

## مقاله پژوهشی

## بهینه سازی حذف آرسنات توسط نانولوله کربنی تک جداره به روش پاسخ سطحی (RSM)

ذبیح ا.، یوسفی<sup>۱</sup>، رمضانعلی دیانتي تیلکی<sup>۲</sup>، رضاعلی محمدپور تهمتن<sup>۳</sup>، پونه ابراهیمی<sup>۴</sup>، مهدی سیدی راد<sup>۵\*</sup>

<sup>۱</sup> دانشیار و عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران  
<sup>۲</sup> دانشیار و عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران  
<sup>۳</sup> دانشیار و عضو هیئت علمی گروه آمار زیستی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران  
<sup>۴</sup> استادیار و عضو هیئت علمی دانشگاه گلستان - گروه شیمی - گرگان، استادیار و عضو هیئت علمی دانشگاه گنبد کاووس - گروه شیمی - گنبد کاووس - ایران  
<sup>۵</sup> دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط و عضو کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

\* نویسنده مسئول: دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

پست الکترونیک: rad\_mehdi6@yahoo.com

وصول: ۹۱/۶/۲۷ اصلاح: ۹۱/۸/۶ پذیرش: ۹۱/۱۲/۲۱

## چکیده

**زمینه و هدف:** آلودگی منابع آب به آرسنیک، یک مشکل جهانی است. نوشیدن آب غنی از آرسنیک در درازمدت، سبب آثار بهداشتی مختلف از جمله مشکلات پوست، سرطان پوست، سرطان مثانه، کلیه و ریه، و بیماری های رگ های خونی و احتمالا دیابت، فشار خون بالا و اختلالات تولید مثل می شود. نانو لوله های کربنی (CNTS) از جاذب های نوین در عرصه نانو تکنولوژی است که در مطالعات گوناگون مورد تحقیق قرار گرفت. در این تحقیق، بهینه سازی حذف آرسنات توسط نانولوله کربنی تک جداره به روش پاسخ سطحی مطالعه می شود.

**مواد و روش کار:** نانولوله های کربنی از پژوهشکده صنعت نفت ایران تهیه گردید. ابتدا بوسیله اسید نیتریک عامل دار شد و کارایی حذف آرسنات سنجش گردید. آزمایشات براساس روش پاسخ سطحی طراحی و انجام شد ارزیابی داده های آزمایش با استفاده از نرم افزار Minitab 16 و Excel 2007 و آزمون های رگرسیون، همبستگی و آنالیز واریانس انجام شد.

**یافته ها:** در این مطالعه افزایش میزان جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه آرسنات و کاهش pH بر کارایی حذف تاثیر داشت. حداکثر ظرفیت جذب آرسنات توسط نانو لوله های کربنی برابر با ۸/۸۴ میلی گرم به گرم بدست آمد. درصد حذف آرسنات با کاهش pH بیشتر شد با افزایش غلظت آرسنات و میزان جاذب، راندمان حذف بیشتر شد.

**نتیجه گیری:** مدل با بالاترین ضریب ( $R^2$ ) و ضریب پیش بینی ( $Predicted R^2$ ) به ترتیب ۹۵/۰۱ و ۷۲/۲۵ برای نانولوله های کربنی تک جداره عامل دار شده با اسید نیتریک برآورد گردید. در این مطالعه حداکثر درصد حذف برای آرسنات ۶۵٪ و حداکثر ظرفیت جذب ۸/۸۴ بود. با استفاده از روش پاسخ سطحی شرایط بهینه  $PH=3-6$  و میزان جاذب ۱۵۰ میلی گرم در حجم نمونه (۱۰۰ میلی لیتر) بدست آمد.

**واژه های کلیدی:** نانو تیوب کربنی، آرسنات، روش پاسخ سطحی، مدل Box-Behnken، طرح آزمایش

## مقدمه

زیرزمینی بسیاری از کشورهای جهان در مقادیر بیشتر از حد راهنمای سازمان جهانی بهداشت (۱۰ میکروگرم در لیتر) و همچنین بیشتر از راهنمای کشورهایمانند هند و بنگلادش (۵۰ میکروگرم در لیتر) شناسایی شده است.

آلودگی منابع آب به آرسنیک به عنوان یک مشکل جهانی مطرح است [۱،۲]. غلظت آرسنیک در آبهای زیر زمینی معمولاً بالاتر از آبهای سطحی است [۳]. در آب های

آرسنیک در آبهای زیرزمینی معمولاً وابسته به منابع زمین شناسی منطقه داشته اما در بعضی مکان ها ورودی های حاصل از فعالیت های انسانی خیلی مهم است [۲]. مقادیر بالای آرسنیک در آبهای زیرزمینی کشورهایی مانند بنگلادش، تایوان، هند، تایلند، چین، ایالات متحده امریکا و سایر مناطق در سراسر جهان گزارش شده است [۱]. در سال ۲۰۰۲ آژانس حفاظت محیط زیست امریکا (EPA) حد راهنمای آرسنیک را از ۵۰ میکروگرم در لیتر به ۱۰ میکروگرم در لیتر تغییر داد، هر چند این استاندارد برای آب های آشامیدنی عمومی قابل اجرا است اما هنوز استاندارد برای چاهای شخصی و خانگی وجود ندارد تقریباً ۱۴ درصد (۲۴ میلیون) از جمعیت امریکا از چاهای شخصی آب تامین می کنند [۴]. مطالعات جدید نشان داده است ۹۴ منطقه در امریکای لاتین با مقادیر بالای آرسنیک آلوده است [۵]. ۶۴/۴۱ درصد بخش های بنگلادش مقادیر آرسنیک بیشتر از راهنمای سازمان جهانی بهداشت دارند [۶]. حد مجاز استاندارد ملی ایران برای آرسنیک ۵۰ میکروگرم در لیتر است [۷]. در ایران نیز مناطقی با مقادیر بالای آرسنیک در آب وجود دارد که می توان به روستاهای گاوندگ (۰/۴۶ میلی گرم در لیتر)، روستای بابانظر (۰/۲ میلی گرم در لیتر) در کردستان [۸] و آب لوله کشی روستای قویوز شهرستان هشترود (۱/۱۳۶ میلی گرم در لیتر) [۹]، روستای حسن آباد شهرستان نیشابور (حدود ۲۰ برابر محدوده استاندارد ملی ایران) [۱۰]، روستاهای بابونه و ماخوله سفلی، شهرستان چاروایماق (۱۰ برابر استاندارد ملی ایران) در استان آذربایجان شرقی [۱۱] و در آب منطقه کوه سرخ کاشمر (رودخانه چلیو) [۱۲-۱۳] مقادیر آرسنیک بالاتر از حد رهنمودی سازمان بهداشت جهانی ۱۰ میکروگرم بر لیتر به آرسنیک گزارش شده است. متأسفانه در سایر نقاط ایران اطلاعات منتشر شده ای در این خصوص وجود ندارد. بر اساس تحقیقات قبلی، مشخص می شود که حضور آرسنیک در برخی از روستاهای کشور می تواند یک مشکل جدی باشد. به تا به امروز روش های گوناگونی از جمله اسمز معکوس، الکترولیز، ترسیب شیمیایی، جذب سطحی و غیره در جهت حذف آرسنیک از منابع آب مورد بررسی و آزمون قرار گرفته که هر کدام بنا بر شرایط

استفاده دارای مزایا و معایب خاص خود بوده اند [۸]. اما یکی از جاذب های نوین در عرصه نانوتکنولوژی که کارایی حذف آلاینده های زیست محیطی توسط آن در مطالعات گوناگون مورد بررسی قرار گرفته است، نانو لوله های کربنی هستند [۱۶-۱۴]. که در سال ۱۹۹۱ توسط محقق ژاپنی به نام ایجیما به عرصه علم معرفی شدند [۱۸-۱۷]. نانولوله های کربنی در واقع صفحاتی از اتم های کربن هستند که درون قسمتی غلطک مانند حرکت می کنند. سطح ویژه بالا، واکنش پذیری عالی، مقاومت حرارتی و مکانیکی فراوان و خصوصیات شیمیایی، الکتریکی و فیزیکی منحصر به فرد از جمله خصوصیات این مواد هستند [۲۳-۱۹]. این مواد بر اساس نوع ساخت و تعداد لایه های کربن به کار رفته در ساختارشان به دو دسته عمده: نانولوله های کربنی تک جداره<sup>۱</sup> نانولوله های کربنی چند جداره<sup>۲</sup> تقسیم مس شوند. نانولوله های کربنی تک جداره دارای قطر و طول کوچکتری نسبت به نانو لوله های چند جداره بوده و به علت کوچک بودن اندازه در مقادیر انبوه قابل تولید نمی باشند اما دارای کاربرد آسانتری نسبت به نانو لوله های چند جداره می باشند [۲۲، ۲۱]. طبق مطالعات گوناگون این نانو لوله ها قادرند تا انواع مواد آلی، مواد غیر آلی، فلزات سنگین، برخی شبه فلزات و برخی از آلودگی های میکروبی و ویروسی را از محیط زیست انسانی حذف نمایند [۱۶-۱۴]. به عنوان مثال بالاترین درصد حذف سرب (۹۶/۰۳ درصد) در pH برابر ۴۰/۵ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس ۸۰ دقیقه و سرعت اختلاط ۵۰ دور در دقیقه توسط نانولوله های کربنی بدست آمد [۲۴]. براساس مدل لانگموئر حداکثر جذب یون های نیکل بر روی نانولوله های کربنی اولیه و اکسید شده به ترتیب ۱۸/۰۸۳ و ۴۹/۲۶۱ میلی گرم بر گرم تعیین شد [۲۵]. همچنین در سال ۲۰۱۲ لونهونگ<sup>۳</sup> [۲۶] و سوزان نتیم<sup>۴</sup> [۲۷] در مطالعاتی که انجام دادند به عدم کارایی نانولوله های کربنی چند جداره خام و اصلاح شده در حذف آرسنیک اشاره کردند. بنابراین و با توجه به گسترش دامنه استفاده از تکنولوژی نانو در ابعاد گوناگون

1: Single-walled carbonnanotubes

2: Multi-walled carbonnanotubes

3 - Lunhong Ai ( 2012)

4 - Susana Addo Ntim( 2012)

که به ترتیب: N: تعداد نمونه (آزمایشات) K: تعداد فاکتورها (متغیرها)  $C_0$ : تعداد نقطه مرکزی می باشند.  

$$N=2 \times 4(4-1)+4=28$$

گرم نانولوله کربنی را با ۴۰۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۳ مولار مخلوط و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت به کمک همزن مغناطیسی همزده شد. سپس مخلوط را با صافی ۰/۴۵ میکرون سلولزی نیترا فیلتر کرده و بوسیله آب مقطر تا رسیدن به pH تقریباً ۶ شستشو داده و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در آون خشک شد. سپس برای حذف آمفروس کربن<sup>۶</sup>، نانولوله کربنی اکسید شده را با مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد در آون خلاء خشک شد [۱۶]. محلول های آرسنات آماده شده را در غلظت های ۰/۰۵، ۰/۰۲۵ و ۴ میلی گرم در لیتر در تماس با جاذب قرار می دهیم. پس از گذشت زمان های ۵، ۶۲/۵، ۱۲۰ دقیقه از هم خوردن سوسپانسیون توسط شیکر با ۱۷۵ دور در دقیقه و پس از گذراندن از کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرون سلولزی نیترا، توسط کیف بوختر و پمپ خلاء، غلظت باقی مانده آرسنات اندازه گیری شد. توزین مقدار جاذب بوسیله ترازو (HR-2000-MAX 210 gr d=0.1mg) و انجام شد. اندازه گیری غلظت باقی مانده آرسنات توسط دستگاه 797 Metrohm و توسط روش ولتامتری<sup>۷</sup> با روش اندازه گیری آرسنیک با قطره جیوه<sup>۸</sup> انجام شد. اندازه گیری pH و تعیین زمان تماس به ترتیب توسط دستگاه اندازه گیری pH و دستگاه شیکر (ROTOMIX) انجام شد.

#### یافته ها

آزمایشات تعیین شده به همراه نتایج مربوطه در جدول (۱) آورده شده است. نتایج آنالیز واریانس (Anova) برای پاسخ متغیرها نشان داد (جدول ۲) که مدل خطی - مکعبی برای طرح آزمایش حذف آرسنات با نانولوله کربنی تک جداره قابل قبول تر است در نتیجه مدل نهایی بر این اساس تعیین گردید. ضرایب مدل خطی - مکعبی که تفسیر کننده میزان حذف آرسنات (پاسخ) به عنوان

محیط زیست، این مطالعه با هدف کارایی فناوری نوین نانو تیوپ های کربنی تک جداره در جهت حذف آرسنات از محلول های آبی انجام گردیده است.

#### روش کار

این مطالعه بصورت تجربی و تحلیلی و در مقیاس آزمایشگاهی در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی مازندران انجام شد که در آن حذف آرسنات توسط نانولوله های کربنی تک جداره بررسی قرار گرفت. محلول استوک (ذخیره) آرسنات براساس روش ارائه شده در کتاب روش های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب تهیه شد [۲۸]. برای تهیه آرسنات از نمکهای آرسنات سدیم ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. مشخصات نانولوله های کربنی تک جداره خریداری شده از پژوهشکده صنعت نفت ایران شامل سطح ویژه (۷۰۰/۲)، طول (۱۰ میکرومتر) و قطر (۲-۱ نانومتر) می باشد. بهینه سازی حذف آرسنات با استفاده از روش پاسخ سطحی با به کارگیری مدل Box- Behnken مورد مطالعه قرار گرفت [۲۹]. چهار متغیر مستقل زمان تماس (۵، ۶۲/۵ و ۱۲۰ دقیقه)، میزان آرسنات (۰/۰۵، ۰/۰۲۵ و ۴ میلی گرم در لیتر)، میزان نانولوله کربنی تک جداره (۲۵، ۸۷/۵ و ۱۵۰ میلی گرم در ۱۰۰ سی سی نمونه) و pH (۳، ۶ و ۹) در سه سطح (۱-، ۰، +۱) مورد آزمایش قرار گرفت. تعیین دامنه متغیرها با آزمایشات مقدماتی و بررسی متون انجام گرفت [۲۹-۳۷]. تعداد آزمایشات مورد نیاز برای مدل به طریق معادله (۱) زیر تعیین گردید [۲۹] که تعداد ۲۸ نمونه بدست آمد. مدل درجه دوم کامل<sup>۱</sup>، خطی<sup>۲</sup>، خطی + مکعبی<sup>۳</sup>، خطی + برهم کنش تقاطعی<sup>۴</sup> و برای ارزیابی داده های آزمایش مورد استفاده قرار گرفت که طراحی آزمایشها و آنالیز با استفاده از نرم افزار Minitab 16 انجام شد. جهت جلوگیری از خطای سیستمیک<sup>۵</sup> آزمایشات بصورت تصادفی انجام شد [۳۸].

$$N=2K(K-1)+C_0 \quad [۲۹].$$

- 1: full quadratic model
- 2: Linear
- 3: Linear+Squares
- 4: Linear+interaction
- 5: systematic bias

6: amorphous carbon

7: Speciation of Arsenic by Voltammetry

8: VA Application work AW IN4-0101-102005

جدول ۱: ماتریکس طراحی آزمایشات متغییرها و سطوح مختلف متغییرها  
برای طرح آزمایش حذف آرسنات با نانولوله کربنی تک جداره

شماره نمونه	پار (دقیقه)	pH	آرسنات (میکروگرم در لیتر)	دانه (میلی گرم)	کافور (میکروگرم در لیتر)	% درصد حذف	تیمت (گرم در لیتر)
۱۳	۶۲/۵	۶	۵۰	۲۵	۱۸/۷۹	۶۲/۴۱	۰/۱۲۵
۱۴	۶۲/۵	۶	۵۰	۱۵۰	۱۷/۹۱	۶۳	۰/۰۲۱
۱۵	۶۲/۵	۶	۴۰۰۰	۲۵	۱۷/۹۱	۶۵/۱۰	۸/۸۴
۱۶	۶۲/۵	۶	۴۰۰۰	۱۵۰	۱۳۹۳	۶۶/۹۱	۱/۷۴
۹	۵	۳	۲۰۲۵	۸۷/۵	۱۱۵۱	۴۳/۱۵	۰/۷۲۵
۱۰	۵	۹	۲۰۲۵	۸۷/۵	۱۰۸۷	۴۶/۲۷	۱/۰۸
۱۱	۱۲۰	۳	۲۰۲۵	۸۷/۵	۱۳۹۳	۳۹/۹۷	۰/۷۲۵
۱۲	۱۲۰	۹	۲۰۲۵	۸۷/۵	۱۴۰۰	۳۷/۵۰	۰/۷۱۴
۱۷	۵	۶	۲۰۲۵	۲۵	۸۹۷	۵۵/۷۰	۴/۵۱
۱۸	۵	۶	۲۰۲۵	۱۵۰	۷۸۹	۶۱/۰۳	۰/۸۲۴
۱۹	۱۲۰	۶	۲۰۲۵	۲۵	۹۰۱	۵۵/۴۸	۴/۴۹
۲۰	۱۲۰	۶	۲۰۲۵	۱۵۰	۸۳۶	۵۸/۶۹	۰/۷۹۲
۵	۶۲/۵	۳	۵۰	۸۷/۵	۲۶/۲۷	۴۷/۴۵	۰/۰۲۶
۷	۶۲/۵	۳	۴۰۰۰	۸۷/۵	۱۹۰۳	۵۲/۴۱	۲/۴
۶	۶۲/۵	۹	۵۰	۸۷/۵	۲۷/۹۱	۴۴/۱۷	۰/۰۲۵
۸	۶۲/۵	۹	۴۰۰۰	۸۷/۵	۲۳۴۷	۴۱/۳۲	۱/۸۹
۱	۶۲/۵	۳	۲۰۲۵	۲۵	۱۲۰۶	۴۰/۴۰	۳/۳
۳	۶۲/۵	۳	۲۰۲۵	۱۵۰	۱۰۲۷	۴۷/۰۱	۰/۶۶
۲	۶۲/۵	۹	۲۰۲۵	۲۵	۱۲۰۶	۳۳/۹۹	۳/۳
۴	۶۲/۵	۹	۲۰۲۵	۱۵۰	۱۰۲۳	۴۹/۴۷	۰/۶۷
۲۱	۵	۶	۵۰	۸۷/۵	۱۸/۷۷	۶۲/۴	۰/۰۷۷
۲۲	۵	۶	۴۰۰۰	۸۷/۵	۱۴۸۶	۶۳/۳	۲/۸۸
۲۳	۱۲۰	۶	۵۰	۸۷/۵	۱۷/۲۱	۶۵/۵۷	۰/۰۳۷
۲۴	۱۲۰	۶	۴۰۰۰	۸۷/۵	۱۳۳۶	۶۶/۵	۳/۰۵
۲۵	۶۲/۵	۶	۲۰۲۵	۸۷/۵	۱۱۳۵	۴۳/۹۱	۱/۰۲
۲۶	۶۲/۵	۶	۲۰۲۵	۸۷/۵	۱۱۳۵	۴۳/۹۱	۱/۰۲
۲۷	۶۲/۵	۶	۲۰۲۵	۸۷/۵	۱۱۳۵	۴۳/۹۱	۱/۰۲
۲۸	۶۲/۵	۶	۲۰۲۵	۸۷/۵	۱۱۳۵	۴۳/۹۱	۱/۰۲

جدول ۲: نتایج آنالیز واریانس (Anova) برای پاسخ متغییر ها برای حذف آرسنات با نانولوله کربنی تک جداره

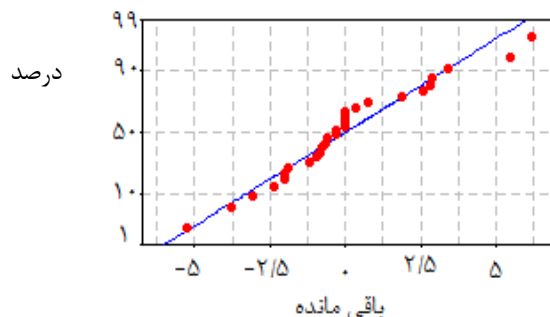
مدل	R <sup>2</sup>	تعدیل R <sup>2</sup>	پیش بینی R <sup>2</sup>	ضریب واریانس <sup>6</sup>
درجه دوم کامل	۹۵/۳۱	۹۰/۲۵	۷۱/۹۶	۳/۱۸
خطی + مکعبی	۹۳/۷۵	۹۱/۱۲	۸۷/۹۴	۳/۰۷
خطی + برهمکنش	۶/۲۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۲/۵۸۸۱
خطی	۴/۶۵	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۰/۹۱۱۷

جدول ۳: ضرایب رگرسیون مدل پاسخ سطحی برای درصد حذف آرسنات توسط نانولوله های کربنی تک جداره

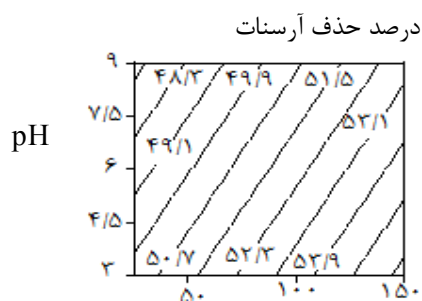
رتبه مقدار	T	خطای تخمین	ضریب تخمین	ضریب تخمین	ضریب تخمین	ضریب تخمین
۰/۰۰۰	۶/۷۹۵	۶/۵۰۱۶۲	۴۴/۱۷۸۹	A <sub>0</sub>	ضریب ثابت	
۰/۰۰۰	-۵/۴۱۰	۰/۰۸۷۹	-۰/۳۱۳۷	A <sub>1</sub>	نانولوله کربنی تک جداره	
۰/۰۰۰	-۹/۵۶۳	۱/۳۷۸۱۹	-۱۳/۱۷۹۰	A <sub>2</sub>	آرسنات	
۰/۰۰۰	۶/۸۱۴	۱/۶۹۹۰	۱۱/۵۷۸۱	A <sub>3</sub>	pH	
۰/۰۰۰	-۵/۸۵۳	۰/۰۴۹۸۹	-۰/۲۹۷۰	A <sub>4</sub>	زمان تماس	
۰/۰۰۰	۶/۳۶۸	-۰/۰۰۰۳۲	۰/۰۰۲۰	A <sub>5</sub>	کربن نانولوله × کربن نانولوله	
۰/۰۰۰	۱۰/۴۵۶	۰/۳۲۱۷۱	۳/۳۶۹۳	A <sub>6</sub>	آرسنات × آرسنات	
۰/۰۰۰	-۷/۲۱۴	۰/۱۳۹۴۳	-۱/۰۰۵۸	A <sub>7</sub>	pH × pH	
۰/۰۰۰	۶/۰۰۳	۰/۰۰۰۳۸	۰/۰۰۲۳	A <sub>8</sub>	زمان تماس × زمان تماس	

نکته: اختلاف مقادیر زمانی معنی دار است که ۰.۵٪ سطوح معنی دار باشد<sup>۱</sup> مقدار (p ≤ ۰/۰۵) به عنوان سطح معنی داری تعیین

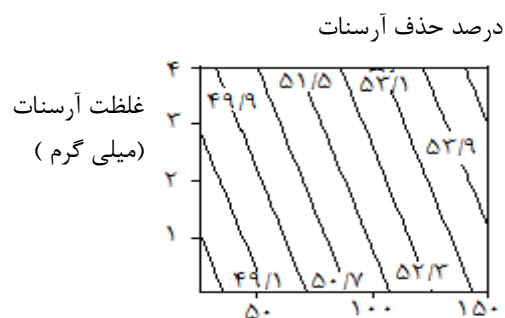
شد



نمودار (۱): نمودار خطی بررسی نرمال بودن باقیمانده ها (P-P)



ب مقدار نانولوله کربنی تک جداره (میلی گرم در ۱۰۰ میلی لیتر نمونه)



الف مقدار نانولوله کربنی تک جداره (میلی گرم در ۱۰۰ میلی لیتر نمونه)

آنالیز رگرسیون چندگانه جهت تخمین ضرایب رگرسیون بر روی داده های آزمایش انجام شد. ضرایب محاسبه شده برای مدل با  $p$ -value مربوطه در جدول (۳) آورده شده است. یک روش حذف معکوس بکار گرفته شد و واژه های غیر معنی دار به لحاظ آماری ( $P$ -value  $> 0.05$ ) از مدل خطی-مکعبی حذف گردید.

عملکرد فاکتورهای مستقل می باشد، بوسیله رگرسیون چند گانه<sup>۱</sup> داده های آزمایش آنالیز گردید. ضرایب با استفاده از آزمون آنالیز واریانس (Anova) آنالیز گردید که مقدار ( $p \leq 0.05$ ) به عنوان سطح معنی داری تعیین شد. قابلیت مدل نهایی بوسیله آنالیز Numerical و Graphical با استفاده از نرم افزار Minitab 16 مورد آزمایش قرار گرفت. پاسخ سیستم آزمایشی بر اساس معادله شماره (۲) انجام گرفت. مدل خطی-مکعبی برای توصیف پاسخ آزمایش مطابق معادله (۲) تنظیم گردید.

1: multiple regression

تماس در کارایی حذف آرسنات تاثیر دارد (P=۰/۰۵)  $\leq$ value تغییرات غلظت اولیه آرسنات در کارایی حذف آرسنات تاثیر دارد (P-value $\leq$  ۰/۰۵). مطابق شکل (۱-ب) با کاهش pH به سمت اسیدی درصد حذف آرسنات بیشتر می گردد همچنین با افزایش مقدار غلظت آرسنات نیز راندمان حذف بیشتر می شود و با افزایش میزان جاذب راندمان افزایش می یابد شکل (۱-الف). ایزوترم های لانگموئر و فروندلیخ برای نانولوله کربنی تک جداره عامل دار شده با اسید در نمودار (۲) نشان داده شده است، که بیانگر تبعیت بهتر، حذف آرسنات توسط نانولوله کربنی تک جداره از ایزوترم فروندلیخ ( $R^2=0/99$ ) نسبت به ایزوترم لانگموئر ( $R^2=0/83$ )، می باشد. باسکن<sup>۳</sup> و همکاران حذف آرسنیک از آب آشامیدنی را با روش ترسیب - هم رسوبی<sup>۴</sup> توسط روش طرح آزمایش پاسخ سطحی در سه سطح و با سه متغیر pH، (۹-۴) آرسنیک (۱۰-۱۰۰ میکروگرم) و سولفات آلومینیوم (۵/۰-۸۰ میلی گرم) مورد بررسی قرار دادند pH بهینه برای حذف آرسنیک در دامنه ۶-۸ بود. در غلظت پایین آرسنیک میران بالاتری از آلومینیوم سولفات برای حذف نیاز بود و در غلظت های بالای آرسنیک، کارایی حذف در میزان کمتری از آلومینیوم سولفات محقق شد [۳۹].

بالاسوبرامانیان<sup>۵</sup> و همکاران حذف آرسنیک از آب آشامیدنی را با الکتروکواگولاسیون با دو الکتروود آهن و فولاد بصورت جداگانه توسط روش طرح آزمایش پاسخ سطحی در سه سطح و با چهار متغیر pH، (۱۰-۴) آرسنیک (۱۵۰-۵۰ میلی گرم در لیتر)، چگالی الکتروود (۱/۵-۰/۵) (Adm-2) و زمان تماس (۵۰-۱۰ دقیقه) مورد بررسی قرار دادند ضریب R2 بدست آمده برای الکتروود آلومینیوم و الکتروود فولاد به ترتیب ۰/۸۹ و ۰/۸۹ گزارش شد. pH بهینه برای حذف آرسنیک<sup>۶</sup> بود [۴۰].

تعویض یون و پیوند غیر کووالانسی<sup>۷</sup> H-R نیز می تواند در حذف آرسنیک نقش داشته باشد. چندین راه مختلف برای یون های پوشش داده شده روی نانولوله های کربنی وجود

$$Y=a_0+a_1 \times (\text{SWCNT emont})+a_2 \times (\text{Arsenate concentration})+a_3 \times (\text{Contact Time})+a_4 \times (\text{pH})+a_5 \times (\text{SWCNT})^2+a_6 \times (\text{Arsenate concentration})^2+a_7 \times (\text{Contact Time})^2+a_8 \times (\text{pH})^2+a_9 \times (\text{SWCNT emont}) \times (\text{Arsenate concentration})+a_{10} \times (\text{SWCNT emont}) \times (\text{pH})+a_{11} \times (\text{SWCNT emont}) \times (\text{Contact Time})+a_{12} \times (\text{Arsenate concentration}) \times (\text{pH})+a_{13} \times (\text{Arsenate concentration}) \times (\text{Contact Time})+a_{14} \times (\text{pH}) \times (\text{Contact Time})$$

معادله (۲)

مدل نهایی مطابق معادله (۳) بدست آمد.

$$Y=44.1789-0.3137 \times (\text{SWCNT emont})-13.179 \times (\text{Arsenate concentration})+11.5781 \times (\text{Contact Time})-0.2970 \times (\text{pH})+0.002 \times (\text{SWCNT})^2+3.3693 \times (\text{Arsenate concentration})^2-1.0085 \times (\text{Contact Time})^2+0.0023 \times (\text{pH})^2$$

معادله (۳): معادله اصلاح شده توسط متغیرهای معنی دار جهت تایید مدل پاسخ سطحی و کاربرد آن، ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده توسط مدل در نمودار (۱) آورده شده است. این نمودار  $P-P^T$  است که خط وسط - نیمساز ربع اول - مقادیر مورد انتظار توزیع نرمال است و نقاط قرمز باقیمانده ها که اگر این نقاط قرمز به خط نزدیک باشند بیان کننده نرمال بودن باقیمانده هاست. با داشتن این رابطه می توان مقادیر متفاوتی از متغیرها را در محدوده دامنه آزمایشات جایگزین نمود و درصد حذف را بدست آورد و از آزمایشهای اضافی جلوگیری نمود. به عنوان مثال درصد حذف آرسنات یک نمونه در شرایط آزمایش با قرار دادن متغیرهای در معادله (۳) (زمان تماس: ۶۲/۵ و آرسنات اولیه: ۲۰۲۵ میکروگرم در لیتر، میزان نانولوله کربنی تک جداره عامل دار شده با اسید: ۲۵ میلی گرم در ۱۰۰ میلی لیتر حجم نمونه و pH: ۳) توسط مدل ۳۳/۳۴ درصد پیش بینی شده است و در شرایط آزمایش ۴۰/۴۰ درصد حذف داشته است.

### بحث

تغییرات میزان جاذب در کارایی حذف آرسنات تاثیر دارد (P-value $\leq$  ۰/۰۵) تغییرات pH در کارایی حذف آرسنات تاثیر دارد (P-value $\leq$  ۰/۰۵) تغییرات زمان

3 : Meltem Bilici Baskan

4 : precipitation – coprecipitation

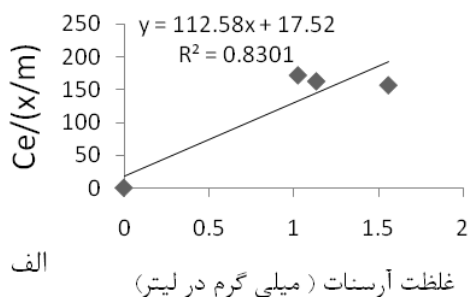
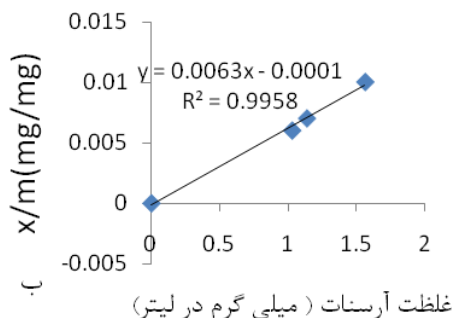
5 : N. Balasubramanian

6 : Current density (Adm-2 )

7:non-covalent H-bonding interactions

1: Predicted residual error sum of squares

2 :Normal Probability plot



نمودار ۲: ایزوترم لانگموئیر (الف) و فروندلیخ (ب)

### نتیجه گیری

حداکثر ظرفیت جذب برابر با ۸/۸۴ میلی گرم به گرم بود که نسبت به جاذب هایی که قبلا در مطالعات دیگر برای حذف آرسنات توسط سایر محققین استفاده شده بالاتر بود. فرایند جذب سطحی آرسنات توسط نانولوله های کربنی تک جداره عامل دار شده از تکدمای فروندلیخ پیروی می کند، که به معنای یکسان نبودن جایگاه های جذب در سطوح مختلف نانولوله های کربنی تک جداره می باشد. با بدست آوردن مدل نهایی (معادله شماره ۳) بر اساس داده های آزمایش می توان مقادیر متفاوتی از متغیرها را در محدوده دامنه آزمایشات جایگزین نمود و درصد حذف را بدست آورد و از آزمایشهای اضافی جلوگیری نمود. در مطالعه حاضر نانولوله کربنی تک جداره در حذف آرسنات کارایی قابل قبولی داشت و مطابق روش پاسخ سطحی مدل پیش بینی شده با ضریب پیش بینی  $R^2=72/25$  بدست آمد.

داشته که تشکیل گروه های  $\text{OH}^{2+}$  در pH های پایین می گردد و آرسنیک به طریق تعویض یون با  $\text{OH}^-$  و  $\text{OH}^{2+}$  حذف می گردد [۲۶-۲۷]. همان طور که در جدول (۲) نشان داده شده است مدل خطی مکعبی با ضرایب  $R^2=93/75$ ،  $R^2$  تعدیل  $=91/12$  و  $R^2$  پیش بینی  $=87/94$  بهترین شرایط را برای تنظیم معادله نهایی دارد. همچنین ضرایب  $R^2$  بالاتر از ۰/۷ نشان دهنده قابل قبول بودن مدل می باشد. حداکثر ظرفیت جذب برابر با ۸/۸۴ میلی گرم به گرم بود که نسبت به جاذب هایی که قبلا در مطالعات دیگر برای حذف آرسنات توسط سایر محققین استفاده شده، مانند گرانول هیدروکسید فریک (۰/۴۰۰ میلی گرم بر گرم)، سیمان پرتلند (۲/۹۸ میلی گرم بر گرم)، کلینوپتینولایت عامل دار شده (۴/۳ میلی گرم بر گرم) [۳۷] بالاتر بود.

### References



1. Jim N , Sheridan H , Arsenic species and chemistry in groundwater of southeast Michigan, *Environmental Pollution* 2002 ; 120: 379-390
2. Kenneth G , Mike J , Bundschuh J , Panaullah G, Arsenic in the environment: Biology and Chemistry, *Science of the Total Environment* 2007; 379: 109 – 120
3. Suiling W , Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution, *Science of the Total Environment* 2006; 366: 701 – 721
4. Alison P, Sanders M , Rudo K , Arsenic in North Carolina: Public Health Implications, *Environment International* 2012 ; 38: 10 –16.
5. Jochen B, Faruque P, Román G ,Ross B , Nicolli J, Chen-Wuing L , López, Gomez C , Cornejo L , One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries, *Science of the Total Environment* 20011; 45: 248 –260
6. Hossain M , Arsenic contamination in Bangladesh—An overview, *Agriculture, Ecosystems and Environment* 2006; 113: 1-16
7. Institute of Standards and Industrial Research , National drinking water standards, Tehran ,1999.
8. Mosaferi M , Dastgiri S, Mesdaghinia A , Esmailnasab N, Prevalence of skin lesions and exposure to arsenic in drinking water in Iran. *science of the total environment* 2008; 390: 69 – 76[Persian].
9. Mosaferi M , Taghipoor , Evaluation of arsenic in drinking water: a case study, *Journal of Health and Environmental Medicine, Journal of Environmental Health Research Society*(1) 2008: 28-19.
10. Ghasem-Zadeh F , Shafaroodi A , Environmental Effects of Arsenic in Yellow Springs area southwest of Nishapur, Khorasan Razavi, "*Journal of Crystallography and Mineralogy of Iran*, (19) 2009:545-556[Persian].
11. Hossein Pour Feizi p , Mosaferi M , survey of arsenic in drinking water: a case study in East Azerbaijan ", *Tabriz University of Medical Sciences Journal* (23) 2011 : 31-25[Persian].
12. Ghasem-Zadeh F , Arbabzavar H , antimony and arsenic contamination of groundwater in the area Kohsorkh Chlpo Kashmar ( khorasan province) and refining strategies, *Tehran University of Medical Sciences* (4) 2006 : 227-254.
13. Babai y , Arbabzavar H , Arsenic contamination of groundwater in the area Kvhsrkh Kashmar, "*Journal of Environmental Science and Technology* (10) 2009 :28-35[Persian].
14. Bundschuh J , Parvez F, Román-Ross G, Nicolli H , Jean J, Chen-Wuing L, Dina López k, María A, Armienta R.G , Lorena C , Luis C , Regla T, One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries, *Science of the Total Environment* 20011; 156: 43 –52
15. Lu Ch , Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes, *Chemical Engineering Science* 2006 ; 61: 1138 – 1145
16. Hu J, Zhu X , Wang X , Removal of chromium from aqueous solution. by using oxidized multiwalled carbon nanotube s*Journal of Hazardous Materials* 2009 ; 162: 1542–1550
17. Henke K , *Environmental Chemistry A , Health Threats and Waste Treatment* This edition first published 2009 John Wiley & Sons Ltd: University of Kentucky Center for Applied Energy Research, USA.
18. Chappell R , Calderon R , Thomas D , Arsenic Exposure and Health Effects *Proceedings of the Fifth International Conference on Arsenic Exposure and Health Effects*, San Diego, California July 2002;14 – 18
- 19 . Mona Sh , Biosorption of chromium(VI ) by s pent cyanobacterial biomass from a hydrogen fermentor using Box-Behnken mode *International Biodeterioration & Biodegradation* 2011; p. 656 – 663
- 20 . Özdemir E , Ülker B , Aslı O , Process optimization for Cr(VI) adsorption onto activated carbons by experimental design *Chemical Engineering Journal* 2011; 172: 207– 218
21. Dos S , Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods, *Analytica Chimica Acta* 2007; 11 : 597-605
- 22 . Zhua H , Xing W , He W , Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* 2006 ; 3: 159-165

23. Schulz M , Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials , Composites: Part B . 2006 ;37 : 382–394
24. Kabbashi N, Al-Mamun A , Mirghami M , Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from aqueous solution, Journal of Environmental Sciences 2009; 21: 539–544.
25. Kandaha M , Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes, Journal of Hazardous Materials 2007; 146 : 283–288
26. Ntim S , Adsorption of arsenic on multiwall carbon nanotube–zirconia nanohybrid for potential drinking water purification, Journal of Colloid and Interface Science 2012; 375: 154–159.
27. Ntim S , Adsorption of arsenic on multiwall carbon nanotube–zirconia nanohybrid for potential drinking water purification, Journal of Colloid and Interface Science 2012; 375: 154–159.
28. Lenore S, Arnold E, Andrew D , Standard Methods For the examination of water and wastewater. 21st ed. Washington, DC: American Public Health Association; 2005
29. Dos Santos , Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods, Analytica Chimica Acta 2007 ; 11 : 597-605
- 30 . Belin T , Characterization methods of carbon nanotubes: a review " . J . Materials Science and Engineering B 2005; 119 : 105–118
31. Ren X , Nagatsu M , Xiangke W , Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review "Chemical Engineering Journal 2011 ; 170: 395–410.
32. Sullivan C, Cheeseman C , Graham N , Disposal of water treatment wastes containing arsenic — A review, Science of the Total Environment 2010 ;408: 1770 – 1778
33. Duker A , Hale M , Arsenic geochemistry and health. Environment International 2005; 31: 631 – 641
34. Cngj W, Shraim A , A global health problem caused by arsenic from natural sources Chemosphere 2003; 52: 1353–1359
35. BiliciBaskan M , Determination of arsenic removal efficiency by ferric ions using response surface methodology, Journal of Hazardous Materials 2009 ;166: 796–801
- 36 . Aslam M , Naeem M , adsorption studies of arsenic on nano aluminium doped manganese copper ferrite polymer (MA,VA,AA)composite, Chemical Engineering Journal 2011; 172: 721-727
37. Krishna R , Yadanaparathi S , Ray W , Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium and lead from contaminated waters Journal of Hazardous Materials 2009; 171: 1–15
38. Ray S , Biswas N , Using the Box-Benkhen technique to statistically model phenol photocatalytic degradation by titanium dioxide nanoparticles Chemical Engineering Journal 2009 ;150: 15–24
39. BiliciBaskan M , A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate Desalination 2010; 254: 42 –48
40. Balasubramanian N, Srinivasakannan C, Arsenic removal through electrocoagulation: Kinetic and statistical modeling, Chemical Engineering Journal 2009 ; 155: 76–82

Original Article

## Optimization of As(V)removal from aqueous solutions by Single-walled Carbon Nanotubes

Yousefi Z<sup>1</sup>, diyanati Tilky RA<sup>2</sup>, Moohammadpour RA<sup>3</sup>, Ebrahimi P<sup>4</sup>, Seyedi Rad M<sup>5\*</sup>

<sup>1</sup> Associate Professor and member of the Scientific Board of Faculty of Public Health Engineering Department, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

<sup>2</sup> Associate Professor and member of the Scientific Board of Faculty of Public Health Engineering Department, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

<sup>3</sup> Associate Professor of Biostatistics, School of Public Health and a member of the Scientific Board of Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

<sup>4</sup> Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Golestan University, Gorgan, Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Gonbad Kavous University, Gonbad, Iran

<sup>5</sup> MA in Environmental Health and a member of the Research Committee of Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

\*Corresponding Author:  
Health School, Mazandaran  
University of Medical  
Sciences, Sari, Iran  
Email:  
rad\_mehdi6@yahoo.com

---

### Abstract

**Background & Objectives:** Arsenic contamination of water resources is a global problem. Drinking of arsenic-rich water over a long period results in various health effects including skin problems, skin cancer, cancers of the bladder, kidney and lung, and diseases of the blood vessels, and possibly diabetes, high blood pressure and reproductive disorders. Carbon nanotubes (CNTs) in the field of nanotechnology, as a new adsorbents were investigated in several studies. In this research, optimization of As (V) removal from aqueous solutions by Single-walled Carbon, investigated.

**Material & Methods:** Carbon nanotubes Carbon was prepared from Research Institute of Iran's oil industry. Initially the carbon nano tubes was Functionalized by nitric acid. Experiments based on the response surface methodology was designed. Test data assessment by using the software Minitab 16, Excel 2007, and regression, correlation and analysis of variance was performed.

**Results:** In this study, increasing the amount of adsorbent, contact time, initial concentration and decreasing pH on arsenate removal efficiency was affected. Maximum capacity of arsenate adsorption by carbon nanotubes equal to 8.84 mg/g. Arsenate removal percentage increased with decreasing pH and increasing of concentrations of arsenate and adsorbent value.

**Conclusions:** The model with the highest coefficient ( $R^2$ ) ration predicted (Predicted  $R^2$ ) 95/01 and 72/25 for carbon single-wall carbon nano tubes by nitric acid was estimated with the maximum percentage for arsenate removal of 65% and a maximum capacity 8/48. Using response surface, the optimal conditions (PH = 3-6 and the absorption of 150 mg/l in sample volume (100ml) Was provided, respectively

**Key words:** Arsenate removal , Single-walled Carbon nanotubes,, response surface methodology, Box-Behnken

---

Submitted: 2012 Sep 17

Revised: 2012 Oct 27

Accepted: 2013 Mar 11