

## مدلسازی فازی فرآیند حذف آرسنیک از آب‌های زیرزمینی با نانو ذرات اکسید آهن

عطاله ندیری<sup>۱</sup>، مریم قره‌خانی<sup>۲</sup>، پریسا لطفی‌نیا<sup>۳</sup>، مهدی اسدی<sup>۴</sup>

تاریخ ارسال: ۱۳۹۹/۰۴/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۷/۱۴

مقاله پژوهشی

### چکیده

مطالعاتی که اخیراً در سطح کشور صورت گرفته، آنومالی آرسنیک با غلظت بیش از حد استاندارد سازمان بهداشت جهانی و ملی (۱۰ ppb) را در منابع آب نشان می‌دهد که استفاده از این آب اثرات جبران ناپذیری بر سلامت انسان دارد. لذا می‌بایست راهکارهای اصولی و هدفمند جهت کاهش آنومالی آرسنیک ارائه گردد. تاکنون استفاده از نانوذرات در کاهش آرسنیک از آب در محیط آزمایشگاهی انجام گرفته است ولی کارایی این نانوذرات در کاهش مقدار آرسنیک در منابع آب زیرزمینی که عموماً دارای کمپلکس‌های مختلف است، بررسی نشده است. در این پژوهش از نانو ذرات اکسید آهن برای کاهش مقدار آرسنیک از منابع آب زیرزمینی استفاده شده است. مطالعات پیشین انجام شده بر روی نانو ذرات اکسید آهن به صورت جداسازی آرسنیک اضافه شده در محیط آزمایشگاهی بوده است ولی چالش اصلی این پژوهش، جداسازی آرسنیک از نمونه آب زیرزمینی می‌باشد. نتایج حاصل از بررسی تاثیر پارامترهای مختلف از جمله pH، دما، زمان تصفیه و مقدار ماده جاذب در جداسازی آرسنیک از آب نشان داد که جداسازی آرسنیک تحت شرایط دمایی بالاتر از دمای محیط، pH اسیدی، زمان ۵ تا ۱۵ دقیقه و مقدار ماده جاذب ۰/۳ گرم در بالاترین میزان راندمان خود قرار دارد. در ادامه این پژوهش، از مدل فازی ساجنو برای شبیه سازی و مدلسازی فرآیند حذف آلاینده آرسنیک از منابع آب زیرزمینی استفاده گردید. نتایج مدل فازی نشان داد که این مدل با مقدار NRMSE و  $R^2$  به ترتیب برابر با ۰/۸ و ۰/۰۳ برای پیش‌بینی تقریبی جذب آرسنیک توسط نانوذرات اکسید آهن بسیار کارآمد می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: آب زیرزمینی، آرسنیک، پاک‌سازی آلودگی، نانوذرات اکسید آهن

<sup>۱</sup> دانشیار، دکتری هیدروژئولوژی، گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، [nadiri.ata@gmail.com](mailto:nadiri.ata@gmail.com) (نویسنده

مسئول)

<sup>۲</sup> دکتری هیدروژئولوژی، گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، [m.gharekhani90@gmail.com](mailto:m.gharekhani90@gmail.com)

<sup>۳</sup> کارشناس ارشد زمین شناسی زیست محیطی، گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، [li.pari.pl@gmail.com](mailto:li.pari.pl@gmail.com)

<sup>۴</sup> کارشناس ارشد شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، [mehdiasadi\\_66@yahoo.com](mailto:mehdiasadi_66@yahoo.com)

## مقدمه

امروزه آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی به‌عنوان منابع تأمین آب شرب بشر، به یکی از مهم‌ترین دغدغه‌های محققین و پژوهشگران رشته‌های مختلف مبدل شده است. آرسنیک یک شبه فلز سنگین و سمی است که به‌طور گسترده‌ای در پوسته زمین پراکنده شده است. نوشیدن آب با درصد آرسنیک بالا به یک تهدید بهداشتی جهانی تبدیل شده است. در نتیجه این موضوع، سازمان بهداشت جهانی ایالات متحده استاندارد میزان آرسنیک را در آب آشامیدنی کمتر از  $10 \mu\text{g/L}$  تعیین کرده است (WHO, 2004).

در طول دهه‌های گذشته تلاش‌های زیادی برای حذف آرسنیک با روش‌های مرسوم به‌صرفه همچون استفاده از اکسیدهای فلزی جاذب (Hu et al., 2008)، کربن فعال (Mohan and Pittman, 2007) و مواد معدنی مانند زئولیت اصلاح شده (Soni and Shukla, 2019) انجام شده است. همچنین مطالعات زیادی بر روی جذب آرسنیک صورت گرفته است اما مشکلی که همیشه در این زمینه بوده، مشکل جداسازی مواد جامد از محلول مورد نظر است. بنابراین برای حل این مشکل می‌توان با تکیه بر نانوذرات که دارای دو ویژگی بارز جذب و مساحت سطح ویژه بالا است به امر پاک‌سازی و حذف آلاینده روی آورد. با توجه به اینکه نانو ذرات آهن را می‌توان با استفاده از صافی از محلول خارج کرد و چون این ماده دارای خاصیت جذب بالایی نیز می‌باشد، لذا در طول سالیان اخیر مطالعات متعددی بر روی آن‌ها انجام گرفته است. در مطالعات اخیر نانو ذرات مختلفی توانایی خود را در این امر به خوبی نشان داده‌اند. در بررسی‌های انجام‌شده بر روی مطالعات پیشین مشخص شد که تمایل به کار کردن با نانو ذرات آهن، آلومینا، اکسید مس، دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید روی، اکسیدهای فلزی مخلوط و کربن فعال در بین پژوهشگران داخل و خارج از کشور برای حذف آلاینده‌های مختلف بسیار بیشتر از دیگر گونه‌های نانو ذرات می‌باشد (Lata and Samadder, 2016). تاکنون پژوهش‌های زیادی بر روی آلودگی خاک‌ها و آب‌ها

نسبت به فلزات سنگین صورت گرفته است (فرزی و همکاران، ۱۳۹۷؛ پورمحمدی و همکاران، ۱۳۹۸) که در این تحقیق با نگاهی به مطالعات گذشته به بررسی حذف آلودگی در محیط آبی با نانو ذرات اکسید آهن پرداخته می‌شود. Deliyanni و همکاران (۲۰۰۳) راندمان جاذب نانو ذرات hydroxous iron oxide، hydroxous ferric oxide، Ferrihydrite و گوتیت را به همراه مقایسه کاربرد آن‌ها در رابطه با جذب آرسنیت و آرسنات در محیطی با  $\text{pH} = 7/5$  بررسی کردند. نتایج مطالعات آن‌ها نشان داد که در بین مواردی که مورد بررسی قرار گرفته، نانو ذرات  $\beta\text{-FeO(OH)}$  عملکرد بهتری دارند. در پژوهشی Kanel و همکاران (۲۰۰۵) از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی برای حذف آرسنیک استفاده کردند و توانستند مقدار متوسطی از آرسنیک (III) را از محلول جدا کنند. اما در ادامه همین پژوهش در سال ۲۰۰۶ محققین موفق شدند با اضافه کردن  $0/1 \text{ g/L}$  ماده جاذب در  $\text{pH} = 7$  و دمای  $25^\circ\text{C}$  تمام غلظت آرسنیک را از آب حذف کنند و همچنین به این نتیجه رسیدند که، این روش بهترین بازدهی را در  $\text{pH}$  طبیعی و محیط اسیدی دارد (Kanel et al., 2006).

با توجه به اینکه تا به حال از نانو ذرات اکسید آهن برای حذف آلاینده آرسنیک از آب زیرزمینی و نیز روش‌های فازی برای مدلسازی این فرایند استفاده نشده است، لذا اهداف این تحقیق عبارت است از: الف) بررسی توانایی نانو ذرات اکسید آهن در پاک‌سازی آرسنیک از نمونه آب منطقه هشت‌رود تا زیر شاخص استاندارد جهانی، ب) ارزیابی و تعیین عوامل موثر در این فرایند، ج) شبیه‌سازی و مدلسازی این فرایند با استفاده از مدل فازی برای پیش‌بینی نتایج حذف آرسنیک.

منطقه هشت‌رود واقع در استان آذربایجان شرقی، یکی از مهم‌ترین مناطقی است که مطالعات زیادی بر روی آلاینده‌های زمین‌زاد آرسنیک در آن صورت گرفته است و نتایج تمامی آن‌ها نشان داده که غلظت

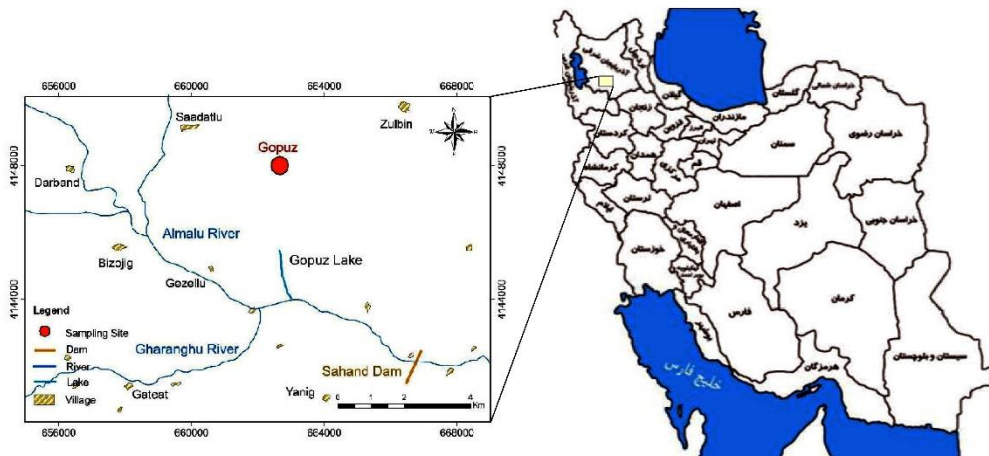
هشترود واقع شده و اراضی مشرف بر روان آب‌های یال شرقی کوه سهند را شامل می‌شود. مختصات UTM محدوده نمونه برداری،  $X=644000$  تا  $X=677000$  طول شرقی و  $Y=4134000$  تا  $Y=4155000$  عرض شمالی می‌باشد که در شکل ۱ موقعیت نقطه نمونه برداری از چشمه‌ای در روستای قوپوز نشان داده شده است

آرسنیک در برخی از نقاط آن چندین برابر استاندارد جهانی می‌باشد (Nadiri et al., 2018).

## مواد و روش‌ها

### منطقه مطالعاتی

منطقه مطالعاتی در استان آذربایجان شرقی در فاصله حدود ۲۵ کیلومتری جنوب غرب شهرستان



شکل (۱): موقعیت نقطه نمونه برداری

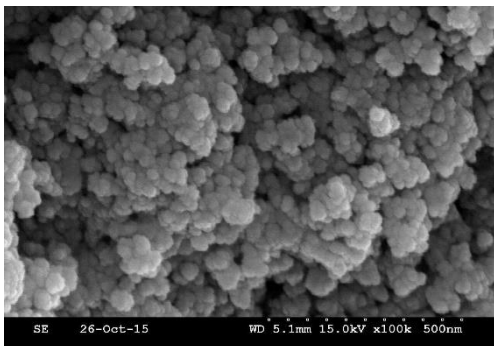
صورت قله‌های پراکنده آتشفشانی به صورت منفرد یا مختلط در ناحیه، دیده می‌شوند (ندیری و همکاران، ۱۳۹۱).

از نظر هیدروژئولوژیکی در محدوده مطالعاتی سفره آب زیرزمینی از تعدادی سفره‌های هتروژن تشکیل شده است و بیشتر آبخوان‌های محلی در حاشیه رودخانه‌های آلمالو و قرنقو قرار دارند که در حال حاضر نیز برای آب شرب روستاهای منطقه از جمله روستای قوپوز از منابع آب زیرزمینی حاشیه این رودخانه‌ها استفاده می‌شود. شرایط هیدروژئولوژیکی منطقه در ارتباط مستقیم با سازندهای زمین‌شناسی و زمین‌ساخت منطقه است. آب‌های سطحی و زیرزمینی منطقه به هم مرتبط هستند به طوری که آب‌های سطحی ناشی از بارش جوی و ذوب برف دامنه‌های سهند ضمن نفوذ در زمین

### زمین‌شناسی منطقه

در محدوده مطالعاتی سازندهای به سن میوسن تا کواترنری وجود دارد. سازندهای زمین‌شناسی منطقه به دو بخش مهم تقسیم می‌شوند: ۱- نهشته‌های سازند قرمز فوقانی: نهشته‌های این سازند از نوع تخریبی می‌باشد و رسوبات تخریبی گچ و نمک به‌ویژه در بخش زیرین آن به فراوانی دیده می‌شود، به همین دلیل است که آب‌های جاری و چشمه‌هایی که در این سازند ایجاد شده اند املاح گچی و نمکی فراوان دارند. ۲- نهشته‌های آذرآواری و گدازه‌های توده آتشفشانی سهند: گدازه‌های سهند و نهشته‌های آذرآواری آن، بخش وسیعی از گستره مورد بررسی را می‌پوشاند. در گستره مورد بررسی حوضه آبریز قرنقو، تنها گدازه‌های داسیتی و کوارتز - آندزیتی است که این گدازه‌ها به

یک ناحیه از مولکول‌هایی است که در اثر به کار بردن اشعه اولتراسونیک قوی (۲۰-۴۰ kHz) واکنش شیمیایی انجام داده‌اند. در واقع سونوشیمیایی یک پدیده فیزیکی صوتی است. اتفاقات اصلی در فرایند سونوشیمیایی، ایجاد، رشد و از بین رفتن حباب در یک مایع است. در یک حمام سونو گیشن آب به هیدروژن پر اکسید تبدیل می‌شود. در مرحله اول، حبابها رشد می‌کنند بدین صورت که بخار محلول در حباب نفوذ می‌کند سپس در مرحله بعد، حباب منفجر می‌شود (اسدی و همکاران، ۱۳۹۴).



شکل (۲): تصویر SEM نانوذرات اکسید آهن صفر ظرفیتی

### تهیه مواد مورد نیاز

طی این تحقیق، از چشمه قوپوز، نمونه آب زیرزمینی تحت شرایط نمونه برداری استاندارد در بطری های پلی اتیلنی به گنجایش ۱ لیتر برداشته شد. در هر ظرف نمونه برای جلوگیری از رسوب آرسنیک و محلول ماندن آن، چند قطره از محلول های تثبیت کننده اسید نیتریک ۰/۱ مولار اضافه گردید.

به منظور ساخت محلول های نمک آهن (III) کلرید و هیدروکسید سدیم از پودر  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  و قرص  $NaOH$  (مرک، آلمان) استفاده شد. سنتز نانوذرات اکسید آهن با قرار گرفتن ۵۰ ml محلول نمک آهن (III) کلرید در دستگاه التراسونیک با شدت ۹ kHz و توان ۲۷ w و اضافه کردن ۵۰ ml هیدروکسید سدیم به آن در مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. سپس، مقادیر ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ گرم بر لیتر از

به صورت جریان های زیرسطحی به آب های زیرزمینی می پیوندند و آب های زیرزمینی در بسیاری از مناطق به واسطه زمین ساخت منطقه و از طریق چشمه ها به سطح زمین راه می یابند که این امر عامل اصلی انتشار آرسنیک در منطقه به شمار می رود. بیشتر این منابع آبی در ارتباط با سازند سرخ میوسن و نهشته های کواترنری هستند (Nadiri et al., 2018).

### منشأ آرسنیک در منطقه

غلظت آرسنیک آب منطقه مطالعاتی با انجام آزمایش طیفسنجی جذب اتمی به میزان ۶۸۰ ppb برآورد شده که وجود مقادیر بالای آرسنیک در منابع آب منطقه بیشتر از سازندهای زمین شناسی مرتبط با فعالیت ماگمایی، دگرگونی، زمین ساخت و تخلخل منطقه و به واسطه فرایندهای تقابل آب-سنگ طبیعی منشأ می گیرد. با توجه به اینکه هیچ گونه فعالیت آلوده کننده صنعتی و شهری در منطقه دیده نمی شود بنابراین تنها منشأ انسان زاد آرسنیک در منطقه را می توان استفاده از کود و سموم شیمیایی دارای آرسنیک در نظر گرفت که به دلیل استفاده محدود از این سموم در منطقه، عامل اصلی آلودگی به شمار نمی آید. در نتیجه بر پایه شواهد موجود، آلودگی آرسنیک در منطقه از نوع زمین زاد (ژئوژنیک) می باشد (ندیری و همکاران، ۱۳۹۱).

### روش سنتز نانوذرات

در این پژوهش روش بکار گرفته شده برای سنتز نانو ذرات اکسید آهن، استفاده از التراسوند می باشد (Xu et al., 2013). در شکل ۲ تصویری از نانوذرات اکسید آهن صفر ظرفیتی در زیر میکروسکوپ الکترونی ارائه شده است. اولتراسوند به عنوان امواج صوتی با فرکانس بالاتر از حد شنوایی انسان تعریف می شود. استفاده از انرژی اولتراسوند روش متفاوتی است که شدت انرژی حاصل از متلاشی شدن حباب ها در یک میدان صوتی، آن را بر سایر روش های تهیه مواد ارجحیت بخشیده است. مزیت اصلی این روش ارزان بودن آن است همچنین سونوشیمیایی تحقیق بر روی



مدل فازی دسته بندی داده‌ها می‌باشد که بستگی به نوع مدل فازی استفاده شده دارد. مدل‌های فازی به سه روش مختلف ممدانی، لارسن و ساگنو قابل اجراست که در این پژوهش از مدل فازی ساگنو استفاده شده است.

### نتایج و بحث

در این پژوهش آزمایش‌های مختلف در شرایط زمانی، دمایی، pH و غلظت‌های جاذب متفاوت انجام گرفت. لزوم انجام این آزمایش‌های متعدد در شرایط مختلف برای مشخص شدن بهترین راندمان نانوذرات جاذب است که برای این امر باید ارتباط بین این پارامترها (زمان، دما، pH و غلظت جاذب) مشخص شود. در ادامه با تفکیک عملکرد و تأثیر پارامترها توسط نمودارهای رسم شده، نتایج جذب آرسنیک مورد بحث قرار گرفته است.

#### تأثیر pH در جذب نانوذرات اولیه

در حذف آرسنیک توسط نانوذرات اکسید آهن، pH از مهم‌ترین عوامل میزان راندمان جذب می‌باشد. با توجه به اینکه pH نمونه آب زیرزمینی به میزان ۷/۶ اندازه‌گیری شده بود، بنابراین pH‌های تعیین شده برای آزمایش جذب ۵/۵، ۶، ۷ و ۸ در نظر گرفته شد. برای بررسی تأثیر pH در جذب آرسنیک، مقدار ماده جاذب به صورت ثابت و برابر ۰/۱ g در نظر گرفته شد سپس میزان جذب در دمای ثابت و در زمان‌های مختلف ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه و نیز pH‌های مختلف اندازه‌گیری شد. شکل ۳، غلظت آرسنیک نمونه آب را بعد از فرآیند جذب در pH ها و زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود نمونه‌هایی که در pH برابر ۵/۵ مورد آزمایش قرار گرفته‌اند، در تمام زمان‌ها مقدار آرسنیک آن‌ها صفر و یا در محدوده استاندارد WHO قرار گرفته است. مثلاً در  $pH=8$  با مقدار ماده جاذب ۰/۱ g و در زمان ۲۰ دقیقه، مقدار آرسنیک برابر ۳۸۰ ppb می‌باشد که این مقدار در  $pH=5/5$  و زمان ۲۰ دقیقه به صفر رسیده است.

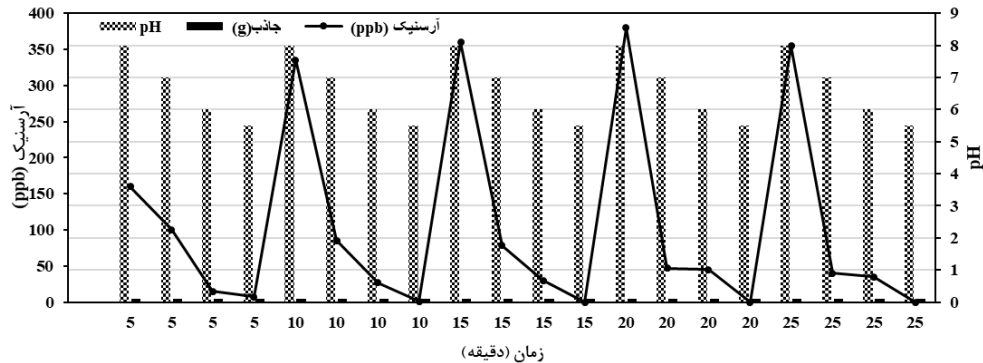
نانوذرات اکسید آهن با ۱۰۰ میلی لیتر از نمونه آب- زیرزمینی مخلوط شد. تنظیم pH محلول‌ها در محدوده ۵، ۵/۵، ۶، ۷ و ۸ توسط سود (NaOH) و اسید کلریک (HCl) انجام گرفت و نیز اختلاط با سرعت ۲۵۰ rpm تحت شرایط دمایی ۲۵، ۳۰ و ۳۵ درجه سانتیگراد به مدت ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه صورت گرفت. در مرحله بعد، نمونه‌ها از فیلتر Whatman42 عبور داده شد و سپس با سرعت ۳۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ گردید. در این پژوهش نمونه‌ها به دو دسته تقسیم شدند. دسته اول نمونه‌هایی که با نانوذرات اولیه سنتز شده جذب داده شدند و دسته دوم نمونه‌هایی که از نانوذرات بازیابی شده برای جذب آرسنیک از آن‌ها استفاده شد. در نهایت، غلظت آرسنیک توسط دستگاه AAS مدل ۲۲۰ Varian اندازه‌گیری و نتایج آن جهت بررسی راندمان حذف به ازای پارامترهای در نظر گرفته شده مورد بررسی قرار گرفت.

#### منطق فازی

Zadeh در سال ۱۹۶۵ تئوری فازی را برای اولین بار در مقاله‌ای با عنوان مجموعه‌های فازی ارائه نمود که در مدل‌سازی سیستم‌های پیچیده بسیار مفید می‌باشد (Zadeh, 1965). مجموعه‌های فازی مرزهایی مبهم و تدریجی میان مرزهای تعریف شده دارند که برای برابری با ماهیت عدم قطعیت در سامانه و خطاهای انسانی مناسب هستند. بنابراین در مدل‌سازی پدیده‌های که دارای عدم قطعیت می‌باشد، استفاده از مدل فازی می‌تواند روش مفیدی باشد. همچنین مهارت‌های انسانی نقش مهمی در روند این روش دارند چرا که روشی مبتنی بر دانش است (Saberi Nasr et al., 2013). مدل فازی، مدلی مناسب برای کاهش خطای برآوردی و انسانی می‌باشد و با توجه به اینکه در اکثر مطالعات آزمایشگاهی عدم قطعیت مربوط به خطای انسانی و یا تجهیزات آزمایشگاهی وجود دارد از این روش در این پژوهش از مدل فازی برای شبیه‌سازی و مدل‌سازی فرایند حذف آلاینده آرسنیک از منابع آب زیرزمینی استفاده گردید. اولین مرحله در ایجاد یک

میزان خود قرار دارد

بنابراین راندمان حذف در pH های اسیدی در بالاترین

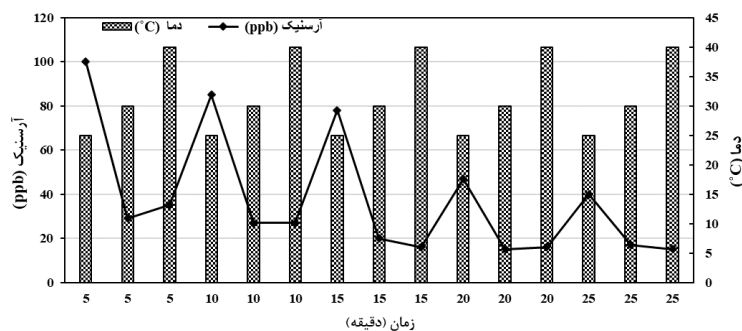


شکل (۳): نمودار تغییرات غلظت آرسنیک به ازای تغییرات pH

داده است. افزایش تحرک مولکول‌ها در اثر افزایش دما عامل اصلی بالا رفتن جذب آرسنیک در نمونه آب می‌باشد. ولی با توجه به اینکه با افزایش دما از ۳۰ به ۴۰ درجه سانتی‌گراد تغییر قابل توجهی در روند جذب دیده نشد از این رو می‌توان در نظر داشت که دمای بهینه برای جذب آرسنیک ۳۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. پیش‌بینی می‌شود دلیل استفاده مطالعات گذشته از دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد برای جذب آرسنیک و همچنین نبود عناصر مختل‌کننده عملکرد جذب بوده است.

### تأثیر دما در جذب نانوذرات اولیه

دما نیز یکی از عوامل مهم در امر جذب آرسنیک توسط نانوجاذب‌های اکسید آهن می‌باشد. به منظور بررسی تأثیر دما در جذب آرسنیک، مقدار ماده جاذب به صورت ثابت و برابر ۰/۱ g در نظر گرفته شد سپس میزان جذب در pH ثابت و در زمان‌های مختلف ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه و نیز دماهای ۲۵، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری میزان جذب آرسنیک در دماهای مختلف که در شکل ۴ ارائه شده است، نشان داد که بیشترین میزان جذب آرسنیک در دمای بین ۲۵ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد رخ



شکل (۴): نمودار تغییرات غلظت آرسنیک به ازای تغییرات دما

کاربردی و صنعتی شدن روش‌های جداسازی آلاینده‌ها شناخته شده است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری میزان جذب در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه نشان

### تأثیر زمان در جذب نانوذرات اولیه

زمان تصفیه به عنوان یک فاکتور اساسی در امر

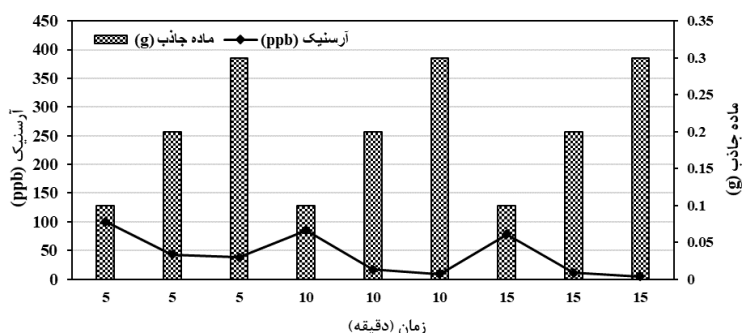


آرسنیک از نمونه آب، پارامترهای دما و pH به صورت ثابت در نظر گرفته شد و سپس میزان جذب در زمان-های مختلف ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه و نیز مقادیر جذب‌های ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ گرم اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از انجام آزمایش برای جذب‌های ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ گرم نشان داد که مقدار ۰/۳ g نانوذرات اکسید آهن (ماده جذب) راندمان بهتری نسبت به مقادیر دیگر داشته و میزان آرسنیک را به حد مجاز استاندارد ملی رسانده است (شکل ۵). با افزایش نانوذرات اکسید آهن در نمونه آب زیرزمینی، میزان جذب آرسنیک به دلیل افزایش سطح جذب با آلاینده افزایش می‌یابد.

داد که با افزایش زمان، میزان جذب آرسنیک از نمونه آب زیرزمینی افزایش یافته است (اشکال ۳ و ۴). دلیل این افزایش جذب به ازای افزایش زمان به خاطر افزایش میزان پراکندگی جذب و افزایش تماس سطحی با آرسنیک می‌باشد و این حالت تا جایی ادامه پیدا می‌کند که تمامی سطح محلول به وسیله جذب دربرگرفته شده و سپس میزان جذب آلاینده را یکنواخت می‌سازد.

### تأثیر غلظت جذب در جذب نانوذرات اولیه

برای بررسی تأثیر غلظت ماده جذب در حذف



شکل (۵): نمودار تغییرات غلظت آرسنیک به ازای تغییرات مقدار ماده جذب

در این پژوهش به منظور تعیین دسته‌ها، شعاع‌های دسته‌بندی متفاوت از ۰/۱ تا ۱ بررسی شد و قوانین متفاوتی نیز تولید گردید سپس شعاع دسته‌بندی ۰/۴ بر اساس کمترین مقدار RMSE، به عنوان شعاع دسته‌بندی بهینه انتخاب شد و ۲۸ قانون اگر-آنگاه ایجاد گردید. تابع عضویت استفاده شده برای داده‌های ورودی تابع گوسی بود و تابع عضویت خروجی مدل از نوع خطی است که بر پایه داده‌های ورودی ساخته می‌شود. نتایج حاصل از اجرای مدل فازی براساس معیارهای خطا (NRMSE) و ضریب تبیین ( $R^2$ ) مورد ارزیابی قرار گرفت که در جدول ۱ ارائه شده است. نتایج مدل فازی نشان داد که این مدل برای پیش‌بینی تقریبی راندمان جذب آرسنیک توسط نانوذرات اکسید آهن بسیار کارآمد می‌باشد.

### مدل منطق فازی

در تحقیق حاضر از مدل فازی ساجنو برای شبیه‌سازی و مدل‌سازی فرایند حذف آلاینده آرسنیک از منابع آب زیرزمینی استفاده شده است که تاکنون از این مدل در زمینه پیش‌بینی نتایج حذف آرسنیک استفاده نشده است. در این روش پارامترهای pH، دما، زمان و غلظت ماده جذب به عنوان ورودی‌های مدل و مقدار آرسنیک به عنوان خروجی مدل تعریف شدند و نیز ۸۰ درصد از داده‌ها برای مرحله آموزش (Train) و ۲۰ درصد برای مرحله آزمایش (Test) انتخاب شدند و سپس مدل‌سازی در محیط نرم‌افزار Matlab انجام گرفت. به منظور دسته‌بندی داده‌ها و تعیین تابع عضویت از روش کاهشی (Subtractive) استفاده شد.

آرسنیک (چندین برابر بیشتر از حد استاندارد جهانی) در منطقه مشاهده شده که طی مطالعات صورت گرفته مشخص شده منشأ آرسنیک مرتبط با سازندها و تکنونیک منطقه می باشد. در سال های اخیر استفاده از نانوذرات در کاهش آرسنیک در منابع آب در محیط آزمایشگاهی انجام گرفته است ولی هنوز کارایی این نانوذرات در کاهش مقدار آرسنیک در منابع آب زیرزمینی که عموماً دارای کمپلکس های مختلف است، استفاده نشده است. در این پژوهش از نانو ذرات اکسید آهن برای کاهش مقدار آرسنیک در منابع آب زیرزمینی که مقادیر آرسنیک در آن بیش از ۳۸۰ ppb است استفاده شد. چالش اصلی این پژوهش، جداسازی آرسنیک از نمونه آب زیرزمینی بوده که توسط پارامترهای مختلف از جمله پارامترهای دما، زمان، pH و مقدار ماده جاذب بررسی شد. نتایج آزمایشات نشان داد که جذب آرسنیک تحت شرایط دمایی بالاتر از دمای محیط و همچنین pH اسیدی، در بالاترین میزان را ند مان خود قرار دارد. همچنین زمان ۵ تا ۱۵ دقیقه و مقدار ماده جاذب ۰/۳ گرم، بالاترین میزان جذب را از خود نشان دادند. بنابراین نانوذرات اکسید آهن سنتز شده یک جاذب قوی و مقرون به صرفه در راستای حذف و کاهش آنومالی آرسنیک از آب منطقه قوچوز-هشترو است و کارایی خوبی در محیط اسیدی و دمای بالا دارد. این نانوذرات تحت شرایط بهینه از پارامترهای در نظر گرفته شده، آنومالی مورد نظر را حذف و یا در محدوده استاندارد جهانی قرار داده است. در ادامه این پژوهش، مدلسازی فرآیند جذب آرسنیک توسط مدل فازی ساجنو انجام گرفت که بر پایه نتایج حاصل از این مدل می توان مقدار حذف و جذب آرسنیک را در شرایط مختلف (pH، دما، زمان و مقدار غلظت جاذب های متفاوت) پیش بینی کرد و با این کار به نوعی می توان در وقت و هزینه صرفه جویی کرد

جدول (۱): نتایج حاصل از مدل فازی ساجنو در مراحل

#### آموزش و آزمایش

معیار ارزیابی	آموزش	آزمایش
NRMSE	۰/۰۲۵	۰/۰۳۹
R <sup>2</sup>	۱	۰/۸۰۴

با توجه به نتایج بدست آمده در استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی برای حذف آرسنیک، توانایی حذف توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی مشخص شده است. همچنین طبق گزارشاتی از Kanel و همکاران (۲۰۰۶)، با استفاده از NZVI<sup>۱</sup> در محدوده pH خنثی و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد با ۰/۱ گرم ماده جاذب، ۱۰۰ میلی گرم از آرسنیک را از آب حذف کردند، کوهپایه زاده و همکاران (۱۳۹۱)، نیز با استفاده از ۰/۵ گرم NZVI در محدوده pH ۱۰-۵ و دمای ۲۵ درجه حذف ۸۰٪ آرسنیک محلول در آب را گزارش کردند.

مقادیر بالای یون های محلول در آب های زیرزمینی علامت سوالی برای جذب آرسنیک توسط نانوجاذبها بشمار می رود. در این پژوهش استفاده از نانوذرات اکسید آهن صفر ظرفیتی برای حذف آرسنیک محلول زمین زاد از آب زیرزمینی برای اولین بار آزمایش شده است، که نتایج حاصله نشان دهنده جذب کامل آرسنیک محلول در pH= ۵/۵ و دمای ۲۵-۳۰ درجه سانتی گراد با استفاده از ۰/۳ گرم نانوذرات آهن صفر ظرفیتی می باشد. در پژوهش انجام شده مقدار آرسنیک محلول در آب از ۳۸۰ ppb به زیر حد مجاز استاندارد جهانی (کمتر از ۱۰ ppb) رسید.

### نتیجه گیری

آرسنیک یک فلز سنگین و سمی است که در بدن انسان باعث بیماری های پوستی و انواع سرطان می شود. بر اساس نتایج آنالیز نمونه های آبی چشمه های روستای قوچوز هشترو، مقادیر بالایی از

<sup>۱</sup> Nano scale Zero Valent Iron



## منابع

- اسدی، م.، م. پیروزمند، و م. خاتمیان اسکویی. ۱۳۹۴. سنتز Ni/MCM-۴۱ به روش پسا سنتز و مستقیم و مقایسه کارایی آن‌ها با نانو ذرات نیکل در جذب  $CO_2$ . پایان نامه کارشناسی ارشد نانوشیمی، دانشگاه تبریز.
- پورمحمدی، پ.، م. فراستی، ب. فرهادی و م. پیر صاحب. ۱۳۹۸. بررسی تأثیر غلظت جریان ورودی به ستون بستری ثابت بر روی حذف کادمیم توسط جاذب کنوکارپوس. نشریه مهندسی آبیاری و آب ایران، دوره ۹، شماره ۳، ص ۱۹۴-۱۸۲.
- فرزی، س.، م. فراستی، ب. فرهادی بانسوله و م. پیر صاحب. ۱۳۹۷. حذف کادمیم از محلول آبی توسط نانو ساختار پوشال نیشکر. نشریه مهندسی آبیاری و آب ایران، دوره ۸، شماره ۳، ص ۲۲۳-۲۱۰.
- کوهپایه‌زاده، ح.، ع. تراپیان، غ. نبی بیدهندی و ن. حبشی. ۱۳۹۱. تاثیر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر حذف آرسنیک پنج ظرفیتی از آب آشامیدنی. نشریه آب و فاضلاب، شماره ۸۳، ص ۶۷-۶۰.
- ندیری، ع.ا.، ا. اصغری مقدم، ف. صادقی‌اقدم و ح. آقایی. ۱۳۹۱. بررسی آنومالی آرسنیک موجود در منابع آب سد سهند. نشریه محیط‌شناسی، دوره ۳۸، شماره ۳، ص ۷۴-۶۱.
- Deliyanni, E.A., D.N. Bakpyannakis, A.I. Zouboulis and K.A. Matis. 2003. Sorption of As (V) ions by akaganeite-type nanocrystals. *Chemosphere Journal*, 50 (1): 155-163.
- Hu, J.S., L.S. Zhong, W.G. Song and L.J. Wan. 2008. Synthesis of Hierarchically Structured Metal Oxides and their Application in Heavy Metal Ion Removal. *Advanced Materials Journal*, 20 (15): 2977-2982.
- Kanel, S.R., J.M. Greneche and H. Choi. 2006. Arsenic (V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environmental Science & Technology Journal*, 40 (6): 2045-2050.
- Kanel, S.R., B. Manning, L. Charlet and H. Choi. 2005. Removal arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science & Technology Journal*, 39(5): 1291-1298.
- Lata, S. and S.S. Samadder. 2016. Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review. *Journal of Environmental Management*, 166: 387-406.
- Mohan, D. and J.C.U. Pittman. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- a critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142 (1-2): 1-53.
- Nadiri, A.A., F. Sadeghi Aghdam, R. Khatibi and A. Asghari Moghaddam. 2018. The problem of identifying arsenic anomalies in the basin of Sahand dam through risk-based 'soft modelling'. *Science of the Total Environment*, 613: 693-706.
- Saberi Nasr, A., M. Rezaei and M. Dashti Barmaki. 2013. Groundwater contamination analysis using Fuzzy Water Quality index (FWQI): Yazd province, Iran. *Geopersia journal*, 3 (1): 47-55.
- Soni, R. and D.P. Shukla. 2019. Data on Arsenic (III) removal using zeolite-reduced graphene oxide composite. *Journal of Data in Brief*, 22: 871-877.
- World health organization (WHO). 2004. Guide for drinking water quality, 3rded, Geneva.
- Xu, H., B. W. Zeiger and K.S. Suslick. 2013. Sonochemical synthesis of nanomaterials. *Journal of Chemical Society Reviews*, Issue 7.
- Zadeh, L.A. 1965. Fuzzy sets. *Information and Control*, 8 (3): 338-353.



## Fuzzy modeling of arsenic removal process from groundwater by iron oxide nanoparticles

Ata Allah Nadiri<sup>۱</sup>, Maryam Gharekhani<sup>۲</sup>, Parisa Lotfinia<sup>۳</sup>, Mehdi Asadi<sup>۴</sup>

### Abstract

In recent studies in Iran, arsenic anomalies have shown in excess of the WHO standard (10 ppb) in water resources that the use this water has irreparable effects on human health. Therefore, it is necessary to offer a solution for reducing the arsenic anomalies. In recent years, nanoparticles have been used to reduce the arsenic concentration in water resources at syntheses samples. However, the performance of these nanoparticles to reduce the arsenic concentration in groundwater resources, which generally have different complexes, has not been investigated. In this study, iron oxide nanoparticles have been used to reduce the arsenic anomalies from groundwater resources. Previous studies on iron oxide nanoparticles have been to isolate arsenic added in the laboratory, but the main challenge of this study is the separation of arsenic from groundwater sample. The results of investigation the effective various parameters such as pH, temperature, filtration time and the adsorbent amount on the separation of arsenic from groundwater showed that the highest separation is the temperature conditions above ambient temperature, low pH, time 5 to 15 minutes and the adsorbent amount 0.3 g. Finally, Sugeno fuzzy model was used to simulate and model the process of removing arsenic pollutants from groundwater sources. The fuzzy model results showed this model is very efficient for approximate prediction of arsenic adsorption by iron oxide nanoparticles with NRMSE = 0.03 and R2 = 0.8.

**Keywords:** Arsenic: Pollution treatment: Groundwater: Iron oxide nanoparticles

<sup>۱</sup> Associate Professor, Department of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran, Email address: nadiri.ata@gmail.com.

<sup>۲</sup> PhD., Department of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran, Email address: m.gharekhani90@gmail.com.

<sup>۳</sup> MSc., Department of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran, Email: li.pari.pl@gmail.com.

<sup>۴</sup> MSc., Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran, Email: mehdi.asadi\_66@yahoo.com.

## Extended Abstract

## Research Paper

**Fuzzy modeling of arsenic removal process from groundwater by iron oxide nanoparticles**Ata Allah Nadiri<sup>1</sup>, Maryam Gharekhani<sup>2</sup>, Parisa Lotfinia<sup>3</sup>, Mehdi Asadi<sup>4</sup>

<sup>1</sup>. Associate Professor, Department of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran, Email address: nadiri.ata@gmail.com.

<sup>2</sup>. PhD. Department of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran, Email address: m.gharekhani90@gmail.com.

<sup>3</sup>. MSc., Department of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran, Email: li.pari.pl@gmail.com.

<sup>4</sup>. MSc. Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran, Email: mehdi.asadi\_66@yahoo.com.



10.22125/IWE.2020.214333.1272

Received:

**02. July.2020**

Accepted:

**05. October.2020**

Available online:

**10. January.2022**

Keywords: **Arsenic  
Pollution treatment  
Groundwater  
Iron  
oxide nanoparticles**

**Abstract**

In recent studies in Iran, arsenic anomalies have shown in excess of the WHO standard (10 ppb) in water resources that the use this water has irreparable effects on human health. Therefore, it is necessary to offer a solution for reducing the arsenic anomalies. In recent years, nanoparticles have been used to reduce the arsenic concentration in water resources at syntheses samples. However, the performance of these nanoparticles to reduce the arsenic concentration in groundwater resources, which generally have different complexes, has not been investigated. In this study, iron oxide nanoparticles have been used to reduce the arsenic anomalies from groundwater resources. Previous studies on iron oxide nanoparticles have been to isolate arsenic added in the laboratory, but the main challenge of this study is the separation of arsenic from groundwater sample. The results of investigation the effective various parameters such as pH, temperature, filtration time and the adsorbent amount on the separation of arsenic from groundwater showed that the highest separation is the temperature conditions above ambient temperature, low pH, time 5 to 15 minutes and the adsorbent amount 0.3 g. Finally, Sugeno fuzzy model was used to simulate and model the process of removing arsenic pollutants from groundwater sources. The fuzzy model results showed this model is very efficient for approximate prediction of arsenic adsorption by iron oxide nanoparticles with NRMSE = 0.03 and R2 = 0.8.

## 1. Introduction

In recent decades, many attempts have been done to remove arsenic by cost-effective methods such as the use of adsorbent metal oxides (Hu et al., 2008; Lata and Samadder, 2016), activated carbon (Mohan and Pittman, 2007), and minerals such as modified zeolite (Soni and Shukla, 2019). Also, many studies have been done on the adsorption of arsenic (Deliyanni et al., 2003; Kanel et al., 2005), but the one of problems in this field is the separating solids from the solution. Therefore, to solve this problem, it is possible to clean and remove contaminants by relying on nanoparticles that have high adsorption and high specific surface area. Due to the iron nanoparticle has a high adsorption property, it can be removed from the solution using a filter. Therefore, in recent years several studies have been successfully done on them

## 2. Materials and Methods

The study area is located in the southwest of Hashtrood city, East Azerbaijan province. In this research, iron oxide nanoparticles are used to remove the arsenic contamination from the groundwater of Qupuz spring and then Sugeno fuzzy model is used to model this process. The synthesis of iron oxide nanoparticles was performed by 50 ml iron (III) chloride salt solution in an ultrasonic device with an intensity of 9 kHz, the power of 27 w and adding 50 ml of sodium hydroxide to it for 30 minutes at 80 °C. Then, 0.1, 0.2 and 0.3 g/L of iron oxide nanoparticles were mixed with 100 ml of groundwater sample. The pH of the solutions was adjusted in the range of 5, 5.5, 6, 7 and 8 by sodium hydroxide (NaOH) and hydrochloric acid (HCl), mixing at 250 rpm under temperatures of 25, 30 and 35 °C for 5, 10, 15, 20 and 25 minutes. Next, the samples were passed through a Whatman42 filter and then centrifuged at 3000 rpm for 10 minutes. Finally, the concentration of arsenic was measured by AAS device, and then its results were analyzed to evaluate the removal efficiency for the considered parameters.

Fuzzy model is a suitable model for reducing estimated and human error. Due to there is uncertainty related to human error or laboratory equipment in most laboratory studies, in this study the fuzzy modeling has been used to simulate and model the process of removing arsenic contaminant from groundwater sources. The pH, temperature, time and concentration of adsorbent were defined as model inputs and arsenic concentration as model output. Also, 80% of the data and 20% of the data were selected for the training and testing phase, respectively.

## 3. Results

The results of investigation the effective various parameters such as pH, temperature, filtration time and the adsorbent amount on the separation of arsenic from groundwater sample showed that the highest separation is the temperature conditions above ambient temperature, low pH, time 5 to 15 minutes and the adsorbent amount 0.3 g. In fuzzy modeling, different classification radii from 0.1 to 1 were investigated to determine the categories. Then, the optimal classification radius was obtained 0.4 based on the minimum value of RMSE. Also, 28 if-then rules were produced. The fuzzy model results showed this model is very efficient for approximate prediction of arsenic adsorption by iron oxide nanoparticles with NRMSE = 0.03 and R<sup>2</sup> = 0.8.

## 4. Discussion and Conclusion

The results of the research showed that the separation of arsenic from groundwater by iron oxide nanoparticles at temperatures above ambient temperature and acidic conditions has the highest efficiency. Therefore, the synthesized iron oxide nanoparticles are a strong and cost-effective adsorbent for removing and reducing arsenic anomalies from the groundwater of Qupuz-Hashtrood region and have good performance in acidic condition and high temperature.

## 5. Six important references

1. Deliyanni, E.A., D.N. Bakpyannakis, A.I. Zouboulis and K.A. Matis. 2003. Sorption of As (V) ions by akaganeite-type nanocrystals. *Chemosphere Journal*, 50 (1): 155-163.

2. Hu, J.S., L.S. Zhong, W.G. Song and L.J. Wan. 2008. Synthesis of Hierarchically Structured Metal Oxides and their Application in Heavy Metal Ion Removal. *Advanced Materials Journal*, 20 (15): 2977-2982.
3. Kanel, S.R., B. Manning, L. Charlet and H. Choi. 2005. Removal arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science & Technology Journal*, 39(5): 1291-1298.
4. Lata, S. and S.S. Samadder. 2016. Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review. *Journal of Environmental Management*, 166: 387-406.
5. Mohan, D. and J.C.U. Pittman. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-a critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142 (1-2): 1-53.
6. Soni, R. and D.P. Shukla. 2019. Data on Arsenic (III) removal using zeolite-reduced graphene oxide composite. *Journal of Data in Brief*, 22: 871-877.

**Conflict of Interest**

Authors declared no conflict of interest.