکنش در محیط خنثی و در حضور غلظت بالای نانو ذرات آهن تسریع می‌گردد؛ در حالی که حذف کروم در حضور نانو ذرات آهن کاهش چشمگیری نداشت. با بررسی اثر غلظت اولیه آرسنیک و کروم دیده شد که کارایی حذف آرسنیک با افزایش غلظت اولیه کاهش می‌یابد، اما کارایی حذف کروم با افزایش غلظت اولیه افزایش یافت. با مقایسه ایزوترم‌های جذب سطحی،

References

- Huang P, Ye Z, Xie W, Chen Q, Li J, Xu Z, et al. Rapid magnetic removal of aqueous heavy metals and their relevant mechanisms using nanoscale zero valent iron (nZVI) particles. *Water Res* 2013; 47(12): 4050-8.
- Bhowmick S, Chakraborty S, Mondal P, Van Renterghem W, 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.
- Rahmani AR, Ghafari HR, Samadi MT, Zarabi M. Synthesis of zero valent iron nanoparticles (nzvi) and its efficiency in arsenic removal from aqueous solutions. *Water and Wastewater* 2011; 22(1): 35-41.
- Choong Thomas SY, Chuah TG, Robiah Y, Gregory Koay FL, Azni I. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: An overview. *Desalination* 2007; 217(1): 139-66.
- Barbara D, Nancy M. Drinking water facts: Arsenic [Online]. [cited 2010]; Available from: URL: https://extension.usu.edu/files/publications/factsheet/NR_WQ_2005-21.pdf
- Mondal P, Bhowmick S, Chatterjee D, Figoli A, Van der Bruggen B. Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions. *Chemosphere* 2013; 92(2): 157-70.
- Zhang Y, Li Y, Li J, Sheng G, Zhang Y, Zheng X. Enhanced Cr(VI) removal by using the mixture of pillared bentonite and zero-valent iron. *Chem Eng J* 2012; 185186: 243-9.
- Shi LN, Lin YM, Zhang X, Chen ZL. Synthesis, characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 2011; 171(2): 612-7.
- Rahmani AR, Nourouzi R, Samadi MT, Afkhami A. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by produced iron nanoparticles. *Iran J Health Environ* 2009; 1(2): 67-74.
- Lv X, Xu J, Jiang G, Tang J, Xu X. Highly active nanoscale zero-valent iron (nZVI)-Fe₃O₄ nanocomposites for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. *J Colloid Interface Sci* 2012; 369(1): 460-9.

11. Ahmad AL, Ooi BS. A study on acid reclamation and copper recovery using low pressure nanofiltration membrane. *Chem Eng J* 2010; 156(2): 257-63.
12. El Samrani AG, Lartiges BS, Villieras F. Chemical coagulation of combined sewer overflow: Heavy metal removal and treatment optimization. *Water Res* 2008; 42(4-5): 951-60.
13. Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J Environ Manage* 2011; 92(3): 407-18.
14. Belkacem M, Khodir M, Abdelkrim S. Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique. *Desalination* 2008; 228(1): 245-54.
15. Li XQ, Zhang WX. Iron nanoparticles: The core-shell structure and unique properties for Ni(II) sequestration. *Langmuir* 2006; 22(10): 4638-42.
16. Celebi O, Uzum C, Shahwan T, Erten HN. A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba(2+) ions on nanoparticles of zero-valent iron. *J Hazard Mater* 2007; 148(3): 761-7.
17. Kim SA, Kamala-Kannan S, Lee KJ, Park YJ, Shea PJ, Lee WH, et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolitenanoscale zero-valent iron composite. *Chem Eng J* 2013; 217: 54-60.
18. Kim H, Hong HJ, Jung J, Kim SH, Yang JW. Degradation of trichloroethylene (TCE) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilized in alginate bead. *J Hazard Mater* 2010; 176(1-3): 1038-43.
19. Huang Y, Liu D, Qin Z, Liu X, Zhang L. As(III) adsorption from drinking water on nanoscale zero-valent iron: Kinetics and isotherm studies. *Journal Integrated Ferroelectrics an International* 2010; 127(1): 39-47.
20. Wang C, Xu Z, Ding G, Wang X, Zhao M, Hang Ho SS. Comprehensive study on the removal of chromate from aqueous solution by synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron. *Journal Desalination and Water Treatment* 2016; 57(11): 5065-78.
21. Li XQ, Elliott DW, Zhang WX. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. *Journal Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 2006; 31(4): 111-22.
22. Benefield LD, Judkins JF, Weand BL. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall; 1982.
23. Janbaz Fotemi M, Kholghi M, Horfar A, Haghshenas D. Experimental investigation of arsenic removal by using Fe Nano particles in batch experiment. *Journal of Environmental Studies* 2013; 39(68): 179-56.
24. Shu HY, Chang MC, Yu HH, Chen WH. Reduction of an azo dye acid black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles. *J Colloid Interface Sci* 2007; 314(1): 89-97.
25. Nikaeen M, Naseri S. Evaluation of Metallic Iron (Feo) Application to Remediate Nitrate-Contaminated Water. *Water and Wastewater* 2007; 17(4): 15-21.
26. Tyrovola K, Peroulaki E, Nikolaidis NP. Modeling of arsenic immobilization by zero valent iron. *Eur J Soil Biol* 2007; 43(5-6): 356-67.
27. Ramezanzpour AH, Farrokhian Firouzi A, Sayyad GA, Kiyasat A. Investigation of Pb(II) Removal from Aqueous Solutions Using Modified Nano Zero-Valent Iron Particles. *Water & Wastewater* 2004; 25(90): 68-76.

Removal of Arsenic (III) and Chromium (VI) from Aqueous Solutions Using Nanoscale ZeroValent Iron (nZVI) Particles and Determining Adsorption Isotherms

Maliheh Moazeni¹, Afshin Ebrahimi², Nasim Rafiei¹, Hamid Reza Pourzamani²

Original Article

Abstract

Background: Arsenic and chromium are heavy metals and common pollutants of water and wastewater sources. Nanoscale zerovalent iron (nZVI) can remove these pollutants due to their high potency. The aim of the present study was the removal of arsenic (III) and chromium (VI) from aqueous solutions using nZVI and determining adsorption isotherms.

Methods: The Design-Expert software was used to determine the effect of different parameters such as pH, initial concentration, nZVI dosage, and contact time on arsenic and chromium removal. The final concentration of metals was measured using inductivity coupled plasma (ICP). Then, the best fitted adsorption isotherms were determined.

Findings: The results showed that the optimum removal of arsenic occurred in the initial concentration of 10 mg/l, time of 5 minutes, pH of 7, and nZVI dosage of 5 g/l. Arsenic removal with nZVI in different concentrations followed the Langmuir isotherms. The arsenic response occurred rapidly with high concentration of nZVI in neutral environment. Arsenic removal efficiency had an inverse relationship with increased concentration. The chromium removal efficiency with nZVI was low.

Conclusion: The results showed that nZVI had high efficiency in arsenic removal from aqueous solutions. Therefore, it can be used for the removal of this metal from polluted water and industrial wastewater. Nevertheless, chromium removal efficiency was low with nZVI.

Keywords: Arsenic (III), Chromium (VI), Adsorption, Nanoscale zerovalent iron, Aqueous solutions, Adsorption isotherm

Citation: Moazeni M, Ebrahimi A, Rafiei N, Pourzamani HR. Removal of Arsenic (III) and Chromium (VI) from Aqueous Solutions Using Nanoscale ZeroValent Iron (nZVI) Particles and Determining Adsorption Isotherms. J Health Syst Res 2017; 13(1): 126-33.

1- MSc Student, Student Research Committee, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

2- Associate Professor, Environmental Research Center, Research Institute for Primordial Prevention of Non-Communicable Disease AND Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

Corresponding Author: Afshin Ebrahimi, Email: a_ebrahimi@hlth.mui.ac.ir