

بررسی روش های حذف آرسنیک از آب آشامیدنی با تاکید بر نانوذرات فلزی (دی اکسید تیتانیوم و اکسید روی) و کربن فعال

نسطونا قنبری سقرلو^۱

محمد ربانی^۲

لیدا سلیمی^{۲*}

L_salimi@iau-tmb.ac.ir

حسین غفوریان^۳

سید محمد تقی ساداتی پور^۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۹/۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۶/۹

چکیده

زمینه و هدف: آرسنیک یکی از فلزات سنگین با اولویت بهداشتی بسیار بالا است. لذا این تحقیق با هدف بررسی روش های حذف آرسنیک از آب آشامیدنی با تاکید بر نانوذرات فلزی (دی اکسید تیتانیوم و اکسید روی) و کربن فعال انجام گرفته است. روش بررسی: این مطالعه از نوع مروری است. در این مطالعه کلیه مقالات موجود در پایگاه های داخلی و خارجی از قبیل ایران مدکس، ایران داک، SID و Google Scholar، Direct science، پایگاه علمی اطلاع رسانی سازمان بهداشت جهانی، Pubmed از سال ۲۰۱۰ تا ۲۰۲۱ مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: بررسی و مرور مطالعات انجام شده در زمینه حذف آرسنیک از منابع آبی نشان داد روش های مختلفی مثل انعقاد و لخته سازی، تعویض یون، فیلتراسیون و جذب برای حذف آرسنیک از آب مورد استفاده قرار گرفته اند. به دلیل کارایی مناسب، قیمت کم و راحتی به کارگیری و سایر ملاحظات راهبری و محیط زیستی، روش های جذب به خوبی برای حذف آرسنیک در منابع آبی معرفی شده اند. که یکی از روش های مطلوب کربن فعال است. در بین روش های مختلف جذب، کربن فعال جاذب خوبی برای حذف آرسنیک ۵ ظرفیتی (As V) است و کارایی آن به منظور حذف آرسنیک ۳ ظرفیتی (As III) نیاز به پیش اکسیداسیون دارد که این کار بهتر است با برخی اصلاحات بر

۱- دانشجوی دکترای مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران.

۲- استادیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران. * (مسئول مکاتبات)

۳- استاد گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران.

روی کربن فعال انجام شود. به این منظور نانوذرات برای حذف آرسنیک بسیار بیشتر مورد نظر بوده است، چرا که کارایی حذف را می تواند بسیار بهبود ببخشد و نیاز به پیش اکسیداسیون در فرایند تصفیه آب را حذف کند.

بحث و نتیجه گیری: نتایج نشان داد که نانوذرات آهن به تنهایی یا در ترکیب با سایر فلزات، تیتانیوم در ترکیب با سایر فلزات به خصوص روی، سریوم و زیرکونیوم کارایی قابل توجهی دارد.

واژه‌های کلیدی: کربن فعال، آرسنیک، نانوذرات، فرایند اصلاح شده، تصفیه آب.

Investigation of arsenic removal methods from drinking water with emphasis on metal nanoparticles (titanium dioxide and zinc oxide) and activated carbon

Nastuna Ghanbari Sagharloo^{1*}

Mohammad Rabani²

Lida Salimi^{2*}

L.salimi@iau-tmb.ac.ir

Hossein Ghafourian³

Seyed Mohammad taghi SadatiPour²

Admission Date: November 24, 2021

Date Received: August 31, 2021

Abstract

Background and Objective: Arsenic is one of the heavy metals with a very high health priority. High concentrations of arsenic in water sources can cause many problems, including gastrointestinal and cardiovascular problems, and even some cancers in consumer populations. Therefore, this study was conducted to investigate the methods of removing arsenic from drinking water with emphasis on metal nanoparticles (titanium dioxide and zinc oxide) and activated carbon.

Material and Methodology: This study was a review that was reviewed to study all articles in domestic and foreign databases such as IranModex, IranDock, SID and Google Scholar, Direct science, World Health Organization information base, Pubmed. The keywords heavy metals, arsenic, arsenic removal method, metal nanoparticles, surface water and groundwater were used to search.

Findings: A review of studies on the removal of arsenic from water sources showed that since the separation and removal of arsenic from drinking water is very important, various methods such as coagulation and flocculation, ion exchange, filtration and adsorption to remove arsenic from water have been used. Due to good efficiency, low cost and ease of use and other management and environmental considerations, adsorption methods for arsenic removal in water resources have been well introduced. Which is one of the optimal methods of activated carbon. Among the various adsorption methods, activated carbon is a good adsorbent for the removal of 5-valent arsenic (As V), and its efficiency requires pre-oxidation to remove 3-valent arsenic (As III), which is best done with some modifications on activated carbon. For this purpose, nanoparticles have been considered much more for arsenic removal because they can greatly improve the removal efficiency and eliminate the need for pre-oxidation in the water treatment process.

Discussion and Conclusion: The results showed that iron nanoparticles alone or in combination with other metals, titanium in combination with other metals, especially zinc, cerium and zirconium had significant efficiency.

Keywords: Activated Carbon, Arsenic, Nano-particles, Process modification, water treatment.

1- Ph.D Student, Department of Environmental Engineering, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2- Assistants Prof. Department of Environmental Engineering, North Tehran Branch, Islamic Azad.

*(Corresponding Author)

3- Prof. Department of Environmental Engineering, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

مقدمه

با وجود این که آب یک ترکیب بسیار حیاتی برای موجودات زنده است، آلودگی آن به یکی از مهم ترین دغدغه ها در زمینه محیط زیست جهانی تبدیل شده است. ورود حجم های قابل توجه از زائادات آلی و معدنی، رسوبات، رنگ های سنتز شده، فاضلاب و فلزات سنگین به بدنه های آبی باعث آلودگی آنها می شود و در نهایت منجر به از بین رفتن کیفیت آب میگردد (۴-۱). افزایش غلظت فلزات سنگین در محیط های آبی یک مشکل جدی است که منابع آبی سطحی و زیرزمینی را تهدید می نماید. فلزات سنگین در اثر فعل و انفعالات طبیعی و یا در اثر حضور انسان در محیط زیست و تخلیه پساب های آلوده به این مواد، استخراج معادن و یا استفاده بیش از حد از منابع آبی و در نتیجه افزایش غلظت این مواد سبب می شوند خصوصیات آب با استانداردهای اعلام شده مطابقت نداشته و در نتیجه بدون تصفیه و حذف فلزات سنگین از آب استفاده از آن قابل استفاده نباشد (۷-۵). فلزات سنگین و کمپلکس های فلزی در محیط آبی با توجه به شرایط محیطی عملکرد متفاوتی دارند که بستگی به وضعیت کلوییدی آب، pH، غلظت یونی محلول، غلظت کلوییدی فلزات و رقابت کاتیون های فلزی دارد. حتی وجود لیگاند های آلی و معدنی در آن نقش دارند (۸، ۹). مهم ترین مساله در ارتباط با آلودگی های محیط های آبی به فلزات سنگین ورود بیش از حد مجاز به بدن انسان از طریق آب، غذا و هوا می باشد. متابولیزه نشدن فلزات سنگین در بدن باعث تجمع و رسوب دریافت های چربی یا عضلات، استخوان ها و مفاصل می شود که به طور کلی باعث اختلالات عصبی (پارکینسون، آلزایمر، افسردگی) انواع سرطان ها، فقر مواد مغزی، برهم خوردن تعادل هورمون ها می شود. ارگانسیم های زنده بدن به مقادیر بسیار کمی از فلزات سنگین برای ادامه رشد و بقا نیاز دارند که به آن ها Trace Elements می گویند مثل آهن، کبالت، مس، منیزیم، مولیبدن، وانادیم،

استریم و روی و سایر فلزات سنگین مانند جیوه، سرب و کادمیم عناصری حیاتی نبوده و اثرات سودمندی بر حیات ارگانسیم های بدن ندارند (۸، ۱۲-۱۰). در بین فلزات سنگین یافت شده در منابع آبی، مواجهه با آرسنیک بیشترین مخاطرات را برای جوامع انسانی دارد. آلودگی به آرسنیک در بیش از ۱۰۰ کشور دنیا باعث ایجاد مشکلات قابل توجه شده است. به طور مثال جمعیت زیادی در کشورهای بنگلادش، نپال، چین، تایلند، مکزیک، ژاپن و آرژانتین در حال حاضر آبی را مصرف میکنند که حاوی غلظت های بالایی از آرسنیک است. این مواجهه با آرسنیک می تواند مشکلات عدیده ای بهداشتی را ایجاد کند. بر اساس گزارش های منتشر شده، حدود ۱۴۰ میلیون نفر از مردم دنیا در ۷۰ کشور در مواجهه با خطر مسمومیت آرسنیک زندگی می کنند (۱۳). آرسنیک فلز سنگینی است که در همه جا یافت می شود مثل خاک، سنگها، رسوبات، آب و بدن جانداران و بیستمین فلزی است که در ساختار زمین به وفور یافت می شود. آرسنیک در کره زمین به طور معدود به صورت آزاد یافت می شود و اغلب در ترکیب با سولفور، اکسیژن و آهن به صورت اکسید، هیدرات، سولفید و یونهای اکسید شده مثل آرسنیت و آرسنات وجود دارد (۱۵).

آرسنیک در آب های زیرزمینی عمدتاً به دو صورت آرسنیت یا آرسنیک سه ظرفیتی (H_2AsO_3 ، $H_2AsO_4^-$ ، $HAsO_3^{2-}$) و آرسنات یا آرسنیک ۵ ظرفیتی ($H_2AsO_4^-$ ، $H_2AsO_4^+$ ، $HAsO_4^{2-}$) یافت می شود (۱۶). آرسنیت به خاطر قابلیت بالای انتقال پذیری سمی تر از آرسنات است. به لحاظ سمیت فوق العاده آرسنیک و متعاقب آن اثرات زیان بخش بر سلامت انسان سازمان بهداشت جهانی و آژانس حفاظت محیط زیست امریکا غلظت مجاز برای آرسنیک را ۱۰ میکروگرم برلیتر تعیین کرده اند (جدول ۱) (۱۷، ۱۸).

جدول ۱- استانداردهای آب آشامیدنی برای آرسنیک

Table 1. Drinking water standards for arsenic

آژانس	حد مجاز آرسنیک در آب ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	رفرنس
سازمان جهانی بهداشت (WHO)	۱۰	(۲۰, ۱۹)
استاندارد آب آشامیدنی آلمان (TVD-D)	۱۰	
استاندارد آب سطحی آلمان (DVGW)	۱۰-۳۰	
استاندارد هلند برای آب زیر زمینی	۱۰-۶۰	
رهنمود اتحادیه اروپا برای آب آشامیدنی	۵۰	

اثرات آرسنیک بر سلامت

ورود آرسنیک به چرخه غذایی انسان از طریق انتقال آرسنیک در سیستم آب - خاک - گیاه با آبیاری گیاهان با آب های آلوده به آرسنیک یکی از مهمترین مواجهه های انسان با آرسنیک است که به طور مستقیم سلامت انسان ها را تهدید می کند (۲۱, ۲۲). مواجهه انسان با آرسنیک می تواند از طریق آب، غذا و هوا صورت گیرد. غلظت های بیش از حد مجاز آرسنیک به عنوان عامل سرطانزا و جهش زا شناخته شده است. رسنیکوز یکی از جدی ترین بیماریهای زیست محیطی ناشی از ماده شیمیایی است که جمعیت زیادی را در سراسر جهان درگیر کرده است. مواجهه طولانی مدت انسان با غلظت های بالای آرسنیک در آب آشامیدنی منجر به زخم های پوستی، بیماریهای عروقی، فشارخون، بیماریهای پای سیاه و انواع سرطان می شود. به طور کلی صدمات پوستی، سرطان ریه، بیماری های قلبی عروقی و عصبی می توانند ناشی از مواجهه با آرسنیک باشند. اختلالات هورمونی، تولد نوزادان کم وزن و افزایش سقط جنین می تواند ناشی از مواجهه با آرسنیک حتی در غلظت کمتر از $10 \mu\text{g/L}$ باشد (۲۳).

با توجه به این که حذف آرسنیک از منابع آب آلوده بسیار مشکل و پرهزینه بوده و نیاز به فرایندهای غیر متعارف تصفیه آب نظیر استفاده از روش های اکسیداسیون پیشرفته و یا کاربرد جاذب هایی نظیر کربن فعال دارد و سیستم های فعلی تصفیه آب کشور فاقد این نوع واحدهای غیر متعارف تصفیه می باشد، لذا این تحقیق با هدف بررسی روش های حذف آرسنیک از آب آشامیدنی با تاکید

بر نانوذرات فلزی (دی اکسید تیتانیوم و اکسید روی) و کربن فعال انجام گرفته است.

روش بررسی

در این مطالعه کلیه مقالات موجود در پایگاه های داخلی از جمله ایران مدکس (Iranmedex)، ایران داک (IranDoc) و SID و پایگاه های اطلاعاتی خارجی از جمله Google Scholar، Scopus، Science Direct، پایگاه علمی اطلاع رسانی سازمان بهداشت جهانی (Medicus/WHO/EMR)، راهنمای دسترسی به مجلات آزاد (Open Access Journal)، Directory of Pubmed، Elsevier، مورد بررسی قرار گرفت. جهت جستجو از کلید واژه های فلزات سنگین، آرسنیک، روش حذف آرسنیک، نانوذرات فلزی، آب های سطحی و زیرزمینی استفاده شد. این مقاله فقط مقالات انگلیسی و فارسی از سال ۲۰۱۰ تا ۲۰۲۱ را شامل می شود. با توجه به این که تمرکز مطالعه بر روی میزان انتشار آرسنیک در آب های سطحی و زیر زمینی و روشهای حذف آن است، معیارهای ورود به تحقیق، تنها مطالعاتی که با هدف حذف آرسنیک از منابع آبی انجام شده است بوده است. همچنین معیارهای خروج از مطالعه شامل مطالعاتی که بر روی روش های پیشگیری از ورود آرسنیک، آرسنیک در مواد غذایی و غلظت آرسنیک و سرنوشت آن در محیط زیست انجام گرفته است می باشد. در مجموع ۲۶۵ مقاله بازیابی شد که پس از پایش و بررسی عناوین و چکیده تعداد ۵۲ مقاله انتخاب شد.

یافته ها و بحث

روشهای حذف آرسنیک

از زمان شناسایی مشکلات بهداشتی ناشی از حضور آرسنیک در آب آشامیدنی، تلاش های فراوانی توسط دانشمندان در نقاط مختلف دنیا برای حذف این عنصر از آب شرب با استفاده از روش های مختلف به عمل آمده و همچنان ادامه دارد (۳۳). به دلیل این که در آب های طبیعی حذف آرسنیت از آرسنات سخت تر است، معمولاً برای دستیابی به میزان بالای حذف از آب آشامیدنی، طی یک مرحله ی پیش تصفیه قبل از فرآیند اصلی حذف، آرسنیت به آرسنات اکسید شده و سپس نسبت به حذف آرسنات اقدام می شود (۳۴). روش های مختلفی برای حذف آرسنیک و دستیابی به حدود تعیین شده در آب آشامیدنی وجود دارد که مهم ترین آنها شامل ته نشینی، تعویض یون، انعقاد و لخته سازی، فرآیند اکسیداسیون شیمیایی، ترسیب، جداسازی با

استفاده از فیلترها، فرآیند غشایی، اسمز معکوس، الکترودیالیز و جذب می باشد (۳۵)

اولویت اول در بین روشهای معرفی شده جذب است که برای حذف آرسنیک به دلیل هزینه کم، سادگی راه اندازی و عملکرد مناسب در یک رنج وسیعی از pH، قابلیت احیاء و تولید حجم کم لجن آلوده بیشتر مورد توجه قرار گرفته است (۲۴). مزایا و معایب روش های مختلف حذف آرسنیک در جدول ۲ آمده است. در بین جاذب ها، کربن فعال یکی از پرترفدارترین ترکیبات است، که هم به صورت گرانول و هم به صورت پودری که میتوانند علاوه بر آرسنیک سایر آلاینده ها مثل مزه و بو و سایر فلزات سنگین و سموم را حذف کند. با این حال به دلیل برخی محدودیت استفاده از کربن فعال به تنهایی، این مواد توسط محققان با سایر ترکیبات اصلاح می شوند که در این مقاله ترکیبات نانو مورد استفاده برای اصلاح کربن فعال به منظور حذف آرسنیک مورد بررسی قرار گرفته اند.

جدول ۲- معرفی روش های حذف آرسنیک و معایب و مزایای آنها

Table 2. Introduction of arsenic removal methods and their disadvantages and advantages

روش حذف	مزین	معایب	کارایی حذف	
			As(III)	As(V)
ته نشینی	هزینه کم	حذف جزئی آرسنیک	مستقل	اثر کم اثر کم اما بیشتر از As(III)
	استفاده ساده	کندی فرایند		
		تولید لجن سمی		
انعقاد	کم هزینه	راهبری نیاز به آموزش دارد	وابسته	اثر کم به شدت موثر
	راهبری ساده	در حضور یونهای رقیب کارایی به شدت کم می شود		
	مواد شیمیایی مورد استفاده ساده	برای حذف As(III) نیاز به پیش اکسیداسیون دارد		
	نیاز کم به پایش			

کارایی خیلی بالا حذف تا ۹۰ درصد	کارایی خیلی کم	وابسته	هزینه بالا	سازگار با محیط زیست	تعویض بون
			راهبری نیاز به آموزش دارد	نرخ زیاد جریان آب تصفیه شده	
			عمر کم رزین	وجود ریزین اختصاصی ویژه حذف آرسنیک	
			گاهی خود رزین های عامل تولید آلودگی هستند	قابل استفاده برای تامین آب آشامیدنی و صنایع	
			مشکل دفع لجن		
			در حضور بونهای مداخله گر با مشکل مواجه می شود		
بیش از ۸۰ درصد حذف	کارایی کم	مستقل	هزینه بالای راهبری و نگهداری	راه اندازی بسیار ساده	فیلترهای غشائی
			برای جریان های کم قابل استفاده است	فرایندهای فازی مشابه	
			تولید فاضلاب بسیار آلوده	عدم نیاز به مواد شیمیایی	
			محدودیت دمایی	سازگار با محیط زیست	
			فقط ترکیبات جزئی را از جریان اصلی حذف میکند	قابلیت انتخابی بالا	
			نرخ بازیابی کم	بر روی طعم و بوی آب تاثیر ندارد	
بیش از ۹۰ درصد	بیش از ۶۰ درصد	مستقل	بسیار پرهزینه	عدم نیاز به مواد شیمیایی	اسمز معکوس
			برای حذف As(III) نیاز به پیش اکسیداسیون دارد	پایش ساده	
			تغییر مزه آب	بدون زائادات سمی	
			نیازمند تکنولوژی پیشرفته برای راهبری و نگهداری		
بیش از ۷۰ درصد	۲۵-۶۰ درصد	مستقل	هزینه بالا	بسیار ساده برای راهبری	الکترو دیالیز
			کارایی با اکسیداسیون و کاهش بار کاهش می یابد		
			برای گونه های یونی کمتر متحرک کارایی کمتری دارد		
ج	د	وا	تولید زائادات جامد سمی	کم هزینه	ج

		احیا و جداسازی مواد جذب شده مشکل است	بازدهی بالا
		مواد معلق و سایر نمک ها می توانند کارایی را تحت تاثیر قرار دهند	بهبود طعم و بو
			برای جوامع کوچک و منازل نیز قابل به کارگیری است

کاربرد کربن فعال در حذف آرسنیک

حذف کند اما در خصوص آرسنیک ۳ ظرفیتی که سمیت بالاتری هم دارد و حضور آن در منابع آبی بسیار شایع تر است، کارایی کربن فعال به تنهایی قابل قبول نیست. چراکه قطبیت آرسنیک ۳ ظرفیتی بسیار کم است و نمیتواند به خوبی با سطح کربن فعال پیوند برقرار کند. این مسئله نیز نشان دهنده این واقعیت است که اصلاح کربن فعال می تواند به شدت انعطاف پذیری فرایند جذب را افزایش دهد (۲۷).

کاربرد ترکیبات نانو در حذف آرسنیک

ترکیبات نانو (NP_s) در حقیقت مواد حد واسط بین مواد حجیم و ساختارهای اتمی هستند که اندازه آنها اغلب بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است (۲۸). این ترکیبات کاربردهای صنعتی فراوانی دارند و برای تولید محصولات پزشکی، کشاورزی، تولید انرژی، لوازم آرایشی، محصولات دارویی، الیاف و غیره کاربرد دارد (۲۹، ۳۰). این ترکیبات در تصفیه آب به منظور حذف ترکیبات متعددی استفاده می شوند. به طور مثال ذرات نانو برای حذف ترکیبات آلی فرار و ترکیبات آلی طبیعی به کاررفته اند. به علاوه، کاربرد ترکیبات نانو در حذف باقیمانده سموم مختلف از آب به وفور به کار گرفته شده اند و کارایی نسبتاً خوبی نیز داشته اند. همچنین ذرات نانو مثل آهن با ظرفیت صفر، اکسیدهای آهن (Fe_3O_4 ، $Y-Fe_2O_3$)، اکسی هیدروکسیدها ($FeOOH$) و برخی دیگر از نانو ذرات مثل MgO ، ZnO ، ZrO_2 ، Al_2O_3 برای حذف فلزات سنگین به صورت انتخابی و غیر انتخابی استفاده شده اند. در کنار کاربرد جذب که ترکیبات نانو دارند، این ترکیبات توانایی خوبی در غیر فعال سازی میگرورگانسیم ها دارند و می توانند به عنوان گندزدا به کار روند. ترکیباتی مثل ذرات نانو با پایه نقره را می توان به عنوان گندزدا نیز استفاده کرد که می تواند طیف وسیعی از پاتوژن ها را حذف کند (۳۱). به تازگی یک رنج وسیعی از

معمولا ترکیبات اصلی استفاده شده در تولید کربن فعال، عبارتند از زغال سنگ، چوب، پوست نارگیل، با این حال به تازگی از سایر مواد مثل کیک های زائدات باقی مانده از روغن گیری زیتون، کمپوست مدفوع گاو، مواد بامبو، پالپ سیب برای تولید کربن فعال استفاده شده است. کربن فعال یک مساحت سطح زیاد ایجاد میکند و گروه های عاملی مختلف مثل کربوکسیل، کربونیل، فنل، لاکتون و ... می توانند به لایه های سطحی کربن فعال بچسبند و جذب آن بشوند. کربن فعال برای حذف آلاینده های آلی بسیار مناسب است (۲۵). به طور مثال در مطالعه Saucier و همکاران (۲۰۱۷) کارایی کربن فعال برای حذف ترکیبات دارویی حدود ۹۳ تا ۹۷ درصد بوده است. به علاوه، در مطالعه Suo و همکاران (۲۰۱۹) که به منظور ارزیابی عملکرد کربن فعال در کاهش مقدار ۱۱ حشره کش طراحی شده بود، نتایج نشان دهنده کارایی بالای کربن فعال در حذف ترکیبات سمی آلی از آب بود، به طوری که بعد از ۵ سیکل بازیابی کربن فعال همچنان کارایی آن تا حد ۸۰ درصد باقی مانده بود. به طور کلی تاکنون مشکلی در خصوص حذف ترکیبات آلی توسط کربن فعال گزارش نشده است، اما در خصوص کارایی این فرایند برای آلاینده های کاتیونی و آنیونی مشخص شده است که کربن فعال کارایی خوبی برای حذف این ترکیبات ندارد. به طور مثال کارایی کربن فعال اصلاح نشده در حذف آرسنیک در مطالعات متعدد در حد قابل قبولی نبوده است (۲۶) و این مطالعات نشان داده اند که برای حذف بهتر آرسنیک به برخی اصلاحات بر روی کربن نیاز است. از اینرو به منظور حذف هر دو آلاینده های آلی و غیر آلی، کربن فعال می تواند به همراه سایر مواد اصلاح شود به طوری که برخی از یونها و اکسیدهای فلزی می توانند بر روی سطح آن قرار بگیرند تا بتواند طیف وسیع تری از آلاینده ها را حذف کند. علاوه بر مبحث کارایی، کربن فعال می تواند آرسنیک ۵ ظرفیتی را بسیار راحت

صفر/ذرات نانو اکسید فلزی) به عنوان موثرترین ترکیبات برای حذف آرسنیک معرفی شده اند. در جدول ۳ انواع مختلف نانوجاذب و ظرفیت های جذب آنها برای $As(III)$ و $As(V)$ آمده است.

ذرات نانو با پایه کربن (CNTs/MWCNTs) و همچنین گرافن ها، فلزات و اکسیدهای فلزی برای حذف آلودگی آرسنیک استفاده شده اند. در بین ترکیبات نانو استفاده شده برای حذف آرسنیک از محلول های آبی، ذرات نانو غیرآلی (با ظرفیت

جدول ۳- نانوذرات به کار رفته در غالب های سه بعدی برای حذف آرسنیک

Table 3. Nanoparticles used in three-dimensional forms to remove arsenic

نوع نانوجاذب به کار رفته	متد آزمایش	ایزوترم	ظرفیت جذب $As(V)$ *	میزان جذب $As(III)$ *	رفرنس
Nano-sized zero-valent iron (NZVI)	batch	لانگمویر	۲۴۵	-	(۳۲)
Iron chitosan NPs	-	-	۱۱۹/۲۵	۹۵/۵	(۳۳)
MnFe2O4	-	-	۲۰۷	۱۴۶	(۳۴)
Graphene-oxide- MnFe2O4	batch	لانگمویر	۱۳۶	۹۷	(۳۴)
TiO ₂ montmorillonite (TiO ₂ /MMT) without UV irradiation	-	-	۴/۸۶	۴/۵۸	(۳۵)
TiO ₂ montmorillonite (TiO ₂ /MMT) with UV irradiation	-	-	۵/۱۶	۵/۱۹	(۳۵)
Mesoporous alumina	Batch	لانگمویر	۳۹/۰۶	-	(۳۶)
Unmodified alumina	-	-	۰/۸۴	۰/۹۲	(۳۶)
ZrO ₂	-	-	۳۲/۴	۸۳	(۳۷)
Fe-Ce mixed oxide	Batch	لانگمویر	۵۵/۵۱	۸۶/۲۹	(۳۸)

* ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم آرسنیک به گرم جاذب

اصلاح کربن فعال، ذرات نانو قابلیت جذب آرسنیک توسط کربن فعال را بسیار بیشتر ارتقا می دهند (۳۹). از سوی دیگر، جذب برخی از مشتقات $As(III)$ ممکن است بر روی کربن فعال اصلاح شده با ذرات بزرگتر آهن (غیر نانو) به خوبی انجام نشود. در حالی که نانو کردن ذرات آهن این محدودیت را به خوبی رفع می کند. به عبارت دیگر ذرات نانو آهن می تواند قابلیت جذب رنج وسیعی از مشتقات آرسنیک را برای کربن فعال فراهم کند (۲۷). در مطالعه انجام شده توسط Ha و همکاران (۲۰۲۱) کارائی کربن فعال اصلاح شده با ذرات نانو اکسید آهن برای حذف آرسنیک از آب مورد بررسی قرار گرفت. در مطالعه مذکور ترکیب به کار رفته کارائی مناسبی برای حذف آرسنیک داشت و مساحت سطح مناسبی برای حذف $As(V)$ فراهم کرده بود. تست های انجام شده در مقیاس بچ (Batch-scale) نشان داد که جذب

حذف آرسنیک با استفاده از کربن فعال اصلاح شده با نانو ذرات حاوی آهن

حذف آرسنیک سه ظرفیتی با کربن فعال (بدون اصلاح) تا ۵۰ درصد قابل دستیابی است اما همین مقدار زمانی که $As(III)$ به $As(V)$ تبدیل شود، تا حدود ۱۰۰ می رسد. البته فرایند تبدیل $As(III)$ به $As(V)$ مستلزم اکسیداسیون اضافی (پیش اکسیداسیون) است. با این حال، یک روش با توجیه پذیری اقتصادی و محیط زیستی اصلاح کربن فعال با سایر ترکیبات است که یکی از قابل قبول ترین روشهای استفاده از ذرات آهن بر روی سطح کربن فعال است. ذرات آهن میتوانند یک بار مثبت خالص بر روی کربن فعال ایجاد کنند که این امر باعث بهبود ظرفیت جذب آرسنیک می شود. در مقایسه بین ذرات به کار رفته برای

مهندسی کردن برخی ساختارها در آن وجود دارد کارائی آن می تواند بهبود یابد.

به تازگی Luo و همکاران (۲۰۱۹) نانوذرات TiO_2 بر روی بستر کربن فعال پودری برای حذف آرسنیک از آب استفاده کردند. در مطالعه مذکور با استفاده از تست های Batch در شرایط شبیه سازی مختلف در خصوص pH، غلظت یونها و دوز جاذب عملکرد جاذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از این بود که جذب $As(III)$ و $As(V)$ در pH برابر با ۸ به خوبی قابل دستیابی بود. همچنین کینتیک های جذب با مدل Pseud-second order ($R^2 > 0.999$) و معادله لانگمویر ($R^2 \geq 0.96$) برای توجیه رفتار ترمودینامیکی جاذب مطابقت داشتند. همچنین ترکیب جاذب مورد استفاده برای حذف $As(V)$ کارائی بالاتری نسبت به $As(III)$ داشت. نسبت جذب آرسنیک به جاذب $15/18$ میلی گرم بر گرم برای $As(V)$ و $13/38$ میلی گرم بر گرم برای $As(III)$ بود. همچنین تست های XRD نشان داد که ذرات نانو TiO_2 در فاز آاناتاز هستند.

سایر نانوذرات مورد استفاده برای اصلاح کربن فعال

یکی دیگر از نانو ذرات که از نظر تئوریک کارائی بسیار خوبی برای حذف آرسنیک نشان داده است ذرات نانو زیرکونیوم هستند. توانایی حذف آرسنیک توسط زیرکونیوم تا $256/4$ میلی گرم بر گرم گزارش شده است که البته این حد از بازدهی حذف، در مقیاس آزمایشگاهی گزارش شده است (۴۴). با این حال در مطالعه Zhao و همکاران (۲۰۱۶) شبیه سازی شرایط حذف آرسنیک با حضور مواد آلی طبیعی و سایر یونهایی که می توانستند به صورت بالقوه در بازدهی فرایند اختلال ایجاد کنند، انجام شد. در این مطالعه بستر پایه کربن فعال فیبری استفاده شد که نانوذرات زیرکونیومی روی آن تغلیظ (Doped) شده بودند. کینتیک های جذب برای جاذب مورد استفاده (Zr based NP doped ACF²) نشان داد که استقرار کامل فرایند نیاز به ۳۰ ساعت زمان دارد. هرچه pH در محلول مورد تصفیه کاهش یافت، کارائی جذب افزایش یافت و در نهایت pH بهینه برای حذف

$As(V)$ به خوبی با مدل های Pseudo- Langmuier و second-order همخوانی دارند. به علاوه ترکیب مورد استفاده حداکثر ظرفیت جذب را در غلظت $32/57$ میلی گرم بر گرم نشان داد که در مقایسه با مطالعات سابق نشان دهنده کارائی مطلوبی بود (۴۰).

اصلاح کربن فعال با تیتانیوم اکسید و ترکیب تیتانیوم با سایر عناصر

دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) و مدل های مختلف آن مثل فتوکاتالیست ها، کارائی بسیار خوبی برای جذب آرسنیک از آب دارند. این توانایی جذب بالا می تواند به خصوصیات خاص TiO_2 مربوط شود که شامل ظرفیت تئوریک بالای جذب، مساحت سطح به حجم بالا، توانایی اکسیداسیون خوب، کارائی فتوکاتالیستی و دارا بودن گروه های هیدروکسیل سطحی هستند. علاوه بر این ها TiO_2 خصوصیات قابل توجه دیگری دارد که باعث می شود این ترکیب را به جاذبی قابل اعتماد برای حذف آرسنیک تبدیل کند. خصوصیات مثل سمیت کم، ثبات شیمیایی فیزیکی، آماده سازی کم هزینه و ساده، سازگاری با محیط زیست و ... باعث شده اند TiO_2 در فرایندهای مختلف برای حذف آرسنیک از محیط های مختلف به کار رود (۴۱). تاکنون برای شناسایی مکانیسم عمل TiO_2 روش های مختلفی مثل جذب اشعه ایکس با ساختار ریز (EXAFS)، طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، و مدل CD-MUSIC به کار رفته است (۴۲). بر اساس نتایج بدست آمده از EXAFS تیتانیوم می تواند پیوندهای قوی منفرد و متقابل با ترکیبات غالب معدنی (آرسنیت و آرسنات) و آلی (MMA و DMA) آرسنیک تشکیل دهد. علاوه بر آن آنالیزهای بدست آمده از مدل های CD-MUSIC نشان داد که گروه سطحی $TiOH^{1/3}$ مسئول جذب آرسنیک است (۴۳). به همین منظور آرسنیک هم می تواند به تنهایی و هم به همراه سایر ترکیبات یک جاذب قوی را ایجاد کند و همچنین برای اصلاح ساختار سایر ترکیبات مورد استفاده قرار بگیرد. به علاوه اگر به صورت ساختار نانو باشند، از آنجایی امکان

تشکر قدردانی

این مطالعه مستخرج از پایان نامه دکترای تخصصی رشته مهندسی محیط زیست دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال دانشکده علوم و فنون دریایی - گروه مهندسی محیط زیست می باشد.

References

1. Salimi L, Hajiali A, Amiri RJNG. Evaluation and Comparison of Depth and Season Effects on Heavy Metals and Contaminants Concentrations in an Aquatic Region.5:4.
2. Hashemi M, Ghanbari Sagharlo NJJoAiEHR. Optimization and evaluation of the efficiency of sono-Fenton and photo-Fenton processes in the removal of 2, 4, 6 trinitrotoluene (TNT) from aqueous solutions. 2020;8(1):38-45.
3. Salimi L, Hajiali AJIJoSE, Science. Determination of heavy metals concentrations in different depths in Persian gulf (bandar abbas region) in warm and cold seasons. 2018;2(2):12-4.
4. Almasi A, Dargahi A, Ahagh M, Janjani H, Mohammadi M, Tabandeh L. Efficiency of a constructed wetland in controlling organic pollutants, nitrogen, and heavy metals from sewage. Journal of chemical pharmaceutical sciences. 2016; 9(4): 2924-8.
5. Annadurai G, Juang R-S, Lee D. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. Water science and technology. 2003; 47(1):185-90.
6. Ahmad M, Islam S, Rahman S, Haque M, Islam M. Heavy metals in water,

آرسنیک ۳ به دست آمد. همچنین اطلاعات مربوط به داده های آزمایشگاهی نشان داد که معادله لانگمویر نسبت به فرندلیچ در خصوص جذب مورد مطالعه کاربرد بهتری دارد. در نهایت نیز حداکثر ظرفیت حذف ۲۱/۷ میلی گرم آرسنیک به ازای هر گرم از جذب به دست آمد. در خصوص اثر یونهای رقیب، حضور کربنات بی تاثیر بود و فسفات و فلوراید نیز اثر قابل اغمازی داشتند. با این حال حضور سیلیکات به طور قابل ملاحظه ای موجب کاهش جذب شد. آنالیز XPS مشخص کرد که جذب آرسنات به طور قابل ملاحظه ای با یک واکنش تعویض یونی بین هیدروژن سولفات و یونهای آرسنات در ارتباط است. (۴۵).

نتیجه گیری

کاربرد کربن فعال در تصفیه آب به صورت یک فرایند بسیار کارآمد و اقتصادی بسیار توصیه شده است، اما در خصوص جذب آرسنیک به عنوان یک آلاینده اولویت دار، جذب کربن فعال کارایی مناسبی ندارد، به خصوص برای فرم به شدت سمی آرسنیک سه ظرفیتی. از این رو روشهای مختلفی برای اصلاح این فرایند به کار میرود که بتوان فرایند را اصلاح کرد. یکی از روشهای مورد توجه محققان استفاده از فرم های مختلف نانو ذرات برای اصلاح کربن فعال در حذف آرسنیک است. انواع و اقسام مختلف این ذرات مثل ترکیبات آهن، ترکیبات هیبریدی آهن و سایر فلزات مثل منگنز، ترکیبات تیتانیوم، ترکیبات هیبرید تیتانیوم و مس، سربوم و زیرکونیوم و همچنین ترکیبات همراه آنها را میتوان به عنوان نانوذرات مطلوب برای اصلاح ساختار کربن فعال به منظور حذف آرسنیک نام برد. مدل حذف در این ترکیبات اغلب از مدل Pseudo-second-order تبعیت می کند. با این حال به نظر می رسد همچنان تحقیقات برای دستیابی به یک ترکیب مناسب برای مقیاس واقعی باید انجام شود تا بتوان در ایجاد منابع آب پایدار و ایمن از این مواد استفاده کرد. علاوه بر این، مسائل زیست محیطی و بهداشتی مربوط به کاربرد ذرات نانو در تصفیه آب مورد باید مورد توجه قرار گیرد. که دو مسئله بسیار مهم در این زمینه، توجه بیشتر به روش های جداسازی نانوذرات بعد از تکمیل فرایند جذب و همچنین برقراری رهنمودها و استاندارد های کاربردی برای حدود مجاز نانوذرات در آب است.

- water remediation: A comprehensive review. 2019;126:60-97.
14. Salimi L, Sezavar S, Agah H. Assessment of Cd, Ca, Zn, Cr, Al concentrations in water, sediment and tissues of mangrove forest, *Avicennia marina* from Qeshm Island, Persian Gulf. 2019.
 15. Asere TG, Stevens CV, Du Laing GJSotte. Use of (modified) natural adsorbents for arsenic remediation: a review. 2019;676:706-20.
 16. Tyrovolas K, Nikolaidis NP, Veranis N, Kallithrakas-Kontos N, Koulouridakis PE. Arsenic removal from geothermal waters with zero-valent iron—effect of temperature, phosphate and nitrate. *Water Research*. 2006;40(12):2375-86.
 17. Ozdemir O, Turan M, Turan AZ, Faki A, Engin AB. Feasibility analysis of color removal from textile dyeing wastewater in a fixed-bed column system by surfactant-modified zeolite (SMZ). *Journal of Hazardous Materials*. 2009;166(2-3):647-54.
 18. Shevade S, Ford RG. Use of synthetic zeolites for arsenate removal from pollutant water. *Water Research*. 2004; 38(14-15):3197-204.
 19. Hossain MFJA, ecosystems, environment. Arsenic contamination in Bangladesh—an overview. 2006; 113(1-4):1-16.
 20. Matschullat JJSotTE. Arsenic in the geosphere—a review. 2000; 249(1-3): 297-312.
 21. Chapman DV. Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring: CRC Press; 1996.
 - sediment and some fishes of Buriganga River, Bangladesh. 2010.
 7. Cheng S. Heavy metal pollution in China: origin, pattern and control. *Environmental science and pollution research*. 2003;10(3):192-8.
 8. Ali MM, Ali ML, Islam MS, Rahman MZ. Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli River, Bangladesh. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2016; 5:27-35.
 9. Tang W-W, Zeng G-M, Gong J-L, Liang J, Xu P, Zhang C, et al. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: a review. *Science of the total environment*. 2014; 468:1014-27.
 10. Liu J-F, Zhao Z-s, Jiang G-b. Coating Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water. *Environmental science & technology*. 2008; 42(18):6949-54.
 11. Qu X, Alvarez PJ, Li Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water research*. 2013;47(12):3931-46.
 12. Dargahi A, Golestanifar H, Darvishi P, Karam A. An investigation and comparison of removing heavy metals (lead and chromium) from aqueous solutions using magnesium oxide nanoparticles. *Pol J Environ Stud*. 2016; 25(2):557–62.
 13. Siddiqui SI, Naushad M, Chaudhry SAJPS, Protection E. Promising prospects of nanomaterials for arsenic

- implications in the environment. 2015; 287:64-78.
30. Chekli L, Zhao Y, Tijing L, Phuntsho S, Donner E, Lombi E, et al. Aggregation behaviour of engineered nanoparticles in natural waters: characterising aggregate structure using on-line laser light scattering. 2015; 284:190-200.
 31. Simeonidis K, Mourdikoudis S, Kaprara E, Mitrakas M, Polavarapu LJESWR, Technology. Inorganic engineered nanoparticles in drinking water treatment: a critical review. 2016; 2(1):43-70.
 32. Li S, Wang W, Liang F, Zhang W-xJJohm. Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): theory and application. 2017; 322:163-7.
 33. Gupta A, Yunus M, Sankararamakrishnan NJC. Zerovalent iron encapsulated chitosan nanospheres—A novel adsorbent for the removal of total inorganic Arsenic from aqueous systems. 2012; 86(2):150-5.
 34. Kumar S, Nair RR, Pillai PB, Gupta SN, Iyengar M, Sood AKJAam, et al. Graphene oxide—MnFe₂O₄ magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water. 2014; 6(20):17426-36.
 35. Li Y, Liu JR, Jia SY, Guo JW, Zhuo J, Na PJCeJ. TiO₂ pillared montmorillonite as a photoactive adsorbent of arsenic under UV irradiation. 2012;191:66-74.
 36. Han C, Pu H, Li H, Deng L, Huang S, He S, et al. The optimization of As (V) removal over mesoporous alumina by using response surface methodology
 22. Morris GL, Fan J. Reservoir sedimentation handbook: design and management of dams, reservoirs, and watersheds for sustainable use: McGraw Hill Professional; 1998.
 23. Kapaj S, Peterson H, Liber K, Bhattacharya P. Human health effects from chronic arsenic poisoning—a review. Journal of Environmental Science and Health, Part A. 2006; 41(10):2399-428.
 24. Siddiqui SI, Ravi R, Chaudhry SA. Removal of arsenic from water using graphene oxide nano-hybrids. A new generation material graphene: Applications in water technology: Springer; 2019. p. 221-37.
 25. Derakhshi P, Ghafourian H, Khosravi M, Rabani MJWASJ. Optimization of molybdenum adsorption from aqueous solution using granular activated carbon. 2009;7(2):230-8.
 26. Chang Q, Lin W, Ying W-cJJoHM. Preparation of iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal from drinking water. 2010; 184(1-3):515-22.
 27. Asadullah M, Jahan I, Ahmed MB, Adawiyah P, Malek NH, Rahman MSJJoI, et al. Preparation of microporous activated carbon and its modification for arsenic removal from water. 2014; 20(3):887-96.
 28. Prabhakar R, Samadder SJJJoML. Low cost and easy synthesis of aluminium oxide nanoparticles for arsenite removal from groundwater: a complete batch study. 2018;250:192-201.
 29. Dwivedi AD, Dubey SP, Sillanpää M, Kwon Y-N, Lee C, Varma RSJCCR. Fate of engineered nanoparticles:

41. Saravanan R, Karthikeyan N, Gupta V, Thirumal E, Thangadurai P, Narayanan V, et al. ZnO/Ag nanocomposite: an efficient catalyst for degradation studies of textile effluents under visible light. 2013;33(4):223.۴۴-۵
42. Pena M, Meng X, Korfiatis GP, Jing CJES, Technology. Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide. 2006; 40(4):1257-62.
43. Jing C, Meng X, Calvache E, Jiang GJEP. Remediation of organic and inorganic arsenic contaminated groundwater using a nanocrystalline TiO₂-based adsorbent. 2009;157(8-9): 2514-9.
44. Ma Y, Zheng Y-M, Chen JPJoc, science i. A zirconium based nanoparticle for significantly enhanced adsorption of arsenate: synthesis, characterization and performance. 2011.۹۲-۷۸۵:(۲)۳۵۴;
45. Zhao D, Yu Y, Chen JPJRa. Fabrication and testing of zirconium-based nanoparticle-doped activated carbon fiber for enhanced arsenic removal in water. 2016; 6(32):27020-30.
- and adsorption mechanism. 2013;254:301-9.
37. Cui H, Li Q, Gao S, Shang JKJJoI, Chemistry E. Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles. 2012; 18(4):1418-27.
38. Basu T, Nandi D, Sen P, Ghosh UCJcej. Equilibrium modeling of As (III, V) sorption in the absence/presence of some groundwater occurring ions by iron (III)-cerium (IV) oxide nanoparticle agglomerates: A mechanistic approach of surface interaction. 2013;228:665-78.
39. Goldberg S, Johnston CT. Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. Journal of Colloid and Interface Science. 2001; 234(1):204-16.
40. Ha HT, Phong PT, Minh TDJJoAMiC. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticle Functionalized Activated Carbon and Its Applications in Arsenic Adsorption. 2021; 2021.