

حذف یون های سرب و آرسنیک از محلول های آبی توسط نانو بنتونیت اصلاح شده

اسری فدک^۱، رحمان احمدی^{۲*}، شاهو حبیبی^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی معدن دانشگاه بین المللی امام خمینی قزوین، asrafadak@yahoo.com

۲. هیأت علمی گروه مهندسی معدن، دانشگاه بین المللی امام خمینی قزوین، r.ahmadi32@gmail.com

۳. کارشناسی ارشد شیمی تجزیه آزمایشگاه مرکزی شرکت آب و فاضلاب استان کردستان، Sh.habibi1399@gmail.com

(دریافت ۱۲ شهریور ۱۳۹۳، پذیرش ۸ اردیبهشت ۱۳۹۴)

چکیده

در این مقاله، حذف فلزات سنگین آرسنیک و سرب توسط نانوبنتونیت اصلاح شده (پوشش داده شده با چیتوسان و کربوکسی متیل چیتوسان) بررسی شده است. ابتدا راندمان حذف فلزات سنگین آرسنیک و سرب در شرایط ثابت و یکسان توسط نانو بنتونیت و نانو بنتونیت اصلاح شده مقایسه شد. در ادامه پارامترهای مؤثر نظیر pH، مقدار نانو جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه سرب و آرسنیک بر بازدهی حذف بررسی شد. برای تعیین پارامترهای بهینه و دستیابی به بالاترین مقدار حذف، از روش طراحی آزمایش ها استفاده شد. بر اساس نتایج ب، نانو-بنتونیت چیتوسان بیشترین مقدار حذف یون های آرسنیک و سرب را نشان داد. علاوه بر این نتایج حاکی از مؤثر بودن پارامتر pH جهت حذف سرب و پارامترهای pH و مقدار نانو جاذب در حذف آرسنیک می باشند. همچنین بر اساس نتایج، در شرایط بهینه pH=۶، زمان تماس ۳۰ min، غلظت اولیه ۱۰۰۰ ppb و مقدار جاذب ۱/۲ g/l برای سرب و pH=۴، زمان تماس ۳۰ min، غلظت اولیه ۱۰۰۰ ppb و مقدار جاذب ۱/۸ g/l برای آرسنیک، بالاترین مقدار حذف سرب و آرسنیک به ترتیب ۹۲/۵۰٪ و ۹۴/۶۳٪ توسط نانوبنتونیت با پوشش چیتوسان به دست آمد.

کلمات کلیدی

فلزات سنگین، نانو بنتونیت اصلاح شده، چیتوسان، پارامترهای مؤثر

دار کردن نانو بنتونیت از جمله ایزوپروپانول با وزن مولکولی $60/10 \text{ g/mol}$ ، مونوکلرواستیک اسید با وزن مولکولی $94/49 \text{ g/mol}$ ، استیک اسید با وزن مولکولی $60/05 \text{ g/mol}$ هر یک با درجه خلوص بیشتر از ۹۹٪ از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. همچنین محلول‌های استاندارد 1000 ppm آرسنیک $\text{HS } 38220000$ و با کد $(\text{H}_3\text{AsO}_4 \text{ in } 0.5 \text{ mol/l HNO}_3)$ و برای سرب $\text{Code} = (\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{ in } 0.5 \text{ mol/l HNO}_3)$ با کد $\text{HS Code} = 38220000$ ساخت شرکت مرک استفاده شد. برای آنالیز محلول‌ها از دستگاه جذب اتمی اسپکترومتر AAAnalyst700 ساخت کشور آمریکا، برای تهیه تصاویر نانوجاذب از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TEScan با رزولوشن بالا ساخت کشور چک، برای عکس-برداری از ساختار جاذب از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ساخت شرکت JEOL کشور ژاپن، برای مشخص شدن فازهای کریستالی و اندازه‌گیری خصوصیات ساختاری نانوذرات از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل X'Pert Pro MPD ساخت شرکت Panalytical کشور هلند و برای مشخص شدن گروه‌های عاملی نانو ذرات از طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) مدل 5.5661F با دقت اندازه‌گیری ۱ نانومتر ساخت شرکت Bruker کشور آلمان استفاده شد. برای جداسازی جاذب از محلول از دستگاه سانتریفیوژ مدل $\text{Heraeus Megafuge 1.0}$ ساخت کشور آلمان استفاده شد.

۲-۲- روش‌ها

۲-۲-۱- آماده سازی نانو بنتونیت با پوشش چیتوسان

ابتدا پودر چیتوسان در استیک اسید ۱٪ حجمی با همزن مغناطیسی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت هم زده شد. محلول نانو بنتونیت نیز در آب مقطر و همزنی به مدت ۲۴ ساعت آماده شد. در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، محلول چیتوسان به آرامی به محلول بنتونیت اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۴ ساعت به‌طور مداوم با همزن مغناطیسی همزده شد (برای اطمینان از بارگذاری چیتوسان در لایه‌های سیلیکات- شکل ۱).

در نهایت ذرات نانوبنتونیت پوشش داده شده با چیتوسان با دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه جدا و طی سه مرحله با آب مقطر شستشو داده شد. سپس نانوبنتونیت پوشش دار در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در خشک کن خلأ خشک شد.

۱- مقدمه

فلزات سنگین، گروهی ناهمگن از عناصری با خواص شیمیایی و عملکرد بیولوژیکی متفاوت هستند که با وزن مخصوص بزرگتر از ۵ گرم بر سانتی‌مترمکعب در محیط به آسانی قابل تجزیه نیستند و با تجمع در اورگانسیم‌های زنده سبب بروز اختلالات و بیماری‌های شدید می‌شوند. پساب‌های صنعتی از جمله معادن و پساب‌های شهری به‌طور معمول شامل این یون‌های فلزی هستند. حذف مؤثر این فلزات سمی سنگین از پساب‌ها و بازیافت دوباره آن‌ها یک چالش بزرگ است. جذب سطحی یک فرایند بنیادی و اساسی و یک تکنیک مؤثر در تصفیه فیزیکی محلول‌های آبی از فلزات سنگین است که اغلب در معادن به-منظور کاهش ضایعات آلی و معدنی از این روش استفاده می‌کنند. در سال‌های اخیر استفاده از جاذب‌های کم هزینه به-عنوان جایگزین روش‌هایی که سبب حذف ناقص فلزات، تولید باطله‌ها یا لجن‌های حاوی فلزات می‌شوند و نیاز به تجهیزات و سیستم‌های نظارتی با هزینه بالا و مصرف زیاد انرژی یا مواد شیمیایی برای حذف فلزات سنگین دارند، مورد توجه قرار گرفته است. این روش‌ها شامل ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، الکتروفلوتاسیون، الکترواسمز، استخراج حلالی و غیره است [۳-۱].

پیش از این آزمایشاتی بر روی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و نانوذرات TiO_2 برای حذف فلزات سنگین استفاده شده بود که به دلیل هزینه‌های بالا در تولید این نانو ذرات در چرخه صنعتی به‌ندرت از آن‌ها استفاده می‌شود [۴ و ۵]

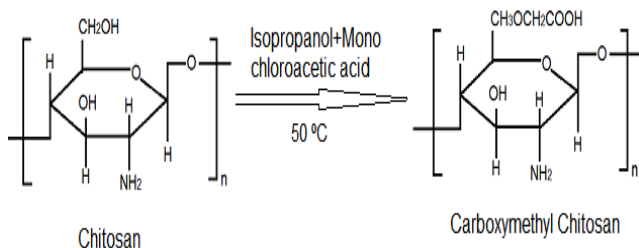
در آزمایش‌های حذف نیز عواملی نظیر دما، زمان، غلظت و اکسیداسیون، pH اثر یکسانی بر نتیجه فرآیند ندارند، بنابراین یافتن عواملی با بیشترین تأثیر، بسیار مهم است.

در این مقاله، اثر پوشش‌دهی نانوبنتونیت با پوشش چیتوسان و کربوکسی‌متیل‌چیتوسان بر میزان حذف فلزات سنگین آرسنیک و سرب از محلول‌های آبی بررسی شده است. علاوه بر این پارامترهای مؤثر بر حذف فلزات مذکور توسط نانوبنتونیت چیتوسان بررسی و بهینه‌سازی شدند.

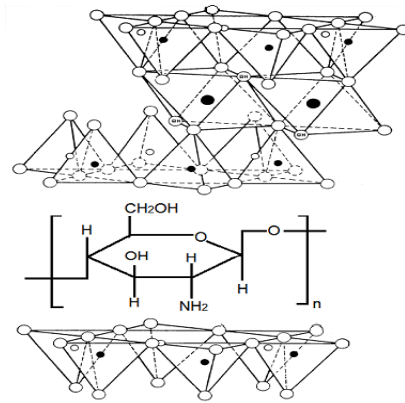
۲- مواد، روش‌ها و تجهیزات

۲-۱- مواد و تجهیزات

نانوبنتونیت از شرکت نانوتانی در ایران تهیه شد. چیتوسان با وزن مولکولی متوسط (MDL, CAS Number 9012-76-4, Number MFCD00161512) خریداری شده از شرکت سیگما-آلدردیج آمریکا به‌عنوان پوشش روی نانو بنتونیت استفاده شد. همچنین کلیه محلول‌های شیمیایی برای پوشش-



شکل ۲: آماده سازی کربوکسی متیل چیتوسان [۷]

شکل ۱: نحوه ی قرار گرفتن چیتوسان در لایه های بنتونیت [۲، ۶]
۲-۲-۲- آماده سازی نانو بنتونیت با پوشش کربوکسی متیل چیتوسان

۲-۲-۳- آماده سازی محلول های استاندارد حاوی فلزات

سنگین آرسنیک و سرب

برای تهیه محلول های آرسنیک و سرب با غلظت های متفاوت (۱۸۰۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰) از محلول های ۱۰۰۰ ppm آرسنیک و سرب استفاده گردید. برای تهیه محلول (ppb) ۱۸۰۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰، به ترتیب (۰/۱، ۰/۵، ۰/۹ ml) از محلول آرسنیک و سرب ۱۰۰ ppm را در بالن های جداگانه به حجم ۵۰ سی سی می رسانیم. بعد از آماده سازی محلول ها با غلظت ها و pH های مورد نظر از همزن مغناطیسی برای اختلاط محلول استفاده شد.

۲-۲-۴- بررسی حذف آرسنیک و سرب توسط جاذب های

تهیه شده

برای بررسی راندمان حذف نانو بنتونیت (NB)، نانو بنتونیت با پوشش چیتوسان (NBCh) و نانو بنتونیت با پوشش کربوکسی متیل چیتوسان (NBCMCh) محلول هایی با pH=۴ و غلظت اولیه ۱۰۰۰ ppb یون های سرب و آرسنیک و مقدار نانو جاذب ۲/۴ g/l و زمان تماس ۶۰ min تهیه شد. با بررسی میزان حذف از طریق رابطه ۱، نانو جاذب بهینه انتخاب شد. در این رابطه، C_0 غلظت اولیه و C_t غلظت نهایی سرب و آرسنیک در محلول است.

$$\% R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

شکل ۲، نحوه ساخت کربوکسی متیل چیتوسان را نشان می دهد. پودر چیتوسان به همراه هیدروکسید سدیم، ایزوپروپانول و آب مقطر برای متورم و قلیایی شدن درون بشری منتقل شد و در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت در این حالت باقی ماند. مونوکلرواستیک اسید در ایزوپروپانول حل شد و قطره قطره به مدت ۳۰ دقیقه به مخلوط واکنش اضافه شد. واکنش در همان دما به مدت ۴ ساعت ادامه یافت و در نهایت با اضافه کردن محلول اتانول ۷۰٪ متوقف شد. مخلوط آزمایش بوسیله کاغذ صافی صاف و بخش جامد آن با اتانول ۷۰٪ شسته شد و در خشک کن خلأ در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. نمک حاصل در محلول اتانول ۷۰٪ حل و پس از اضافه کردن هیدروکلریک اسید ۳۷٪ به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد.

جامد موجود دوباره صاف و با اتانول ۷۰٪ شسته و برای رسیدن به محصول مورد نظر در خشک کن در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از خشک شدن کربوکسی متیل چیتوسان، برای پوشش دار کردن نانو بنتونیت با محصول به دست آمده، ابتدا نانو بنتونیت در آب مقطر حل شد. سپس محلول کربوکسی متیل چیتوسان نیز با حل کردن کربوکسی متیل چیتوسان به آب مقطر آماده شد. سپس برای رساندن محلول به pH=۸، محلول هیدروکسید سدیم ۲۰٪ وزنی به آن اضافه گردید. در ادامه، محلول تهیه شده به آرامی به محلول قبلی اضافه شد و با همزن مغناطیسی در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد هم زده شد. سپس مخلوط به کمک دستگاه سانتریفیوژ با سرعت جدا و کامپوزیت شکل گرفته با آب خالص شسته شد تا pH آن در مقدار ۷ تنظیم گردد. کامپوزیت حاصل در خشک کن خلأ در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

۲-۲-۵- خصوصیت سنجی نانوجاذب با TEM, FT-IR, SEM و XRD

چون خواص منحصر به فرد نانوذرات به شدت وابسته به اندازه ذره، ساختار سطحی و برهمکنش‌های بین ذرات تشکیل دهنده آن‌ها ست، بنابراین مشخصه‌یابی نانومواد در توسعه و کاربردی کردن نانو ذرات بسیار مهم و حیاتی است. در این تحقیق، برای مشخصه‌یابی و آنالیز خواص نانو جاذب، روش‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شدند.

۲-۲-۶- مدل طراحی آزمایش‌ها با روش Box-Behnken

در این مدل با بررسی اثر هر فاکتور بر پاسخ (میزان حذف یون) و تأثیرات متقابل عوامل مختلف در سه سطح که در جدول ۱ آمده است، بهترین محدوده قابل بررسی مشخص شد. متغیرهای مستقل در این مطالعه، pH (A) (۴، ۶، ۸)، زمان تماس (B) (۳۰ و ۶۰، ۹۰ min)، مقدار نانو جاذب (C) (۲/۴ g/l)، غلظت اولیه یون فلزی (D) (۱۰۰، ۱۸۰۰ ppb)، پس از مشخص کردن سطوح بالا و پایین عوامل، تعداد ۲۹ آزمایش توسط نرم افزار Design-Expert 7.0.0 Trial پیشنهاد شد. پس از انجام آزمایش‌ها و آنالیزهای مربوطه با استفاده از رابطه ۱، میزان حذف یون از هر محلول به دست آمد. در نهایت با استفاده سطوح (+۱، ۰، -۱) که در واقع در مدل، نماد کدها هستند معادلات رگرسیون برای یون‌های سرب و آرسنیک به دست آمد.

جدول ۱: پارامترهای مورد بررسی و سطوح مختلف آن‌ها در آزمایش‌های حذف

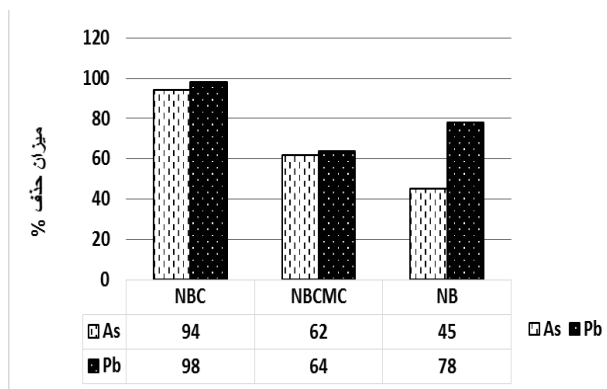
عوامل	واحد	سطح پایین (-۱)	سطح مرکزی (۰)	سطح بالا (+۱)
pH	-	۴	۶	۸
مقدار جاذب	گرم بر لیتر	۱/۲	۱/۸	۲/۴
زمان تماس	دقیقه	۳۰	۶۰	۹۰
غلظت	ppb	۲۰۰	۱۰۰۰	۱۸۰۰

۳- بحث و نتایج

۳-۱- انتخاب نانوجاذب بهینه

با توجه به شکل ۳، از بین سه نانو جاذب ذکر شده، نانو بنتونیت با پوشش چیتوسان بیشترین کارایی را برای حذف هر دو فلز آرسنیک و سرب نشان داد و به‌عنوان نانو جاذب بهینه انتخاب شد. سطح چیتوسان دارای گروه‌های عاملی فعال آمینی و هیدروکسیدی است. برای این‌که چیتوسان دارای قدرت جذب بالایی باشد باید این گروه‌ها به‌صورت دست نخورده و فعال باقی بمانند. با توجه به اینکه چیتوسان در pH های کمتر از ۳ به‌طور کامل حل می‌شود و باعث تخریب نانوذرات بنتونیت می‌شود، بنابراین، فقط pH های بالاتر از ۳ بررسی شد.

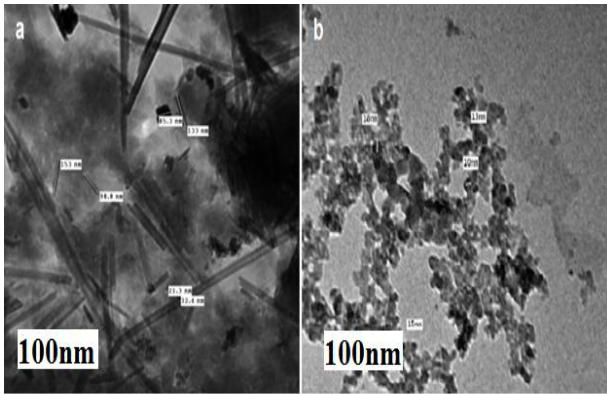
در pH های بالاتر از این مقدار تا pH های خنثی، گروه‌های آمینی و هیدروکسی، پروتون‌دار می‌شوند. NH_2 به $\text{H}^+ \dots \text{OH}$ و OH^- به $\text{H}^+ \dots \text{NH}_2$ تبدیل می‌شوند [۱۱-۸]. شکل ۴، تخریب نانوجاذب بنتونیت-چیتوسان را در ($\text{pH} \leq 3$) نشان می‌دهد که در محلول حاوی فلزات سنگین حل شده است.



شکل ۳: راندمان نانو جاذب‌ها در شرایط $\text{pH}=4$ ، غلظت اولیه فلزات ۱۰۰۰ ppb و غلظت نانو جاذب ۲/۴ g/l و زمان تماس ۶۰ min



شکل ۴: تخریب نانوجاذب بنتونیت-چیتوسان در $\text{pH} \leq 3$ [۱۲]

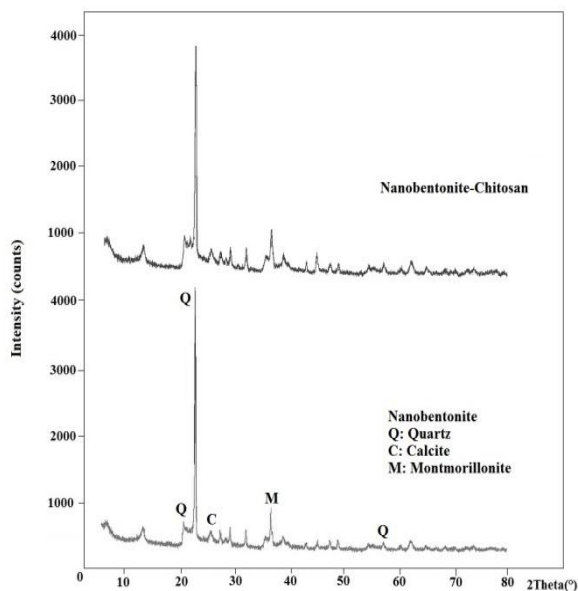


شکل ۶: تصاویر TEM نانوبنتونیت (a)، نانوبنتونیت با پوشش

چیتوسان (b)

برای اثبات این که در هنگام پیوند، تغییر فازی برای بنتونیت به وجود نمی آید از آنالیز XRD استفاده شد. برای این منظور نانوذرات بنتونیت و نانوذرات بنتونیت-چیتوسان توسط XRD به طور مجزا بررسی شدند. نتایج پراش اشعه ایکس در شکل ۷ نشان داده شده است.

طبق جدول ۲، با مقایسه مقادیر 2θ و $d\text{\AA}$ برای نانوبنتونیت و نانوبنتونیت-چیتوسان می توان به عدم تغییر فاز نانوبنتونیت در طی فرایند پوشش دار کردن پی برد. شباهت الگوهای XRD طبق پیک هایی که برای نانوبنتونیت و نانوبنتونیت-چیتوسان وجود دارد می تواند به عنوان ارتباط بیرونی لایه هایی از چیتوسان روی سطح بنتونیت باشد.



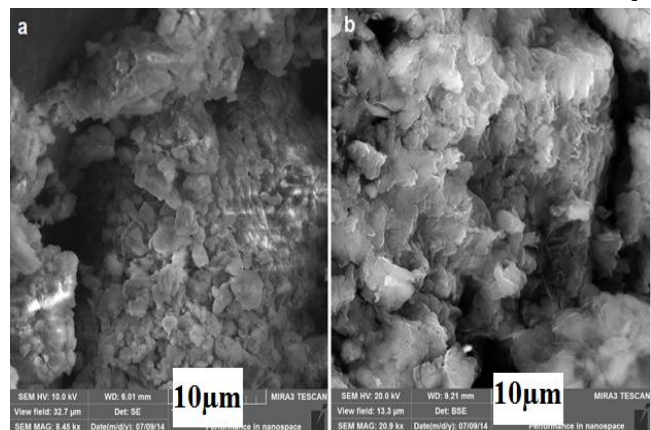
شکل ۷: الگوی XRD برای نانوذرات بنتونیت و بنتونیت-

چیتوسان

۳-۲- خصوصیت سنجی ساختار نانوبنتونیت با پوشش

چیتوسان

شکل ۵، تصاویر SEM نانوبنتونیت (a) و نانوبنتونیت با پوشش چیتوسان (b) را نشان می دهد. همان گونه که در تصویر دیده می شود بنتونیت دارای ساختار لایه ای است، که در آن، لایه ها با ضخامتی نانومتری روی هم قرار گرفته اند. ظاهری یکنواخت با برجستگی ها و تورم های کوچک از مشخصات این نانو ذره است. در ساختار چیتوسان-بنتونیت، خطوط روشن تر متعلق به چیتوسان بوده که در بین لایه های بنتونیت قرار گرفته و سبب جدایش لایه های سیلیکاتی شده است. حضور ذرات چیتوسان، تخلخل و سطح ویژه بنتونیت را دوچندان کرده است و ذرات رس ریزتر شده و به حالت پوسته ای و فلس مانند درآمدند.



شکل ۵: تصاویر SEM نانوبنتونیت (a)، نانوبنتونیت با پوشش

چیتوسان (b)

به منظور بررسی نانوذره و پخش شدگی لایه های رسی در پلیمر چیتوسان، از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. با توجه به شکل ۶، نتایج نشان داد اندازه نانوذرات بنتونیت محدوده ی ۷۰ نانومتر است. به منظور حفظ پایداری نانوذرات، سطح آن ها توسط چیتوسان پوشش دار شد. تصاویر به وضوح نشان می دهد که نانوذرات مورد آزمایش ابعادی کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارند. از مشخصات نانوذره پوشش دار، توزیع یکنواخت است، که در فرایند حذف، تأثیر بسزایی دارد.

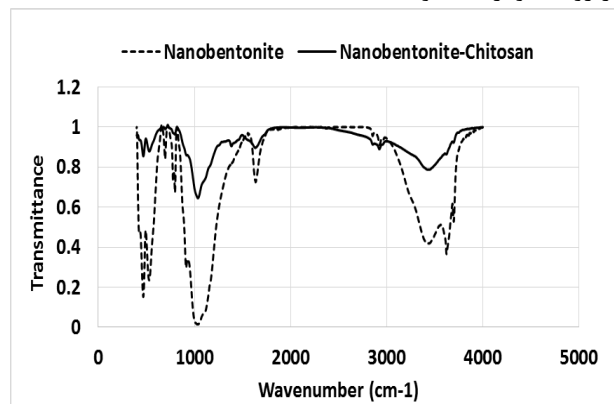
جدول ۲: داده‌های مربوط به پراش اشعه ایکس نانوبنتونیت و

نانوبنتونیت- چیتوسان

		d(Å)	
نانوبنتونیت	نانوبنتونیت- چیتوسان	نانوبنتونیت	نانوبنتونیت- چیتوسان
۱۵/۷۴	۱۵/۳۰	۵/۳۱	۵/۷۷
۴/۴۶	۴/۴۳	۱۹/۸۸	۱۹/۹۸
۳/۱۳	۳/۰۸	۲۸/۴۵	۲۸/۹۶

برای فهم سازوکار پیوند، طیف مادون قرمز نانوذرات بنتونیت و نانوذرات بنتونیت- چیتوسان در شکل ۸ نمایش داده شده است. محور عمودی نشان‌دهنده‌ی میزان جذب نور مادون قرمز توسط نمونه است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود وجود جذب پهن در $(2400-3400 \text{ cm}^{-1})$ نشان‌دهنده‌ی گروه هیدروکسیدی است. وجود جذب 2926 cm^{-1} نشان‌دهنده‌ی گروه CH_2 با کشش نامتقارن و جذب 2853 cm^{-1} نشان‌دهنده‌ی گروه CH_2 با کشش متقارن را نشان می‌دهد. گروه کربن با پیوند یگانه اکسیژن جذبی در $(1000-1300 \text{ cm}^{-1})$ در طیف مشخص است.

وجود جذب ضعیف در $(2750-2850 \text{ cm}^{-1})$ نشان‌دهنده‌ی CH آلدهیدی است و وجود جذب در $(1650-1450 \text{ cm}^{-1})$ نشان‌دهنده‌ی حلقه آروماتیک است همچنین دو جذب قوی در $(1600-1530 \text{ cm}^{-1})$ و $(1300-1390 \text{ cm}^{-1})$ نشان‌دهنده‌ی گروه آمین است. همان‌طور که در طیف مشخص است چیتوسان بر روی نانوذرات بنتونیت جذب شده است.



شکل ۸- طیف‌های مادون قرمز نانوبنتونیت و نانوبنتونیت -

چیتوسان

۳-۳- بررسی ساخت مدل

در جدول ۳ راندمان حذف یون‌های سرب و آرسنیک آزمایش‌ها به ترتیب R_{1exp} و R_{2exp} و مقادیر پیش‌بینی شده حذف یون‌های سرب و آرسنیک به ترتیب R_{1pre} و R_{2pre} با هم مقایسه شد و مقدار باقی‌مانده آن در جدول تعیین شد. برای مقایسه میانگین اثرات یک یا چند متغیر مستقل (فاکتورها) بر روی یک متغیر وابسته براساس طرح‌های آزمایشی مختلف، آزمون تحلیل واریانس تک متغیری ANOVA به کار گرفته می‌شود [۱۳-۱۵]. نتایج تحلیل واریانس ANOVA مربوط به میزان حذف یون سرب و آرسنیک به ترتیب در جدول ۴ و ۵ آورده شده است. مقادیر $F\text{-Value} = 5/54$ برای سرب $= 2/07$ $F\text{-Value}$ برای آرسنیک، نشان‌دهنده معنی‌دار بودن مدل است. همچنین $Prob>F$ کمتر از $0/05$ نیز نشان‌دهنده معنی‌دار بودن شرایط مدل است. در این حالت، با توجه به جدول ANOVA، پارامتر A و اثرات متقابل پارامترها AC و AD از عوامل مؤثر در فرآیند حذف سرب و پارامترهای A و C از پارامترهای معنی‌دار در حذف آرسنیک هستند.

جدول ۳: مقادیر تجربی و پیش بینی شده میزان حذف سرب (Y1%) و آرسنیک (Y2%) از محلول

Run	pH	Time(min)	Dose(g/l)	ppb	R1 _{exp}	R1 _{pre}	E1	R2 _{exp}	R2 _{pre}	E2
۱	۴	۳۰	۱/۸	۱۰۰۰	۴۲/۷۲	۵۲/۶۱	-۷/۸۸	۸۸/۳۸	۷۶/۳۸	۱۲
۲	۸	۳۰	۱/۸	۱۰۰۰	۹۱/۴۵	۹۵/۹	-۴/۵۵	۶۰/۷۹	۵۱/۳۴	۹/۴۵
۳	۴	۹۰	۱/۸	۱۰۰۰	۶۴/۸۷	۶۶/۴	-۱/۶	۵۸/۳۹	۶۶/۸۹	-۸/۵۱
۴	۸	۹۰	۱/۸	۱۰۰۰	۹۶/۱۷	۹۵/۹۷	۰/۲	۳۹/۰۳	۴۸/۵۸	-۹/۵۶
۵	۶	۶۰	۱/۲	۲۰۰	۹۰/۱۸	۹۰/۷۸	-۰/۶	۵۶/۴	۵۳/۷۸	۲/۶۲
۶	۶	۶۰	۲/۴	۲۰۰	۹۵/۰۲	۹۷/۳	-۲/۳	۷۷/۲۵	۷۶/۵۱	۲/۷۴
۷	۶	۶۰	۱/۲	۱۸۰۰	۸۵/۵۲	۸۷/۰۴	-۱/۵۲	۸۴/۶	۵۳/۵۸	-۵/۹۸
۸	۶	۳۰	۱/۲	۲۰۰	۹۰/۹۲	۸۳/۸	۷/۱	۲۲/۲۲	۴۳/۶۱	-۲۱/۴
۹	۸	۳۰	۱/۲	۲۰۰	۹۳/۴۴	۹۲/۱۴	۱/۳	۱۶/۹۶	۲۳/۶۴	-۶/۶۸
۱۰	۸	۳۰	۲/۴	۱۸۰۰	۹۶/۲	۹۱/۰۱	۵/۱۸	۵۵/۷	۶۷/۶۶	-۱۱/۹۷
۱۱	۸	۹۰	۲/۴	۲۰۰	۹۱/۶۶	۹۸/۲۴	۲/۴۲	۳۹/۰۳	۵۲/۱۱	-۱۳/۰۸
۱۲	۸	۹۰	۲/۴	۱۰۰۰	۹۷/۲۷	۹۲/۲۴	۵/۰۳	۶۰/۴۳	۵۰/۲۹	۱۰/۱۴
۱۳	۶	۳۰	۱/۲	۱۰۰۰	۷۸/۱۸	۸۰/۷۳	-۲/۵۴	۶۵/۳۹	۴۶/۴۲	۱۸/۹۸
۱۴	۶	۹۰	۱/۲	۱۰۰۰	۸۲/۲۳	۸۱/۷۵	۰/۵	۴۰/۷۷	۵۲/۶۴	-۱۱/۸۷
۱۵	۴	۹۰	۲/۴	۱۸۰۰	۶۳/۶۲	۶۳/۱۹	۰/۴۴	۵۵/۳۱	۵۲/۶۸	۲/۶۳
۱۶	۸	۹۰	۲/۴	۱۸۰۰	۹۲/۵۲	۹۶/۱۹	-۳/۷	۴۹/۰۳	۴۸/۰۲	۱/۰۱
۱۷	۸	۹۰	۱/۲	۱۸۰۰	۹۸/۵۹	۹۶/۰۶	۲/۵۳	۴۱/۶۴	۴۱/۷۳	-۰/۰۹
۱۸	۶	۹۰	۲/۴	۱۸۰۰	۸۶/۳۱	۸۹/۱۲	-۲/۸۱	۵۷/۷۶	۵۰/۷۸	۶/۹۸
۱۹	۴	۶۰	۲/۴	۱۰۰۰	۹۹/۶۸	۸۶/۸۷	۱۲/۸۱	۹۴/۳۳	۹۰/۳۳	۴
۲۰	۸	۶۰	۲/۴	۱۰۰۰	۹۵/۷۹	۹۷/۶۰	-۱/۸۱	۳۸/۴۷	۵۶/۳۷	-۱۷/۹۰
۲۱	۶	۹۰	۱/۲	۱۸۰۰	۸۳/۰۴	۸۱/۱	۱/۹۵	۵۸/۲۲	۵۰/۶۴	۷/۵۸
۲۲	۸	۹۰	۱/۸	۱۸۰۰	۹۸/۳۶	۱۰۰/۴۶	-۲/۱۱	۴۸/۱۶	۴۸/۳۳	-۰/۱۶
۲۳	۸	۶۰	۲/۴	۲۰۰	۹۳/۳۰	۹۵/۳۵	-۲/۰۵	۷۱/۳۹	۶۲/۴۷	۸/۹۲
۲۴	۴	۶۰	۱/۲	۱۰۰۰	۵۵/۱۴	۵۷/۹۴	-۲/۸	۵۷/۹۶	۶۷/۹۸	-۱۰/۰۳
۲۵	۶	۶۰	۲/۴	۱۰۰۰	۹۴/۰۶	۹۳/۸۶	۰/۲۱	۷۱/۴۷	۷۱/۱۲	۰/۳۵
۲۶	۸	۶۰	۱/۲	۲۰۰	۹۳/۶۸	۹۶/۷۲	-۳/۰۳	۴۷/۵۲	۳۵/۵۸	۱۱/۹۴
۲۷	۴	۶۰	۱/۸	۱۰۰۰	۸۳/۴۸	۶۸/۹۳	۱۴/۵۵	۷۳/۸۹	۷۶/۷۲	-۰۲/۸۳
۲۸	۴	۹۰	۱/۲	۲۰۰	۵۸/۰۵	۶۰/۹۲	-۲/۸۷	۸۴/۶۶	۶۹/۷۳	۱۴/۹۳
۲۹	۸	۶۰	۲/۴	۱۸۰۰	۹۸/۱۶	۹۷/۶۰	۰/۵۶	۵۹/۷۶	۶۲/۸۳	-۳/۰۶

۵

جدول ۴: جدول ANOVA برای Y1

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Value	p-value Prob>F	
Model	۵۰۹۲/۲۵	۱۴	۳۶۳/۷۳	۵/۵۴	۰/۰۰۱۴	معنی دار
A-pH	۳۱۰۹/۸۰	۱	۳۱۰۹/۸۰	۴۷/۳۷	<۰/۰۰۰۱	معنی دار
B-Time	۸۳/۹۶	۱	۸۳/۹۶	۱/۲۸	۰/۲۷۷۱	
C-g/l	۲۷۷/۹۵	۱	۲۷۷/۹۵	۴/۲۳	۰/۰۵۸۸	
D-ppb	۹۹/۵۵	۱	۹۹/۵۵	۱/۵۲	۰/۲۳۸۵	
AB	۵۴/۰۴	۱	۵۴/۰۴	۰/۸۲	۰/۳۷۹۶	
AC	۶۳۶/۴۹	۱	۶۳۶/۴۹	۹/۷۰	۰/۰۰۷۶	معنی دار
AD	۳۸۰/۹۴	۱	۳۸۰/۹۴	۵/۸۰	۰/۰۳۰۴	معنی دار
BC	۴۸/۲۰	۱	۴۸/۲۰	۰/۷۳	۰/۴۰۵۹	
BD	۲/۱۰	۱	۲/۱۰	۰/۰۳۲	۰/۸۶۰۵	
CD	۲۸/۹۵	۱	۲۸/۹۵	۰/۴۴	۰/۵۱۷۴	
A ²	۱۷۲/۷۶	۱	۱۷۲/۷۶	۲/۶۳	۰/۱۲۷۱	
B ²	۳۴۰/۶۶	۱	۳۴۰/۶۶	۵/۱۹	۰/۰۳۸۹	معنی دار
C ²	۸/۶۷	۱	۸/۶۷	۰/۱۳	۰/۷۲۱۷	
D ²	۲۳/۷۳	۱	۲۳/۷۳	۰/۳۶	۰/۵۵۷۳	
باقیمانده‌ها	۹۱۹/۱۰	۱۴	۶۵/۶۵			
عدم برازش	۹۱۶/۳۰	۱۳	۷۰/۴۸	۲۵/۱۰	۰/۱۵۵۱	
خطای خالص	۲/۸۱	۱	۲/۸۱			
Cor Total	۶۰۱۱/۳۵	۲۸				

جدول ۵: جدول ANOVA برای Y2

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Value	p-value Prob>F	
Model	۶۰۴۴/۳۳	۱۴	۴۳۱/۷۴	۲/۰۷	۰/۰۹۳۲	
A-pH	۲۳۵۷/۴۲	۱	۲۳۵۷/۴۲	۱۱/۲۹	۰/۰۰۴۷	معنی دار
B-Time	۱۳۹/۹۱	۱	۱۳۹/۹۱	۰/۶۷	۰/۴۲۶۷	
C-g/l	۱۲۱۴/۴۹	۱	۱۲۱۴/۴۹	۵/۸۲	۰/۰۳۰۲	معنی دار
D-ppb	۴۵/۱۹	۱	۴۵/۱۹	۰/۲۲	۰/۶۴۸۹	
AB	۷۳/۰۳	۱	۷۳/۰۳	۰/۳۵	۰/۵۶۳۶	
AC	۶۳/۹۲	۱	۶۳/۹۲	۰/۳۱	۰/۵۸۸۷	
AD	۱۶۵/۲۶	۱	۱۶۵/۲۶	۰/۷۹	۰/۳۸۸۶	
BC	۱۱۱/۳۵	۱	۱۱۱/۳۵	۰/۵۳	۰/۴۷۷۲	
BD	۱۱۹/۲۹	۱	۱۱۹/۲۹	۰/۵۷	۰/۴۶۲۲	
CD	۷۸/۲۶	۱	۷۸/۲۶	۰/۳۷	۰/۵۵۰۱	
A ²	۴/۷۲	۱	۴/۷۲	۰/۰۲۳	۰/۸۸۲۶	
B ²	۴۴/۶۴	۱	۴۴/۶۴	۰/۲۱	۰/۶۵۰۹	
C ²	۱/۰۸	۱	۱/۰۸	۰/۰۰۵	۰/۹۴۳۷	
D ²	۳/۷۱	۱	۳/۷۱	۰/۰۱۸	۰/۸۹۵۸	
باقیمانده‌ها	۲۹۲۲/۳۸	۱۴	۲۰۸/۷۴			
عدم برازش	۲۶۹۵/۶۶	۱۳	۲۰۷/۳۶	۰/۹۱	۰/۶۸۵۲	
خطای خالص	۲۲۶/۷۲	۱	۲۲۶/۷۲			
Cor Total	۸۹۶۶/۷۱	۲۸				

معادله چند جمله‌ای نهایی بر اساس سطوح (کدها) برای حذف

$$Y1 = 93.12 + 15.97A - 9.71AC + 10.19AD - 8.96B^2 \quad (۲)$$

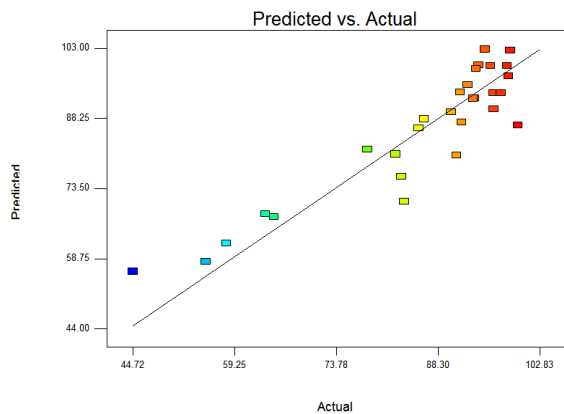
$$Y2 = 63.17 - 13.90A + 9.74C \quad (۳)$$

یون سرب با ضریب همبستگی بالا ($R^2=۰/۹۵$) با توجه به

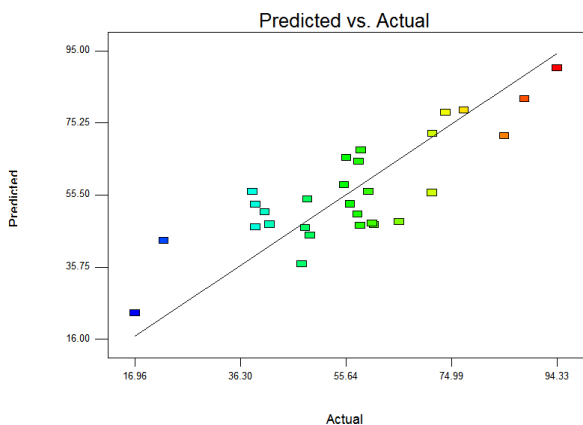
پارامترهای معنی دار به صورت رابطه ۲ و معادله چند جمله‌ای

بر اساس سطوح (کدها) برای یون آرسنیک با ضریب همبستگی

بالا ($R^2=۰/۹۵$) به صورت رابطه ۳ تعریف می‌شود.



شکل ۱۱: نمودار پراکندگی مقدار حذف پیش بینی شده نسبت به نتایج تجربی یون سرب



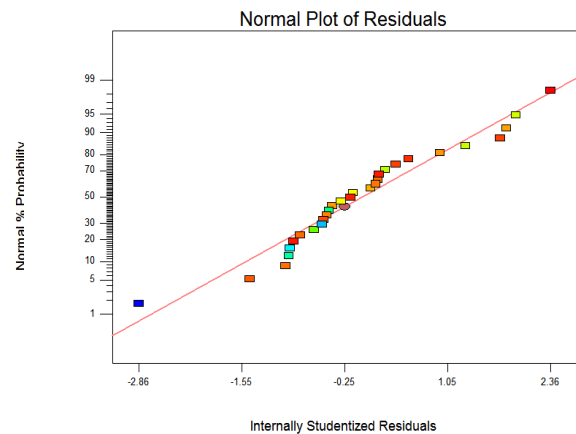
شکل ۱۲: نمودار پراکندگی مقدار حذف پیش بینی شده نسبت به نتایج تجربی یون آرسنیک

با توجه به معنی دار بودن پارامترهای pH و مقدار نانو جاذب، تأثیر متقابل این دو پارامتر (AC) در منحنی صفحه‌ای برای یون سرب در شکل ۱۳ نشان داده شده است.

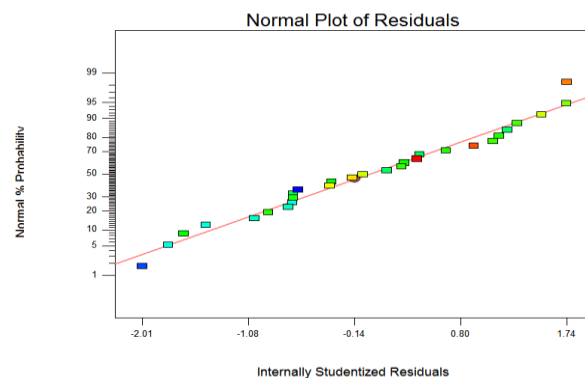
در pH های بالاتر از ۶، حذف سرب به علت شکل گیری آنیون-های هیدروکسید سرب توسط فرآیند ترسیب صورت می-گیرد [۱۶]. بر این اساس، مطابق شکل ۱۳ در $pH=8$ و در غلظت $1/2$ g/l، راندمان حذف سرب از محلول به دلیل فرآیند ترسیب به حداکثر مقدار رسیده است. با توجه به معادله رگرسیون، دیده می‌شود که این اثر متقابل اثر کاهنده‌ای است، یعنی افزایش آن باعث کاهش میزان حذف می‌شود.

ولی توجه به این مطلب الزامی است که pH با توجه به جدول ۳، دارای اثر قوی تری در مورد اثرات متقابل است و قابلیت بی تأثیر کردن اثر غلظت نانوجاذب را در اثر متقابل دارد. با توجه به شکل ۱۴، این روند برای یون آرسنیک با در نظر گرفتن فرآیند جذب در $pH=4$ و $2/4$ g/l اتفاق می‌افتد که بالاترین

بر اساس مقادیر حذف تجربی (به دست آمده از آزمایش‌های انجام شده) و مقادیر باقیمانده حاصل از مقایسه با میزان حذف پیش بینی شده می‌توان نمودار نرمال احتمال نتایج تجربی را ترسیم کرد که در اشکال ۹ و ۱۰ نشان داده شده است. همان-طور که مشاهده شده مقادیر باقیمانده برای یون‌های سرب و آرسنیک به خط مورب نزدیک است و مقادیر باقیمانده دارای دامنه تغییرات پایینی است که نشان‌دهنده ضریب همبستگی بالایی است.



شکل ۹: نمودار نرمال احتمال میزان حذف تجربی نسبت به مقادیر باقیمانده یون سرب



شکل ۱۰- نمودار نرمال احتمال میزان حذف تجربی نسبت به مقادیر باقیمانده یون آرسنیک

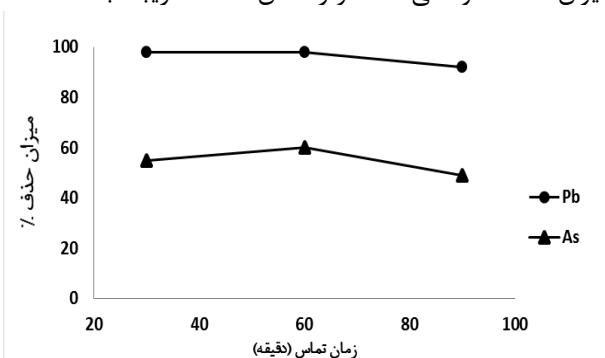
برای بررسی میزان انطباق نتایج آزمایشگاهی با مقادیر پیش بینی شده حذف، نمودار پراکندگی نیز رسم شد که در اشکال ۱۱ و ۱۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در اشکال مربوطه دیده می‌شود بین نتایج حذف پیش‌بینی شده و تجربی برای یون سرب انطباق قابل قبولی وجود دارد. برای یون آرسنیک به دلیل اختلاف کمی در نتایج حذف تجربی، پراکندگی زیادی بین مقادیر پیش‌بینی شده حذف با مقادیر تجربی دیده می‌شود.

با استفاده از روش طراحی آزمایش می‌توان مقادیر بهینه پارامترها را پیش‌بینی کرد که با استفاده از این مقادیر می‌توان به حداکثر میزان حذف سرب و آرسنیک رسید. نتیجه بهینه‌سازی پارامترها در این تحقیق در جدول ۶ آمده است. راندمان حذف یون سرب با توجه به پارامتر معنی دار pH با در نظر گرفتن حداقل زمان تماس و حداقل مقدار نانو جاذب حداقل غلظت اولیه یون به دست آمد و برای آرسنیک با توجه به پارامترهای معنی دار pH و مقدار نانوجاذب با در نظر گرفتن حداقل زمان تماس و حداقل غلظت اولیه به دست آمد.

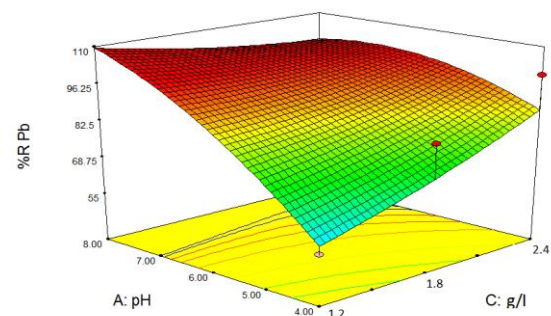
جدول ۶: مقادیر بهینه پارامترها

سرب	
pH	۶
Time	۳۰
Dose of adsorbent	۱/۲
ppb	۲۰۰
% R Actual	۹۲/۵۰
آرسنیک	
pH	۴/۸۶
Time	۳۰
Dose of Adsorbent	۲/۴
ppb	۲۰۰
% R Actual	۹۴/۶۳

۳-۵- تأثیر زمان تماس بر حذف آرسنیک و سرب
زمان تماس یکی از عوامل تأثیرگذار بر فرایند حذف است. نتایج اثر زمان تماس بر میزان حذف سرب و آرسنیک در شکل ۱۶ ارائه شده است. راندمان حذف برای سرب و آرسنیک در زمان‌های مختلف (۳۰، ۶۰، ۹۰ دقیقه) تفاوت زیادی با هم ندارند و با انتخاب زمان ۳۰ دقیقه می‌توان بهترین نتیجه را در کمترین زمان ممکن کسب کرد. ثابت بودن تقریبی راندمان در این زمان‌ها به علت بالا بودن تماس و چسبندگی این یون‌ها به دلیل قدرت یونی آن‌ها در لایه‌های اولیه سطح خارجی نانو جاذب است [۱۷]. سطوح خارجی فعال در ابتدا با سرعت بیشتری یون‌ها را حذف و پس از پر شدن سطوح به تدریج از میزان حذف خود می‌کاهند و راندمان حذف تقریباً ثابت است.

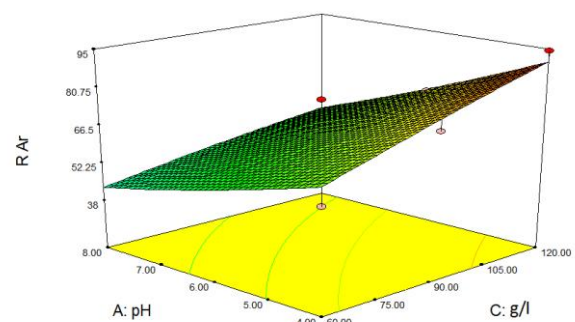


بازدهی را در میزان حذف دارد. یعنی در دو محیط کاملاً متفاوت (اسیدی و بازی) این دو یون بالاترین بازدهی را دارند. با توجه به معنی دار بودن تأثیر پارامترهای pH و غلظت اولیه یون سرب در معادله رگرسیون یون سرب، اثرات همزمان این دو پارامتر (AD) در منحنی صفحه‌ای شکل ۱۵ نشان داده شده است. با توجه به رسوب یون سرب بصورت آنیون‌های هیدروکسیدی در pH های بالاتر از ۶، بالاترین میزان حذف در pH=۸ و غلظت اولیه ۱۸۰۰ ppb، به دست آمده است. مطابق معادله رگرسیون ارائه شده اثر متقابل pH و غلظت اولیه سرب، دارای اثر افزایشی است یعنی افزایش آن باعث افزایش میزان حذف می‌شود.



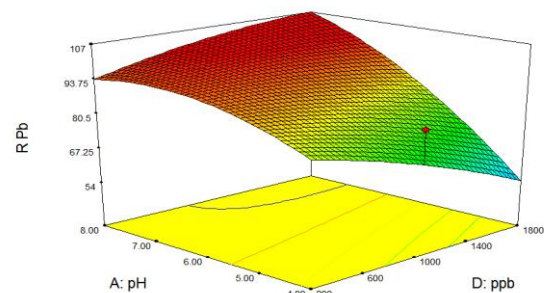
شکل ۱۳: منحنی صفحه‌ای اثرات متقابل pH و مقدار نانوجاذب یون

سرب



شکل ۱۴: منحنی صفحه‌ای اثرات متقابل pH و مقدار نانوجاذب یون

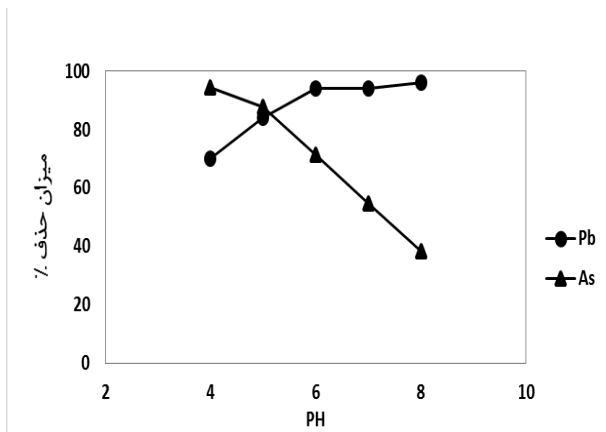
آرسنیک



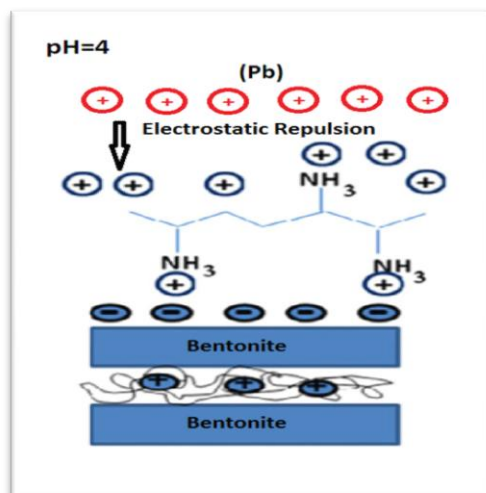
شکل ۱۵: منحنی صفحه‌ای اثرات متقابل pH و غلظت اولیه یون

سرب

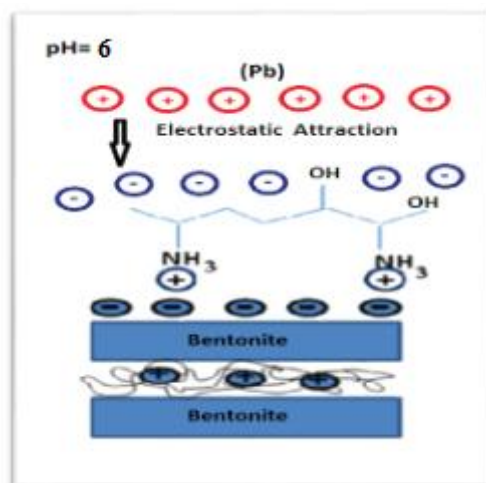
شکل ۱۶: تأثیر زمان تماس در شرایط $pH=6$ ، غلظت اولیه فلزات 10000 ppb و مقدار نانو جاذب $2/4 \text{ g/l}$ و زمان تماس (۳۰، ۶۰، ۹۰ دقیقه)



شکل ۱۷: تأثیر pH در شرایط $pH=(4, 6, 8)$ ، غلظت اولیه فلزات 10000 ppb و مقدار نانو جاذب $2/4 \text{ g/l}$ و زمان تماس 30 min



شکل ۱۸: پایداری یون سرب در pH های پایین تر از ۶



شکل ۱۹: پایداری یون سرب در $pH=6$

۳-۶- تأثیر pH بر حذف آرسنیک و سرب

مقدار pH محلول نیز از پارامترهای مهم و تأثیرگذار بر واکنش های شیمیایی و بیولوژیکی در پساب های معدنی محسوب می شود. نتایج این تأثیر بر میزان حذف سرب و آرسنیک در شکل ۱۷ ارائه شده است. مقدار pH بهینه برای حذف این فلزات توسط نانو بنتونیت چیتوسان برای سرب ۶ و مقدار بهینه آن برای آرسنیک ۴ است. با توجه به این که میزان حذف فلزات سرب و آرسنیک در pH های ۴ تا ۶ از طریق جذب سطحی، سیر صعودی را طی کرده است و میزان حذف افزایش پیدا کرده است در pH های بالاتر از ۶ حذف سرب به علت شکل گیری آنیون های هیدروکسید توسط فرآیند ترسیب صورت می گیرد [۱۶].

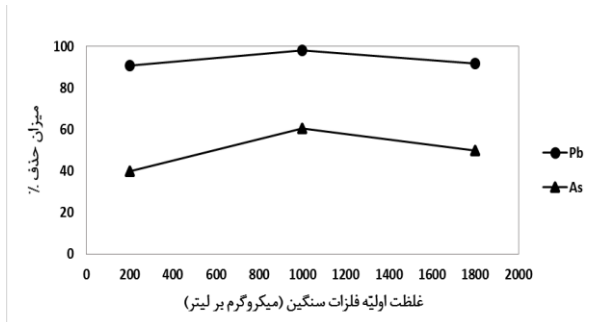
کاهش مقدار حذف در pH های بالاتر از ۴ برای آرسنیک به علت افزایش یون های OH^- در محیط است. در pH های پایین تر از ۶ برای سرب مقدار راندمان کاهش می یابد و این به دلیل حضور یون های H^+ که در رقابت با کاتیون های فلزی هستند، است. برای سرب در $pH=6$ درصد حضور یون های هیدروژن در دسترس، کاهش می یابد و سطح جاذب دی پروتونه می شود که باعث افزایش میزان حذف می شود [۱۸].

پایداری یون های موجود در شرایط اسیدی و قلیایی مختلف برای یون های سرب و آرسنیک در شکل های ۱۸ تا ۲۱ نشان داده شده است.

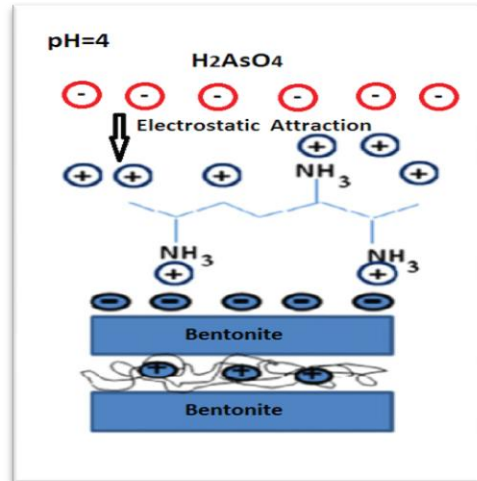
در شکل ۱۸ در pH های پایین تر از ۶ برای سرب، سطح چیتوسان ۹۹٪ پروتونه می شود. علت این که در pH های پایین تر از ۶ برای سرب مقدار راندمان کاهش می یابد حضور یون های H^+ است که در رقابت با کاتیون های فلزی بر سر سایت های فعال هستند. در شکل ۱۹ برای سرب در $pH=6$ درصد حضور یون های هیدروژن در دسترس، کاهش می یابد و سطح جاذب دی پروتونه می شود (جاذبه الکتروستاتیکی) که نتیجه آن افزایش میزان حذف است. در شکل ۲۰ برای آرسنیک در $pH=4$ درصد سایت های فعال در دسترس افزایش می یابد و همچنین As به صورت گونه های منفی پایدار $H_2AsO_4^-$ در می آید و به راحتی با سطح مثبت چیتوسان در ارتباط است (جاذبه الکتروستاتیکی). در شکل ۲۱ کاهش مقدار حذف در pH های بالاتر از ۴ برای آرسنیک به علت افزایش یون های OH^- در محیط است (دافعه الکتروستاتیکی).

شکل ۲۱: پایداری یون آرسنیک در pH های بالاتر از ۴

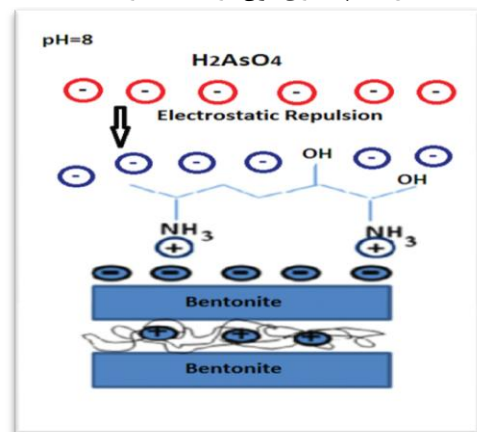
۳-۷- تأثیر غلظت اولیه بون‌های فلزی بر حذف آرسنیک و سرب
غلظت اولیه یکی دیگر از عوامل تأثیر گذار بر فرایند حذف است که نتایج این حذف در شکل ۲۲ ارائه شده است.



شکل ۲۲: تأثیر غلظت اولیه در شرایط pH=۶، غلظت اولیه فلزات (۲۰۰، ۱۰۰۰، ۱۸۰۰ ppb) و مقدار نانو جاذب (۲/۴ g/l) و زمان تماس ۳۰ دقیقه



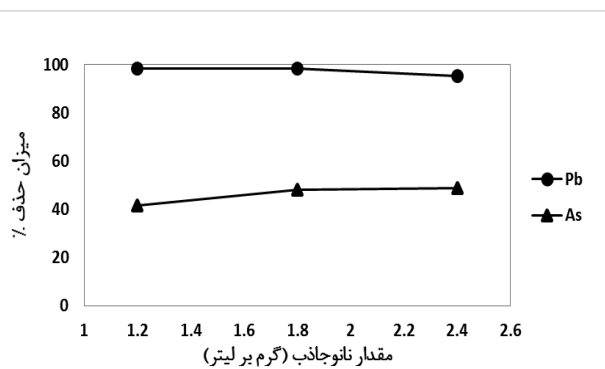
شکل ۲۰: پایداری یون آرسنیک در pH=۴



افزایش میزان حذف در غلظت ۱۰۰۰ ppb، بهبود یافتن نیروی محرکه ای است که بر مقاومت انتقال جرم در فاز جامد- مایع، غلبه می کند. همچنین احتمال برخورد یون‌ها با سطح جاذب بیشتر می شود. علت کاهش حذف در غلظت‌های بالاتر از ۱۰۰۰ ppb افزایش یون‌های جذب شده روی سطح جاذب است که احتمال برخورد با افزایش یون‌ها کاهش می یابد [۱، ۱۸].

۳-۸- تأثیر مقدار نانو جاذب بر حذف سرب و آرسنیک

مقدار نانو جاذب یکی دیگر از عوامل تأثیر گذار بر فرایند حذف است که نتایج این حذف در شکل ۲۳ نشان داده شده است. راندمان حذف برای آرسنیک در غلظت (۲/۴ g/l، ۱/۸) تقریباً روند ثابتی را طی کرده که با انتخاب غلظت ۱/۸ g/l می توان به بالاترین راندمان دست یافت. همچنین راندمان حذف برای سرب در مقدار (۱/۲، ۱/۸ g/l) روند تقریباً ثابتی دارد که با انتخاب حداقل مقدار جاذب می توان به بالاترین راندمان دست یافت.



شکل ۲۳: تأثیر مقدار نانو جاذب در شرایط pH=۶، غلظت اولیه فلزات ۱۰۰۰ ppb و مقدار نانو جاذب (۲/۴، ۱/۸، ۱/۲) و زمان تماس ۳۰ min

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، امکان‌سنجی استفاده از ۳ نوع نانو جاذب به عنوان نانو جاذب‌های کم هزینه و ارزان برای حذف سرب و آرسنیک از محلول‌های آبی بررسی شد. مهم‌ترین نتایج این پژوهش عبارتند از:

مراجع

- [1] Cybelle Morales Futralan; Wan-Chi Tsai; Shiow-Shyung Lin; Kuo-Jung Hsien; Maria Lourdes Dalida; Meng-Wei Wan, 2012 "Copper, Nickel and Lead Adsorption from Aqueous Solution using Chitosan-Immobilized on Bentonite in a Ternary System", Sustain. Environ. Res., 22(6), 345-355.
- [2] Claudia-Mihaela Hristodor; Narcisa Vrinceanu; Aurel Pui, 2012 "Textural and Morphological Characterization of Chitosan/Bentonite Nanocomposite", Environmental Engineering and Management Journal, Vol.11, No. 3, 573-578, <http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/>.
- [3] Yang-Su Han; Sang-Hoon Lee; Kyung Ho Choi; In Park, 2010 "Preparation and Characterization of Chitosan-Clay Nanocomposite with Antimicrobial Activity", Journal of Physics and Chemistry of Solids 71. 464-467.
- [4] Ramezan Pur, Farrokhian Firuzi, Saiad.Gh, Kiasat.A, 2012, "the removal of lead from aqueous solutions by zero-valent iron nanoparticles modified" Iranian water and wastewater Journal.
- [5] Rahmani, Ghafari, Samadi, Zraby, 2010, "zero-valent iron nanoparticles and study its performance in removing arsenic from the water," Iranian Water and Wastewater.
- [6] A. Ghosh; 2011 "Nano-Clay Particle as Textile Coating", International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS Vol: 11 No: 05.
- [7] Elena Ardelean; Raluca Nicu (Parpalea); Doina Asandei; Elena Bobu, 2009 "Carboxymethyl Chitosan as Consolidation Agent for Old Documents on Paper Support", European Journal of Science and Theology, December 2009, Vol.5, No.4, 67-75.
- [8] Guang Chen; Hyun-Jin Park, 2003 "Chemical Characteristics of O-Carboxymethyl Chitosans Related to the Preparation Conditions", Carbohydrate Polymers 53. 355-359.
- [9] Nurul Hidayah Ahmad Safee; Md. Pauzi Abdullah; Mohamed Rozali Othman, 2010 "Carboxymethyl Chitosan-Fe₃O₄ Nano Particles: Synthesis and Characterization", the Malaysian Journal of Analytical Sciences, Vol 14 No 2. 63-68.
- [10] Li Wang; Ai Qin Wang, 2008 "Adsorption Behaviors of Congo Red on the N, O-Carboxymethyl Removal onto Powder Activated Carbon using Box-Behnken Design", Chem. Eng. Technol. 30(7): 932-937.
- [14] Yasser Refaat Abdel-Fattah, 2002 "Optimization of Thermostable Lipase Production from a Thermophilic Geobacillus sp. Using Box-Behnken Experimental Design", Biotechnology Letters 24: 1217-1222.
- [15] A.Igder; Ali Akbar Rahmani; Ali Fazlavi; Mohammad Hossein Ahmadi Azghandi; Mohammad Hassan Omidi, 2012 "Box-Behnken Design of Experiments Investigation for Adsorption of Cd onto Carboxymethyl Chitosan Magnetic Nanoparticles", Journal of Mining & Environment. Vol.3, No.1, 51-59.

۱- از بین ۳ نانو جاذب ذکر شده، نانو بنتونیت چیتوسان بیشترین کارایی را در حذف هر دو یون فلزی سرب و آرسنیک دارا است.

۲- طراحی آزمایشها با روش Box-Behnken با در نظر گرفتن ۴ پارامتر شامل pH، مقدار نانو جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه انجام شد. نتیجه این طراحی نشان داد که مدل حذف سرب و آرسنیک توسط نانو بنتونیت چیتوسان می تواند توسط معادله چند جمله ای با ضریب همبستگی بالایی توصیف شود. پارامتر pH با سطح معنی دار ۹۵٪ پارامتر تأثیرگذار در حذف سرب بود. همچنین پارامترهای pH و مقدار نانو جاذب با سطح معنی دار ۹۵٪ از پارامترهای تأثیرگذار در حذف آرسنیک بودند.

۳- حذف سرب و آرسنیک با توجه به فاکتورهایی که بررسی شد می تواند به علت بالا بودن تماس و چسبندگی این یونها به دلیل قدرت یونی آنها در لایه های اولیه سطح خارجی نانو جاذب باشد که نتیجه آن زمان تماس ۳۰ دقیقه بود. در pHهای بالاتر از ۶ حذف سرب به علت شکل گیری آنیون های هیدروکسید سرب توسط فرآیند ترسیب صورت می گیرد. کاهش مقدار حذف در pH های بالاتر از ۴ برای آرسنیک به علت افزایش یون های OH⁻ در محیط می باشد. در pH های پایین تر از ۶ برای سرب مقدار راندمان کاهش می یابد و این به دلیل حضور یون های H⁺ است که در رقابت با کاتیون های فلزی هستند. برای سرب در pH=۶ درصد حضور یون های هیدروژن در دسترس کاهش می یابد و سطح جاذب دی پروتونه می شود که باعث افزایش میزان حذف می شود. همچنین با انتخاب حداقل مقدار نانو جاذب برای هر کدام از یونها می توان به بیشترین مقدار حذف دست یافت.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از شرکت آب و فاضلاب شهری استان کردستان و آزمایشگاه مرکزی این استان به خاطر پشتیبانی در کلیه مراحل انجام این پژوهش تقدیر و تشکر می کنند.

Chitosan/Montmorillonite Nanocomposite", Chemical Engineering Journal 143. 43-50.

[11] Nematollah Jaafarzadeh; Nezamaddin Mengelizadeh; Afshin Takdastan; Mehrnush Haji Amadi, 2013, "Kinetic studies on bioadsorption of arsenate from aqueous solutions using chitosan", J Adv Environ Health Res ; 2(1): 7-12.

[12] Wei, W. Lihua, W. Wen, Q. (1994) "Dilute Solution Behavior Of Chitosan in Different Acid Solvents" Chinese Journal of Polymer Science, Vol. 12 No.1, 87-90.

[13] A. Kumar; B. Prasad; I. M. Mishra, 2007 "Process Parametric Study for Ethene Carboxylic Acid

[16] Alemayehu Abebaw Mengistie, T. Siva Rao, A.V. Prasada Rao and Malairajan Singanan, 2008 “ Removal of Lead(II) Ions from Aqueous Solutions using Activated Carbon from Militia Ferruginea Plant Leaves”, Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2008, 22(3), 349-360. ISSN 1011-3924

[17] Jin Su; Huai-Guo Huang; Xiao-Ying Jin; Xiao-Qiao Lu; Zu-Liang Chen, 2011 “*Synthesis, Characterization and Kinetic of a Surfactant-Modified Bentonite used to Remove As(III) and As(V) from Aqueous Solution*”, Journal of Hazardous Materials 185. 63–70.

[18] M.A. Abdel Khalek; Ghada A. Mahmoud; Nabil A. El-Kelesh, 2012 “*Synthesis and Characterization of Poly-Methacrylic Acid Grafted Chitosan-Bentonite Composite and its Application for Heavy Metals Recovery*”, Journal of Ore Dressing. Volume 14 - Issue 28.