

## Comparison of Arsenic Removal from Water by Magnetite and Titanium Oxide Nanoparticles, Ferrosilicon and Ferrosilicon Magnesium

MOHAMMADD BABAABARI SARI<sup>\*</sup>, SHAHRBANOO HASANI<sup>1</sup>, MOHAMMAD AMIR DELAVAR<sup>1</sup>, MAHMOODREZA NEYESTANI<sup>2</sup>

1. Department of Soil Science, College of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran  
2. Department of Analytical Chemistry, College of Science, University of Zanjan, Zanjan Iran  
(Received: June. 2, 2019- Revised: July. 22, 2019- Accepted: July. 27, 2019)

### ABSTRACT

Arsenic metalloid is a toxic contaminant and has a high carcinogenic effect. One of the new and effective methods to reduce the concentration of arsenic in contaminated water is to use mineral amendments. The purpose of this research is to investigate the reduction rate of arsenic in water using magnetite nanoparticles, titanium nanoparticles, ferrosilicon and magnesium ferrosilicon. In this study, the effect of time, initial concentration of arsenic, the amount of adsorbent and pH on variation of arsenic concentrations of solutions were studied by performing batch experiments. The equilibrium time, the optimum amount of adsorbents and the most suitable adsorbent were determined and the adsorption isotherms were plotted. The equilibrium time was two hours for magnetite nanoparticles and titanium nanoparticles, 16 hours for magnesium ferrosilicon, and 24 hours for ferrosilicon. Freundlich isotherm showed greater correlation with test data ( $R^2 \geq 0.89$ ). With increasing pH, the percentage of arsenic removal decreased and maximum removal (90%) was observed by iron nanoparticles and titanium at pH = 3. Magnetite nanoparticles and titanium oxide nanoparticles were more efficient adsorbent. Ferrosilicon and magnesium ferrosilicon were cheaper adsorbents for removal of arsenic from water.

**Keywords:** Arsenic, Adsorption isotherm, Ferrosilicon, Magnetite nanoparticles, titanium nanoparticles.

## مقایسه حذف آرسنیک آب توسط نانوذرات مگنتیت و اکسید تیتانیوم، آلیاژ فروسیلیس و فروسیلیس منیزیم

محمد بابا کبری ساری<sup>۱\*</sup>، شهربانو حسنی<sup>۱</sup>، محمد امیر دلاور<sup>۱</sup> و محمودرضا نیستانی<sup>۲</sup>

۱. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

۲. گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۳/۱۲ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۸/۴/۳۱ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۸/۵/۵)

## چکیده

شبه فلز آرسنیک، یک آلاینده سمی و دارای اثرات سرطان‌زایی شدیدی است. یکی از راه‌های جدید و موثر برای کاهش غلظت آرسنیک در آب‌های آلوده، استفاده از اصلاح‌کننده‌های معدنی است. هدف از این مقاله بررسی میزان کاهش آرسنیک در آب با استفاده از نانوذرات مگنتیت، نانوذرات تیتانیوم، فروسیلیس و فروسیلیس منیزیم است. در این تحقیق اثر زمان، غلظت اولیه آرسنیک، مقدار جاذب و pH با انجام آزمایش‌های ناپیوسته بر تغییر غلظت آرسنیک محلول مطالعه شد. پس از تعیین زمان تعادل، مقدار بهینه جاذب‌ها به دست آمد و ایزوترم‌های جذب سطحی رسم شد. زمان تعادل برای نانوذرات مگنتیت و تیتانیوم دو ساعت، برای فروسیلیس منیزیم ۱۶ ساعت و برای فروسیلیس ۲۴ ساعت به دست آمد. ایزوترم فرندلیچ با داده‌های آزمایش همبستگی بیشتری نشان داد ( $R^2 \geq 0.89$ ). با افزایش pH درصد حذف آرسنیک کاهش یافت و حداکثر حذف (۹۰ درصد) توسط ذرات آهن و تیتانیوم در pH=۳ مشاهده شد. نانوذرات مگنتیت و نانوذرات اکسید تیتانیوم جاذب‌های کارا تر و فروسیلیس منیزیم جاذب‌های ارزان قیمت‌تری برای حذف آرسنیک از آب آلوده بودند.

واژه‌های کلیدی: آرسنیک، ایزوترم جذب سطحی، فروسیلیس، نانوذره تیتانیوم، نانوذره مگنتیت.

## مقدمه

شبه‌فلز آرسنیک در میان فلزات سنگین، یک آلاینده زیست محیطی مهم است که اثرات سرطان‌زایی شدید برای انسان دارد (Arsiya et al., 2017). ورود آرسنیک به منابع آب از طریق فرآیندهای طبیعی و مصنوعی صورت می‌گیرد. فعالیت‌های صنعتی انسان شامل استخراج معادن و ذوب فلز، احتراق سوخت‌های فسیلی، کاربرد سموم و مصرف آفت‌کش‌های آرسنیک‌دار، مصرف فاضلاب‌های حیوانی و صنعتی و پساب کارخانه‌ها باعث آلودگی هوا، خاک و آب به آرسنیک هستند (Evita et al., 2014). آرسنیک در منابع آب به دو فرم معدنی و آلی یافت می‌شود که فرم معدنی آن سمی‌تر است (Asera et al., 2017). آرسنیک در آب‌های زیرزمینی عمدتاً به دو صورت آرسنیت و آرسنات یافت می‌شود که آرسنیت به دلیل تحرک بیشتر سمی‌تر است (Jiefei, et al., 2017). گونه‌های معدنی آرسنیک نسبت به شکل آلی خطرناک‌تر و سمی‌تر هستند (Boddu et al., 2008). آرسنیک در منابع آب شرب چندین کشور از جمله آرژانتین، بنگلادش، شیلی، چین، هند، ایتالیا، ژاپن، مکزیک، مالزی، نپال، لهستان، تایوان و ویتنام وجود دارد و

بسیاری از مناطق دنیا از جمله اروپا، استرالیا و آسیا، درگیر آلودگی آب و خاک به آرسنیک هستند (Mahimairaja et al., 2005; Asere et al., 2017). در ایران غلظت آرسنیک خاک و آب در مناطقی همچون سیستان و بلوچستان، کردستان، آذربایجان شرقی و زنجان بالاتر از حد استاندارد بوده و مشکلات بهداشتی جدی را سبب شده است (Babaakbari Sari et al., 2012; Jafari et al., 2013). آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) و همچنین دستورالعمل کمیسیون اروپا نیز بنا به اهمیت موضوع در ژانویه ۲۰۰۱ برای غلظت آرسنیک آب آشامیدنی محدودیت شدیدتری لحاظ کرده و استاندارد خود را از ۵۰ میکروگرم به ۱۰ میکروگرم کاهش دادند (Evita et al., 2014; Jiefei et al., 2017). شواهد و دلایل کافی برای خطرات سرطان‌زایی این عنصر از طریق تنفس و یا ورود مواد حاوی این عنصر به بدن انسان وجود دارد (Asere et al., 2017). از این رو امروز توجه به پالایش آرسنیک آب، خاک و رسوبات افزایش یافته است. دامنه‌ی وسیعی از تکنیک‌های مختلف برای پالایش آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گرفته است که توانسته باعث کاهش یا حذف آرسنیک محیط شود. روش‌های پالایش فیزیکی،

\* نویسنده مسئول: babaakbari@znu.ac.ir

نقش مهمی در تشکیل گروه‌های OH داشت و عامل مهمی برای جذب بیشتر آرسنات در واکنش‌های کلاته شدن بود. -Monárrez *et al.* (2016) Cordero *et al.* نشان دادند، نانو ذرات مغناطیسی متخلخل<sup>۴</sup> (MNP) بیش از ۹۰ درصد آرسنیک محلول را در یک زمان نسبتاً کوتاه (۱۵ دقیقه) حذف کرد. Simón *et al.* (2015) در آزمایشی در استان آلمریا اسپانیا با مخلوط کردن زباله‌های گلخانه‌ای حاوی مواد آلی و سنگ معدن مرمر (حاوی کربنات کلسیم) با اکسید آهن نشان دادند افزودن اکسید آهن و سنگ آهک منجر به کاهش غلظت آرسنیک محلول شد، کلسیم جذب موثری برای آرسنیک بود و اکسید آهن باعث کاهش قابلیت زیست‌فراهمی و افزایش تثبیت و جذب آرسنیک شد و موثرترین اصلاح‌کننده در کاهش اثرات سمی آرسنیک در خاک‌های قلیایی بود. (2009) Debasis *et al.* اظهار کردند نانوذرات اکسید آهن<sup>۵</sup> (IONPs) با داشتن سطوح ویژه بالا جذب موثری برای حذف آرسنیت آب آلوده بود. حداکثر ظرفیت جذب آرسنیت محلول آبی توسط این نانو ذرات در pH بین ۴/۵ تا ۷/۵، حدود ۹۶ درصد بود. از این‌رو هدف از این مطالعه بررسی ایزوترم‌های مختلف جذب سطحی آرسنیک توسط نانو ذرات آهن، نانو ذرات تیتانیوم و آلایژهای فروسیلیس و فروسیلیس منیزیم و مقایسه توان حذف آرسنیک توسط این اصلاح‌کننده‌ها است.

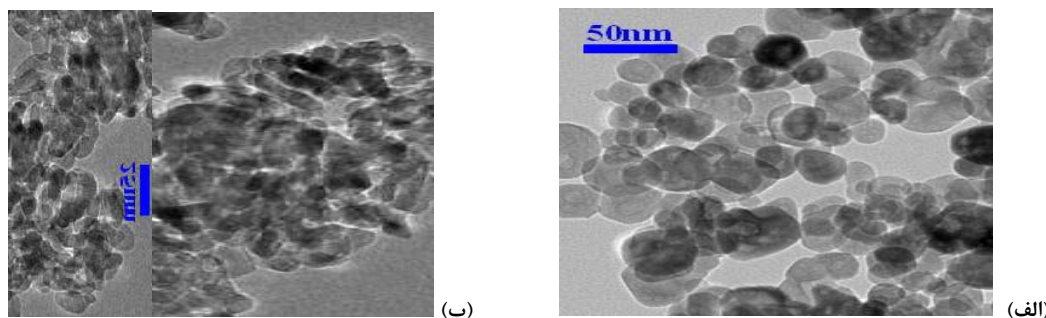
### مواد و روش‌ها

نانوذرت مگنتیت و نانوذرات تیتانیوم از شرکت سینانو و فروسیلیس و فروسیلیس منیزیم از شرکت فروسیلیس ایران تهیه شد. ذرات فروسیلیس و فروسیلیس منیزیم کوبیده شد و پودر آن از الک شماره ۱ عبور داده شد. نمک  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ساخت شرکت مرک، برای تهیه محلول‌های حاوی آرسنیک استفاده شد. خصوصیات نانوذرات مگنتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) و نانوذرات اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ):

مورفولوژی نانوذرات مگنتیت به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) کروی تشخیص داده شد و درصد خلوص نانوذرات ۹۸٪، اندازه ذرات بین ۳۰-۲۰ نانومتر، سطح ویژه آنها ۴۰-۶۰ مترمربع درگرم، دارای رنگ قهوه‌ای تیره، جرم ذرات ۰/۸۴ و چگالی آنها بین ۴/۸-۵/۱ گرم در سانتی‌مترمکعب است. آنالیز نانوذرات اکسید تیتانیوم نشان داد درصد خلوص ۹۹ درصد، اندازه ذرات ۱۰-۲۵ نانومتر، سطح ویژه ۲۰۰-۲۴۰ مترمربع بر گرم، چگالی ۰/۲۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب و رنگ آن

شیمیایی، بیولوژیک و سبز<sup>۳</sup> برای این موضوع به‌کار رفته‌اند که در این میان، روش پالایش شیمیایی و سبز در مقایسه با دیگر روش‌های حذف، روشی کارآمد، سریع، برگشت‌پذیر و اقتصادی بوده و فناوری آن سازگار با محیط زیست می‌باشد (Jiefei, *et al.*, 2017). ترکیبات غنی از آهن مانند نانوذرات اکسید فلزی و نانوذرات اکسید آهن و دی‌اکسیدتیتانیوم جاذب‌های موثری برای پاکسازی آرسنیک خاک، رسوبات و آب‌ها به‌شمار می‌روند (Gao *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2011; Hua *et al.*, 2012; Arsiya *et al.*, 2017). اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن در مقیاس نانو به دلیل داشتن سطح ویژه بیشتر، سینتیک جذب سریع‌تر و قابلیت انتقال بیشتر به اعماق، پنج تا ۱۰ برابر ذرات میکرو، آرسنیک محلول را حذف می‌کنند (Ambashta and Sillanpaa, 2010). بنابراین پتانسیل بیشتری برای غیر متحرک کردن آرسنیک در خاک و آب آلوده دارند (Jegadeesak *et al.*, 2005). قابلیت نانوذرات آهن و نانو اکسیدهای آهن در جذب آرسنیک در چندین مطالعه ناپیوسته و ستونی، ثابت شده است (Shipley *et al.*, 2009). جذب و حذف آسان با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی مزیت دیگر نانو ذرات مغناطیسی است (Zhao *et al.*, 2008). نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم خواص الکتریکی، نوری و فوتوکاتالیست خوبی داشته و به شدت تحت تاثیر ساختار بلوری است اما فرآیندهای پیچیده‌ی تولید نانومواد از دلایل اصلی گران بودن آن‌ها است و کاربرد این مواد را تا حدی محدود کرده است. برای رفع این مشکل باید فرآیندهای ساده‌ای توسعه یابد که با افزایش بازدهی تولید، قیمت نانوذرات را کاهش دهد (salari *et al.*, 2013). محققان نشان دادند راندمان حذف ۰/۰۵ گرم نانوذرات مغناطیسی مگنتیت برای ۵ میلی‌گرم در لیتر آرسنیک محلول در pH خنثی (۷) در مدت زمان ۳۰ دقیقه ۹۹ درصد بود و بیان کردند که کاربرد نانوذرات اکسید آهن در حذف آرسنیک محلول یک روش سازگار با محیط‌زیست است (Habuda-Stani and Stjepanović, 2015). Jiefei *et al.*, 2017 بیان کردند اکسیدهای آهن و منگنز تهیه‌شده توسط هیدرولیز قلیایی از محلول مخلوط  $\text{Mn}(\text{NO}_3)$  و  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  توانایی جذب بالایی برای هر دو گونه آرسنیک در محلول رقیق نشان داد. اکسیدهای آهن و منگنز آمورف یا با درجه کریستالی کم توانایی بالایی برای حذف آرسنیک نشان داد. هیدروکسید آهن آمورف بیشترین حذف آرسنیت (درصد ۹۹/۹) را در  $\text{pH} < 7/5$  نشان دادند. گونه‌های اکسید منگنز، اکسیداسیون آرسنیت به آرسنات را تسریع کرد و باعث افزایش جذب آرسنیت شد. گونه اکسید آهن

سفید است (شکل ۱).



شکل ۱- تصویر SEM نانوذرات مگنتیت (الف) و نانوذرات تیتانیوم (ب)

جاذب به دست آمد.

#### تعیین اثر مقدار جاذب بر حذف آرسنیک محلول

برای بررسی اثر سطوح جاذبها، زمان به هم زدن و غلظت آرسنیک ثابت در نظر گرفته شد. سطوح ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۶ گرم از هر جاذب به ۲۵ میلی لیتر از محلول با غلظت ۲۵ میلی لیتر آرسنیک در زمان تعادل هم زده شد. سایر مراحل، مطابق آزمایش قبلی انجام شد. با رسم نمودار حذف آرسنیک توسط جاذبها، مقدار بهینه جاذب به دست آمد (Debasis et al., 2009; Asere et al., 2017).

#### بررسی غلظت اولیه آرسنیک محلول

۲۵ میلی لیتر از محلول با غلظت های ۰/۱۵، ۰/۳، ۰/۶، ۰/۱۲، ۰/۲۴ و ۰/۴۸ میلی گرم در لیتر آرسنیک با ۰/۲ گرم نانوذرات مگنتیت و اکسید تیتانیوم، آلیاژ فروسیلیس و فروسیلیس منیزیم در زمان تعادل هر جاذب، واکنش داده شد. سایر مراحل آزمایش مطابق آزمایش قبلی بود.

#### بررسی اثر pH بر حذف آرسنیک محلول توسط جاذب

برای بررسی اثر pH، زمان، غلظت اولیه آرسنیک، مقدار جاذب ثابت در نظر گرفته شد. ۲۵ میلی لیتر از محلول با غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر آرسنیک با pH های ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷، ۰/۹ و ۰/۱۱ با ۰/۲ گرم از هر جاذب در زمان تعادل واکنش داد. pH محلولها با استفاده از سود و اسید کلریدریک رقیق (۰/۱ نرمال) تنظیم شد. نمونهها پس از بهم زدن و سانتریفیوژ شدن از کاغذ صافی عبور داده شد و در ظروف نمونه جمع آوری شد و غلظت باقی مانده آرسنیک با استفاده از دستگاه جذب اتمی و دستگاه ICP تعیین گردید.

#### هم دماهای جذب<sup>۱</sup> و مدل های مربوط به آن

در جدول (۱)، تعدادی از منحنیها و پارامترهای ایزوترمهای جذب سطحی ارائه شده است. ایزوترمهای جذب سطحی، رابطه تعادلی بین جاذب و جذب شونده را ارائه و مدل سازی می کند

فروسیلیس (Ferrosilicon) نسبت بالایی از سیلیکاتهای آهن دارد. آلیاژی از عناصر آهن و سلیسیم ( $FeSiO_2$ ) می باشد که حاوی ۷۲ درصد سلیسیم و ۱۸ درصد آهن می باشد. فروسیلیس منیزیم آلیاژی از عناصر آهن، سلیسیم و منیزیم ( $FeSiMg$ ) می باشد که حاوی ۴۸-۴۳ درصد سلیسیم، ۵-۶ درصد منیزیم و ۳۳-۳۱ درصد آهن می باشد

#### آزمایش های ناپیوسته

آزمایش های ناپیوسته برای بررسی ۴ پارامتر مؤثر بر واکنش جاذب با ۲۵ میلی گرم در لیتر آرسنیک محلول انجام گرفت. تاثیر pH های ۰/۲، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷، ۰/۹ و ۰/۱۱، زمان تماس ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۸، ۰/۱۶، ۰/۲۴ و ۰/۴۸ ساعت، مقدار جاذبهای مورد استفاده (۰/۱، ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۶ گرم) و غلظت آرسنیک (۰/۱۵، ۰/۳، ۰/۶، ۰/۱۲، ۰/۲۴ و ۰/۴۸ میلی گرم در لیتر) بر کارایی حذف و ظرفیت جذب جاذبها مورد بررسی قرار گرفت. اثر هر پارامتر با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفت (Sanchez, et al., 1999).

#### اثر زمان بر کاهش غلظت آرسنیک

برای بررسی اثر زمان، قدرت یونی محلول، غلظت اولیه آرسنیک، مقدار جاذب و pH ثابت در نظر گرفته شد. ۲۵ میلی لیتر از محلول با غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر آرسنیک در حضور ۰/۲ گرم جاذبهای نانوذره مگنتیت، خاک آهن، فروسیلیس و فروسیلیس منیزیم در زمانهای ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۸، ۰/۱۶، ۰/۲۴ و ۰/۴۸ ساعت در داخل فالكون ریخته شد. در طول زمان واکنش، فالكونها روی شیکر IKA مدل KS 260 با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت و پس از اتمام زمان بهم خوردن به مدت ۱۰ دقیقه، سانتریفیوژ شد تا ذرات جامد ته نشین شوند. سپس محلول رویی ظرف از کاغذ صافی عبور داده شد. غلظت آرسنیک باقیمانده محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله ای مدل SpectraAA-100 و دستگاه ICP-OES: Varian- 710 تعیین و زمان تماس تعادل برای هر

هم‌دماهای جذب سطحی فروندلیچ<sup>۱</sup> و لانگمویر<sup>۲</sup> و تمکین<sup>۳</sup> (Gil et al, 2011; Siddique et al., 2009 and Caner et al, 2009) استفاده شد و توسط نرم‌افزار اکسل نسخه ۲۰۱۰ برای توصیف داده‌های جذب معادلات مختلف بر روی داده‌ها برازش داده شد. معادله‌های هم‌دما به کار رفته و پارامترهای آن‌ها در جدول (۱) نشان داده شده است و کارایی حذف آرسنیک در غلظت‌های مختلف آرسنیک محلول برای هر جاذب به دست آمد (Debasis, et al., 2009).

(Gholizadeh, et al., 2013). آزمایش‌های هم‌دماهای جذب آرسنیک (V) با اضافه کردن ۰/۲ میلی‌گرم از جاذب به ۲۵ میلی‌لیتر محلول حاوی ۰/۷۵، ۱/۵، ۳، ۶، ۱۲، ۲۴ و ۴۸ میلی‌گرم بر لیتر آرسنیک در دمای آزمایشگاه انجام گرفت. ظروف فالتکون در ۲۰۰ دور در دقیقه در همزن مکانیکی به صورت دورانی به مدت زمان لازم برای هر جاذب هم‌زده شدند و سپس با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۲ بخش جامد از محلول جدا گردید. آزمایش در سه تکرار انجام و میانگین آن‌ها گزارش گردید. برای محاسبه ظرفیت حذف آرسنیک به ازای هر واحد جاذب از معادله‌های

جدول ۱- هم‌دماهای جذب سطحی و روابط خطی آن‌ها

پارامترها	معادله هم‌دما	هم‌دما
$C_e$ : غلظت فلز در حالت تعادل ( $mg.l^{-1}$ )، $q_e$ : مقدار ماده جذب‌شده به ازای یک واحد جرم جاذب در حالت تعادل ( $mg.g^{-1}$ )، $q_{max}$ : بیشینه ظرفیت جذب ( $mg.g^{-1}$ ) و $b$ : ثابت لانگمویر مربوط به انرژی جذب ( $l.mg^{-1}$ ).	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}b} + \frac{C_e}{q_{max}}$	لانگمویر Langmuir
$K_f$ : شاخصی برای ظرفیت جذب، $1/n$ : شدت جذب	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	فروندلیچ Freundlich
$b$ : ثابت تمکین و شاخص گرمای جذب ( $kJ.mol^{-1}$ )، $R=8.314$ ثابت گاز ( $kJ.mol.K^{-1}$ ) و $a$ : ثابت تمکین ( $l.g^{-1}$ ).	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(aC_e)$	تمکین Temkin

## نتایج

### تعیین زمان تعادل جاذب‌ها

۲۴ ساعت ۳۹/۲ درصد و فروسیلیس منیزیم در ۱۶ ساعت ۴۰/۰ درصد آرسنیک محلول را حذف کرد و پس از آن غلظت آرسنیک محلول تقریباً ثابت ماند. به عبارت دیگر در این زمان، یک تعادل بین فاز جامد و محلول مورد مطالعه به وجود آمد. زمان تعادل برای نانوذرات مگنتیت، نانوذرات اکسیدتیتانیوم، میکروذرات فروسیلیس و فروسیلیس منیزیم به ترتیب ۴، ۴، ۱۶ و ۲۴ ساعت تعیین شد (شکل ۲). در مطالعات انجام شده زمان تعادل برای نانوذرات سریع‌تر بود. (Debasis et al. (2009) زمان تعادل و تماس بهینه نانوذرات اکسید آهن برای حذف آرسنیک محلول را ۶۰ دقیقه و (Jiefei et al. (2017) ۱۲۰ دقیقه به دست آوردند.

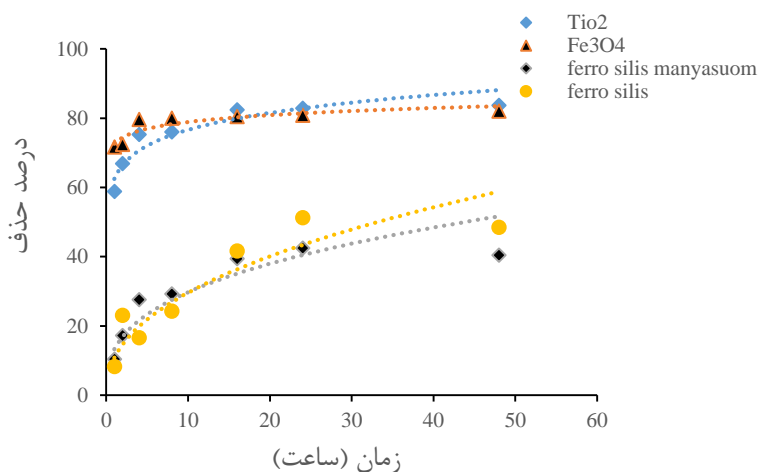
### اثر غلظت جاذب بر کاهش آرسنیک

شکل (۳) میزان حذف آرسنیک را در مقادیر مختلف جاذب نشان می‌دهد. زمان تعادل نانوذرات اکسید آهن و برای اکسید تیتانیوم ۴ ساعت، برای فروسیلیس منیزیم ۱۶ ساعت و برای فروسیلیس

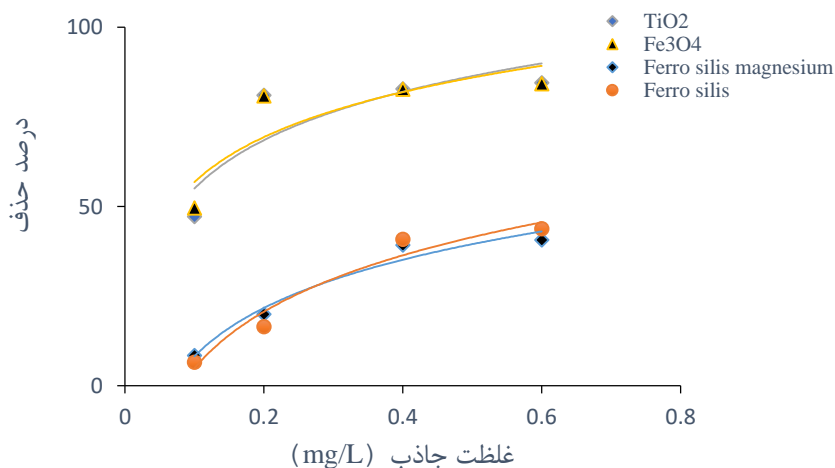
جذب آرسنیک توسط نانوذرات مگنتیت و اکسید تیتانیوم سریع بود. بیشترین مقدار جذب در دقایق اولیه (شیب تند) صورت گرفت. نانوذرات مگنتیت و نانوذرات اکسید تیتانیوم در یک ساعت اول ۷۰ درصد و فروسیلیس و فروسیلیس منیزیم به ترتیب ۸/۴ درصد و ۱۰/۲ درصد آرسنیک محلول جذب نمودند (شکل ۲). جذب سریع‌تر در نانوذرات ممکن است به گرا دیان غلظت بیشتر و در دسترس بودن مکان‌های جذب بیشتر نسبت داده شود که رفتاری معمول در فرآیند جذب بوده و در سایر مطالعات نیز گزارش شده است (Asere et al., 2017). با گذشت زمان میزان جذب افزایش یافت اما شدت جذب کاهش یافت، تا اینکه پس از ۴ ساعت، درصد حذف آرسنیک برای نانوذرات مگنتیت و نانوذرات اکسیدتیتانیوم به ترتیب ۷۹/۰ و ۷۵/۶ درصد شد. فرو سیلیس در

غلظت اولیه آرسنیک، مقدار آرسنیک جذب شده به ازای واحد جرم جاذب کاهش یافت. کاهش ظرفیت جذب نیز در اثر اشباع نشدن جایگاه‌ها در واکنش جذب بود. مقایسه این نتیجه با سایر پژوهش‌ها نشان داد که نانوذرات مگنتیت، نانوذرات اکسیدتیتانیوم، فروسیلیس و فروسیلیس منیزیم از توانایی خوبی برای حذف آرسنیک در آب برخوردارند. در پژوهش *Aser et al.* (2017) غلظت جاذب بهینه، ۰/۲۵ گرم در ۲۵ میلی لیتر (برای کیتوسان پوشش داده شده)، در پژوهش *Jiefei et al.* (2017) غلظت جاذب بهینه ۲ گرم در لیتر کاربرد هیدروکسید آهن برای حذف آرسنیک گزارش شده است. محققین دیگر نشان دادند با افزایش غلظت جاذب، جایگاه‌های جذب قابل دسترس برای شبه فلز آرسنیک، سطح تماس بین واکنش‌گرها و آلاینده افزایش یافته و جذب عنصر توسط جاذب افزایش یافت (*Suda et al., 2015*; *Bahrami et al., 2012*).

۲۴ ساعت در نظر گرفته شد (شکل ۲). همانطور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت جاذب، حذف آرسنیک بیشتر می‌شود به طوری که با افزایش مقدار نانوذرات مگنتیت و نانوذرات اکسید تیتانیوم از ۰/۱ به ۰/۲ گرم، کارایی جذب به ترتیب از ۴۹/۶ به ۸۰/۸ درصد افزایش یافت و با افزایش غلظت جاذب برای فروسیلیس و فروسیلیس منیزیم از ۰/۱ به ۰/۴ گرم، کارایی جذب به ترتیب از ۶/۵۲ به ۴۰/۸ و از ۸/۴ به ۳۹/۲ درصد افزایش یافت. با افزایش غلظت جاذب‌های نانوذرات مگنتیت و اکسید تیتانیوم از ۰/۲ به ۰/۶ گرم و افزایش مقدار فروسیلیس و فروسیلیس منیزیم از ۰/۴ به ۰/۶ گرم تغییر چندانی در میزان جذب آرسنیک مشاهده نشد. بنابراین مقدار ۰/۲ گرم برای نانوذرات مگنتیت و نانوذرات اکسید تیتانیوم و مقدار ۰/۴ گرم برای فروسیلیس و فروسیلیس منیزیم به عنوان مقدار بهینه جاذب برای حذف آرسنیک انتخاب شد. بنابراین با توجه به ثابت بودن

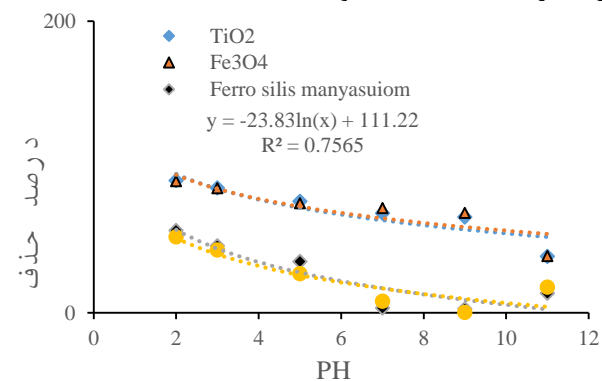


شکل ۲- تغییرات زمان تماس بر کارایی جذب (مقدار جاذب ۰/۲ گرم، غلظت اولیه آرسنیک ۲۵ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۷)



شکل ۳- تغییرات غلظت جاذب‌ها بر کارایی جذب (زمان تماس بهینه برای هر جاذب، غلظت اولیه آرسنیک ۲۵ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۷)

جذب در pH اسیدی را افزایش می‌یابد. افزایش حذف آرسنیک در PH اسیدی را می‌توان به افزایش یون  $H^+$  بر روی سطح جاذب و کاهش یون  $OH^-$  نسبت داد که این امر باعث افزایش نیروی الکترواستاتیک بین ملکول‌های آرسنیک و سطح ماده جاذب شد. با افزایش pH بازده جذب کاهش یافت و در  $pH=5$  بازده جذب نسبت به  $pH=3$ ، ۱۰ درصد کاهش یافت. در  $pH=7$  کارایی جذب نانوذره مگنتیت، نانو اکسید تیتانیوم، فروسیلیس و فروسیلیس منیزیم به ترتیب به ۶۸/۲۴ درصد، ۷۱/۸۸ درصد، ۸ درصد و ۷/۳۶ درصد کاهش یافت و با افزایش pH به سمت بازی (۱۱  $pH=$ ) بازده جذب نانوذره مگنتیت، نانو اکسید تیتانیوم، فروسیلیس و فروسیلیس منیزیم به ترتیب به ۳۹ درصد، ۳۸/۸ درصد، ۱۷ درصد و ۱۵/۸ درصد رسید (شکل ۵). محققین نشان دادند، در pH قلیایی، مکان‌های منفی بارگذاری شده بر روی سطح جاذب‌ها غلبه می‌کنند و تاثیر نیروی دافعه بین بارهای ناهمنام  $As(v)$  و جاذب‌ها در محیط قلیایی توانایی جذب آرسنیک را کاهش می‌دهد (Jiefei et al. 2017). طبق شکل ۴ در  $pH=3$  و  $pH=2$  بیشترین جذب آرسنیک برای همه جاذب‌ها اتفاق افتاده است. از  $pH=5/5$  (درصد حذف تقریباً ۱۰۰ درصد) و  $pH=2/0/9$  (درصد حذف تقریباً ۹۰ درصد آرسنیک حذف شده بود).



شکل ۵- تغییرات pH بر کارایی جذب

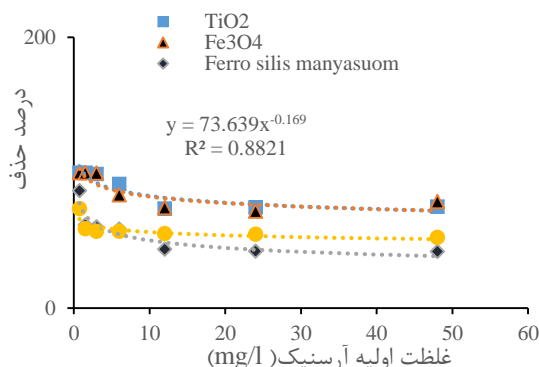
(زمان تماس بهینه برای هر جاذب، غلظت اولیه آرسنیک ۲۵ میلی‌گرم در لیتر، غلظت جاذب ۰/۲ گرم)

#### رسم ایزوترم‌های جذب سطحی

به منظور ارزیابی داده‌های جذب، از مدل‌های ایزوترمی فروندلیچ و لانگمویر و تمکین استفاده گردید. شکل خطی ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین (معادلات ۱، ۲ و ۳) برای بررسی ایزوترم جذب به کار گرفته شدند (جدول ۲). مقادیر مربوط به پارامترهای ایزوترم‌ها در جدول (۲) به همراه ضریب همبستگی آنها محاسبه شده است.

#### بررسی غلظت اولیه آرسنیک

اثر غلظت اولیه آرسنیک محلول بر کارایی جذب آرسنیک با کاربرد نانوذرات مگنتیت، نانوذرات تیتانیوم، فروسیلیس و فروسیلیس منیزیم در شکل (۴) نشان داده شد. با افزایش غلظت اولیه آرسنیک از ۰/۷۵ تا ۴۸ میلی‌گرم در لیتر، حذف آرسنیک به ترتیب توسط نانوذرات مگنتیت، نانوذرات تیتانیوم از ۹۹ درصد به ۷۰ درصد کاهش یافت و برای فروسیلیس از ۷۳ به ۵۲ درصد و برای فروسیلیس منیزیم از ۸۲ به ۴۱ درصد کاهش یافت. در غلظت پایین آرسنیک سطح ویژه و مکان‌های جذب جاذب‌ها بیشتر بوده و یون‌های آرسنیک قادرند با موقعیت‌های جذب موجود بر سطح جاذب برهم‌کنش داشته باشند و لذا کارایی جذب بیشتر است. با افزایش غلظت اولیه، هر چند مقدار آرسنیک حذف شده افزایش یافته، اما چون نسبت جاذب به محلول ثابت است به دلیل اشباع بودن مکان‌های جذب‌کننده توسط عنصر، در غلظت‌های بالا، میزان جذب کاهش یافته است. به عبارت دیگر، با افزایش میزان غلظت اولیه آرسنیک در حضور مقدار یکسانی از جاذب‌ها، آرسنیک بیشتری از محیط حذف شد.



شکل ۴- تغییرات غلظت اولیه آرسنیک بر کارایی جذب

(زمان تماس بهینه برای هر جاذب، غلظت جاذب ۰/۲ گرم، PH برابر ۷)

#### اثر PH

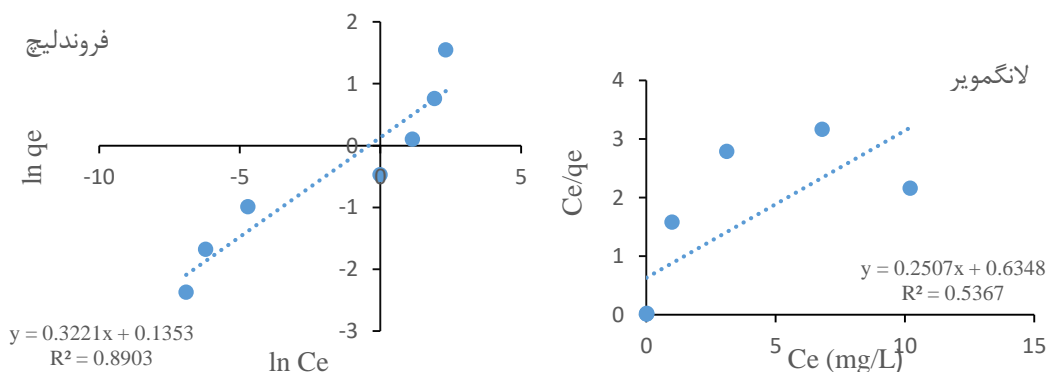
نتایج تاثیر PH بر جذب آرسنیک توسط جاذب‌ها در شکل (۵) ارائه شده است. برای بررسی اثر pH بر کارایی جذب، این آزمایش در محیط‌های بازی، اسیدی و خنثی انجام شد. حداکثر کارایی حذف برای نانوذره مگنتیت (۹۰/۲۸ درصد)، نانو اکسید تیتانیوم (۹۰/۶۸ درصد)، فروسیلیس (۵۶/۴ درصد) و فروسیلیس منیزیم (۵۲/۰۸ درصد) در pH برابر ۳ بود. نتایج نشان داد که جذب آرسنیک توسط جاذب‌ها در pH اسیدی افزایش یافت. در pH اسیدی پروتونه شدن سطح جاذب بیشتر بوده و باعث افزایش مکان‌های مثبت در سطح جاذب‌ها می‌شود و نیروی جاذبه بین سطوح مثبت جاذب و آنیون (آرسنیک) را افزایش می‌دهد و توان

جدول ۲- پارامترهای ایزوترم‌های جذب سطحی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین

اجاذب	لانگمویر			فروندلیچ			تمکین	
	q <sub>m</sub>	b	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>	a	b
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	۳/۹۹	۰/۶۳	۰/۵۳	۳/۱۰	۴/۵۷	۰/۸۹	۴۶۹/۵۷	۰/۳۰۳
TiO <sub>2</sub>	۳/۹۹	۰/۵۸	۰/۶۹	۳/۱	۴/۴۴	۰/۸۹	۳۴۸/۴۸	۱/۱۹
Ferro sillis	۹/۰۷	۵/۲۱	۰/۴۱	۱/۱۹	۴/۹۵	۰/۹۸	۱/۹۴	۰/۷۴
Ferro sillis magnesiom	۴/۴۵	۴/۹۴	۰/۶۱	۱/۶۰	۴/۲۴	۰/۹۵	۳/۱۶	۰/۳۷

مگنتیت از مدل ایزوترم فروندلیچ پیروی نمود. (2011) Giri *et al.* در پژوهشی بر روی حذف رنگ از محلول آبی با نانوذرات مگنتیت نشان دادند داده‌های تعادل جذبی با مدل فروندلیچ و بیانگر ناهمگنی سطح جذب توصیف شد. (2016) Moazeni *et al.* بیان کردند ایزوترم فروندلیچ با داده‌های حذف آرسنیک توسط نانوذرات صفر ظرفیتی آهن (nZVI)، مطابقت داشت. Bahrami *et al.* (2012) در تحقیقی بیان کردند داده‌های تعادل جذبی حاصل از حذف کادمیوم توسط مگنتیت با مدل فروندلیچ مطابقت بیشتری داشت. (2015) Babaei *et al.* بیان کردند ایزوترم مناسب جهت حذف کروم توسط نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با سدیم دو دسیل سولفات، ایزوترم فروندلیچ (R<sup>2</sup>=99) بود (جدول ۲). نتایج نشان داد که در معادله لانگمویر مقدار  $RL < 1$  است که نشان دهنده مطلوب بودن فرآیند جذب آرسنیک توسط جاذب نانوذرات مگنتیت می‌باشد (Dang *et al.*, 2009) و حداکثر ظرفیت جذب (q<sub>m</sub>) آرسنیک توسط نانوذرات مگنتیت ۳/۹۹ واحد بود. نتایج این تحقیق با نتایج بذرافشان و همکاران (Bazrafshan *et al.*, 2013) همخوانی داشت.

ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین نانوذرات مگنتیت منحنی‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ برای نانوذرات مگنتیت در شکل (۶) نشان داده شده است. با توجه به ضریب رگرسیون (R<sup>2</sup>) به دست آمده، نتایج جاذب‌ها از مدل فروندلیچ بهتر تبعیت می‌کنند و بیان می‌کند که توزیع جایگاه‌های فعال روی سطوح جاذب‌ها هم تک لایه و هم چند لایه بوده و به صورت غیریکنواخت صورت پذیرفته است. مدل فروندلیچ توصیف کننده جذب برگشت پذیر بوده و به تشکیل یک لایه جذب محدود نشده است. هم‌چنین در این تحقیق n در محدوده ۱-۱۰ بود و جزء ایزوترم‌های نوع L طبقه بندی شد که نشان دهنده جذب موثر آرسنیک در غلظت‌های مختلف است و کشش بالا بین جاذب‌ها و ماده جذب شونده وجود دارد. ظرفیت جذب چند لایه (K<sub>f</sub>) برابر ۴/۵۷ بود. (2002) Jiang *et al.* و (2005) Chang and Chen نتایج مشابهی گزارش نمودند و نشان دادند، جذب آرسنیک توسط جاذب با ایزوترم فروندلیچ همخوانی بیشتری نشان داد. در مطالعاتی که توسط (2011) Wang *et al.* و (El-Reash *et al.* 2011) انجام شد به ترتیب جذب مس و کروم توسط جاذب



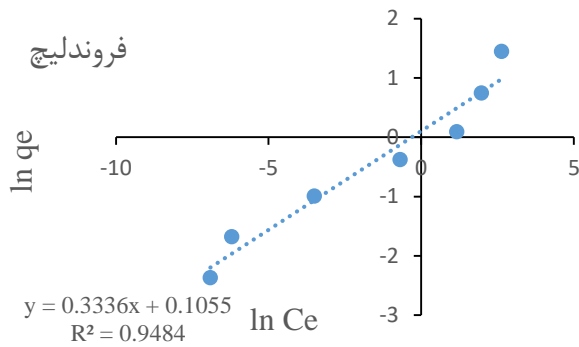
شکل ۶- ایزوترم جذب سطحی فروندلیچ و لانگمویر آرسنیک توسط نانوذرات مگنتیت

مربوط به ایزوترم فروندلیچ (R<sup>2</sup>=0.94) است (جدول ۲). داده‌های جذب همه جاذب‌ها با مدل فروندلیچ همخوانی بهتری نشان داد. مدل فروندلیچ توصیف کننده جذب برگشت پذیر بوده و به تشکیل یک لایه جذب محدود نشده است و توزیع جایگاه‌های فعال روی

ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین نانوذرات اکسید تیتانیوم منحنی‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ برای نانوذرات تیتانیوم در شکل (۷) نشان داده شده است. ضریب رگرسیون

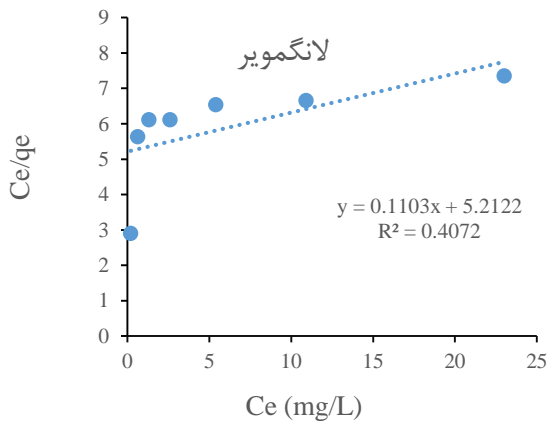


می‌دهد که در معادله لانگمویر مقدار  $RL < 1$  است که نشان‌دهنده مطلوب بودن فرآیند جذب آرسنیک توسط جاذب نانوذرات تیتانیوم بود. حداکثر ظرفیت جذب (qm) آرسنیک توسط نانوذرات تیتانیوم ۳/۹۹ بود.



شکل ۷- ایزوترم جذب سطحی فروندلیچ و لانگمویر آرسنیک توسط نانوذرات اکسید تیتانیوم

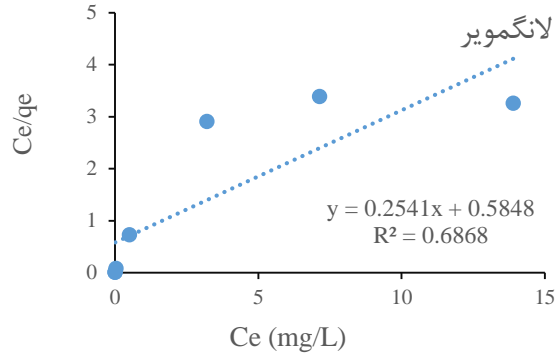
جذب چند لایه (Kf) برابر ۴/۹۴۵ بود. ضریب رگرسیون برای مدل لانگمویر ( $R^2 = 0.41$ ) کوچکتر از تمکین ( $R^2 = 0.74$ ) بود (جدول ۲). نتایج نشان داد که در معادله لانگمویر مقدار  $RL < 1$  است که نشان‌دهنده مطلوب بودن فرآیند جذب آرسنیک توسط جاذب فروسیلیس می‌باشد و حداکثر ظرفیت جذب (qm) آرسنیک توسط آلیاژ فروسیلیس ۹/۰۷ بود (جدول ۲). نتایج با تحقیقات Maleki and Eslami (2011) و Bazrafshan et al. (2013) مطابقت داشت.



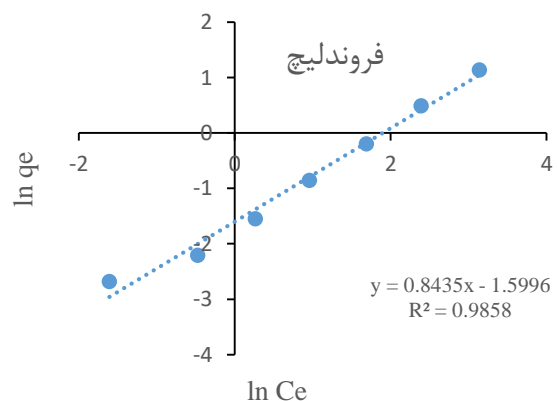
شکل ۸- ایزوترم جذب سطحی فروندلیچ و لانگمویر آرسنیک توسط فروسیلیس

غیریکنواخت صورت پذیرفته بود. شدت جذب آلیاژ فروسیلیس منیزیم ( $n = 1.6$ ) و در محدوده ۱۰-۱ و ظرفیت جذب چند لایه (Kf) برابر ۶/۲۴ بود. ضریب رگرسیون مدل لانگمویر ( $R^2 = 0.61$ ) و مدل تمکین ( $R^2 = 0.69$ ) پایین‌تر از مدل فروندلیچ ( $R^2 = 0.95$ ) بود (جدول ۲). در معادله لانگمویر مقدار  $RL < 1$  و حداکثر ظرفیت جذب (qm) آرسنیک توسط آلیاژ فروسیلیس ۴/۴۵ بود (جدول ۲).

سطوح جاذب‌های چند لایه و به صورت غیریکنواخت صورت پذیرفته است. ظرفیت جذب چند لایه (Kf) برابر ۴/۴۴ است. ضریب رگرسیون مدل لانگمویر ( $R^2 = 0.65$ ) و مدل تمکین ( $R^2 = 0.61$ ) نزدیک به هم بود (جدول ۲). همچنین نتایج نشان

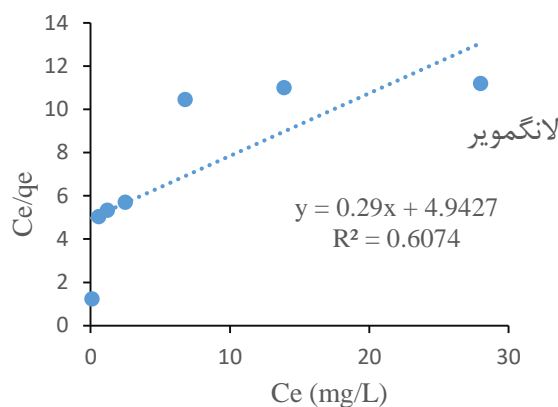
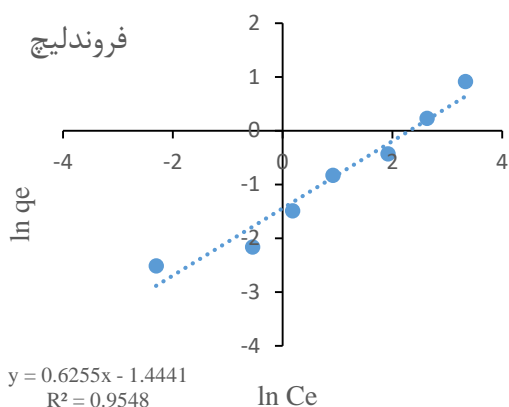


ایزوترم جذب سطحی لانگمویر و فروندلیچ آلیاژ فروسیلیس منحنی‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ برای نانوذرات تیتانیوم در شکل (۸) نشان داده شده است. ضریب رگرسیون مربوط به ایزوترم فروندلیچ ( $R^2 = 0.98$ ) است (جدول ۲). با توجه به ضرایب رگرسیون به دست آمده، مدل فروندلیچ با داده‌های جذب سطحی آرسنیک در جاذب‌های مختلف همخوانی بهتری نشان داد و توزیع جایگاه‌های فعال روی سطوح جاذب‌ها چند لایه بود. در این تحقیق شدت جذب (n) در محدوده ۱۰-۱ و ظرفیت



ایزوترم جذب سطحی لانگمویر و فروندلیچ آلیاژ فروسیلیس منیزیم

منحنی‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ نانوذرات تیتانیوم در شکل (۹) نشان داده شده است. ضریب رگرسیون مربوط به ایزوترم فروندلیچ ( $R^2 = 0.95$ ) است (جدول ۲). با توجه به ضرایب رگرسیون به دست آمده، مدل فروندلیچ با داده‌های جذب سطحی آرسنیک در جاذب‌های مختلف همخوانی بهتری نشان داد و توزیع جایگاه‌های فعال روی سطوح جاذب‌ها چند لایه و به صورت



شکل ۹- ایزوترم جذب سطحی فروندلیج و لانگمیر آرسنیک توسط فروسیلیس منیزیم

جاذبها در pH اسیدی افزایش یافت و با افزایش pH محلول، مقدار جذب کاهش یافت. این آزمایشها سرعت و کارایی بیشتر نانوذرات آهن و تیتانیوم نسبت به آلیاژهای فروسیلیس و فرو سیلیس منیزیم در حذف آرسنیک محلول را نشان داد، اما می توان از مقادیر بیشتر جاذبهای ارزان قیمت و در دسترس مانند آلیاژهای فروسیلیس، برای به حداقل رساندن هزینه و به حداکثر رساندن راندمان حذف آرسنیک آب و خاک استفاده کرد. با توجه به ضرایب رگرسیون به دست آمده، مدل فروندلیج با داده های جذب سطحی آرسنیک در جاذبهای مختلف همخوانی بهتری نشان داد و توزیع جایگاههای فعال روی سطوح جاذبها چند لایه و به صورت غیریکنواخت صورت پذیرفته بود.

بر اساس نظر Donat *et al.* (2005) مدل فروندلیج سطوح جذب و نحوه توزیع محل های تبادلی فعال و انرژی آنها را توصیف می کند. این معادله نقطه ای را برای اشباع شدن ماده جاذب پیش بینی نمی کند و پوشش سطحی نامحدود، نمایانگر جذب چندلایه بر روی سطوح جاذب است.

### نتیجه گیری کلی

نانوذرات آهن و تیتانیوم کارایی بیشتری برای حذف آرسنیک محلول نسبت به فروسیلیس و فرو سیلیس منیزیم داشت. در غلظت های بیشتر آرسنیک محلول، مقدار حذف آن بیشتر شد و با افزایش مقدار نانوذرات، به علت افزایش سطح تماس، در زمان کمتری آرسنیک بیشتری حذف شد. جذب آرسنیک توسط

### REFERENCES

- Ambashta R.D., Sillanpää M. (2010). Water purification using magnetic assistance: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1): 38-49
- Arsiya, F., Sayadi, M.H. and Sobhani, S. (2017). Arsenic (III) Adsorption Using Palladium Nanoparticles from Aqueous Solution. *Journal of water Environmental Nanotechnology*, 2(3), 166-173.
- Asere, T.G., Mincke, S., De Clercq, G. and Verbeke, K. (2017). Removal of Arsenic (V) from Aqueous Solutions Using Chitosan-Red Scoria and Chitosan-Pumice Blends. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14, 1-19.
- Babaakbari Sari, M., Farahbakhsh, M., Savaghebi, Gh.R. and Najafi, N. (2012). Investigation of Arsenic Concentration in Some of the Calcareous Soils of Ghorveh and Arsenic Uptake by Maize, Wheat and Rapeseed in a Natural Contaminated Soil. *Journal of Water and Soil*, 23(4), 1-17.
- Babaei, A.A., Ahmadi, M., Baboli, Z., Jaafarzadeh, N., Goudarzi, G.h., Mostufi, A. (2015). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by nano-sized magnetite modified with SDS. *ISMJ*, 18(5), 944-959.
- Bahrami M., Boroomandnasab S., Kashkuli H. A., Farrokhian Firoozi A., Babaei, Ali. (2012). Removal Of Cd(II) From Aqueous Solution Using Modified Fe3O4 Nanoparticles. *Report and Opinion*, 4(5).
- Bazrafshan, E., Kord Mostafapour, F., Faridi, H., Mahvi, A., Sargazi, Sh. SA. (2013). Removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) from aqueous environments using single-walled carbon nanotubes. *Health Scope*, 2, 39-46.
- Boddu, V.M., Abburi, K., Talbott, J.L., Smith, E.D. and Haasch, R. (2008). Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent. *Water Resercher*, 42, 633-42.
- Caner, N., Kiran, I., Ilhan, S. and Iscen, C.F. (2009). Isotherm and kinetic studies of Burazol Blue ED dye Biosorption by dried anaerobic sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 165, (1-3), 279-84.
- Chang, Y.C. and Chen, D.H. (2005). Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe3O4 magnetic nanoparticles for removal of Cu (II) ions. *Journal of Colloud and Interface*.

- 283 (2), 446-451.
- Chen, G., Liu, X. and Su, CH. (2011). Transport and retention of TiO<sub>2</sub> rutile nanoparticles in saturated porous media under low – ionic – strength condition, Measurements and mechanisms, *Langmuir*, 27: 5393-5402.
- Dang, V.B.H., Doan, H.D., Dang-Vu, T. and Lohi, A. (2009). Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium (II) and copper (II) ions by wheat straw. *Bioresources Technology*, 100, 211-19.
- Debasis, D., Santi, M., Mandal, J., Bhattacharya, Sh. R. and Sanat K. R. (2009). Iron oxide nanoparticle-assisted arsenic removal from aqueous system. *Journal of Environmental Science and Health*, 21,40-58.
- Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E. and Cetisli, H. (2005). Thermodynamics of Pb and Ni adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1), 43–52.
- El-Reash Y.A., Otto M. and Kenawy I.M. (2011). Adsorption of Cr (VI) and As(V) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. *International Journal of Biology Macromology*, 49, 513-22.
- Evita, A., Dimitrios, K., Evan, D. (2014). Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. *Journal of Environmental*, 309-314.
- Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L. and Zhang, Q. (2012). Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides, *Journal of Hazardous Materials*, Volumes 211–212: 317-331.
- Gao, Y., Wahi, R., Kan, A.T., Falkner, J.C., Colvin, V.L. and Tomson, M.B. (2004). Adsorption of Cadmium on anatase nanoparticles effect of crystal size and pH. *Journal of Environmental Nanotechnology*, 9585–9593.
- Gholizadeh, A., Kermani, M., Gholami, M., Farzadkia, M. and Yaghmaeian, K. (2013). Removal efficiency, adsorption kinetics and isotherms of phenolic compounds from aqueous solution using rice bran ash. *Asian Journal of Chemistry*, 781-778.
- Gil, A., Assis, F.C.C., Albeniz, S. and Korili, S.A. (2011). Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays, *Chemical Engineering Journal*, 168(3): 1032-1040.
- Giri, S.K., Das, N.N., and Pradhan, G.C. (2011). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A; Physicochemical and Engineering Aspects*; 389(13), 43-49.
- Habuda-Stani M. and Stjepanović, M. (2015). Arsenic removal by nanoparticles: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(11):8094-8123
- Jafari Mansoorian, H., Mahvi, A.H., Mostafapoor, F.K., Alizade, M. (2013). Equilibrium and synthetic studies of methylene blue dye removal using ash of walnut shell. *Journal of Health in the Field*, 1(3), 48-55.
- Jiang J.Q., Cooper, C., Ouki, S. (2002). Comparison of modified montmorillonite adsorbents: part I: preparation, *characterization and phenol adsorption*. *Chemosphere*, 47(7), 711-16.
- Jiefei, L., Hiroki, G., Akinari, S., Qi, F. and Mei, X. (2017). Removal of trace arsenic to below drinking water standards using a Mn-Fe binary oxide. *Journal of Royal Society of Chemistry*, 1490–1497.
- Mahimairaja, S. N., Bolan, S., Adriano, D. C. and Robinson, B. (2005). Arsenic contamination and its risk management. *Advances in Agronomy*. Elsevier International. 133, 309-314.
- Maleki, A., Eslami, A. (2011). Isotherm and kinetics of arsenic (V) adsorption from aqueous solution using modified wheat straw. *Iranian Journal of Health and Environment*. 3(4), 439-450.
- Moazeni, M., Ebrahimi, A., Rafiei, N. and Pourzamani, H. R. (2016). Removal of Arsenic (III) and Chromium (VI) from Aqueous Solutions Using Nanoscale Zero Valent Iron (nZVI) Particles and Determining Adsorption Isotherms. *Journal of Health System Research*, 13, 126-133.
- Monárrez-Cordero, B. E., Amézaga-Madrid, P., Leyva-Porras, C. C. Miki-Yoshida, M. (2016). Study of the Adsorption of Arsenic (III and V) by Magnetite Nanoparticles Synthesized via AACVD, *Journal of Materials Research*, 220, 185-194.
- Salari, A. Tabarsa, T., Khazaeian, A. and Saraeian, A. (2013). Improving some of applied properties of oriented strand board (OSB) made from underutilized low quality paulownia (*Paulownia fortunei*) wood employing nano-SiO<sub>2</sub>. *Industrial Crops and Products*. 42, 1-9.
- Sanchez, A.G., Ayuso, E.A., and De Blas, O.J. (1999). Sorption of heavy metals from industrial waste water by low-cost mineral silicates. *Clay Minerals*, 34, 469-477.
- Shipley, H.J., Yean, S., Kan, A.T. Tomson, M.B. (2009). Adsorption of arsenic to magnetite nanoparticles: effect of particle concentration, pH, ionic strength, and temperature, *Journal of Environmental Topical Chemical* 28(3): 509–515.
- Siddique, M., Farooq, R., Khalid, A., Farooq, A., Mahmood, Q., Farooq, U. (2009). Thermal-pressure-mediated hydrolysis Of Reactive Blue 19 dye. *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2–3): 1007-1012.
- Simón, M., González, V., Haro, S.D. and GarcíaIn, E.S. (2015). Are soil amendments able to restore arsenic-contaminated alkaline soils? *Journal of Soils Sediments* 15, 117–125.
- Suda, A., Baba, k., Yamaguchi, N., Akahane, I. and Makino, T. (2015). The effects of soil amendments on arsenic concentrations in soil. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1–11.
- Wang, Y., Morin, G., Ona-Nguema, G., Juillot, F., Calas, G. and Brown, G. E. (2011). Distinctive arsenic (V) trapping modes by magnetite nanoparticles induced by different sorption processes. *Environmental Science and*

*Technology*, 45, 7258-7266.

Zhao, X., Shi, Y., Wang, T., Cai, Y. and Jiang, G. (2008). Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical

phenolic compounds from environmental water samples, *Journal of Chromatography* , 1188(2), 140-147