

Removal of Pb (II) from Aqueous Solution Using Response Surface Methodology with Aminated Magnetic Graphene Oxide Synthesized from *Typha Latifolia*

F. Einollahipeer¹, N. Okati²

1. Assist. Prof., Dept. of Environment, Faculty of Natural Resources, University of Zabol, Zabol, Iran
(Corresponding Author) fatemeheinollahi@uoz.ac.ir
2. Assist. Prof., Dept. of Environment, Faculty of Natural Resources, University of Zabol, Zabol, Iran

(Received July 26, 2021 Accepted Dec. 26, 2021)

To cite this article:

Einollahipeer, F., Okati, N. 2022. "Removal of Pb (II) from aqueous solution using response surface methodology with aminated magnetic graphene oxide synthesized from *Typha latifolia*"
Journal of Water and Wastewater, 33(1), 119-136. Doi: 10.22093/wwj.2021.296799.3165. (In Persian)

Abstract

Today, environmental pollution and less accessibility of freshwater have been a serious challenge due to industrialization and urbanization. Therefore, the aim of this study was to investigate the synthesis of aminated magnetic graphene oxide (m-GO-NH₂) from *Typha latifolia* and its application for Pb (II) removal from aqueous solution. The m-GO-NH₂ was synthesized from steam of *T. latifolia* by using CVD and applied to Pb (II) removal. The structure of synthesized nano adsorbent was characterized by using SEM, FTIR, AFM, Raman spectroscopy and pHZPC. After finding the optimum amount of pH, central composite design was applied to survey the effect of time (X₁), initial concentration of Pb (II) (X₂) and adsorption dosage (X₃) for Pb (II) removal from aqueous solution. Two quadratic models were developed to estimate the amount of Pb (II) removal efficiency with design expert software. According to the SEM, FTIR, AFM, Raman analysis, the mGO-NH₂ was successfully synthesized. The amount of 164.29 mg/g of Pb (II) removal at operation conditions (X₁=120min, X₂=35mg/L and X₃=20 mg/L) indicated an excellent agreement with the model amount predicted. Regarding the thermodynamic studies, the adsorption procedure was spontaneous and endothermic and followed Freundlich isotherm and Redlich-Peterson (R-P) equations. In conclusion, it is affirmed the m-GO-NH₂ as synthesized from *T. latifolia*, has a high capability for use in adsorption of Pb (II) from aqueous solution.

Keywords: Isotherms Models, Thermodynamic, Adsorption, Central Composite Design.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۱، صفحه: ۱۳۶-۱۱۹

استفاده از اکسید گرافن مغناطیسی آمین دار سنتز شده از گیاه *Typha latifolia* برای حذف سرب به روش سطح پاسخ

فاطمه عین‌الهی پیر^۱، نرجس اکاتی^۲

۱- استادیار، گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه زابل، زابل، ایران
fatemeheinollahi@uoz.ac.ir (نویسنده مسئول)

۲- استادیار، گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه زابل، زابل، ایران

(دریافت ۱۴۰۰/۵/۴ پذیرش ۱۴۰۰/۱۰/۵)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

عین‌الهی پیر، ف.، اکاتی، ن.، ۱۴۰۱، "استفاده از اکسید گرافن مغناطیسی آمین‌دار سنتز شده از گیاه *Typha latifolia*
Doi: 10.22093/wwj.2021.296799.3165. ۱۳۶-۱۱۹، (۱)۳۳، مجله آب و فاضلاب"

چکیده

امروزه آلودگی محیط‌زیست و کاهش آب شیرین قابل‌دسترس، از مهم‌ترین مشکلات محیط‌زیستی ناشی از افزایش شهرنشینی و صنعتی شدن است. بر این اساس، هدف از انجام این پژوهش، سنتز گرافن اکسید مغناطیسی آمین‌دار (mGO-NH₂) از ساقه گیاه آبزی لویی *Typha latifolia* به‌عنوان جاذب فلز سرب به روش سطح پاسخ (RSM) بود. در این پژوهش، گرافن از ساقه گیاه آبزی لویی *Typha latifolia* به روش راکتور حرارتی CVD سنتز و پس از انجام مراحل اکسیداسیون و مغناطیسی، با گروه‌های عاملی آمین، عامل‌دار شد. سپس به منظور حصول اطمینان از سنتز نانوجاذب، ویژگی‌های ساختاری آن توسط آنالیزهای FTIR، SEM، Raman، AFM، ZETA potential و pHZPC بررسی شد. در ادامه، پس از بهینه‌سازی فاکتور pH، تأثیر هر یک از فاکتورهای زمان (X₁)، غلظت سرب (X₂) و مقدار جاذب (X₃)، بر کارایی اکسیدگرافن مغناطیسی آمین‌دار شده (mGO-NH₂) در حذف یون‌های سرب از محلول آبی، به‌وسیله معادله درجه دوم به روش RSM و طرح مرکب مرکزی (CCD) بررسی شد. بر اساس نتایج حاصل از تصویر SEM، تصویر AFM، آنالیز Raman و طیف FTIR، سنتز نانوجاذب تأیید شد. مقدار بیشینه ظرفیت جذب برابر ۱۶۴/۲۹ mg/g (X₁ = ۱۲۰ min و X₂ = ۲۰ mg/L، X₃ = ۲۰ mg) حاکی از هم‌راستا بودن نتایج آزمایش‌ها با مقدار پیش‌بینی شده مدل بود. بر اساس مدل فروندلیچ و ردلیچ-پیترسون، فرایند جذب نیز از نوع برهم‌کنش شیمیایی با سطح نامتجانس جاذب بود. پژوهش ترمودینامیک نیز حاکی از گرماگیر بودن فرایند جذب بود. نتایج این بررسی نشان داد که ساقه گیاه لویی می‌تواند به‌عنوان گزینه مناسبی در سنتز گرافن مورد استفاده قرار گرفته و mGH-NH₂ حاصل، کارایی مؤثری در جذب یون‌های سرب از محلول‌های آبی دارد.

واژه‌های کلیدی: ایزوترم جذب، ترمودینامیک جذب، جذب سطحی، طرح مرکب مرکزی

۱- مقدمه

پساب صنایع کاغذسازی، تولید رنگ و مواد شیمیایی، نیروگاه‌های تولید برق، صنایع نساجی و صنایع ذوب فلزات به محیط افزوده می‌شوند (Ajiro et al., 2021, Huang et al., 2016).

ورود فلزات سنگین به منابع آبی، یکی از مهم‌ترین معضلاتی است که با توسعه روزافزون فعالیت‌های صنعتی پدید آمده است. عناصر مختلفی مانند جیوه، کادمیم، سرب، نیکل، مس و کروم از طریق



سطح ویژه وسیع و گروه‌های عاملی اکسیدی متنوعی به شکل‌های اپوکسی، هیدروکسیل و کربوکسیل دارد. وجود این گروه‌های اکسیدی در سطح ماده، موجب می‌شود تا با اتصال گروه‌های عاملی ویژه، برای حذف طیف وسیعی از آلاینده‌ها به صورت گزینشی قابل استفاده باشد (Einollahipeer et al., 2018).

با مغناطیسی کردن سطح GO نیز جداسازی آن از محلول به وسیله آهن ربا (بدون نیاز به فیلتر) به راحتی قابل انجام است (Shin et al., 2017).

به طور معمول، برای سنتز GO از پودر گرافیت صنعتی استفاده می‌شود. این ماده از پیش ماده‌های حاوی کربن نیز قابل سنتز است که تاکنون از پیش ماده‌های مختلفی مانند شاخه درخت انجیلی، پوست موز، شاخه و برگ درختان و باگاس برای تولید جاذب‌های کربنی استفاده شده است (Akhavan et al., 2014, Nowrouzi et al., 2017, Azimi Bizaki et al., 2020).

گیاه لوبی *Typha latifolia* از جمله گیاهان آبی است که به صورت خودرو و به شکل گسترده‌ای رشد می‌کند. این گیاه علفی با ریزوم قوی و برگ‌های بلند و کشیده است و در بیشتر مناطق معتدله و استوایی رشد می‌کند. در ایران نیز در آبهای شیرین و کم عمق حاشیه تالاب‌ها، دریاچه‌ها و آبهای راکد می‌روید. ساقه این گیاه، با داشتن ۱۸ درصد کربن و مقدار خاکستر تولیدی کم (۲/۱۰ درصد) و همچنین مقدار ترکیبات فرار با میزان بیش از ۹/۷۱ درصد (Ciria et al., 2005)، می‌تواند به عنوان گزینه مناسبی برای سنتز گرافن معرفی شود. بنابراین هدف از این پژوهش، بررسی امکان سنتز GO از ساقه گیاه آبی لوبی و استفاده از آن در حذف یون‌های سرب بود. از طرفی دیگر، از آنجایی که انجام روش‌های معمول آزمایشگاهی نه تنها هزینه‌بر و وقت‌گیر بوده بلکه موجب عدم پیش‌بینی تأثیر متقابل متغیرها بر یکدیگر می‌شود، استفاده از روش سطح پاسخ^۷ در طراحی این قبیل آزمایش‌ها کارایی مناسب‌تری دارد. این روش با توجه به طراحی مناسب آزمایش یک روش مفید و بسیار کاربردی است که با استفاده از مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری با انجام کمترین آزمایش و صرفه‌جویی در هزینه و زمان نسبت به سایر روش‌های معمول، توانایی بیشتری در پیش‌بینی پاسخ‌ها و همچنین

در بین فلزات آلاینده، ترکیبات سرب از طریق صنایع مختلف مانند لحیم‌کاری‌ها، رنگ‌سازی (کربنات و کرومات سرب)، آلیاژکاری و صنایع باتری‌سازی (اکسید سرب و سرب)، شیشه و لعاب (سیلیکات سرب) می‌توانند به محیط‌های مختلف وارد شوند. همچنین ترکیبات تترائیل و تترامیل سرب نیز از طریق مصرف بنزین به محیط افزوده می‌شوند (Ajiboye et al., 2021, Naja and Volesky, 2017).

این فلز با حد مجاز ۰/۰۱۵ میلی‌گرم در لیتر (Cao et al., 2019) به دلیل خاصیت تجمع زیستی^۱ در موجودات و بزرگ‌نمایی زیستی^۲ در طول زنجیره غذایی یکی از عناصر غیر ضروری خطرناک محسوب می‌شود (Zhao et al., 2020). بنابراین با توجه به اثرات مخرب محیط زیستی این عناصر، لازم است که قبل از ورود به منابع آبی، از پساب صنایع حذف شوند.

فلزات سنگین به روش‌های متنوعی مانند ترسیب شیمیایی^۳، اسمز معکوس^۴، جذب سطحی^۵، حذف به کمک انواع جاذب‌ها مانند کربن فعال، رسوب‌دهی، تبادل یونی و جذب سطحی از محلول‌های آبی حذف می‌شوند. در بین روش‌های بیان شده، استفاده از جذب سطحی به دلیل سادگی کاربرد، کم‌هزینه بودن در مقایسه با سایر روش‌ها و همچنین کارایی زیاد کاربرد بیشتری دارد (Qin et al., 2020).

همچنین استفاده از نانوذرات در فرایند جذب سطحی، به دلیل استفاده کمتر از مقدار جاذب و تولید لجن کمتر، قابلیت بازیابی یون‌های فلزی پس از جداسازی از محلول و امکان سنتز جاذب‌های جدید با ظرفیت جذب بالاتر، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است (Kazemi et al., 2019, Khan et al., 2020, Einollahipeer et al., 2018).

اکسید گرافن^۶، یکی از مشتقات گرافن بوده که خواص ویژه‌ای مانند مساحت سطح بالا، انعطاف‌پذیری زیاد، پایداری شیمیایی مناسب، بی‌اثر بودن شیمیایی، هدایت الکتریکی و آب‌گریزی بالا و عبور نوری فوق‌العاده دارد (Vu et al., 2020). این ماده همچنین

¹ Bioaccumulation

² Biomagnification

³ Chemical Precipitation

⁴ Reverse Osmosis

⁵ Adsorption

⁶ Graphene Oxide (GO)

⁷ Response Surface Methodology (RSM)



میلی‌لیتر اتیلن‌گلیکول در حمام فراصوت به مدت ۳ ساعت پخش شد. سپس ۰/۹ گرم $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و ۲ گرم استات سدیم به مخلوط بالا اضافه شد. پس از هم زدن به مدت ۳۰ دقیقه، مخلوط به ظرف تفلونی ۱۰۰ میلی‌لیتری اتوکلاو فولاد ضدزنگ منتقل و در ۲۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ ساعت قرار داده شد. GO مغناطیسی به دست آمده به طور کامل با آب مقطر و اتانول شست‌وشو داده شده و در شرایط خلأ در ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت کاملاً خشک شد (Einollahipeer et al., 2018). به منظور آمین‌دار کردن نانوجاذب، ۵۰۰ میلی‌گرم از $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ سنتز شده در مرحله قبل در ۲۰ ml اتیلن دی آمین توسط همزن مغناطیسی به حالت معلق درآمد. سپس ۰/۷ گرم DCC^۴ به آن اضافه شد و مخلوط در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت در شرایط رفلاکس قرار گرفت. محصول نهایی با استفاده از یک آهن‌ریا جدا شد و با استفاده از اتانول شسته شد و در شرایط خلأ در ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۸ ساعت خشک شد (Zawisza et al., 2015).

۲-۲- بررسی ساختار نانوجاذب

برای بررسی ساختار و کیفیت مواد کربن، از طیف‌سنجی رامان (Thermo Scientific DXR, USA) در محدوده ۵۰۰ تا 4500 cm^{-1} استفاده شد. خواص و ساختار سطحی نانوکامپوزیت نیز با استفاده از آنالیز AFM تعیین شد. همچنین شناسایی و بررسی ساختار گروه‌های عاملی و سایر پیوندهای ایجاد شده بر سطح نانوجاذب، توسط دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (Shimadzu FTIR 8400 s spectrometer, Japan) در دامنه ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} به دست آمد. ساختار GO، mGO و mGO-NH_2 توسط آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵ نیز بررسی شد.

ابتدا هریک از جاذب‌ها در یک میدان مغناطیسی مناسب با لایه‌ای نازک از طلا پوشانده شدند و سپس تصاویر SEM به وسیله میکروسکوپ SEM.LEO 1455VP, Cambridge, U.K تهیه شد. بار سطح جاذب (pH_{ZPC}) در طیف pH شامل مقدار ۳، ۴، ۵، ۶، ۸، ۹، ۱۰ و ۱۱ توسط محلول ۰/۱ نرمال HCl و NaOH در ۵ ml از

بهینه‌سازی مراحل آزمایش دارد. به این ترتیب به کمک این تکنیک، برآورد صحیحی بر ضرایب مدل رگرسیون و اثر متقابل متغیرها قابل دستیابی است (Jaafari and Yaghmaeian, 2019, Beiramzadeh et al., 2019).

بنابراین در این پژوهش پس از سنتز نانوجاذب mGO-NH_2 از روش RSM و آزمون طراحی مرکب مرکزی^۱ به منظور بهینه‌سازی عوامل مؤثر بر فرایند جذب یون‌های سرب استفاده شد.

۲- مواد و روش‌ها

ساقه گیاه *T. latifolia* که در آبگیرهای مختلف به شکل خودرو رشد می‌کند، در این پژوهش به عنوان پیش ماده خام برای سنتز گرافن استفاده شد. ۱۰ گرم از ساقه آسیاب شده در راکتور حرارتی CVD در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس با نرخ حرارت ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه در حضور گاز آرگون به مدت ۱ ساعت کربونیزه شد. سپس با پتاسیم هیدروکسید به نسبت ۵:۱ (وزنی/وزنی) مخلوط شده و به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس در آون خشک شد. نمونه فعال شده دوباره به راکتور CVD در دمای ۸۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت با نرخ حرارت ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه در حضور گاز آرگون حرارت داده شد (Azimi Bizaki et al., 2020). سپس، نمونه با آب فاقد یون تا pH برابر ۶ تا ۷ شسته شد و در آون تحت دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. برای انجام فرایند اکسیداسیون، مقدار ۵۰۰ میلی‌گرم از گرافن با ۱۰۰ میلی‌لیتر از مخلوط اسیدهای HNO_3 و H_2SO_4 به نسبت حجمی ۳ به ۱ به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک (۴۰ KHz، ۳۰۰ W) و ۳ ساعت در دمای محیط توسط همزن مغناطیسی، مخلوط شد. نمونه رقیق شده با فیلتر ۰/۴۵ میکرومتر صاف و تا مرز خنثی شدن pH با آب فاقد یون شسته شد و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد (Yang et al., 2013).

۲-۱- سنتز اکسید گرافن مغناطیسی و آمین‌دار mGO-NH_2

برای سنتز GO مغناطیسی از روش حلال گرمایی^۲ استفاده شد. در این روش ۵۰۰ میلی‌گرم GO تولید شده به‌طور کامل در ۷۰

^۱ Central Composite Design (CCD)

^۲ Aminated Magnetic Graphene Oxide (Mgo-NH₂)

^۳ Solvo-Thermal

^۴ N'-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC)

^۵ Scanning Electron Microscopy (SEM)



ابتدا به منظور حصول اطمینان از افزایش ظرفیت جذب GO مغناطیسی آمین‌دار، فرایند جذب برای تمامی جاذب‌های سنتز شده شامل GO، m-GO و mGO-NH₂ انجام شد که نتیجه آن در شکل ۶ آمده است. نتیجه این مقایسات نشان داد که اتصال گروه‌های عاملی در سطح جاذب، موجب افزایش ظرفیت جذب می‌شود. افزایش ظرفیت جذب می‌تواند به دلیل اتصال گروه‌های عاملی آمین و همچنین گروه‌های آزاد باقیمانده اکسیدی در سطح GO باشد. در عین حال، کاهش ظرفیت جذب mGO در مقایسه با GO می‌تواند به دلیل اشغال برخی گروه‌های عاملی اکسیدی موجود در سطح GO در واکنش با نانوذرات Fe₃O₄ باشد. این کاهش ظرفیت در مراحل بعدی شاخه‌دار شدن، با افزایش تعداد گروه‌های عاملی ظرفیت جذب افزایش می‌یابد (Einollahipeer et al., 2018).

برای انجام آزمایش‌ها توسط جاذب mGO-NH₂ دامنه صفر تا ۱۲۰ دقیقه به عنوان X₁، غلظت ۱۰ تا ۶۰ mg/L سرب به عنوان X₂ و میزان جاذب با دامنه ۱۰ تا ۳۰ mg به عنوان X₃ توسط آزمون RSM و CCD انتخاب شد. سپس تیمارهای به دست آمده در pH ثابت ۶ انجام شدند (Hasan and Setiabudi, 2019) (جدول ۱). در این روش، به منظور بررسی مدل تجربی اثر فاکتورها بر میزان جذب از رابطه ریاضی درجه دو سه جمله‌ای (معادله ۳) استفاده شد. در این معادله Y پاسخ پیش‌بینی شده است. b₀₁ ضریب ثابت است. b_i ثابت خطی است. b_{ij} ثابت برهم‌کنش است. b_{ii} ثابت درجه دوم و X_i و X_j مقدار کد شده زمان، دوز جاذب و غلظت، x متغیر مستقل و n تعداد متغیرها است. نقاط مرکزی به منظور بررسی خطای آزمایش و نقاط محوری^۱ نیز برای احتمال تکرارپذیری انتخاب شدند. نقاط محوری اطمینان می‌دهند که واریانس پیش‌بینی مدل در تمام نقاط نسبت به نقطه مرکزی ثابت است.

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n)$$

که در آن

Y پاسخ سیستم و X_i متغیرهای مورد بررسی است. با رسم جدول CCD فاکتوریل به صورت ۲^۳ شامل تغییرات زمان، دوز جاذب و غلظت آلاینده (دو بار تکرار) به علاوه ۶ آزمایش اضافه به عنوان تکرارهای نقطه مرکزی انجام شد. هر کدام از فاکتورها در ۵ سطح

محلول ۱ میلی‌مولار کلرید سدیم تعیین و شیب خط منحنی pH_i متناظر با ΔpH رسم شد (Einollahipeer et al., 2018). پتانسیل زتای نانوجاذب در دو مرحله GO و mGO-NH₂ نیز با استفاده از دستگاه زتاسایز (ZS-100) ساخت شرکت Horiba Scientific ژاپن تعیین شد. برای انجام کار، ۰/۱ گرم از نانوجاذب در دمای محیط (۲۵ درجه سلسیوس) در ۵۰ ml آب مقطر رقیق شد و در pH برابر ۷/۴ سنجش شد.

۲-۳- فرایند جذب

برای انجام آزمایش، ابتدا در دامنه pH برابر ۲ تا ۷ به همراه غلظت ۵۰ mg/L سرب و ۳۰ mg جاذب در دمای محیط و در مدت ۹۰ دقیقه، میزان pH معادل ۶ بیشترین میزان جذب را نشان داد که این مقدار برای انجام سایر مراحل آزمایش انتخاب شد. غلظت ۱۰۰۰ mg/L از فلز سرب (نمک نیتراتی سرب) تهیه و غلظت‌های موردنظر در طول آزمایش‌های جذب از طریق رقیق‌سازی تهیه شد. برای تنظیم pH نیز از سدیم هیدروکسید (NaOH) و یا هیدروکلریداسید (HCl) استفاده شد. سپس هر یک از تیمارهای بررسی شده آماده‌سازی و انجام شد. در پایان فرایند جذب، پس از اتمام هر آزمایش، ابتدا دو فاز مایع و جامد به کمک آهن‌ربا از یکدیگر جدا شده و پس از آن غلظت سرب در فاز مایع اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری از دستگاه UV-VIS اسپکترومتر در طول موج ۵۲۰ نانومتر و محلول دیتیزون، استفاده شد. میزان درصد حذف (%) و ظرفیت حذف q_e بر حسب mg/g به کمک معادلات ۱ و ۲ به دست آمد

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

$$q_e = \frac{V}{M} (C_0 - C_e) \quad (2)$$

که در آنها

C_e و C₀ به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، V حجم محلول فلزی بر حسب لیتر و M مقدار جاذب بر حسب گرم است.

¹ Axial



جدول ۱- طراحی آزمایش و نتایج حاصل در جذب سرب توسط نانوجاذب mGO-NH₂

Table 1. Design and response of experiments for Pb (II) removal with mGO-NH₂

Run	Manipulated variables				Response			
	Time, X ₁ (min)		Initial concentration, X ₂ (mg/L)		Adsorption dosage, X ₃ (g/L)		q _e (mg/g)	Pb (II) Removal, (%)
	Uncoded	Coded	Uncoded	Coded	Uncoded	Coded		
1	60	0	35	0	10	-5	64.52	43.91
2	72	1	30	-1	22	1	144.45	95.68
3	72	1	40	1	22	1	128.14	92
4	48	-1	30	-1	18	-1	87.67	70.34
5	72	1	30	-1	18	-1	118	89.34
6	72	1	30	-1	22	1	142.80	94.56
7	72	1	40	1	18	-1	122.12	90.20
8	72	1	40	1	18	-1	122.10	90.20
9	48	-1	30	-1	22	1	91.14	72.24
10	60	0	35	0	30	5	96.56	89.12
11	60	0	35	0	20	0	128.14	96.20
12	72	1	30	-1	18	-1	118.09	89.36
13	48	-1	30	-1	22	1	91.19	72.27
14	60	0	35	0	20	0	128.15	96.22
15	60	0	10	-5	20	0	146.31	94.53
16	60	0	60	5	20	0	42.17	50.20
17	60	0	35	0	10	-5	64.50	43.89
18	72	1	40	1	22	1	122.14	92
19	60	0	35	0	30	5	96.59	89.14
20	60	0	60	5	20	0	64.52	43.90
21	48	-1	30	-1	18	-1	87.67	70.34
22	60	0	35	0	20	0	128.11	96.18
23	48	-1	40	1	18	1	69.12	53.11
24	60	0	35	0	20	0	128.14	96.20
25	120	5	35	0	20	0	164.29	99
26	0	-5	35	0	20	0	20.59	24.47
27	60	0	35	0	20	0	127.15	95.53
28	120	5	35	0	20	0	128.12	96.18
29	48	-1	40	1	22	1	64.08	48.39
30	48	-1	40	1	18	-1	69.12	53.10
31	60	0	10	-5	20	0	145.10	94.39
32	60	0	35	0	20	0	128.15	96.23
33	0	-5	35	0	20	0	20.56	24.45
34	48	-1	40	1	22	1	64.02	48.4

سرب، pH و زمان بررسی شد. در پایان آزمایش، نانوجاذب با استفاده از یک آهن‌ریا از محلول جدا شده و غلظت سرب در محلول اندازه‌گیری شد. هر یک از پارامترهای ΔH° (J.mol⁻¹.K⁻¹) و ΔS° (J.mol⁻¹.K⁻¹) به ترتیب برابر با شیب^۱ و عرض از مبدأ نمودار منطبق بر وانت هوف^۳ با رسم منحنی Ln K در مقابل 1/T هستند.

¹ Slope

² Intercept

³ Van'Hoff

۱/۴۱، -۱، -۱، صفر، ۱، ۱/۴۱ + $(\alpha = 2^{1/2})$ اعمال شدند. دامنه و مقدار هر یک از فاکتورها در جدول ۱ آمده است

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n b_{ij} X_i X_j \quad (3)$$

۲-۴- بررسی اثر دما

برای بررسی اثر دما، فرایند جذب یون‌های سرب در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس در شرایط بهینه میزان جاذب، غلظت



بیشینه جذب (mg/g) است. C_e غلظت یون جذب شوند در شرایط تعادل و b (L/mg) ثابت تعادلی است

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_m} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e} \quad (8)$$

مدل فروندلیچ نیز نشان‌دهنده میزان جذب چند لایه بر روی سطوح نامتجانس جاذب است که بر اساس معادله ۸ قابل محاسبه است. در این معادله، q_e مقدار یون‌های فلزی جذب شده (mg/g)، C_e غلظت تعادلی یون‌های فلزی در محلول (mg/L) و ثابت K_F برحسب $(L \cdot mg^{-1})^{1/n}$ و n (فاکتور ناهمگنی سطح بین صفر تا ۱۰) ثابت تجربی است که وابسته به شدت جذب بوده و با میزان ناهمگنی جاذب تغییر می‌کند. هرچه مقدار آن بیشتر می‌شود، نشان‌دهنده مطلوب بودن فرایند و ظرفیت بیشتر جاذب است

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

در مدل D-R که به کمک معادله ۹ به دست می‌آید، مقدار ε (kJ/mol) پتانسیل جذب و β (mol^2/kJ^2) ثابت‌های مدل بوده و q_m نیز نشان‌دهنده میزان ظرفیت جذب (mg/g) است. این مدل مکانیسم جذب را بر اساس توزیع انرژی گوسینی بر سطوح نامتجانس جاذب نشان می‌دهد

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (10)$$

مدل ترکیبی R-P از دو مدل لانگمیر و فروندلیچ بوده که به کمک آن، نتایج با دقت بیشتری قابل بررسی است. این ایزوترم، به دما وابسته نیست. در این مدل فرض می‌شود که وقتی β به صفر نزدیک می‌شود، داده‌ها با مدل فروندلیچ بهتر تطابق دارند. اگر β به ۱ نزدیک شود، نیز نتایج با مدل لانگمیر مطابق است. مدل R-P به کمک معادله ۱۰ و ۱۱ به دست می‌آید. مقدار K_{RP} و β (mol^2/kJ^2) ثابت‌های مدل R-P بوده و q_m نیز نشان‌دهنده میزان ظرفیت جذب برحسب mg/g است

K_d ثابت معادله جذب و وابسته به دما است و بر اساس معادله ۴ قابل محاسبه است

$$K_d = \frac{C_o - C_e}{C_e} \times \frac{V}{W} \quad (4)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (5)$$

انرژی آزاد گیبس^۱ (ΔG°) از طریق معادله وانت-هوف^۲ (معادله ۵) قابل محاسبه است. در این معادله، R ثابت جهانی گازها است که برابر است با $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ و T دما برحسب کلوین (K) است

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6)$$

بر اساس نتایج آنتالپی، می‌توان تغییرات انرژی درونی محلول در طی فرایند جذب یعنی گرمازا بودن ($\Delta H^\circ < 0$) یا گرماگیر بودن ($\Delta H^\circ > 0$) و افزایش نظم و یا بی‌نظمی در فرایند جذب را تعیین کرد (Azimi Bizaki et al., 2020, Kazemi et al., 2019).

۲-۵- مدل‌های هم‌دمای جذب

به منظور بررسی کارایی بیشینه ظرفیت جذب جاذب در شرایط بهینه آزمایش بر اساس غلظت یون فلزی آزاد در محیط آبی در مقابل مقدار فلز جذب شده روی سطح جاذب، مدل‌های جذب لانگمیر^۳، فروندلیچ^۴، دبینین-رادشکوویچ^۵ (D-R) و ردلیچ-پیترسون^۶ (R-P) بررسی شد (Yousefi et al., 2020). ثابت‌های مدل‌های هم‌دمای لانگمیر، فروندلیچ، ردلیچ-پیترسون و دبینین-رادشکوویچ و ضرایب تعیین (R^2) آنها از طریق رسم منحنی خطی q_e در مقابل C_e محاسبه شد (Khakpour and Tahermansouri, 2018)

مدل لانگمیر بر اساس معادلات ۶ و ۷ محاسبه شد که q_m و q_e به ترتیب میزان یون جذب شده برحسب میزان جاذب (mg/g) و

¹ Gibbs Free Energy

² Vant Hoff

³ Langmuir

⁴ Freundlich

⁵ Dubinin-Radushkevich (D-R)

⁶ Redlich-Peterson



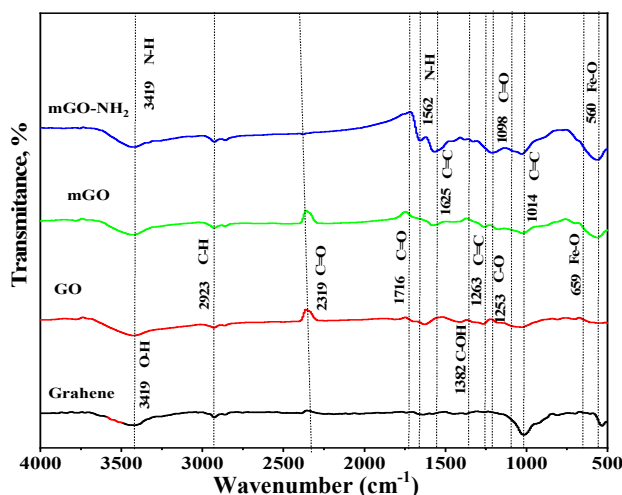


Fig. 1. FTIR spectra of adsorbent
 شکل ۱- طیف FTIR مراحل مختلف سنتز جاذب

N-H است. این پیک‌ها نشان می‌دهند که گروه‌های آمین به گروه‌های عاملی اکسید موجود در سطح GO متصل شده‌اند (Einollahipeer et al., 2018). نتایج حاصل از بررسی اندازه و ساختار هریک از جاذب‌های mGO-NH₂ و mGO، GO، SEM در شکل ۲ نشان داده شده است. در شکل ۲-ا سطح صاف GO، لبه‌های چروکیده و همچنین ساختار لایه‌لایه قابل مشاهده است. در شکل‌های ۲-ب و ۲-ج ذرات کروی شکل Fe₃O₄ و گروه‌های عاملی پدیدار شده‌اند که موجب افزایش سطح جاذب می‌شود (Einollahipeer et al., 2018).

بر اساس تصویر SEM می‌توان اظهار داشت که سطح GO توسط ذرات Fe₃O₄ و گروه‌های عاملی، اشغال شده است. تصویر AFM (شکل ۳) ضخامت نانوجاذب GO را نشان می‌دهد. به‌طور معمول، پودر گرافیت خالص قبل از عامل‌دار شدن، ضخامت حدود ۰/۷ nm دارد. در حالی که، ضخامت صفحات اندازه‌گیری شده افزایش یافته است (۱/۲۷ nm) که نشان‌دهنده اکسید شدن گرافن است (Einollahipeer et al., 2018, Azimi Bizaki et al., 2020). نتیجه طیف‌سنجی Raman در شکل ۴ نشان داده شده است. به کمک طیف Raman تعداد لایه‌ها و همچنین نظم و یا بی‌نظمی ساختار GO بررسی شد. دو طیف اصلی در ناحیه حدودی ۱۳۴۲ cm⁻¹ و ۱۵۹۱ cm⁻¹ به ترتیب نشان‌دهنده نوار ارتعاشی D و G هستند که اتم‌های کربن (متعلق به اتم‌های کربنی متصل به گروه‌های عاملی اکسید) SP₃ و اتم‌های کربن SP₂ که در شبکه

$$q_e = \frac{q_{RP} K_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^\beta} \quad (11)$$

$$\ln(K_{RP} q_{RP} \frac{C_e}{q_e} - 1) = \ln K_{RP} + \beta \ln C_e \quad (12)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصات ساختاری نانوجاذب سنتز شده

نتایج حاصل از بررسی طیف‌های FTIR برای تمامی مراحل سنتز نانوجاذب، در شکل ۱ آمده است. در طیف گرافن، پیک مشاهده شده در ناحیه ۳۴۱۹ cm⁻¹ مربوط به گروه‌های O-H مولکول‌های آب جذب شده در سطح ماده و باند قرار گرفته در ناحیه ۱۰۱۴ cm⁻¹ ارتعاش کششی C=C اتم‌های sp² غیراکسیدی را نشان می‌دهد. پیک جذب شده در ناحیه ۱۶۲۵ cm⁻¹ نشان‌دهنده ارتعاش کششی C-C در ساختار گرافن است. گروه‌های عاملی اکسیدی کربوکسیلیک اسید، هیدروکسیل و گروه‌های اپوکسی در طیف GO، نیز در ناحیه ۳۴۲۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی -OH گروه‌های هیدروکسیل، ۱۷۱۶ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی باندهای C=O گروه‌های کربونیل و یا کربوکسیل در حاشیه صفحات GO است و ۱۶۲۵ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی C=C بوده که نشان‌دهنده اکسید شدن سطح گرافن است (Faiz et al., 2020). پیک مشاهده شده در ناحیه ۱۳۸۲ cm⁻¹ طیف GO نیز مربوط به ارتعاش کششی C-OH در سطح GO است. پیک ۱۲۵۳ cm⁻¹ در ساختار GO نیز می‌تواند مربوط به گروه‌های اکسیدی C-O اپوکسی و الکوکی باشد (Khorshidi et al., 2020).

همچنین باند تشکیل شده در ناحیه ۲۳۷۵، ۲۲۸۱ و ۲۳۱۴ cm⁻¹ در طیف‌های گرافن، GO و mGO می‌تواند مربوط به باند ارتعاش کششی C=O دی‌اکسید کربن آزاد باشد (Valizadeh et al., 2016, Nowrouzi et al., 2017).

در طیف‌های mGO-NH₂ و mGO نیز مغناطیسی شدن سطح جاذب از طریق پیک مشاهده شده در ناحیه ۵۶۰ cm⁻¹ و ۶۵۹ cm⁻¹ قابل تشخیص است. این پیک‌ها ارتعاش کششی باند Fe-O در ساختار Fe₃O₄ متصل به سطح جاذب را نشان می‌دهند (Kazemi et al., 2019).

در طیف mGO-NH₂ نیز پیک‌های قوی مشاهده شده در ناحیه ۱۶۴۹ cm⁻¹ و ۳۴۱۹ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی C-N و



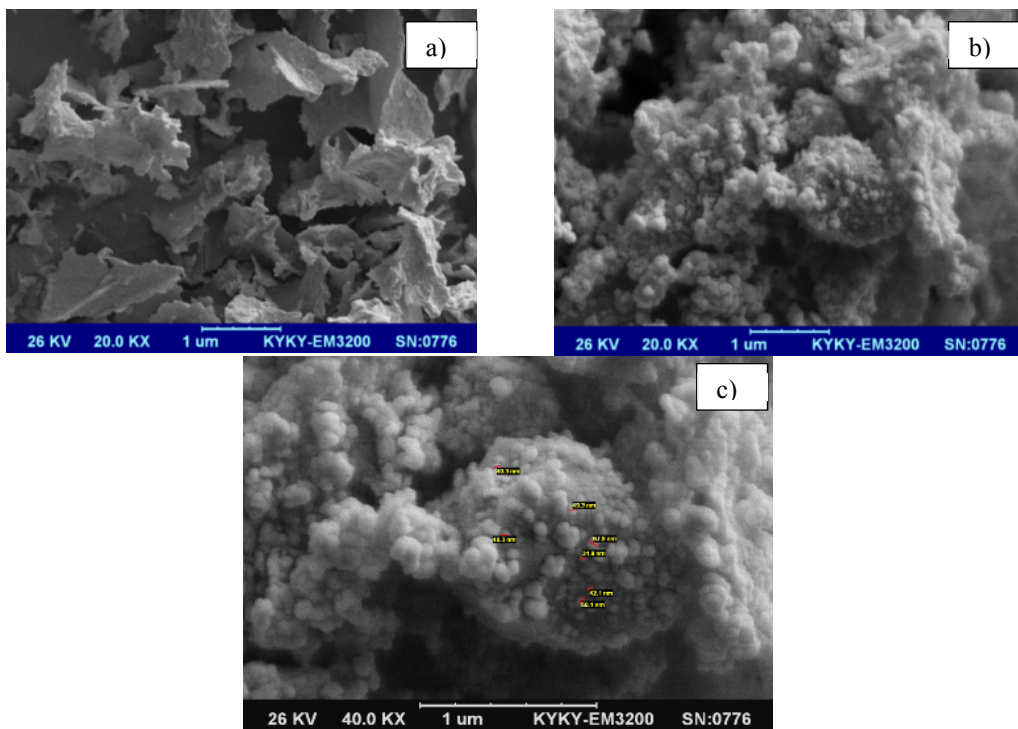


Fig. 2. SEM image of a) GO, b) m-GO and c) m-GO-NH₂
 شکل ۲- تصویر SEM (a) GO، (b) mGO و (c) m-GO-NH₂

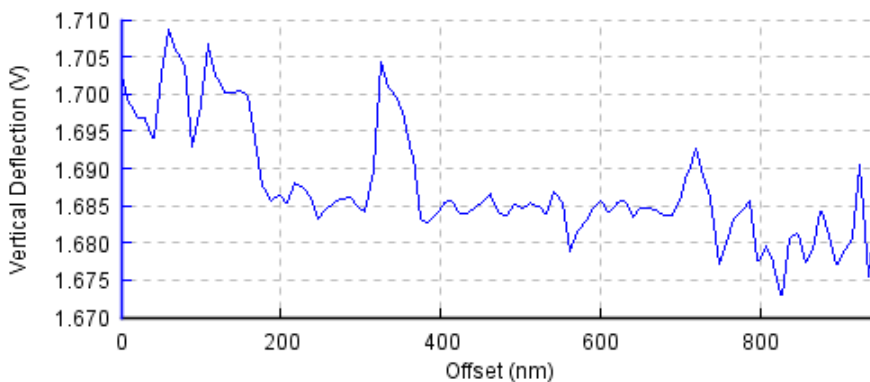
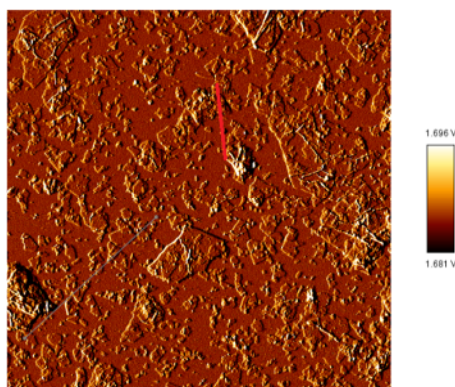


Fig. 3. AFM images of GO nanosheets
 شکل ۳- تصویر AFM نانوصفحات GO



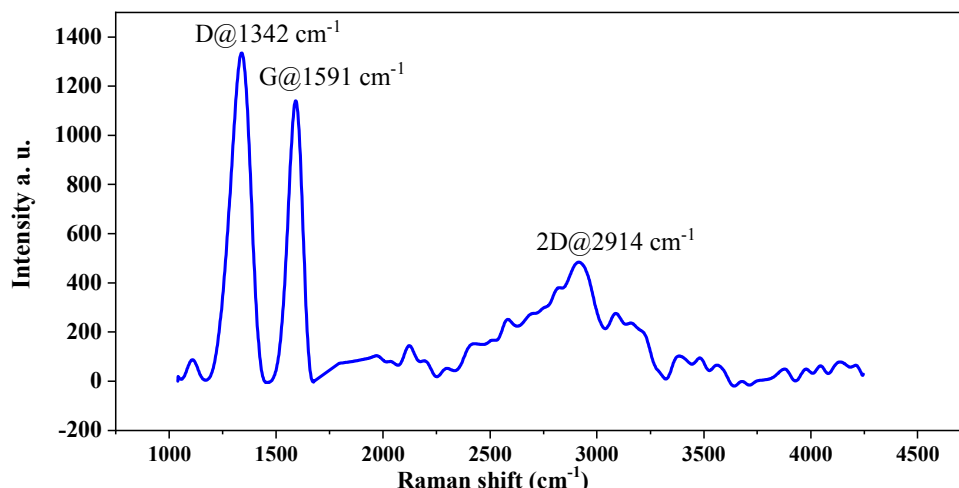
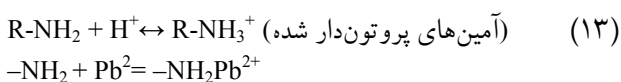


Fig. 4. The Raman spectrum of GO
شکل ۴- طیف Raman نانوجاذب GO

میزان اتصال یون‌های سرب در سطح جاذب می‌شود. همچنین در pH کمتر از ۵، افزایش یون‌های H^+ در محلول موجب پروتون‌دار شدن زوج الکترون‌های گروه‌های آمینی ($-NH_3^+$) بر طبق معادله ۱۳ می‌شود. در نتیجه به دلیل رقابت این یون‌ها با کاتیون فلزی بر اتصال گروه‌های عاملی سطح نانوجاذب، ظرفیت و درصد حذف یون‌ها کاهش می‌یابد. از طرفی دیگر با کاهش pH از مقدار ۵، دافعه الکترواستاتیکی بین گروه‌های عاملی سطح جاذب و کاتیون‌های فلزی افزایش می‌یابد. در حالی که در pH‌های بیش از ۵ میزان جذب یون‌های سرب در اثر برهم‌کنش قوی‌تر الکترونی با گروه‌های $-NH_2$ میزان جذب یون‌های سرب افزایش پیدا می‌کند و از طرفی دیگر، در دامنه pH بین ۴ تا ۶ گروه‌های اکسیدی سطح جاذب به‌ویژه گروه عاملی کربوکسیل یونیزه شده و با تشکیل $-COO^-$ در سطح جاذب، میزان جذب یون‌های سرب افزایش می‌یابد (Liang et al., 2020, Hu et al., 2017). بنابراین مقدار pH بهینه برای انجام مراحل بعدی آزمایش، مقدار ۶ در نظر گرفته شد



به‌منظور تأیید نتایج حاصل از مطالعه اثر pH، pH_{ZPC} نیز در مقدار مختلف pH بررسی شد. در این نقطه میزان بارهای مثبت و منفی سطح جاذب در حالت تعادل قرار دارد (Calimli et al., 2020, Sarswat and Mohan, 2016)

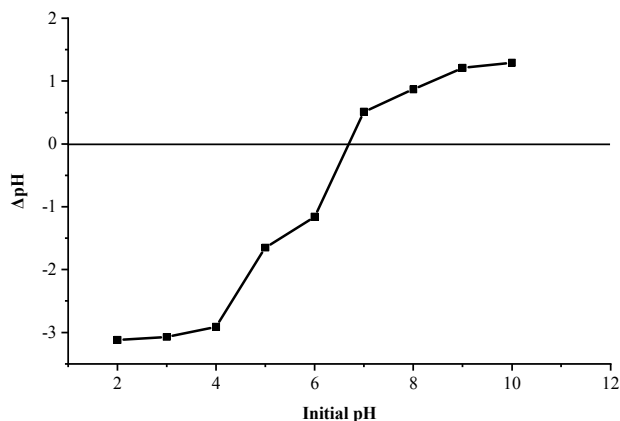
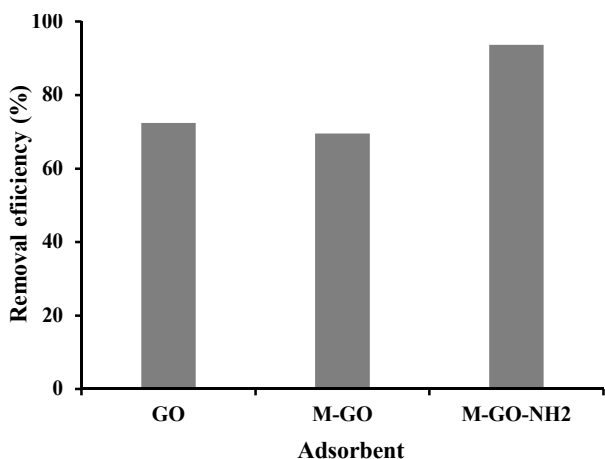
گرافیتی بدون اتصال با گروه‌های اکسیدی، دست نخورده باقی مانده‌اند را نشان می‌دهند. موقعیت این طیف‌ها نشان می‌دهد که GO به درستی سنتز شده است (Azimi Bizaki et al., 2020, Faiz et al., 2020)

موقعیت باند 2D نیز انباشتگی ورقه‌های گرافن را نشان می‌دهد. موقعیت این باند در گرافن تک‌لایه گرافن در موقعیت 2914cm^{-1} و چند لایه گرافن (حاوی ۲ تا ۴ لایه)، به اعداد بزرگتر تغییر می‌یابد. تعداد لایه‌های GO با استفاده از نسبت I_{2D}/I_G نیز قابل‌سنجش است. به این ترتیب که برای ۱، ۲، ۳ و چند (>4) لایه گرافن معمولاً بزرگتر از $1/6$ ، 0.8 ، 0.3 و 0.7 است (Akhavan et al., 2014, Einollahipeer et al., 2018).

با توجه به نسبت I_{2D}/I_G ($\frac{484.36}{1141.10}$) در GO سنتز شده، این مقدار برابر 0.42 به دست آمد که نشان‌دهنده ۲ و ۳ لایه بودن صفحات GO بود.

به‌منظور بررسی اثر pH بر کارایی جاذب در حذف سرب، فرایند جذب در سیستم ناپیوسته با دامنه pH برابر ۲ تا ۷ و ثابت نگه‌داشتن سایر فاکتورها انجام شد. در این بخش از آزمایش، بیشترین میزان جذب یون‌های سرب در گذر از pH برابر ۵ به ۶ مشاهده شد. مقدار جذب یون‌های سرب تا pH معادل ۴ به دلیل رقابت بین پروتون‌های آزاد H^+ و یون‌های سرب برای اتصال به گروه‌های عاملی سطح جاذب، در حداقل مقدار است. در حالی که با افزایش pH از سطح ۴، افزایش گروه‌های $-OH$ ، موجب افزایش



Fig. 5. pH_{zpc} of adsorbentشکل ۵- نقطه pH_{zpc} جاذبFig. 6. Comparison of adsorption capacity among the GO, mGO and mGO-NH₂شکل ۶- مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های GO, mGO و mGO-NH₂

پیش‌بینی پاسخ‌ها و همچنین بهینه‌سازی مراحل آزمایش دارد. به این ترتیب به کمک این تکنیک، برآورد صحیحی بر ضرایب مدل رگرسیون و اثر متقابل متغیرها قابل‌دستیابی است (Sahu et al., 2010)

در این پژوهش نیز پس از دستیابی به میزان بهینه فاکتور pH، میزان بهینه زمان، غلظت سرب و میزان جاذب با استفاده از طرح CCD تعیین شد. شکل ۷ نتایج حاصل از آزمون را بر اساس معادله ۳ نشان می‌دهد. کیفیت مدل نیز بر اساس ارتباط بین مقدار R در معادلات ۱۴ و ۱۵ (حاصل از نتایج RSM) بررسی شد. مقدار R² به دست آمده نشان می‌دهد که بین مقدار قابل‌پیش‌بینی جذب و

شکل ۵ تغییرات بار سطحی نانوجاذب را با منحنی pH_{zpc} نشان می‌دهد. مقدار pH_{zpc} برابر ۶/۹ بوده که در این pH بار سطحی جاذب خنثی است. گروه‌های کربوکسیل (-COOH)، هیدروکسیل (-OH) و آمین (-NH) موجود در سطح جاذب در مقدار مختلفی از pH موجب تغییر بار سطح جاذب می‌شوند (Khorshidi et al., 2020). با افزایش pH از مقدار ۶/۹، گروه‌های عاملی اکسیدی موجود در سطح نانوجاذب یونیزه شده و با جدا شدن پروتون به صورت O⁻ در می‌آیند. در نتیجه بار سطحی نانوجاذب منفی شده و از طریق جاذبه الکترواستاتیکی تمایل بیشتری به اتصال کاتیون‌ها خواهد داشت. هم‌زمان با این فرایند، افزایش pH محلول موجب کاهش میزان پروتون‌های آزاد H⁺ و افزایش اتصال یون‌های آزاد سرب به سطح منفی جاذب می‌شود. در عین حال، کاهش pH از pH_{zpc} موجب ایجاد بار مثبت سطح جاذب و افزایش میزان پروتون‌های آزاد H⁺ و در نتیجه کاهش جذب کاتیون‌ها می‌شود (Khorshidi et al., 2020, Calimli et al., 2020)

نتیجه حاصل از بررسی pH_{zpc} می‌تواند تأییدی بر نتایج حاصل از بررسی اثر pH بر فرایند جذب باشد. بر اساس پتانسیل زتا، مقدار نقطه زتا ۱۶/۵- و ۱۷/۵- برای GO و mGO-NH₂ به دست آمد، که نتایج آنها می‌تواند تأییدکننده نتایج حاصل از pH باشد. چراکه با افزایش گروه‌های عاملی در سطح نانوجاذب، بار منفی سطح نانوجاذب نیز افزایش می‌یابد. در نتیجه ظرفیت جذب برای اتصال به کاتیون‌ها بیشتر می‌شود. نتایج مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های GO, mGO و mGO-NH₂ در شکل ۶ نشان داده شده است.

۳-۲- نتایج حاصل از RSM

دو روش معمول که در RSM استفاده می‌شود، CCD و BBD^۱ است. روش CCD معمولاً در کارهای مشابه آزمایشگاهی به کار می‌رود. این روش با استفاده از مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری با انجام کمترین آزمایش و صرفه‌جویی در هزینه و زمان نسبت به سایر روش‌های معمول آزمایش توانایی بیشتری در

^۱ Box-Behnman Design (BBD)



جدول ۲- نتایج حاصل از آنالیز ANOVA برای مدل درجه دوم حاصل از طراحی سطح پاسخ در جذب سرب

Table 2. Analysis of variance (ANOVA) for response surface quadratic model for adsorption of Pb (II)

Source	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F-value	Prob>F	Remarks
Model	46973.55	9	5219.28	30.90	< 0.0001	Significant
X ₁	29120.26	1	29120.26	172.41	< 0.0001	
X ₂	11544.47	1	11544.47	68.35	< 0.0001	
X ₃	1396.47	1	1396.47	8.27	0.0083	
X ₁ X ₂	280.23	1	280.23	1.66	0.2100	
X ₁ X ₃	142.80	1	142.80	0.8455	0.3670	
X ₂ X ₃	88.36	1	88.36	0.5232	0.4765	
X ₁ ²	1409.15	1	1409.15	8.34	0.0081	
X ₂ ²	1183.34	1	1183.34	7.01	0.0141	
X ₃ ²	3438.13	1	3438.13	20.36	0.0001	
Residual	4053.59	24	168.90			
Lack of fit	4053.59	5	810.72		0.05<	Not significant
Pure error	0.0001	19	0.0001			
Correlation total	51027.14	33	-			

بر اساس نتایج RSM که در شکل ۷ نشان داده شده است، جذب یون‌های سرب در زمان ابتدایی آزمایش سریع تر اتفاق افتاد. سپس میزان جذب تمامی یون‌ها در زمان ۷۲ دقیقه به تعادل رسید تا اینکه تا زمان ۱۲۰ دقیقه با شیب ملایمی افزایش کمی داشت. به این ترتیب که هر چند، بیشترین میزان ظرفیت جذب با مقدار ۱۶۴/۲۹ mg/g، در زمان ۱۲۰ دقیقه، در غلظت ۳۰ mg/L سرب و ۲۰ mg جذب به دست آمد، اما میزان آن با ۱۴۴/۴۵ mg/g در زمان ۷۲ دقیقه و در غلظت ۳۰ mg/L و میزان ۲۲ mg جذب تفاوت چندانی نداشت که نشان‌دهنده تغییر اندک میزان جذب در مقایسه با افزایش زمان و همچنین مقدار جذب است. تغییر اندک ظرفیت جذب می‌تواند به دلیل ثابت بودن غلظت اولیه محلول حاوی سرب و در نتیجه کاهش تعداد یون‌های قابل اتصال به گروه‌های عاملی با توجه به محل‌های اتصال در دسترس باشد. از طرفی دیگر، با افزایش میزان جذب، تداخل بین محل‌های اتصال در سطح جذب ایجاد شده که می‌تواند ظرفیت جذب را کاهش دهد (Khorshidi et al., 2020, Dubey et al., 2015).

خورشیدی و همکاران در سال ۲۰۲۰ در جذب سرب توسط NiFe₂O₄/grapheme عامل‌دار شده با گلو تایون نشان دادند که میزان جذب یون‌های سرب تا زمان ۶۰ دقیقه سریع و سپس کندتر انجام شد. به طوری که حداکثر درصد حذف ۹۴ درصد در زمان ۹۰

همچنین نتایج حاصل از آزمایش ارتباط قوی وجود دارد. میزان R² برابر ۰/۹۲ و Adjusted R² ۰/۸۹ و Predicted R² ۰/۸۷ و Adeq Precision ۲۲/۴۷ همراه با میانگین ۱۰۲/۵۶ و C.V ۱۲/۶۷ به دست آمد. بر اساس نتایج حاصل از ANOVA (جدول ۲) مدل درجه دوم که برای حذف یون‌های سرب به دست آمد، مقدار F-value و prob>F کمتر از ۰/۰۵ بوده که نشان‌دهنده معنی‌دار بودن مدل بود. نتایج نشان داد که مقدار lack of fit داده‌ها بیش از ۰/۰۵ بوده که قابل اعتماد بودن داده‌ها و میزان حداقل خطای آزمایش را ثابت می‌کند. بر اساس نتایج حاصل از آزمون ANOVA هر سه پارامتر زمان، غلظت و میزان جذب، اثر معنی‌داری بر فرایند جذب داشت (p<۰/۰۰۰۱). مدل استفاده شده نیز در سطح ۰/۰۵ معنی‌دار بود

$$q_e = +112.64 + 15.84 A - 9.98 B + 3.47 C + 4.18 \quad (14)$$

$$AB + 2.99 AC - 2.35 BC - 0.8491 A^2 - 0.7781 B^2 - 1.33 C^2$$

$$(15)$$

$$q_e = +7.92104 - 2.90290 \text{ time} + 0.698479 \text{ concentration} + 15.75410 \text{ dosage} + 0.069750 \text{ time} * \text{concentration} + 0.124479 \text{ time} * \text{dosage} - 0.235000 \text{ concentration} * \text{dosage} - 0.005897 \text{ time}^2 - 0.031124 \text{ concentration}^2 - 0.331575 \text{ dosage}^2$$



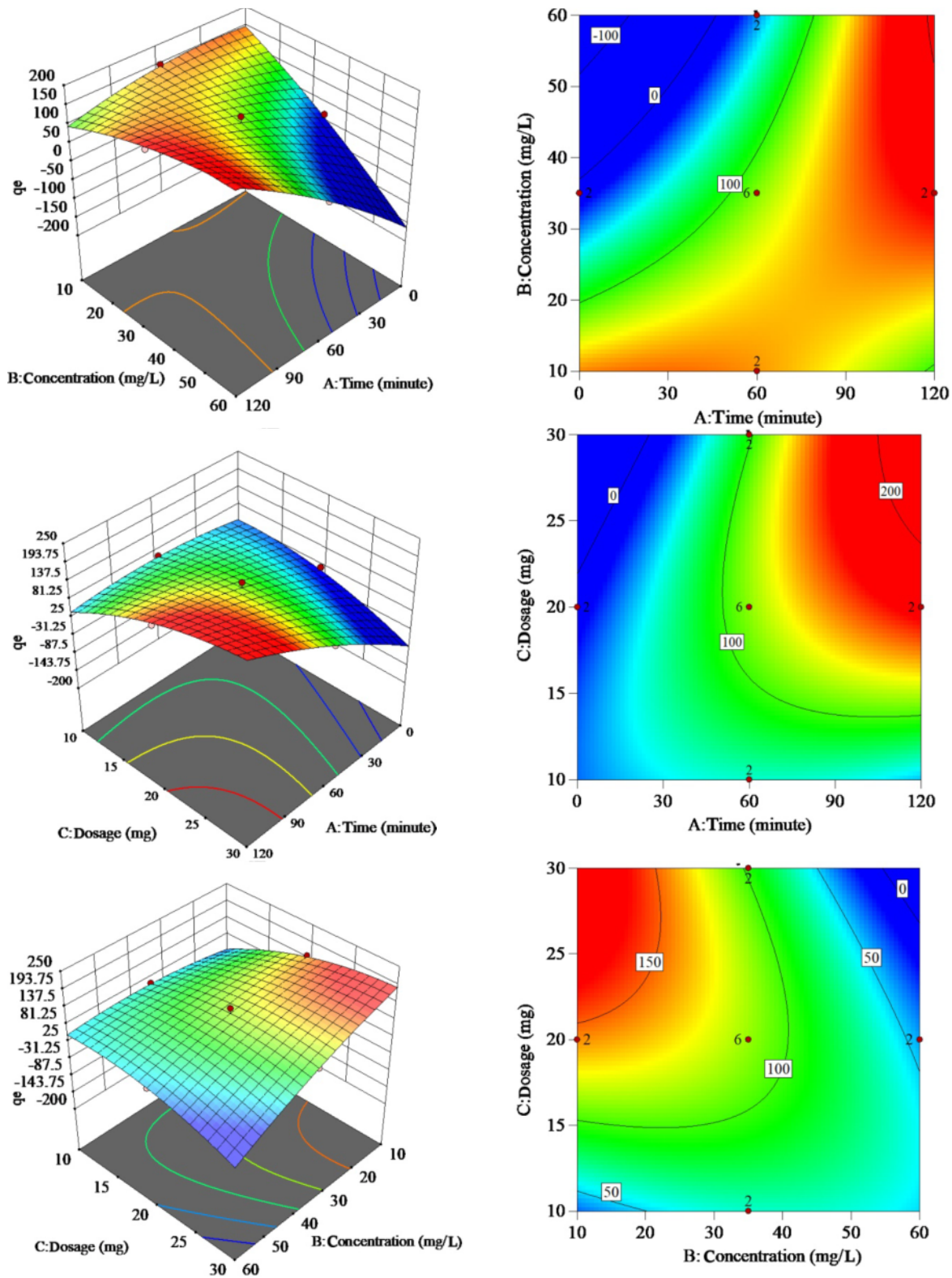


Fig. 7. The 3D surface and contour plots showing the influence of time (X_1), initial concentration (X_2) and adsorbent dosage (X_3)

شکل ۷- نمودارهای دوبعدی و سه‌بعدی هر یک از فاکتورهای زمان (X_1), غلظت (X_2) و مقدار جاذب (X_3)



یون‌های سرب استفاده شد. حداکثر ظرفیت جذب برابر ۲۰۴/۰۶ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. تفاوت در میزان ظرفیت جذب در پژوهش‌های مختلف، می‌تواند به سایت‌های خالی موجود در سطح جاذب، نوع پیش‌ماده و نوع گروه‌های عاملی تشکیل شده در سطح جاذب باشد (Khorshidi et al., 2020, Xu et al., 2017).

بنابراین، تفاوت میزان ظرفیت جذب به‌دست آمده در این پژوهش با پژوهش‌های انجام شده، می‌تواند به دلیل استفاده از پیش‌ماده‌های متفاوت مانند کیتوزان و پودر گرافیت صنعتی به‌عنوان پیش‌ماده و استفاده از چندین مرحله عامل‌دار کردن توسط گروه‌های عاملی آمینی باشد.

۳-۳- بررسی فرایند واجذب جاذب

به‌منظور بررسی قابلیت واجذب یون‌های سرب از سطح جاذب، اسیدهای HCl، H₂SO₄ و HNO₃ (حجم ۳۰ ml) استفاده شدند. اسید HNO₃ به‌عنوان کارآمدترین اسید برای واجذب فلز سرب با ۹۷/۸ درصد بازیابی به‌عنوان مؤثرترین اسید از سطح جاذب انتخاب شد. پس از بررسی تعیین کارآمدترین اسید در واجذب سرب از سطح جاذب، بهترین واجذب توسط HNO₃ با حجم ۲۰ میلی‌لیتر و غلظت ۰/۲ نرمال به‌دست آمد. در نهایت پس از ۵ مرحله انجام فرایند جذب-واجذب، مقدار درصد جذب سرب بر سطح جاذب ۹۳/۲ درصد اندازه‌گیری شد (شکل ۸).

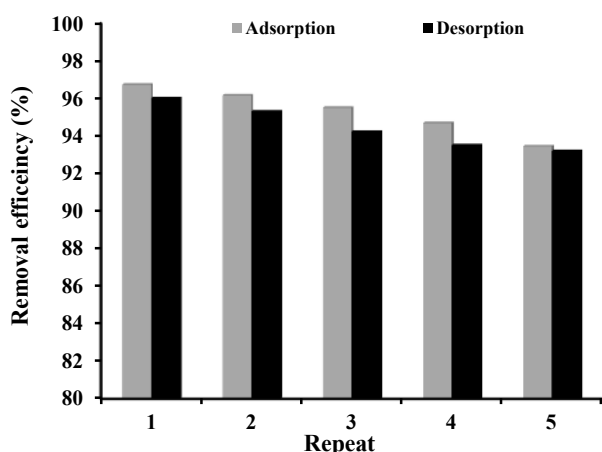


Fig. 8. Adsorption-desorption of Pb (II)

شکل ۸- تعداد دفعات جذب و واجذب یون سرب

۳-۴- مطالعه ترمودینامیک جذب

اثر دما بر فرایند جذب فلزات توسط نانوجاذب GO مغناطیسی

دقیقه به‌دست آمد. آنها عامل مؤثر در کاهش میزان جذب را با افزایش زمان، کاهش مکان‌های در دسترس یون‌های فلزی عنوان کردند. بنابر نتایج حاصل، جاذب سنتز شده از پیش‌ماده ساقه گیاه لویی، می‌تواند ظرفیت مناسبی برای حذف یون‌های سرب از محلول‌های آبی داشته باشد. پژوهش‌های زیادی در زمینه سنتز GO و نانوجاذب‌های دیگر برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی انجام شده است. در اکثر پژوهش‌های انجام شده سنتز به‌خصوص در مورد جاذب GO به صورت شیمیایی از پودر گرافیت انجام شده و برخی نیز از پیش‌ماده‌های لیگنوسلولزی استفاده شده است. چن و همکاران در سال ۲۰۱۶ از پسماند کاه گندم برای سنتز گرافن استفاده کردند. نتایج حاکی از سنتز گرافن با کیفیت مطلوب بود (Chen et al., 2016).

اخوان و همکاران در سال ۲۰۱۴ از پسماندهای کربن‌دار طبیعی و صنعتی مانند ضایعات پوشش گیاهی (چوب، برگ، باگاس و ضایعات میوه)، ضایعات حیوانی (استخوان و گاو کود)، زباله نیمه‌صنعتی (روزنامه) و زباله‌های صنعتی (پودر دوده تولید شده در آگروز و وسایل نقلیه دیزلی) برای سنتز گرافن استفاده کردند. نتایج نشان داد که ورقه‌های GO به درستی سنتز شده‌اند (Akhavan et al., 2014).

ضرغامی و همکاران در سال ۲۰۱۶، سطح کیتوسان را توسط گروه‌های عاملی آمینی شاخه‌دار کرده و همچنین پس از حصول اطمینان از سنتز نانوجاذب، در جذب یون‌های سرب از محلول‌های آبی به‌کار بردند. نتایج نشان داد که جاذب سنتز شده به درستی با چگالی بالایی آمین‌دار شده و دارای قابلیت جذب ۳ برابری در مقایسه با کیتوسان سنتز شده با تعداد شاخه‌های کمتر و قابلیت جذب ۱۸ برابری در مقایسه با کیتوسان خالص است. در این بررسی حداکثر ظرفیت جذب، ۵۸/۵ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد (Zarghami et al., 2016).

در پژوهش سارسوات و موهان در سال ۲۰۱۶، GO طی چند مرحله آمین‌دار شد (GO/polyamidoamine dendrimers; PAMAM) و حداکثر ظرفیت جذب در pH معادل ۶ برابر ۵۶۸/۱۸ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد (Sarswat and Mohan, 2016).

در پژوهش خورشیدی و همکاران در سال ۲۰۲۰ که از جاذب NiFe₂O₄/grapheme عامل‌دار شده با گلو تایون برای حذف



جدول ۳- نتایج حاصل از مدل‌های برازش شده لانگمیر، فروندلیچ، R-P و D-R و پارامترهای ترمودینامیک جذب سرب

Table 3. Langmuir, Freundlich, R-P, D-R isotherms and thermodynamic parameters for adsorption of Pb (II)

Langmuir			Freundlich			R-P			D-R				
q _m	b	R ²	K _f	n	R ²	k _{RP}	a _{RP}	β	R ²	q _m	β	E	R ²
147.05	4.25	0.905	94.17	3.67	0.92	0.5	1	1.03	0.50	53.74	-0.22	-	0.24
T (K)		K _d (l/g)		ΔG° (kJ/mol)		ΔS° (J/Kmol)		ΔH° (kJ/mol)		R ²			
288		10		-9.65									
298		12.26		-11.74		118.94		29.08		0.94			
308		14.58		-12.83									
318		14.12		-13.92									

افزایش دما نیز، تمایل یون‌های سرب به گروه‌های عاملی و در نتیجه افزایش جذب را ثابت می‌کند. مقدار منفی ΔG° نشان می‌دهد که با افزایش دما یون سرب هیدراته شده و حلالیت آنها در محلول افزایش می‌یابد که میزان جذب را افزایش می‌دهد (Dai et al., 2020).

۳-۵- مطالعه هم‌دمای جذب

مدل‌های ایزوترم جذب، ارتباط بین غلظت یون‌های سرب را در حالت تعادل (C_e) و میزان جذب شده (q_e) این یون‌ها بر سطح نانوجاذب نشان می‌دهد. ارزیابی جذب خطی، پارامترها و ضرایب تعیین رگرسیون آنها در جدول ۳ آمده است. با توجه به ضریب R^۲ به دست آمده از هم‌دمای فروندلیچ و R-P، مکانیسم جذب یون‌های سرب به صورت چند لایه بر روی سطح غیریکنواخت نانوکامپوزیت است که در آنها با افزایش غلظت اولیه فلز، ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد. بر اساس نتایج بیان شده، میزان 1/n مدل فروندلیچ کمتر از ۱ است. بنابراین یون‌های سرب تمایل زیادی برای اتصال به مکان‌های جذب در سطح جاذب را دارند. مقدار بالای ضریب ثابت K_f نیز اتصال بیشتر این یون‌ها بر سطح نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد (Einollahipeer et al., 2018).

۴- نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی در مورد حذف سرب با استفاده از نانوجاذب‌های مختلف انجام شده است که با توجه به نوع پیش ماده و گروه‌های عاملی سطح جاذب، ظرفیت جذب متفاوتی

آمین‌دار شده با استفاده از ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۳۰ mg/L سرب به همراه ۲۰ mg جاذب در زمان ۷۲ دقیقه و در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس بررسی شد. هر یک از پارامترهای آنتالپی و آنتروپی نیز با استفاده از رابطه وانت هوف (lnk_d در مقابل T⁻¹ × 10³) محاسبه شدند. نتایج حاصل در جدول ۳ آمده است. با توجه به نتایج معادله وانت هوف و مقدار منفی به دست آمده ΔH° فرایند جذب یون‌های سرب توسط نانوجاذب گرماگیر^۱ است (Kaur et al., 2019).

بنابراین با افزایش دما ظرفیت جذب و در نتیجه میزان K_d افزایش می‌یابد. وجود غلاف هیدراتی یون سرب موجب گرماگیر بودن فرایند شده و در دماهای پایین از جذب آنها توسط نانوجاذب محافظت می‌کند. در دمای بالا با از بین رفتن غلاف هیدراتی، جذب یون‌ها نیز افزایش می‌یابد. ΔS° نشان‌دهنده بی‌نظمی فرایند جذب در سطح مشترک جاذب-جذب است. مقدار مثبت ΔS° نیز نشان‌دهنده گرایش به بی‌نظمی یون‌ها در دماهای بیشتر و برخورد غیرتصادفی جاذب و یون‌های فلزی است. از طرفی دیگر، میزان ΔH° فیزیکی (۲۰ تا ۸۰ kJ/mol) یا شیمیایی (۸۰ تا ۴۰۰ kJ/mol) بودن فرایند جذب را نشان می‌دهد (Rodrigues et al., 2011).

با توجه به مقدار ΔH° به دست آمده فرایند جذب فیزیکی، یک فرایند غالب برای جذب یون سرب است. مقدار منفی پارامتر ΔG° در برابر افزایش درجه حرارت، خودبه‌خودی بودن فرایند جذب را نشان می‌دهد. این فرایند به دلیل کاهش دانسیته محلول و همچنین انرژی فعال‌سازی محلول است. افزایش مقدار منفی ΔG° با

¹ Exothermic



قابلیت استفاده در فرایند جذب یون‌های سرب از محلول‌های آبی را داشته باشد.

۵- قدردانی

ضمن تشکر از دانشگاه زابل، نتایج پژوهش حاصل از طرح پژوهشی داخلی با شماره قرارداد PR-UOZ98-4 بوده که با حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه زابل انجام شد.

دارند. استفاده از نانوجاذب‌های تولید شده از مواد طبیعی مانند پسماندهای گیاهی به دلیل دسترسی آسان و اقتصادی بودن، می‌تواند به عنوان گزینه مناسبی برای سنتز نانوجاذب و استفاده اختصاصی آنها برای حذف آلاینده‌های مختلف از طریق عامل‌دار کردن آنها باشد.

نتیجه این پژوهش نشان داد که جاذب m-GO-NH₂ سنتز شده از ساقه گیاه لویی با ظرفیت جذب ۱۶۴/۲۹ mg/g نیز می‌تواند

References

- Ajiboye, T. O., Oyewo, O. A. & Onwudiwe, D. C. 2021. Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: a review. *Chemosphere*, 262, 128379.
- Akhavan, O., Bijanzad, K. & Mirsepah, A. 2014. Synthesis of graphene from natural and industrial carbonaceous wastes. *RSC Advances, Royal Society of Chemistry*, 4(39), 20441-20448.
- Azimi Bizaki, S., Bahramifar, N., Zandipak, R. & Bahmeei, F. 2020. Preparation of magnetic graphene nanocomposite for the removal of cefixime from aqueous solution. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1838496, 1-17.
- Beiramzadeh, Z., Baqersad, M. & Aghababaei, M. 2019. Application of the response surface methodology (RSM) in heavy metal removal from real power plant wastewater using electrocoagulation. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 1640139, 1-20.
- Calimli, M. H., Nas, M. S., Burhan, S., Mostafav, S. D., Demirbas, O. & Sen, F. 2020. Preparation, characterization and adsorption kinetics of methylene blue dye in reduced-graphene oxide supported nanoadsorbents. *Journal of Molecular Liquids*, 309, 113171.
- Cao, X., Lu, Y., Wang, C., Zhang, M., Yuan, J., Zhang, A., et al., 2019. Hydrogeochemistry and quality of surface water and groundwater in the drinking water source area of an urbanizing region. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 186, 109628.
- Chen, F., Yang, J., Bai, T., Long, B. & Zhou, X. 2016. Facile synthesis of few-layer graphene from biomass waste and its application in lithium ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 768, 18-26.
- Ciria, M. P., Solano, M. L. & Soriano, P. 2005. Role of macrophyte *Typha latifolia* in a constructed wetland for wastewater treatment and assessment of its potential as a biomass fuel. *Biosystems Engineering*, 92(4), 535-544.
- Dai, K. Xu, W., Deng, Z., Wu, Y., Zhao, C. & Zhang, Z. 2020. Judicious fabrication of bifunctionalized graphene oxide/MnFe₂O₄ magnetic nanohybrids for enhanced removal of Pb (II) from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 579, 815-822.
- Dubey, R., Bajpai, J. & Bajpai, A. K. 2015. Green synthesis of graphene sand composite (GSC) as novel adsorbent for efficient removal of Cr (VI) ions from aqueous solution, *Journal of Water Process Engineering*, 5, 83-94.
- Einollahieer, F., Bahramifar, N. & Younesi, H. 2018. Removal of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) ions from aqueous solution by polyamidoamine dendrimer grafted magnetic graphene oxide nanosheets. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 87, 225-240.



- Faiz, M. A., Azurahaman, C. C., Yazid, Y., Suriani, A. B. & Ain, M. S. N. 2020. Preparation and characterization of graphene oxide from tea waste and its photocatalytic application of TiO₂/graphene nanocomposite. *Materials Research Express*, 7(1), 15613.
- Hasan, R. & Setiabudi, H. D. 2019. Removal of Pb (II) from aqueous solution using KCC-1: optimization by response surface methodology (RSM). *Journal of King Saud University-Science*, 31(4), 1182-1188.
- Hu, Z., Qin, S., Huang, Z., Zhu, Y. & Xi, L. 2017. Stepwise synthesis of graphene oxide-wrapped magnetic composite and its application for the removal of Pb (II). *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42(10), 4239-4247.
- Huang, H., Wu, K., Khan, A., Jiang, Y., Ling, Z., Liu, P., et al., 2016. A novel *Pseudomonas gessardii* strain LZ-E simultaneously degrades naphthalene and reduces hexavalent chromium. *Bioresource Technology*, 207, 370-378.
- Jaafari, J. & Yaghmaeian, K. 2019. Optimization of heavy metal biosorption onto freshwater algae (*Chlorella coloniales*) using response surface methodology (RSM). *Chemosphere*, 217, 447-455.
- Kaur, N., Kaur, M. & Singh, D. 2019. Fabrication of mesoporous nanocomposite of graphene oxide with magnesium ferrite for efficient sequestration of Ni (II) and Pb (II) ions: adsorption, thermodynamic and kinetic studies. *Environmental Pollution*, 253, 111-119.
- Kazemi, A., Bahramifar, N., Heydari, A. & Olsen, S. I. 2019. Synthesis and sustainable assessment of thiol-functionalization of magnetic graphene oxide and superparamagnetic Fe₃O₄@ SiO₂ for Hg (II) removal from aqueous solution and petrochemical wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 95, 78-93.
- Khakpour, R. & Tahermansouri, H. 2018. Synthesis, characterization and study of sorption parameters of multi-walled carbon nanotubes/chitosan nanocomposite for the removal of picric acid from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 109, 598-610.
- Khan, F. S. A., Mubarak, N. M., Tan, Y. H., Karri, R. R., Khalid, M., Walvekar, R., et al., 2020. Magnetic nanoparticles incorporation into different substrates for dyes and heavy metals removal a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(35), 43526-43541.
- Khorshidi, P., Shirazi R. H. S. M., Miralinaghi, M., Moniri, E. & Saadi, S. 2020. Adsorptive removal of mercury (II), copper (II), and lead (II) ions from aqueous solutions using glutathione-functionalized NiFe₂O₄/graphene oxide composite. *Research on Chemical Intermediates*, 46(7), 3607-3627.
- Liang, R., Huang, L., Wang, X., Hu, X., Liu, C., Chen, M. & Chen, J. 2020. Pb²⁺ adsorption by ethylenediamine-modified pectins and their adsorption mechanisms. *Carbohydrate Polymers*, 234, 115911.
- Naja, G. M. & Volesky, B. 2017. *Toxicity and Sources of Pb, Cd, Hg, Cr, As and Radionuclides in the Environment*, in Handbook of advanced industrial and hazardous wastes management, Florida, USA.
- Nowrouzi, M., Younesi, H. & Bahramifar, N. 2017. High efficient carbon dioxide capture onto as-synthesized activated carbon by chemical activation of Persian Ironwood biomass and the economic pre-feasibility study for scale-up. *Journal of Cleaner Production*, 168, 499-509.
- Qin, H., Hu, T., Zhai, Y., Lu, N. & Aliyeva, J. 2020. The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: a review. *Environmental Pollution*, 258, 113777.
- Rodrigues, L. A., Da Silva, M. L. C. P., Alvarez-Mendes, M. O., Dos Reis Coutinho, A. & Thim, G. P. 2011. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. *Chemical*



- Engineering Journal*, 174(1), 49-57.
- Sahu, J. N., Acharya, J. & Meikap, B. C. 2010. Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology. *Bioresource Technology*, 101(6), 1974-1982.
- Sarswat, A. & Mohan, D. 2016. Sustainable development of coconut shell activated carbon (CSAC) & a magnetic coconut shell activated carbon (MCSAC) for phenol (2-nitrophenol) removal. *RSC Advances, Royal Society of Chemistry*, 6(88), 85390-85410.
- Shin, D. S., Kim, H. G., Ahn, H. S., Joeng, H. Y., Kim, Y. J., Odkhuu, D., et al., 2017. Distribution of oxygen functional groups of graphene oxide obtained from low-temperature atomic layer deposition of titanium oxide. *RSC advances. Royal Society of Chemistry*, 7(23), 13979-13984.
- Valizadeh, S., Younesi, H. & Bahramifar, N. 2016. Highly mesoporous K_2CO_3 and KOH/activated carbon for SDBS removal from water samples: batch and fixed-bed column adsorption process. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 6, 1-13.
- Vu, T. V., Hieu, N. V., Phuc, H. V., Heieu, N. N., Bui, H. D., Idrees, M., et al., 2020. Graphene/WSeTe van der Waals heterostructure: controllable electronic properties and schottky barrier via interlayer coupling and electric field. *Applied Surface Science*, 507, 145036.
- Xu, P., Zeng, G. M., Huang, D. L., Yan, M., Chen, M., Lai, C., et al., 2017. Fabrication of reduced glutathione functionalized iron oxide nanoparticles for magnetic removal of Pb (II) from wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 71, 165-173.
- Yang, J., Huang, L., Zhou, Y., Chen, F. & Zhong, M. 2013. Multiwalled carbon nanotubes grafted with polyamidoamine (PAMAM) dendrimers and their influence on polystyrene supercritical carbon dioxide foaming. *The Journal of Supercritical Fluids*, 82, 13-21.
- Yousefi, N., Emtiazjoo, M., Sepehr, M. N., Darzi, S. J. & Sepahy, A. A. 2020. Green synthesis of *Pseudomonas aeruginosa* immobilized Fe_3O_4 -multiwalled carbon nanotubes bio-adsorbent for the removal of 2, 4, 6-trinitrophenol from aqueous solution. *Environmental Technology and Innovation*, 20, 101071.
- Zarghami, Z., Akbari, A., Latifi, A. M. & Amani, M. A. 2016. Design of a new integrated chitosan-PAMAM dendrimer biosorbent for heavy metals removing and study of its adsorption kinetics and thermodynamics. *Bioresource Technology*, 205, 230-238.
- Zawisza, B., Baranik, A., Malicka, E., Talik, E. & Sitko, R. 2016. Preconcentration of Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) and Pb (II) with ethylenediamine-modified graphene oxide, (III). *Microchimica Acta*, 183(1), 231-240.
- Zhao, L., Zheng, Y. G., Feng, Y. G., Li, M. Y., Li, Y., Wang, Q., et al., 2020. Toxic effects of waterborne lead (Pb) on bioaccumulation, serum biochemistry, oxidative stress and heat shock protein-related genes expression in *Channa argus*. *Chemosphere*, 261, 127714.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

