

## مدل‌سازی جذب فلوراید و کاربرد طراحی Box-Behnken و روش شناسی سطح پاسخ در حذف آرسنیک (V) از محلول‌های آبی با استفاده از نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره (MWCNTs)

حمید زارعی<sup>۱،۲</sup>، امیرحسین محوی<sup>۳\*</sup>، سیمین نصری<sup>۴</sup>، رامین نبی زاده نودهی<sup>۵</sup>، فرزانه شمیرانی<sup>۶</sup>

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۶/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۹/۲۶

### چکیده:

**زمینه و هدف:** فلئور عنصری است که به طور گسترده در پوسته کره زمین یافت می‌شود. فواید و مضرات فلوراید در بدن انسان، به غلظت آن بستگی دارد. مصرف آب آلوده به آرسنیک در درازمدت باعث بروز انواع اثرات نامطلوب بهداشتی از جمله ضایعات پوستی و سرطان در مصرف‌کنندگان می‌شود. هدف از این مقاله کارائی نانوالومینا بر روی نانوتیوب کربنی در حذف فلوراید و آرسنیک (V) از محلول‌های آبی است. **روش بررسی:** در این مطالعه، آلمینای کریستال در مقیاس نانو بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره بوسیله روش سل-ژل به عنوان یک جاذب در استخراج فاز جامد برای حذف فلوراید و آرسنیک (V) مورد استفاده قرار گرفت. از روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی Box-Behnken جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف آرسنیک (V)) و همچنین پیشگوئی بهترین مقدار پاسخ استفاده شد. در این مطالعه تاثیر پارامترهای مختلف از جمله: زمان تماس (10-120 min)، pH (3-9)، دوز جاذب (1/5g/L-0/25g/L) و غلظت اولیه فلوراید (8-2) mg/L بر کارایی فرایند بررسی شد. ساختار نانو با تکنیک‌های پراکنش پرتو ایکس XRD، SEM و TEM مشخص گردید. در این پژوهش از دو مدل ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر جهت محاسبه ثابت تعادل استفاده گردید.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس و دوز جاذب میزان حذف فلوراید افزایش می‌یابد. اما با افزایش pH و غلظت اولیه فلوراید راندمان حذف آن کاهش می‌یابد مقدار بالای  $R^2$  (0/94) نشان می‌دهد که حذف آرسنیک (V) می‌تواند بوسیله این مدل تعریف شود. ایزوترم فروندلیچ با  $R^2$  بیش از 0/997 بهترین نمودار برای داده‌های آزمایش است و از این مدل تبعیت بیشتری دارند.

**نتیجه‌گیری:** استفاده از نانوالومینای پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره (MWCNTs) می‌تواند راندمان حذف آرسنیک (V) و فلوراید را بشدت افزایش دهد.

**واژگان کلیدی:** آرسنیک (V)، نانوالومینا بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره، فلوراید، ایزوترم جذب، باکس بنکن

۱. مرکز تحقیقات کیفیت آب، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۲. دانشجوی دکترای بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز

۳. (نویسنده مسئول): دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۴. مرکز تحقیقات مواد زائد جامد، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۵. دکترای مهندسی شیمی، استاد دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۶. دکترای بهداشت محیط، استاد دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۷. دکترای شیمی تجزیه، استاد دانشکده شیمی، دانشگاه تهران

## مقدمه

آلودگی فلوراید در آب آشامیدنی به علت فعالیت‌های طبیعی و انسان ساز به عنوان یکی از مشکلات عمده در سرتاسر جهان شناخته شده است (۱). تاثیرات فیزیولوژیک فروردن فلوراید بر سلامت انسان بطور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. غلظت قابل قبول فلوراید از آب آشامیدنی بطور کلی در دامنه  $0.5 - 1.5 \text{ mg/L}$  است (۲). علاوه بر منابع ژئولوژیکی طبیعی برای افزایش فلوراید در آب زیرزمینی، تخلیه فاضلاب از صنایع گوناگون مانند صنایع دارویی، لوازم آرایشی، تولیدات نیمه رسانا، تصفیه زغال سنگ، شیشه و فرآورده سرامیک، تولید کنندگان کود، لاستیک و همچنین آب سطحی و زیرزمینی به فلوراید را آلوده کرده است (۳). آرسنیک یک عنصر متالوئید است که در پوسته زمین وجود دارد و دارای رتبه ۲۰ام در میان عناصر فراوان موجود در زمین است. آلودگی به آرسنیک در سرتاسر جهان به علت افزایش فعالیت‌های انسانی و طبیعی در حال افزایش است (۴). در آب زیرزمینی، گونه عمده و رایج آرسنات است که به اشکال آنیون‌های تک ظرفیتی  $\text{H}_2\text{AsO}_4$  و دو ظرفیتی  $\text{HASO}_4$  در نتیجه تجزیه اسیدهای آرسنیک  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  به وجود می‌آید (۵، ۶). فعالیت‌های انسانی که می‌تواند غلظت آرسنیک را در آب‌های زیرزمینی و آب‌های سطحی افزایش دهد شامل نیروگاه‌های سوخت زغال سنگ و نفت، زباله‌سوزی زائدات، کارهای سیمانی، گندزداها، دفع زائدات خانگی، صنایع الکترونیک، تولید و پردازش، تصفیه فلز، متالوژی، شیشه آلات، فرآورده سرامیک، گالوانیزه، رنگ‌ها، محافظ چوب، آفت‌کش‌ها، عامل خشک‌کننده برای پنبه، رنگریزی، دباغی، بسیاری از تولید کنندگان مواد شیمیایی آلی و معدنی، پالایشگاه نفت، و بندرت فلزات خاکی، بازیافت حلال و نفت و کارهای دارویی در سطوح بالایی از آرسنیک هستند. این خروجی‌ها شامل غلظت بالایی از آرسنات و غلظت جزئی از آرسنیت است (۷، ۸). بر طبق سازمان بهداشت جهانی حداکثر غلظت مجاز آرسنیک در آب آشامیدنی  $10 \mu\text{g/L}$  است. در معرض قرارگیری به آرسنیک ممکن است منجر به هایپر تانسیون، هایپرکراتوزیس، نئوروپاتی

و در معرض قرارگیری طولانی مدت به دزهای بالاتر ممکن است منجر به سرطان پروستات و کبد و حتی ممکن است کشنده باشد (۹، ۱۰). آرسنیت و آرسنات شکل‌های آرسنیک معدنی است که نگرانی در منابع آب آشامیدنی بخاطر این دو فرم از آرسنیک است (۱۱). فرایند جذب مستلزم این است که که آب خام از میان بستر جاذب عبور کند که فلوراید بوسیله واکنش‌های شیمیایی سطحی با ماتریکس جامد یا تبادل یون و فرایندهای فیزیکی حذف می‌شود. چندین روش برای حذف مازاد فلوراید از محلول‌های آبی مانند جذب با آلومینای فعال (۱۲، ۱۳)، ترسیب (۱۴)، اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون (۱۵) به کار گرفته شده است. در میان این روش‌ها جذب یکی از گسترده‌ترین روش بوده که بخاطر سادگی آن و در دسترس بودن دامنه وسیعی از جاذب‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. مواد گوناگونی مانند آلومینای فعال (۱۵)، رس (۱۶)، خاک (۱۷)، زغال استخوان (۱۸) و جاذب زیستی بطور موفقیت آمیزی برای فلوروزدایی از آب شرب مورد آزمایش قرار گرفته است. آلومینای فعال یا آلومینای متداول بطور عمده برای حذف آرسنیک و فلوراید بکار گرفته شده است اما عیب عمده این ماده کلوخه شدن بستر در طول بهره‌برداری و مشکلات ناخالصی توسط جامدات معلق به علت تشکیل هیدروکسیدهای فلزی است. اخیرا کاربرد نانوذرات برای حذف آلاینده‌ها یک موضوع جالب توجه برای تحقیق شده زیرا نانوذرات راندمان جذب ویژه بسیار خوبی بخاطر ناحیه سطح بالاتر و جایگاه فعال بیشتر برای فعل و انفعال با گونه‌های فلزی از خود نشان داده است (۱۹). روش سطح پاسخ یا روش رویه پاسخ و به عبارتی (Response Surface Methodology) از جمله روش‌های بهینه سازی است که با استفاده از مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری مسائل را مدل می‌کند این روش اثرات متقابل چندین عامل در محدوده متفاوت را ارزیابی می‌کند و ناحیه‌ای که نتایج در آن محدوده قرار دارند را به شکل یک سطح سه بعدی نشان می‌دهد (۲۰). در سال‌های اخیر، ابزارهایی برای بهینه‌سازی روش‌های آنالیتیکالی به کار گرفته شده که به طور قابل توجهی دارای

آرسنیک (V) مورد استفاده قرار گرفت.  
**سنتز نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چندجداره (MWCNTs):**

به منظور نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چندجداره (MWCNTs)، ۱g از نانوتیوب کربنی چندجداره، ۳۷/۵g از  $AL(NO_3)_3$  درون ظرف حاوی ۵۰ mL آب ریخته می شود. سپس ۲mL از تریتون  $X_{100}$  به عنوان سورفکتانت به مخلوط اضافه شده و برای مدت ۲ h بهم زده می شود. در حالی که مخلوط بهم زده می شود مقدار کافی مقدار کافی از  $(NH_4)_2 CO_3$  جامد برای ترسیب کامل اضافه می شود. مخلوط برای ۱ h در دمای ۱۰۰ بهم زده می شود و برای ترسیب به مدت ۳ روز از همزن خارج می شود. سپس مخلوط با فیلتر کاغذی فیلتر شده و باقیمانده روی فیلتر برای ۲۴ h در دمای ۶۰ خشک می گردد. مواد جامد بدست آمده به درون ظرف منتقل می شود. در حدود ۲۵ mL از n-بوتانول به ظرف اضافه شده و سونیکاسیون بمدت ۴۵ min برای محلول کردن جامد بکارگرفته می شود و محلول برای حذف n-بوتانول به مدت ۱ h رفلکس می شود. مواد جامد بدست آمده به درون بوتله چینی انتقال یافته و در ۸۰۰ در آرگون اتمسفری به مدت ۱ h گرما داده می شود.

#### آنالیز XRD و SEM

به منظور مشخصه سازی طبیعت مواد سنتز شده، الگوی پودری XRD از مواد نیز مورد بررسی قرار گرفت و همچنین به منظور تعیین فاز کریستالی ذرات نانوالومینای سنتز شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره آنالیز XRD با استفاده از پرتو  $cu$  در محدوده زاویه ای  $90^\circ - 10^\circ = 2\theta$  در دمای ۲۵ انجام شد. شرایط آزمایش برای اندازه گیری XRD در ادامه آمده است. تابش  $cu$ ، ولتاژ ۴۰kV، جریان ۳۰mA، دامنه اسکن  $90^\circ - 10^\circ$ ، پیک های پردازش عمده آلومینا  $78^\circ$ ،  $43^\circ$ ،  $39^\circ$ ،  $28^\circ = 2\theta$  است. شکل ۴ الگوی پودری XRD ذرات نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چندجداره را نشان می دهد.  
 نانوتیوب کربنی چندجداره به عنوان سوبسترای برای سنتز

مزیت هایی مانند کاهش تعداد آزمایشات و همچنین کاهش مصرف معرف ها و کارهای آزمایشگاهی کمتر است. شرایط بهره برداری بهینه با استفاده از طراحی های آزمایشی پیچیده مانند ماتریکس Doehlert، طراحی مرکب مرکزی (Central Composite Design)، طراحی سه سطحی مانند طراحی (Box – Behnken Design)، به دست می آید (۲۱). از آن جایی که بسیاری از منابع آب زیرزمینی در نقاطهای مختلف کشور آلوده به آرسنیک (V) و فلوراید است، ضروری است جاذب مناسب که دارای راندمان حذف بالایی از آلاینده های مورد نظر است بکار گرفته شود. بنابراین در این مطالعه به مدل سازی جذب فلوراید و کاربرد طراحی Box-Behnken و روش شناسی سطح پاسخ در حذف آرسنیک (V) از آبی با استفاده از نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره (MWCNTs) پرداخته می شود.

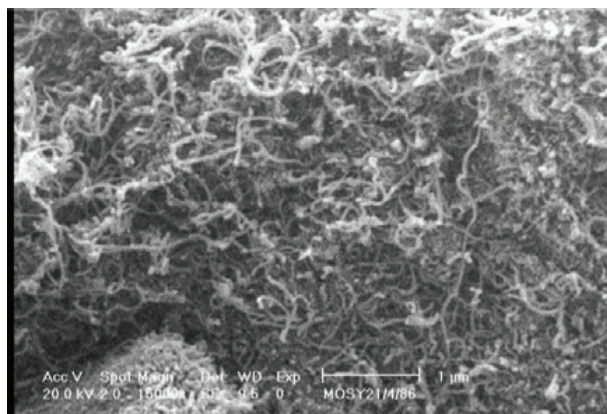
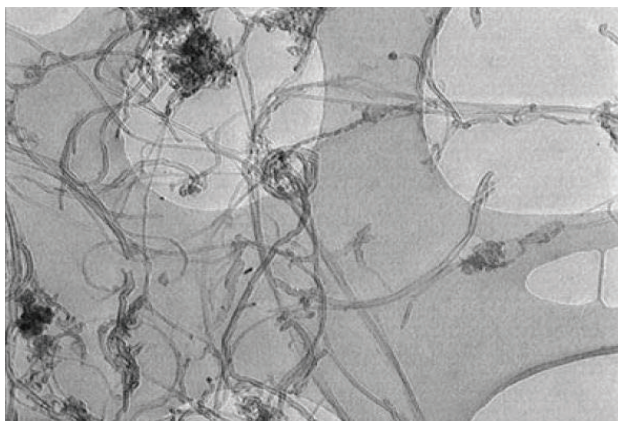
#### مواد و روش ها

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده برای ساخت محلول های استوک دارای درجه استاندارد بوده و از شرکت Merck آلمان خریداری گردید. نانوتیوب کربنی چند جداره (MWCNTs) از پژوهشگاه صنعت نفت ایران خریداری شده و سنتز نانوالومینا بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره در دانشکده شیمی دانشگاه تهران و دانشگاه علوم پزشکی ایران صورت پذیرفت. محلول های استاندارد  $100 mg/L$  فلوراید، از انحلال  $0.221 g$  نمک فلوراید سدیم (NaF) در ۱ L آب تهیه شده است. برای تنظیم pH از اسید کلریدریک  $0.1 mol$  و سود  $0.1 mol$  استفاده گردید. برای تهیه غلظت های مشخص از آرسنیک، از آرسنات سدیم  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$  استفاده شد. بدین گونه که بر اساس روش ۳۵۰۰ استاندارد متد  $0.416 g$  از آرسنات سدیم در آب حل شده و تا حجم  $1000 mL$  رقیق شد تا محلول استوک تهیه شود.

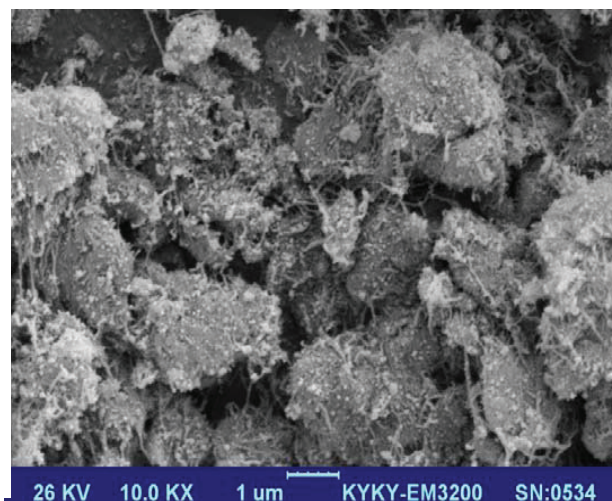
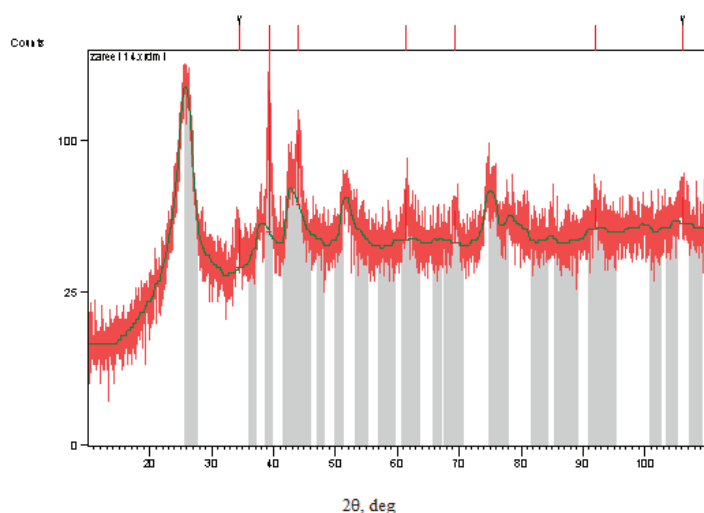
در این مطالعه، آلومینای کریستال در مقیاس نانو بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره بوسیله روش سل - ژل به عنوان یک جاذب در استخراج فاز جامد برای حذف فلوراید و

ذرات کوچکی از سطوح نانومتری است. شکل ۳) مورفولوژی و ویژگی‌های سطحی جذب توسط میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM) در ولتاژهای مختلف را نشان می‌دهد.

نانوآلومینا است. آنالیز سطحی از SEM گرفته شده نشان می‌دهد که آلومینا بر روی سطوح نانوتیوب کربنی چندجداره به عنوان پایه‌ای در مقیاس نانو ترسیب شده و سطح نیز شامل



شکل ۱- تصویر SEM نانوتیوب کربنی چند جداره (MWCNT) شکل ۲- تصویر TEM نانوتیوب کربنی چند جداره (MWCNT)



شکل ۴- نمودار XRD نانوآلومینا پوشش داده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره (MWCNTs)

شکل ۳- تصویر SEM نانوآلومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره (MWCNTs)

دوز جاذب ( $X_p$ ) بود که در سه سطح حداقل، متوسط و ماکزیمم بصورت -۱، ۰، +۱ با چهار فاکتور و تعداد پنج نقطه مرکزی برای تعیین درصد خطای مجموع مربعات مورد استفاده قرار گرفت. مجموع کل آزمایشات در روش طراحی Box- Behnken برابر با ۲۹ آزمایش است. مدل مورد استفاده

از روش سطح پاسخ (RSM) بر مبنای طراحی Box- Behnken جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف آرسنیک (V)) و همچنین پیشگویی بهترین مقدار پاسخ استفاده شد. در این مطالعه اثر متغیرهای مستقل غلظت ( $X_1$ )، pH ( $X_2$ )، زمان واکنش ( $X_3$ ).

در معادله مذکور  $Y$  پاسخ پیش‌بینی شده،  $\beta_0$  ضریب ثابت،  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$  اثرات خطی،  $\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}, \beta_{44}$  اثرات مربعی و  $\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{14}, \beta_{23}, \beta_{24}, \beta_{34}$  اثرات متقابل هستند. از نرم افزار Design Expert جهت تجزیه و تحلیل اطلاعات و رسم نمودارهای مربوط به روش سطح پاسخ استفاده گردید.

در RSM عموماً رابطه درجه دوم است. از داده‌های روش طراحی Box-Behnken جهت تعیین تناسب معادلات رگرسیون چند جمله‌ای درجه دوم بصورت زیر استفاده شد.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_{11} x_1 x_1 + \beta_{22} x_2 x_2 + \beta_{33} x_3 x_3 + \beta_{44} x_4 x_4 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{14} x_1 x_4 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{24} x_2 x_4 + \beta_{34} x_3 x_4$$

جدول ۱- نمایش متغیرهای مستقل و محدوده و سطوح مقادیر تجربی آنها

| متغیر     | نماد  | +۱  | ۰   | -۱  |
|-----------|-------|-----|-----|-----|
| غلظت      | $X_1$ | ۰/۹ | ۰/۵ | ۰/۱ |
| pH        | $X_2$ | ۱۱  | ۷   | ۳   |
| زمان تماس | $X_3$ | ۱۴۵ | ۸۰  | ۱۵  |
| دوز جاذب  | $X_4$ | ۱/۵ | ۱   | ۰/۵ |

### تعیین pH بهینه جذب فلوراید

در این مرحله محلول فلوراید با غلظت ۴ mg/L با غلظت ۱g/L مورد استفاده قرار گرفت. pH محلول پیش از اضافه کردن جاذب توسط اسیدسولفوریک و سود غلیظ بترتیب بر روی مقادیر ۳، ۵، ۷ و ۹ تنظیم گردید. محلول‌ها بر روی شیکر با سرعت ۲۲۰rpm در دمای ۲۵ و به مدت ۶۰min اختلاط صورت گرفته و پس از زمان مذکور نمونه‌ها از کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ عبور داده شده و غلظت فلوراید آن‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری سنجش گردید.

### تعیین زمان بهینه جذب فلوراید

پس از تعیین pH بهینه، میزان جذب در غلظت ثابت ۴ mg/L و جاذب ۱ g/L در زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۱۲۰ min تعیین شد. پس از طی زمان مذکور، نمونه‌های برداشتی با کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ صاف شده و غلظت فلوراید هر نمونه در دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد.

### تعیین دوز بهینه جاذب

پس از تعیین pH بهینه و زمان بهینه برای غلظت ثابت فلوراید ۴ mg/L، میزان جذب در چهار غلظت ۰/۲۵، ۰/۵، ۱ و ۱/۵ تعیین شد. غلظت فلوراید خروجی در pH و زمان بهینه پس از

عبور دادن از فیلتر اندازه‌گیری شد.

### تعیین تأثیر غلظت فلوراید بر کارایی جاذب

پس از تعیین pH، زمان و دز بهینه جاذب، کارایی جاذب نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره در حذف فلوراید در غلظت‌های ۲، ۴، ۶ و ۸ mg/L در ارلن ۱۰۰ mL تعیین شد.

### تعیین ایزوترم جذب فلوراید

برای بررسی ایزوترم جذب، ۰/۵ g جاذب به غلظت‌های مختلف فلوراید (۲، ۳، ۴، ۶ و ۸)، در pH، بهینه افزوده شده و به مدت ۲۴ h در درون شیکر با دور ۲۲۰rpm قرار گرفت. پس از اختلاط و فیلتراسیون نمونه‌ها، غلظت فلوراید باقی مانده اندازه‌گیری شد. داده‌های حاصل با مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ محاسبه گردید.

پس از فرایند جذب و صاف سازی نمونه، با توجه به نسبت رقیق‌سازی حجم مشخصی از نمونه (۲۵ mL) با پیپت برداشته و درون سل مخصوص ریخته و ۵ mL معرف SPADNS به نمونه اضافه شده و به مدت ۱ min بهم زده می‌شود و با دستگاه DR\_2000 در طول موج ۵۸۰ nm قرائت می‌شود. این مراحل برای نمونه شاهد (آب مقطر) نیز انجام می‌شود.

## یافته‌ها

بر اساس طراحی مدل تجربی ارائه شده در جدول ۲، بعد از تعدیل pH مورد نظر و سپس افزودن مقادیر تعیین شده نانو آلومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چندجداره برای مدت زمان مشخصی انجام پذیرفت و در پایان مقادیر

آرسنیک (V) باقیمانده به عنوان شاخص حذف آرسنیک (V) اندازه‌گیری گردید. با توجه به ثبت غلظت اولیه آرسنیک و محاسبه غلظت نهائی آرسنیک (V)، راندمان حذف در هر مرحله از آزمایش ثبت گردید. که نتایج مطالعه در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- طراحی آزمایش برای سه سطح و چهار فاکتور

| Run | Concentration(X <sub>1</sub> ) | pH(X <sub>2</sub> ) | Time(X <sub>3</sub> ) | Adsorbent(X <sub>4</sub> ) | Removal% |
|-----|--------------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------------|----------|
| ۱   | ۰/۱                            | ۷                   | ۱۵                    | ۱                          | ۹۹       |
| ۲   | ۰/۱                            | ۳                   | ۸۰                    | ۱                          | ۹۹       |
| ۳   | ۰/۹                            | ۷                   | ۱۵                    | ۱                          | ۹۱/۲     |
| ۴   | ۰/۹                            | ۳                   | ۸۰                    | ۱                          | ۹۸/۳۳    |
| ۵   | ۰/۵                            | ۷                   | ۱۵                    | ۰/۵                        | ۸۴       |
| ۶   | ۰/۹                            | ۱۱                  | ۸۰                    | ۱                          | ۴۷/۱۱    |
| ۷   | ۰/۵                            | ۱۱                  | ۸۰                    | ۰/۵                        | ۵۳       |
| ۸   | ۰/۵                            | ۳                   | ۱۴۵                   | ۱                          | ۹۷/۲     |
| ۹   | ۰/۱                            | ۷                   | ۸۰                    | ۰/۵                        | ۹۹       |
| ۱۰  | ۰/۱                            | ۷                   | ۱۴۵                   | ۱                          | ۹۹       |
| ۱۱  | ۰/۵                            | ۱۱                  | ۱۴۵                   | ۱                          | ۵۲       |
| ۱۲  | ۰/۵                            | ۷                   | ۸۰                    | ۱                          | ۹۹/۴     |
| ۱۳  | ۰/۱                            | ۷                   | ۸۰                    | ۱/۵                        | ۹۹       |
| ۱۴  | ۰/۹                            | ۷                   | ۱۴۵                   | ۱                          | ۹۹/۱۱    |
| ۱۵  | ۰/۵                            | ۷                   | ۸۰                    | ۱                          | ۹۹/۴     |
| ۱۶  | ۰/۵                            | ۷                   | ۱۴۵                   | ۱/۵                        | ۹۸/۶     |
| ۱۷  | ۰/۵                            | ۱۱                  | ۸۰                    | ۱/۵                        | ۴۳/۶     |
| ۱۸  | ۰/۵                            | ۱۱                  | ۱۵                    | ۱                          | ۴۳/۲     |
| ۱۹  | ۰/۹                            | ۷                   | ۸۰                    | ۰/۵                        | ۸۳       |
| ۲۰  | ۰/۵                            | ۳                   | ۸۰                    | ۱/۵                        | ۹۵/۸     |
| ۲۱  | ۰/۱                            | ۱۱                  | ۸۰                    | ۱                          | ۱۰       |
| ۲۲  | ۰/۵                            | ۳                   | ۸۰                    | ۰/۵                        | ۹۲/۶     |
| ۲۳  | ۰/۵                            | ۷                   | ۱۵                    | ۱/۵                        | ۹۸       |
| ۲۴  | ۰/۵                            | ۳                   | ۱۵                    | ۱                          | ۹۷/۲     |
| ۲۵  | ۰/۵                            | ۷                   | ۸۰                    | ۱                          | ۹۹/۴     |
| ۲۶  | ۰/۹                            | ۷                   | ۸۰                    | ۱/۵                        | ۹۸/۵۵    |
| ۲۷  | ۰/۵                            | ۷                   | ۸۰                    | ۱                          | ۹۹/۴     |
| ۲۸  | ۰/۵                            | ۷                   | ۸۰                    | ۱                          | ۹۹/۴     |
| ۲۹  | ۰/۵                            | ۷                   | ۱۴۵                   | ۰/۵                        | ۹۷/۶     |

واریانس (ANOVA) به عنوان روش آماری آنالیز پاسخها استفاده شد. جهت درک بهتر اثرات منفرد و برهمکنش متغیرها از پلات‌های سه بعدی (3D) و دو بعدی سطح (2D) استفاده شد.

مقدار بالای ضریب رگرسیون خطی  $R^2$  (0/9409) برای حذف آرسنیک بوسیله نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره (MWCNTs) و  $R^2_{adjusted}$  (0/8772) است، که نشان‌دهنده اجرای خوبی از مدل و نیز بیانگر قدرت بالای مدل درجه دوم در پیش‌بینی است. بنابراین هرچه مقدار  $R^2$  به یک نزدیک‌تر شود، قدرت مدل در توصیف تغییرات پاسخ به عنوان تابعی از متغیرهای مستقل بیشتر خواهد بود.

با بکارگیری روش آماری سطح پاسخ، معادله زیر که نشان‌دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان به صورت کدگذاری شده است، به دست آمد:

$$\begin{aligned} \text{حذف آرسنیک} = & +99/4 + 1/03 * X_1 - 27/6 * X_2 + 2/58 * X_3 \\ & + 2/03 * X_1 * X_2 + 9/44 * X_1 * X_3 + 1/98 * X_2 * X_3 + 3/89 * X_1 * X_2 * X_3 \\ & + 2/20 * X_1^2 * X_2 - 3/15 * X_1^2 * X_3 - 3/25 * X_2^2 * X_3 - 4/21 * X_1^2 - \\ & 28/37 * X_2^2 + 0/18 * X_3^2 - 1/65 * X_1^2 \end{aligned}$$

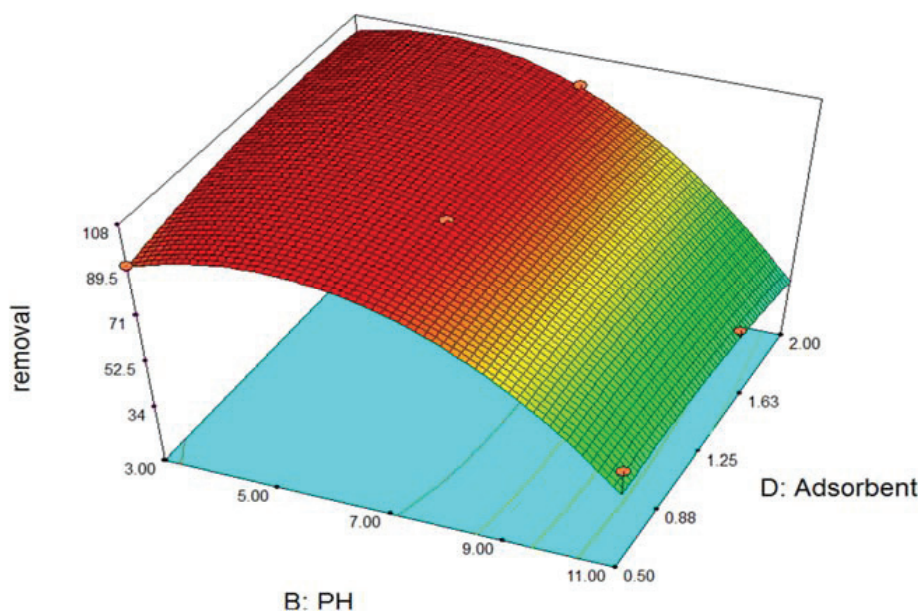
با این توصیف که  $X_1$  برابر غلظت اولیه آرسنیک (mg/L)،  $X_2$  برابر با pH،  $X_3$  برابر با زمان تماس (min) و  $X_4$  برابر دوز جاذب (g/L) است. جهت تعیین کیفیت مدل چند جمله‌ای ارائه شده از ضریب  $R^2$  و  $R^2_{adjusted}$  استفاده شد. از آنالیز

جدول ۳- شرایط بهینه محاسبه شده

| درصد بهینه حذف % | دوز جاذب (g/L) | زمان تماس (min) | pH | درصد حذف آرسنیک (V) |
|------------------|----------------|-----------------|----|---------------------|
| 99/4             | 1              | 80              | 7  |                     |

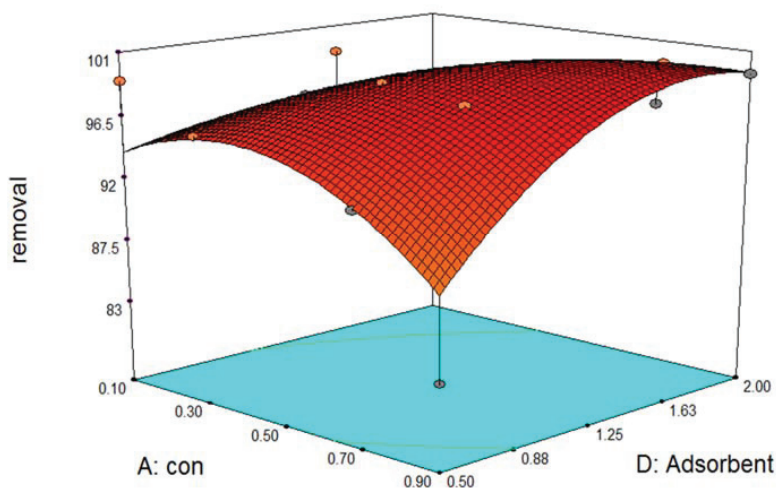
شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره (MWCNTs) استفاده شده است.

در شکل ۵ از یک پلات ۳ بعدی جهت تعیین مقدار حذف آرسنیک با pH در دوزهای مختلف نانوالومینا پوشش داده



شکل ۵- نمای سه بعدی از راندمان حذف آرسنیک با تغییرات pH و دوز جاذب

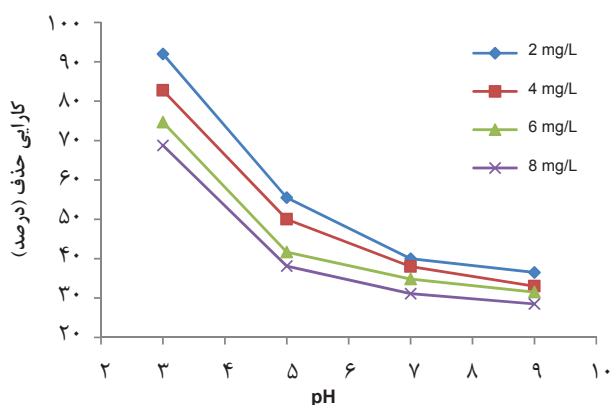
شکل ۶ یک نمای سه بعدی از راندمان حذف آرسنیک با تغییرات غلظت اولیه و دوز جاذب را نشان می دهد.



شکل ۶- نمای سه بعدی از راندمان حذف آرسنیک با تغییرات غلظت اولیه و دوز جاذب

### مطالعه تاثیر pH بر روی میزان حذف فلوراید در غلظت های مختلف

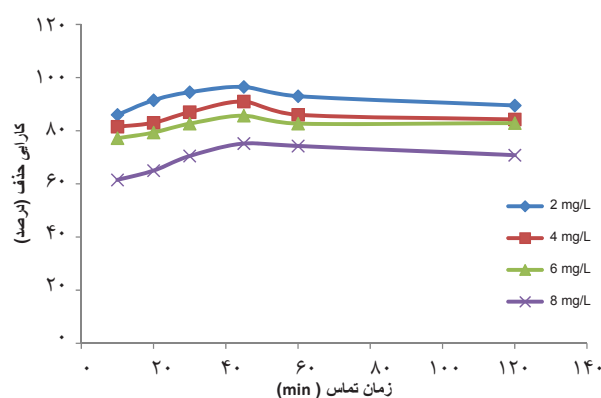
ماکزیمم حذف فلوراید برای نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره در  $pH=3$  مشاهده شد. راندمان حذف فلوراید در  $pH=3$  برای غلظت های مختلف فلوراید بترتیب برابر ۲۹، ۸۲/۷۵، ۷۴/۶۷، ۶۸/۷۵ درصد بود.



نمودار ۲- تاثیر تغییرات pH بر کارایی حذف فلوراید توسط نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره (زمان تماس ۴۵min، دوز جاذب ۰/۵ g/L)

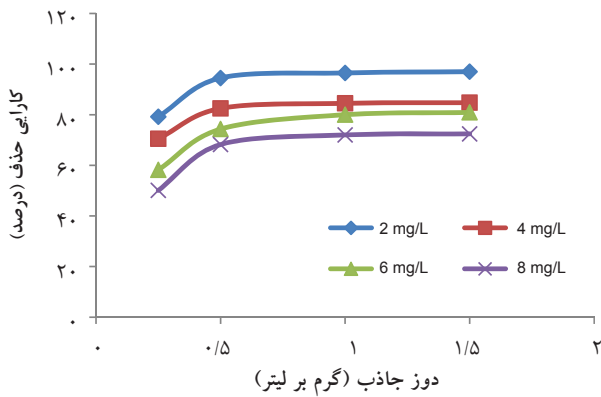
### مطالعه تاثیر زمان واکنش بر روی فرایند حذف

کارایی حذف فلوراید با گذشت زمان افزایش می یابد به طوری که ماکزیمم حذف فلوراید در ۴۵ min اول مشاهده شد و در زمان تماس ۶۰ min به تعادل رسید. راندمان حذف فلوراید در زمان تماس ۴۵ min برای غلظت های مختلف فلوراید به ترتیب برابر ۹۶/۵، ۹۱، ۸۷/۶۵، ۷۵/۲ درصد بود.



نمودار ۱- تاثیر زمان تماس بر کارایی حذف فلوراید توسط نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره ( $pH=3$  و دوز جاذب ۰/۵ g/L)

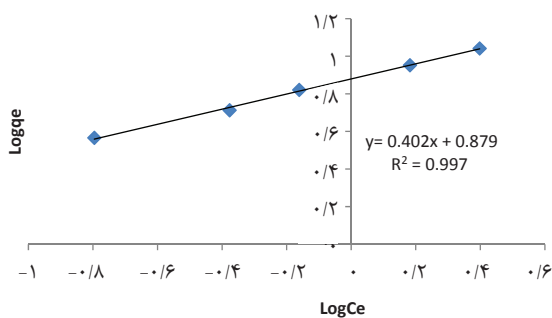




نمودار ۴- تاثیر تغییرات دوز جاذب نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چندجداره (  $\text{pH}=3$  زمان تماس ۴۵min )

#### بررسی ایزوترم جذب

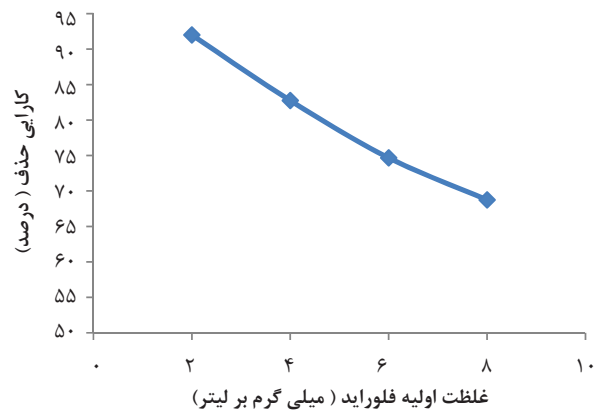
در بررسی‌های جذب فلوراید توسط نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر مورد بررسی و آنالیز قرار گرفت. حداکثر ظرفیت جذب نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره  $13/15 \text{ mg/g}$  جاذب به دست آمد. نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی نشان داد که حذف فلوراید از معادله ایزوترمی فروندلیچ  $R^2 > 0/9978$  پیروی می‌کند.



نمودار ۵- مدل ایزوترم جذب فروندلیچ در حذف فلوراید با استفاده از نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره

#### مطالعه تاثیر غلظت اولیه فلوراید

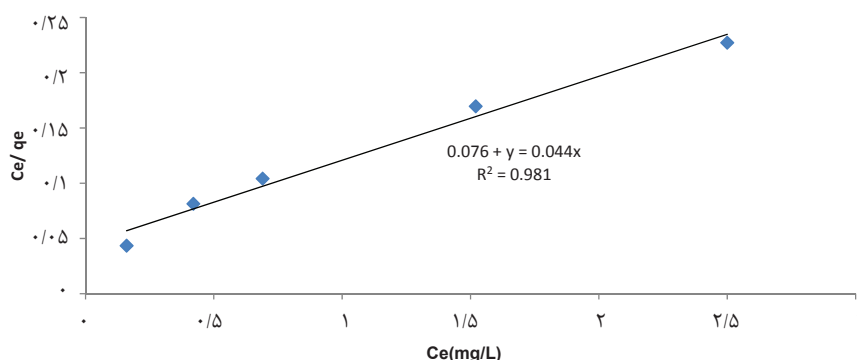
این مطالعه نشان می‌دهد که نانوالومینای پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره در غلظت  $2 \text{ mg/L}$  و در  $\text{pH}$  برابر با ۳ و همچنین زمان تماس ۴۵ min دارای بیشترین راندمان حذف بوده و همچنین مقدار غلظت فلوراید  $4 \text{ mg/L}$  دارای راندمان حذف ۸۲/۷۵ درصد است. در غلظت فلوراید  $6 \text{ mg/L}$  راندمان حذف در  $\text{pH}$  بهینه برابر ۳ حدود ۷۴/۶۷ درصد است. در نهایت غلظت فلوراید  $8 \text{ mg/L}$  در دوز جاذب  $0/5 \text{ g/L}$  در زمان ۴۵ min و در  $\text{pH}$  برابر با ۳ این مقدار حدود ۶۸/۷۵ درصد است و نشان دهنده این است که با افزایش غلظت فلوراید راندمان حذف کاهش می‌یابد.



نمودار ۳- تاثیر غلظت اولیه فلوراید بر کارایی حذف توسط نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چندجداره (  $\text{pH}=3$  زمان تماس ۴۵min، دوز جاذب  $0/5 \text{ g/L}$  )

#### مطالعه تاثیر تغییرات دوز جاذب بر کارایی حذف فلوراید

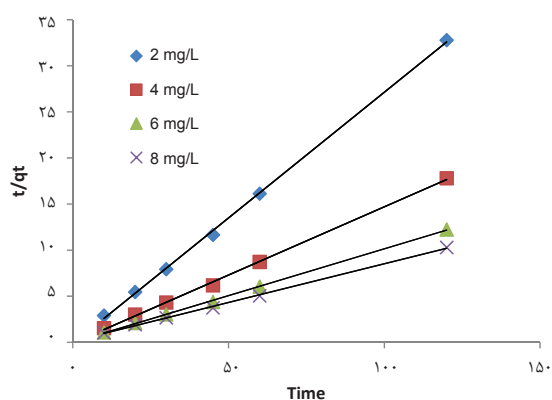
همانطور که در نمودار مربوطه نشان داده شده است با افزایش دوز جاذب، راندمان حذف افزایش می‌یابد به طوری که در مورد فلوراید با افزایش دوز جاذب از  $25 \text{ g}$  تا  $0/5 \text{ g}$ ، حداکثر کارایی فرایند از  $79/2$  درصد به  $94/5$  درصد افزایش می‌یابد. به طوری که برای دوز جاذب  $1 \text{ g}$  و  $1/5 \text{ g}$  راندمان حذف بترتیب  $96/5$  و  $97$  برای غلظت  $2 \text{ mg/L}$  فلوراید بدست آمد. لازم به ذکر است که بیشترین راندمان حذف در غلظت‌های ذکر شده در بالا بترتیب برابر  $94/5$ ،  $82/5$ ،  $74/33$  و  $72$  درصد است.



نمودار ۶- مدل ایزوترم جذب لانگمویر در حذف فلوراید با استفاده از نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره

جدول ۴- پارامتر مدل های ایزوترمی مورد استفاده

| مدل     | لانگمویر         |       |       | فروندلیچ  |      |       |       |
|---------|------------------|-------|-------|-----------|------|-------|-------|
| پارامتر | $q_{max}$ (mg/g) | $K_L$ | $R^2$ | $R_L$     | n    | $K_f$ | $R^2$ |
| جاذب    | ۱۳/۱۵            | ۱/۷۲  | ۰/۹۸۱ | ۰/۰۶_۰/۲۲ | ۲/۴۸ | ۷/۵۶  | ۰/۹۹۷ |



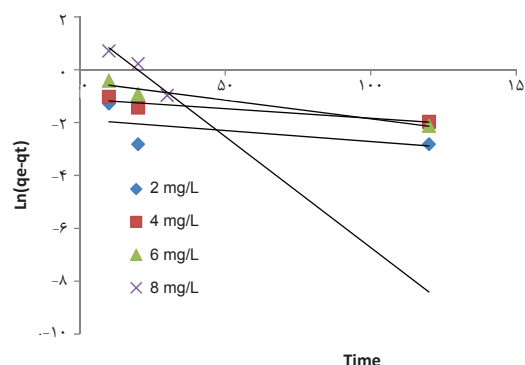
نمودار ۸- مدل سینتیک شبه درجه دو برای جذب فلوراید با استفاده از نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چندجداره

#### بحث

در این تحقیق حذف آرسنیک (V) و فلوراید توسط نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره، بصورت ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. متغیرهای استفاده شده در این تحقیق غلظت اولیه آرسنیک و فلوراید، میزان جاذب مورد استفاده، pH محلول مورد استفاده و زمان تماس بوده است.

#### بررسی سینتیک واکنش

مقادیر بدست آمده از پارامترهای سینتیکی جذب فلوراید با استفاده از نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چندجداره نشان می دهد که که ضریب رگرسیون در مدل سینتیکی شبه درجه دوم در مقایسه با مدل شبه درجه اول، بیشتر و تقریباً برابر با ۱ بوده است به گونه ای که ظرفیت رگرسیون برای مدل سینتیکی شبه درجه دوم بیشتر از ۰/۹۹ است.



نمودار ۷- مدل سینتیک شبه درجه یک برای جذب فلوراید با استفاده از نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره

از ۸۵ درصد حذف فلوراید ظرف ۱۲۰min اول زمان واکنش به دست آمد در حالی که در مطالعه ما ۹۶/۵ درصد حذف فلوراید در ظرف ۴۵min اول از زمان واکنش به دست آمد. در مطالعه دیگری که توسط Wang و همکاران (۲۶) انجام دادند بیشترین جذب در طول ۳۰min اول واکنش انجام پذیرفت. ماکزیمم حذف فلوراید برای نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره در  $\text{pH}=3$  مشاهده شد. دلیل این امر را می‌توان به افزایش یون  $\text{H}^+$  در محیط و کاهش یون  $\text{OH}^-$  و افزایش یون‌های مثبت بر روی سطح جاذب توضیح داد. فلوراید در محلول‌های آب دارای بار منفی خواهد گردید که این امر باعث می‌گردد که کارایی جذب در  $\text{pH}$  پایین افزایش یابد چرا که در  $\text{pH}$  پایین سطح جاذب بار مثبت خواهد داشت. در مطالعات دیگری که Mameri و همکاران (۲۷) در سال ۲۰۰۴ از الکتروآلومینای فعال برای حذف فلوراید انجام دادند، بهترین حذف فلوراید در  $\text{pH}=3/5$  به دست آمد که تا حدودی با مطالعه ما مطابقت داشت. در نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره با افزایش غلظت فلوراید راندمان حذف کاهش می‌یابد به نحوی که ماکزیمم حذف فلوراید در غلظت  $2\text{mg/L}$  به دست آمد. همچنین با افزایش دوز جاذب، راندمان حذف افزایش می‌یابد به طوری که در مورد فلوراید با افزایش دوز جاذب از  $0/25\text{g}$  تا  $0/5\text{g}$ ، حداکثر کارایی فرایند از  $79/2$  درصد به  $94/5$  درصد افزایش می‌یابد. علت این امر آن است که افزایش دوز جاذب، باعث افزایش مساحت ویژه جاذب و دسترسی به سایت‌های بیشتر جذب شده و در نتیجه راندمان حذف افزایش می‌یابد. در مطالعه ای که Kumar و همکاران (۲۵) در سال ۲۰۱۱ انجام دادند دوز جاذب بهینه  $1\text{g/L}$  به دست آمد در حالی که در مطالعه موجود دوز جاذب بهینه  $0/5\text{g/L}$  به دست آمد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت تعادل فلوراید ظرفیت تعادلی جذب به تدریج افزایش پیدا می‌کند که دلیل این امر را می‌توان به دلیل دسترسی آسان محل‌های جذب در لحظات اولیه فرایند اشاره کرد. نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی نشان داد که حذف فلوراید از معادله ایزوترمی فروندلیچ  $R^2 > 0/9978$

برای آرسنیک (V) با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش یافت و بیشترین راندمان حذف در زمان تماس بهینه  $80\text{min}$  با راندمان  $99/4$  درصد بدست آمد. در مطالعه‌ای که Xu و همکاران (۲۲) انجام دادند جذب آرسنات در  $30\text{min}$  اول واکنش بسیار سریع بوده و پس از آن به طور قابل ملاحظه‌ای کند می‌شود. برای آرسنیک (V) آزمایشات در  $\text{pH}$ های ۳، ۷ و ۱۱ انجام گرفت که در  $\text{pH}$  برابر ۷ با راندمان  $99/4$  درصد دارای بیشترین راندمان حذف آرسنیک (V) و در  $\text{pH}$  برابر با ۱۱ با ۱۰ درصد دارای کمترین راندمان حذف است. در مطالعه دیگری که Lin و همکار (۲۳) در سال ۲۰۰۰ انجام دادند نتایج نشان داد که بهترین راندمان حذف آرسنیک (V) در  $\text{pH}$  برابر ۷ اتفاق می‌افتد و سپس با افزایش  $\text{pH}$  کاهش می‌یابد که با مطالعه حاضر مطابقت داشت. غلظت اولیه آرسنیک (V) در  $0/5\text{mg/L}$  با راندمان حذف  $99/4$  درصد دارای بیشترین راندمان حذف بوده و با افزایش غلظت اولیه آرسنیک (V) راندمان حذف کاهش می‌یافت. همچنین در مطالعه‌ای که Pierce و همکار (۲۴) برای حذف آرسنیک انجام دادند نتایج نشان داد که هیدروکسیدهای آهن قادر به حذف آرسنیک از محلول با راندمان ۹۲ درصد است در حالی که بیشترین راندمان حذف برای آرسنیک در مطالعه موجود با راندمان  $99/4$  درصد به دست آمد. در بین دوز جاذب‌های در نظر گرفته شده برای آرسنیک (V) دوز جاذب  $1\text{g/L}$  بیشترین راندمان حذف را دارا است. علت این امر آن است که افزایش دوز جاذب، باعث افزایش مساحت ویژه جاذب و دسترسی به سایت‌های بیشتر جذب شده و در نتیجه راندمان حذف افزایش می‌یابد.

جذب فلوراید در دقایق اولیه با سرعت زیاد صورت گرفته و با گذشت زمان تماس مقدار جذب کاهش می‌یابد که این امر می‌تواند به دلیل کاهش غلظت فلوراید محلول و کاهش نقاط فعال در سطح جاذب باشد. چون در مراحل اولیه جذب مکان‌های خالی زیادی در دسترس است و با گذشت زمان این مکان‌ها توسط مولکول‌های فلوراید اشغال می‌شوند. در مطالعه ای که Kumar و همکاران (۲۵) انجام دادند حذف فلوراید با افزایش زمان افزایش می‌یافت. در این مطالعه بیش

مطالعه راندمان مناسبی در جهت حذف فلوراید و آرسنیک (V) دارد که این خود از مزیت بسیار مهم در فرایند جذب است. به طوری که این جاذب در مقادیر دوز جاذب پایین راندمان خوبی در حذف فلوراید و آرسنیک (V) از محلول‌های آبی دارد. می‌توان نتیجه گرفت که گرچه همه پارامترهای مطالعه شده مهم و تاثیرگذار هستند اما می‌توان گفت از بین این پارامترها، pH محلول نقش مهمتری در این مطالعه دارد.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان‌نامه با عنوان مدل‌سازی جذب فلوراید و کاربرد طراحی Box-Behnken و روش شناسی سطح پاسخ در حذف آرسنیک (V) از محلول‌های آبی با استفاده از نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چند جداره (MWCNTs) در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۳۹۲ است که در قالب طرح پژوهشی با حمایت مالی مرکز تحقیقات کیفیت آب پژوهشکده محیط زیست دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی تهران با کد ۲۴۵۵۷ اجرا شده است.

### منابع

1. Das DP, Das J, Parida K. Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTlc) towards removal of fluoride from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003;261(2):213-20.
2. Hichour M, Persin F, Molénat J, Sandeaux J, Gavach C. Fluoride removal from diluted solutions by Donnan dialysis with anion-exchange membranes. *Desalination*. 1999;122(1):53-62.
3. Raichur A, Jyoti Basu M. Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides. *Separation and Purification Technology*. 2001;24(1):121-27.
4. Cullen WR, Reimer KJ. Arsenic speciation in the environment. *Chemical Reviews*. 1989;89(4):713-64.
5. Bodek I, Lyman WJ, Reehl WF, Rosenblatt DH. *Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes, and Estimation Methods*. New York: Pergamon Press; 1988.

پیروی می‌کند. در مطالعه‌ای که Li و همکاران (۲۸) در سال ۲۰۰۱ تحقیقی از آلومینای بی شکل ساپورت شده بر روی نانوتیوب کربنی برای جذب فلوراید از آب انجام دادند ظرفیت جذب برابر  $13/5 \text{ mg/g}$  به دست آمد که با مطالعه ما مطابقت داشت. سینتیک جذب فلوراید برای نانوالومینا پوشش داده شده بر روی نانوتیوب کربنی چندجداره بوسیله مدل درجه دو کاذب بهتر توصیف می‌شود. ( $R^2 > 0/999$ ) در مطالعه دیگری که Dou و همکاران (۲۹) انجام دادند جذب فلوراید بر روی GZI با سینتیک درجه دو کاذب ( $R^2 > 0/99$ ) توصیف داده شد که با مطالعه ما مطابقت داشت.

### نتیجه‌گیری

مصرف آب‌های آشامیدنی حاوی فلوراید و آرسنیک (V) حتی در غلظت‌های کم در دوره‌های زمانی طولانی مدت دارای تاثیرات سوء بر سلامت انسان‌ها است. جهت حذف فلوراید و آرسنیک (V) نگرانی اصلی این است که آیا روش تصفیه مورد استفاده می‌تواند به طور مؤثر و اقتصادی فلوراید و آرسنیک (V) را تا حد استاندارد اعلام شده توسط سازمان حفاظت محیط زیست (EPA) کاهش دهد. جاذب مورد استفاده در این

6. Hlavay J, Polyák K. Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;284(1):71-77.
7. Matschullat J. Arsenic in the geosphere—a review. *Science of the Total Environment*. 2000;249(1):297-312.
8. Berg M, Tran HC, Nguyen TC, Pham HV, Schertenleib R, Giger W. Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health threat. *Environmental Science & Technology*. 2001;35(13):2621-26.
9. Neff JM. Ecotoxicology of arsenic in the marine environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1997;16(5):917-27.
10. Ouvrard S, Simonnot M-O, Sardin M. *Reactive*

- behavior of natural manganese oxides toward the adsorption of phosphate and arsenate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2002;41(11):2785-91.
11. Frankenberger WT Jr. *Environmental Chemistry of Arsenic*. Boca Raton: CRC Press; 2001.
  12. Ghorai S, Pant K. Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed. *Chemical Engineering Journal*. 2004;98(1):165-73.
  13. Daifullah A, Yakout S, Elreefy S. Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO<sub>4</sub>-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;147(1):633-43.
  14. Saha S. Treatment of aqueous effluent for fluoride removal. *Water Research*. 1993;27(8):1347-50.
  15. Ndiaye P, Moulin P, Dominguez L, Millet J, Charbit F. Removal of fluoride from electronic industrial effluent by RO membrane separation. *Desalination*. 2005;173(1):25-32.
  16. Moges G, Zewge F, Socher M. Preliminary investigations on the defluoridation of water using fired clay chips. *Journal of African Earth Sciences*. 1996;22(4):479-82.
  17. Wang Y, Reardon EJ. Activation and regeneration of a soil sorbent for defluoridation of drinking water. *Applied Geochemistry*. 2001;16(5):531-39.
  18. Bhargava D, Killedar D. Fluoride adsorption on fishbone charcoal through a moving media adsorber. *Water Research*. 1992;26(6):781-88.
  19. Hristovski K, Baumgardner A, Westerhoff P. Selecting metal oxide nanomaterials for arsenic removal in fixed bed columns: from nanopowders to aggregated nanoparticle media. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;147(1):265-74.
  20. Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, Villar LS, Escalera LA. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*. 2008;76(5):965-77.
  21. Ferreira SC, Bruns R, Ferreira H, Matos G, David J, Brandao G, et al. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*. 2007;597(2):179-86.
  22. Xu Y-h, Nakajima T, Ohki A. Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. 2002;92(3):275-87.
  23. Lin T-F, Wu J-K. Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics. *Water Research*. 2001;35(8):2049-57.
  24. Pierce ML, Moore CB. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*. 1982;16(7):1247-53.
  25. Kumar E, Bhatnagar A, Kumar U, Sillanpää M. Defluoridation from aqueous solutions by nano-alumina: characterization and sorption studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;186(2):1042-49.
  26. Wang SG, Ma Y, Shi YJ, Gong WX. Defluoridation performance and mechanism of nano-scale aluminum oxide hydroxide in aqueous solution. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2009;84(7):1043-50.
  27. Mameri N, Yeddou A, Lounici H, Belhocine D, Grib H, Bariou B. Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water Research*. 1998;32(5):1604-12.
  28. Li Y-H, Wang S, Cao A, Zhao D, Zhang X, Xu C, et al. Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 2001;350(5):412-16.
  29. Dou X, Zhang Y, Wang H, Wang T, Wang Y. Performance of granular zirconium-iron oxide in the removal of fluoride from drinking water. *Water Research*. 2011;45(12):3571-78.

# Modeling adsorption on fluoride and application of Box–Behnken design and response surface methodology for arsenic(V) removal from aqueous solution using Nano-Scale Alumina on Multi Walled Carbon Nanotube

H. Zarei<sup>1,2</sup>, A.H. Mahvi<sup>3,4,\*</sup>, S. Nasser<sup>1,4</sup>, R. Nabizadeh Noudehi<sup>4</sup>, F. Shemirani<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Center for Water Quality Research (CWQR), Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Environmental Health, Faculty of Health, Ahvaz University of Medical Sciences, Khuzestan, Iran

<sup>3</sup> Center for Solid Waste Research (CSWR), Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>4</sup> Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>5</sup> Department of Chemical engineering, Faculty of Chemistry, Tehran University, Tehran, Iran

Received: 20 September 2014; Accepted: 17 December 2014

## ABSTRACT

**Objective and Background:** Fluoride is an element widely found in the earth crust. Advantages and disadvantages of fluoride in the human body are depended on its concentration. Long-term consumption of drinking water contaminated with arsenic can cause adverse health effects such as skin lesions and cancer in humans. The aim of this study was to study efficiency of nano alumina on multi walled carbon nano tube for removal As(V) and fluoride from aqueous solution.

**Materials and Method:** In this study, nano-scale crystalline alumina was synthesized on single walled carbon nanotube by sol-gel method for using as a sorbent for solid phase extraction of Fluorine ion and arsenic(V). Response surface methodology based on Box-Behnken was used to assess the effect of independent variables on the response function and prediction of the best response value. In this study, effect of different parameters, such as contact time (10 to 120 min), pH (3-9), adsorbent dosage (0.25-1.5 g/L) and initial concentration of fluoride (2-8 mg/L) on efficiency of process was investigated. The structure of nano-scale alumina on multi walled carbon nano tube was determined by XRD and SEM techniques. Moreover, Freundlich and Langmuir isotherm models were used to calculate equilibrium constant.

**Results:** It was found that by increasing contact time and adsorbent dosage the rate of fluoride removal increased. However, by increasing pH and initial concentration the efficiency of fluoride removal decreased. High value for  $R^2$  (0.94) shows that removal of arsenic(V) can be described by this model. The Freundlich isotherm was the best fitted graph for experimental data with  $R^2$  more than 0.997.

**Conclusion:** In this study, it was observed that efficiency of arsenic(V) and fluoride removal was greatly increased by using nano-scale alumina on multi walled carbon nanotubes (MWCNTs).

**Key words:** Arsenic(V), Nano-Scale Alumina on Multi Walled Carbon Nano tube, Fluoride, adsorption isotherm, Box-Behnken

---

\*Corresponding Author: [ahmahvi@yahoo.com](mailto:ahmahvi@yahoo.com)

Tel: +982188951400 Fax: +982188954914