

Journal of Water and Wastewater, Vol. 32, No. 4, pp: 108-121

Synthesis of Graphene Oxide and Functionalized Graphene Oxide Using Improved Hummers Method for the Adsorption of Lead from Aqueous Solutions

F. Vaziri Alamdarlo¹, Gh. Solookinejad², F. Zahakifar³, M. Rezvani Jalal⁴, M. Jabbari⁵

1. PhD Candidate, Dept. of Physics, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran
2. Assoc. Prof., Dept. of Physics, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran
3. Assist. Prof., Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran
(Corresponding Author) Fzahakifar@aeoi.org.ir
4. Assist. Prof., in Atomic and Molecular Physics, Dept. of Physics, Malayer University, Malayer, Iran
5. Assoc. Prof., Dept. of Electrical Engineering, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran

(Received Jan. 10, 2021 Accepted May. 21, 2021)

To cite this article:

Vaziri Alamdarlo, F., Solookinejad, Gh., Zahakifar, F., Rezvani Jalal, M. Jabbari, M. 2021. "Synthesis of graphene oxide and functionalized graphene oxide using improved hummers method for the adsorption of lead from aqueous solutions" Journal of Water and Wastewater, 32(4), 108-121.
Doi: 10.22093/wwj.2021.266684.3103. (In Persian)

Abstract

One of the most important environmental challenges in the world is environmental pollution with toxic and dangerous heavy metals, which causes various environmental effects. Lead is a heavy metal that can be removed in a variety of methods. In this study, graphene oxide adsorbent was prepared by modified Hummers method and functionalized with aminomethyl phosphonic acid and its application for the adsorption of lead ions from aqueous solutions in a batch sorption process was investigated. The effect of several batch adsorption parameters such as contact time, pH, adsorbent dose, initial concentration and temperature were investigated. The kinetic data were analyzed by Pseudo-first-order, Pseudo-second-order and Double-exponential kinetic models. The results showed that experimental data was fitted well by Pseudo-second-order kinetic model. The Freundlich and Langmuir isotherm models were applied to describe the equilibrium data. The maximum adsorption capacity of lead ions with graphene oxide and functionalized-graphene oxide adsorbents was found to be 187.80 and 209.41 mg/g at a pH of 2.0 and temperature of 45 °C, respectively. Furthermore, the graphene oxide and functionalized-graphene oxide adsorbents were regenerated by HCl/HNO₃ solution and the adsorption capacity did not change remarkably after seven adsorption-desorption cycles.

Keywords: Functionalized Graphene Oxide, Aminomethylphosphonic Acid, Aqueous Solution, Lead, Adsorption Capacity.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۲، شماره ۴، صفحه: ۱۲۱-۱۰۸

سنتر جاذب گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار با استفاده از روش هامرز اصلاح شده به منظور جذب سرب محلول های آبی

فرزاد وزیری علمدارلو^۱، قهرمان سلوکی نژاد^۲، فاضل ضحاک فر^۳، مسعود رضوانی جلال^۴، مسعود جباری^۵

۱- دانشجوی دکترا، گروه فیزیک، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

۲- دانشیار، گروه فیزیک، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

۳- استادیار، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای،

سازمان انرژی اتمی ایران، تهران، ایران

نویسنده مسئول (Fzahakifar@aeoi.org.ir)

۴- استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

۵- دانشیار، گروه برق- الکترونیک، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

(دریافت ۹۹/۱۰/۲۱ پذیرش ۱۴۰۰/۳/۳)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

وزیری علمدارلو، ف.، سلوکی نژاد، ق.، ضحاک فر، ف.، رضوانی جلال، م.، جباری، م.، ۱۴۰۰، "سنتر جاذب گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار با استفاده از روش هامرز اصلاح شده به منظور جذب سرب محلول های آبی" مجله آب و فاضلاب، ۳۲(۴)، ۱۰۸-۱۲۱. Doi: 10.22093/wwj.2021.266684.3103

چکیده

یکی از مهم ترین چالش های محیط زیستی دنیا، آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین سمی و خطرناک است که موجب بروز اثرات محیط زیستی گوناگونی می شود. سرب یکی از فلزات سنگین است که حذف آن با روش های مختلفی انجام می شود. در این پژوهش، جاذب گرافن اکساید با روش هامرز اصلاح شده تهیه شد و با آمینومتیل فسفونیک اسید عاملدار شده و کاربرد آن در جذب یون های سرب از محلول های آبی در فرایند ناپیوسته بررسی شد. اثر پارامترهای مؤثر بر میزان جذب یون های سرب توسط جاذب تهیه شده از قبیل زمان تماس، pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه محلول سرب و دمای محلول محاسبه شد. داده های سینتیکی با سه مدل شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و دو نمایی آنالیز شد. نتایج نشان دادند که داده های آزمایشگاهی تطابق بهتری با مدل شبه مرتبه دوم دارد. دو مدل ایزوترم هم دمای فروندلیچ و لانگمیر برای توصیف داده های تعادلی استفاده شد. حداکثر میزان جذب یون سرب توسط جاذب گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده به ترتیب ۱۸۷/۸۰ و ۲۰۹/۴۱ میلی گرم در گرم در دمای ۴۵ درجه سلسیوس و pH برابر ۲ به دست آمد. علاوه بر این، جاذب ها توسط محلول اسید نیتریک/اسید هیدروکلریک، احیا شدند و در ۷ چرخه جذب-دفع استفاده شدند که تغییر چندانی در ظرفیت جذب مشاهده نشد.

واژه های کلیدی: گرافن اکساید عاملدار شده، آمینومتیل فسفونیک اسید، محلول آبی، سرب، ظرفیت جذب

۱- مقدمه

یکی از مهم ترین مسائل دنیای امروز، آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین سمی و خطرناک است (Padervand and Gholami, 2013, Zahakifar et al., 2021) حضور مقدار ناچیز فلزات سنگین در آب موجب بروز اثرات

سیاره زمین در آستانه مشکلات شدید محیط زیستی قرار دارد که انسان را در معرض خطر قرار داده است (Padervand et al., 2020b, Padervand et al., 2021a, Padervand et al., 2021b, Padervand et al., 2012, Padervand, 2016, Padervand et al., 2020a)



مقیاس و بازده تولید زیاد مورد توجه است (Ramesha et al., 2011, Geng et al., 2012).

در این روش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند اپوکسی، هیدروکسیل و اسید کربوکسیلیک با افزودن عوامل اکسیدکننده قوی به گرافیت در محیط اسیدی بر روی سطح گرافیت ایجاد می‌شوند. گروه‌های عاملی تشکیل شده موجب افزایش فاصله بین صفحات گرافیت می‌شوند. همچنین در طی فرایند اکسیداسیون، صفحات گرافیت دارای بار منفی شده که این پدیده نیز ضمن افزایش فاصله صفحات، باعث تثبیت گرافن اکساید در محلول‌های آبی می‌شود.

سایر گروه‌های عاملی را می‌توان به راحتی جایگزین گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار گرافن اکساید کرد. گروه‌های آمینی آلیفاتیک و آروماتیک و اسیدهای آمینی با موفقیت بر روی گرافن اکساید نشانده شده‌اند (Alzate-Carvajal et al., 2016, Compton et al., 2010, Wang et al., 2014, Tetsuka et al., 2012, Xin et al., 2015) و وجود یک گروه عاملی آمینی، عاملدار کردن گرافن اکساید را تسهیل می‌کند.

از طرف دیگر، پژوهش‌ها نشان داده است که استخراج‌گرهای آلی فسفردار استفاده شده در فرایند استخراج حلالی، توانایی خوبی برای استخراج سرب دارند. استخراج‌گرهای فسفردار مانند دی- (۲-اتیل‌هگزیل) فسفریک اسید (Escobar et al., 2004, Salazar-Alvarez et al., 2005) تری‌اکتیل‌فسفین اکسید (Arous et al., 2011)، تری‌بوتیل فسفات (Yadav and Khopkar, 1971) و سیانکس ۲۷۲ (Baba and Adekola, 2013) برای استخراج حلالی سرب از محلول‌های آبی به کار گرفته شده‌اند. بنابراین ترکیبی با داشتن عامل آمینی و فسفر به ترتیب برای تولید مناسب گرافن اکساید عاملدار شده و جذب سرب، انتخاب خوبی برای عاملدار کردن گرافن اکساید است. ماده‌ای که چنین قابلیت را داشته باشد، آمینومتیل فسفونیک اسید است.

هدف اصلی این پژوهش، بررسی سنتز جاذب گرافن اکساید عاملدار شده با آمینومتیل فسفونیک اسید برای حذف (یا همان جذب) سرب از محلول‌های آبی بود. جاذب با روش هامرز اصلاح شده تهیه شد. اثر زمان تماس، pH، غلظت اولیه محلول سرب، میزان جاذب و دما بر روی فرایند جذب بررسی شد. برای بررسی رفتار جذب، معادلات سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و دو

محیط‌زیستی گوناگونی می‌شود (Masindi and Muedi, 2018, Järup, 2003, Sharma and Agrawal, 2005).

سرب یکی از فلزات سنگین است که قادر است بر تمامی اندام‌ها و سیستم‌های بدن تأثیر بگذارد (Shukla and Singhal, 1984, Godwin, 2001).

بنابراین حذف سرب از محلول‌های آبی به دلیل مسائل محیط‌زیستی و سلامتی انسان، امری ضروری است.

تاکنون چندین روش برای جداسازی یون‌های سرب از پساب‌ها بررسی شده است که شامل استخراج حلال (Shah et al., 1995, Zahakifar et al., 2018a, Halli et al., 2020, Zahakifar et al., 2018b, Konczyk et al., 2013, Zahakifar et al., 2018c) رسوب‌گذاری شیمیایی (Macchi et al., 1996, Kavak, 2013, Zhang et al., 2000) فرایندهای غشایی فیلتراسیون (Zhang et al., 1994) تصفیه الکتروشیمیایی (Liu et al., 2012, Segundo et al., 2012, Ahmed et al., 1998) و جذب (Günay et al., 2007, Li et al., 2002, Goel et al., 2004) هستند.

در میان روش‌های ذکر شده، جذب سطحی به دلیل اقتصادی بودن، انعطاف‌پذیری و قابل‌احیا بودن بیشتر مورد توجه واقع شده است که در این فرایند، بازده جذب یون‌ها، انتخاب‌پذیری، زمان تعادل و احیای دوباره جاذب، بستگی به ویژگی‌های جاذب دارد. تاکنون از جاذب‌های مختلفی برای حذف سرب استفاده شده است.

گرافن اکساید^۱ یک نوع جاذب است که قابلیت خوبی برای حذف فلزات سنگین از پساب‌ها دارد. این جاذب از فرم اکسید شده گرافن است (Peng et al., 2017). گرافن اکساید برای حذف مس (Wu et al., 2013)، سرب (Yari et al., 2015)، روی (Wang et al., 2013)، کادمیم (Sitko et al., 2013)، کبالت (Lingamdinne et al., 2016)، نیکل (Najafi et al., 2015) و یوروپیم (Sun et al., 2012) به کار گرفته شده و به ترتیب حداکثر حذف ۱۱۷/۵، ۲۵۰، ۲۴۶، ۵۳۰، ۲۱/۸، ۳۸/۶۱ و ۱۷۵/۴۴ میلی‌گرم یون در گرم جاذب را رقم زده است.

برای ساخت گرافن اکساید روش‌های مختلفی معرفی شده که روش شیمیایی به دلیل سادگی، قابلیت تکرارپذیری، قابلیت افزایش

¹ Graphene Oxide (GO)



در این روش ۲ گرم پودر گرافیت با ۲ گرم نیترات سدیم با ۵۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ ۹۸ درصد در درون بشر حاوی مگنت ریخته و در دمای زیر ۱۰ درجه سلسیوس (از حمام یخ برای تأمین دمای پایین استفاده شد) بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس ۶ گرم پرمنگنات پتاسیم به آرامی طی ۲ ساعت، در حالی که مدام محتویات بشر در دمای کمتر از ۱۰ درجه سلسیوس هم زده می‌شد به مخلوط اضافه شد. بعد از اتمام زمان دو ساعت بشر از حمام آب یخ خارج شده و به حمام دیگری در دمای ۳۵ °C منتقل شده و به مدت یک ساعت در این دما هم زده شد. سپس مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مخلوط اضافه شد و بشر به مدت ۱۵ تا ۲۰ دقیقه در حمامی با دمای ۹۸ °C قرار گرفت. رنگ زرد محلول نشان از اکسید شدن صفحات گرافیت داشت. در ادامه به محلول ۳۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و بعد از رسیدن دمای محلول به دمای محیط برای کامل شدن فرایند اکسید شدن، ۲۰ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد اضافه شد. مخلوط به مدت ۱ ساعت اولتراسونیک شد. اکسید گرافن تهیه شده با هیدروکلریک اسید ۵ درصد و آب مقطر تا جایی که یون SO_4^{2-} با $BaCl_2$ قابل شناسایی نباشد شستشو داده شد. بعد از حذف یون SO_4^{2-} رنگ محلول به صورت قهوه‌ای شد. در نهایت جامد باقیمانده در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در آون خشک شد (Choudhuri, 2012).

۲-۳-۲- تولید جاذب (عاملدار کردن با آمینو متیل فسفونیک اسید)

مقدار ۰/۲ گرم گرافن اکساید در ۴۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر تحت اولتراسونیک و همزن حل شد، سپس به محلول گرافن اکساید مقدار ۰/۲ گرم اسید آمینو متیل فسفونیک اضافه شد، محلول به بالن سیکل تبرید منتقل شد (هوا برای جلوگیری از تبخیر کفایت می‌کرد و نیاز به چرخش آب در مبرد نبود) و در حمام روغن ۸۰ °C به مدت ۴۰ ساعت با دور مناسب هم زده شد تا واکنش (پیوند عامل به گرافن اکساید) انجام شود. رسوب حاصل شده پس از جدا کردن با سانتریفیوژ و چندین بار شستشو با آب مقطر در دمای ۷۰ °C درون آون خشک شد.

۲-۴-۲- آزمایش‌های جذب ناپیوسته

جذب یون‌های سرب توسط جاذب تهیه شده، برحسب تابعی از pH،

نمایی مطالعه شد. همچنین مدل‌سازی ایزوترم داده‌های تعادلی جذب نیز با معادلات هم‌دمای لانگمیر و فروندلیچ برآزش شد. احیای جاذب و استفاده مجدد از جاذب نیز در ۷ چرخه جذب دفع انجام شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

در این پژوهش از مواد آزمایشگاهی با خلوص آزمایشگاهی استفاده شد. گرافیت، اسید سولفوریک، اسید نیتریک، هیدروکسید سدیم، نیترات سرب، پراکسید هیدروژن، اسید هیدرویدیک، اسید استیک و اسید هیدروکلریک از شرکت مرک^۱ و نیترات سدیم، پرمنگنات پتاسیم و اسید آمینو متیل فسفونیک از شرکت Scharlou تهیه شد. همچنین محلول یون‌های سرب با حل مقدار مشخصی از نیترات سرب در آب مقطر تهیه شده است. pH اولیه محلول توسط نیتریک اسید ۰/۱ مولار یا سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار تنظیم شد.

۲-۲- اندازه‌گیری‌های تجربی

برای انجام آزمایش‌ها (شامل سنتز جاذب و بررسی‌های جذب یون) از هیتر با همزن مغناطیسی (EZDO MS-11 Magnetic Stirrer)، اولتراسونیک (Bandelin, typ DT 235 H, Germany) و سانتریفیوژ (SSN1005i) استفاده شد. pH محلول‌های استفاده شده در پژوهش با استفاده از pH متر (Metrohm, 733) اندازه‌گیری شد. غلظت یون در محلول آبی با طیف‌سنج نشر اتمی - پلاسما جفت شده القایی (ICP-AES) (واریان لیبرتی ۲۲۰) اندازه‌گیری شد.

۲-۳-۲- روش تهیه جاذب گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده

۲-۳-۱- تولید گرافن اکسید

در این پژوهش روش هامرز اصلاح شده برای تولید گرافن اکسید انتخاب شد. این روش با نسبت‌های مختلفی از گرافیت، نیترات سدیم، اسید سولفوریک، پرمنگنات پتاسیم و پراکسید هیدروژن در دماهای متفاوت گزارش شد. روش تولید نهایی به شرح زیر است:

¹ Merck



تبادل رسید. زمانی را که فرایند جذب به تعادل رسیده و میزان جذب با زمان، دیگر تغییر چندانی نمی‌کند را زمان تعادل می‌نامند. نتایج نشان داد که بخش قابل توجهی از جذب سرب در کمتر از ۲۰ دقیقه انجام می‌شود. وجود بار منفی بر روی صفحات گرافن اکساید از عوامل اصلی جذب سریع سرب است. همین روند سریع جذب برای گرافن اکساید عاملدار شده با میزان جذب بیشتر نیز اتفاق افتاد. حضور فسفر بر روی جاذب بر تسریع جذب اثرگذار است.

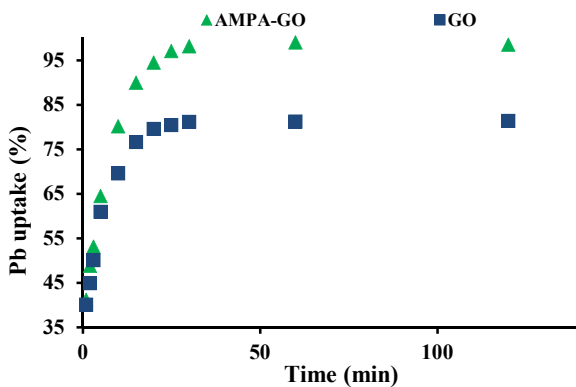


Fig. 1. Effect of contact time on Pb uptake by graphene oxide and functionalized-graphene oxide adsorbents (Pb concentration=100 mg/L, pH=2, Adsorbent dosage=1 g/L, temperature= 25 °C)

شکل ۱- تأثیر زمان تماس بر میزان جذب سرب توسط جاذب گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده (غلظت اولیه سرب ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، pH=۲، مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر، دما ۲۵ درجه سلسیوس)

مطالعه داده‌های سینتیکی در فرایند جذب که بر اساس نفوذ مولکولی و یا واکنش شیمیایی است، برای مدل‌سازی فرایند جذب بسیار مهم است. مدل‌های سینتیکی شبه‌مرتبه اول، شبه‌مرتبه دوم و دو نمایی برای توصیف سینتیک جذب سرب توسط جاذب گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده بررسی شد. مدل‌های شبه‌مرتبه اول، شبه‌مرتبه دوم و دو نمایی به صورت زیر هستند (Qadeer and Akhtar, 2005, Han et al., 2006, Largitte and Pasquier, 2016, Berhe et al., 2015, Özacar et al., 2008)

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

مدل شبه‌مرتبه اول

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

مدل شبه‌مرتبه دوم

زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه محلول و دما بررسی شد. به‌منظور بررسی اثر pH در بازه ۱ تا ۶، pH اولیه محلول توسط اسید نیتریک ۰/۱ مولار یا هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار تنظیم شد. آزمایش‌های ناپیوسته در ارلن‌های ۵۰ میلی‌لیتری حاوی مقدار سنجیده‌ای از جاذب و محلول فلزی موردنظر در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و ۲۰۰ دور در دقیقه در مدت زمان ۶۰ دقیقه (به جز بررسی اثر زمان) انجام شد. برای تعیین تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب یون‌های فلزی، مقدار جاذب از ۰/۲۵ تا ۲ گرم در لیتر تغییر داده شد. برای تأثیر اثر زمان تماس بر روی جذب یون فلزی آزمایش‌هایی با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر یون فلزی در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شد و نمونه‌برداری در زمان‌های مشخص به عمل آمد. برای تعیین غلظت اولیه محلول فلزی و دما، غلظت یون فلزی در محدوده ۲۵ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر تغییر داده شد و میزان جذب در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس محاسبه شد. درصد جذب سرب و ظرفیت جذب سرب توسط جاذب‌ها طبق معادله زیر انجام شد

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

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

که در آنها

C_0 و C_e غلظت اولیه و تعادلی محلول سرب، V حجم محلول سرب برحسب لیتر، M جرم جاذب برحسب گرم و q_e میزان جذب تعادلی سرب برحسب میلی‌گرم بر گرم جاذب است.

۳- نتایج

۳-۱- بررسی اثر زمان بر جذب سرب

زمان تماس نقش اساسی در مدل‌سازی و طراحی فرایند جذب دارد. در شکل ۱ تأثیر زمان تماس بر میزان جذب سرب توسط دو جاذب گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و غلظت اولیه سرب ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر نشان داده شده است. مطابق انتظار با افزایش زمان، ظرفیت جذب افزایش یافت. جذب در ابتدا سریع بود و با اشغال تدریجی جایگاه‌های فعال روی جاذب‌ها، سرعت جذب کاهش یافت و در نهایت به



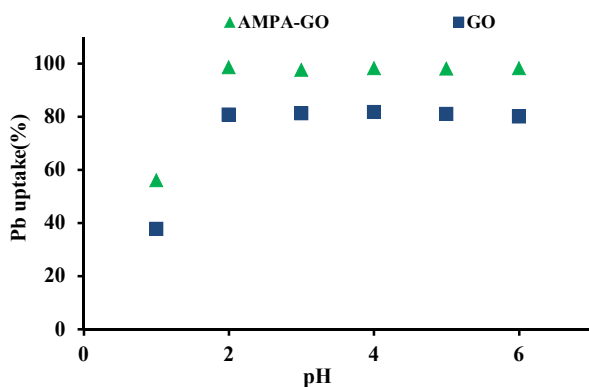


Fig. 2. Effect of pH on Pb uptake by graphene oxide and functionalized-graphene oxide adsorbents (Pb concentration=100 mg/L, Time= 60 min, Adsorbent dosage=1 g/L, temperature= 25 °C)

شکل ۲- تأثیر pH بر میزان جذب سرب توسط جاذب گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده (غلظت اولیه سرب ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر، دما ۲۵ درجه سلسیوس)

است. این نتایج نشان‌دهنده عملکرد مطلوب جاذب در دامنه وسیعی از pH های اسیدی است. میزان pH بهینه برای آزمایش‌های بعدی ۲ انتخاب شده است.

با توجه به اینکه عملکرد جاذب در pH برابر ۱، در ادامه آزمایش‌ها اثر غلظت‌های زیاد اسید نیتریک (در بازه ۰/۱ تا ۱ مول در لیتر) بر جذب سرب نیز بررسی شد که نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج این بخش از آزمایش‌ها نیز حاکی از عملکرد بهتر گرافن اکساید عاملدار شده بود. وجود اسید با غلظت‌های زیاد در خوراک، علاوه بر رقابت یون‌های هیدروژن با سرب بر سر جذب، مانند مرحله بازیابی موجب واجذب سرب نیز می‌شود. نتایج نشان‌دهنده عملکرد نسبتاً قابل قبول جاذب در اسیدیته‌های زیاد است.

۳-۳- اثر مقدار جاذب بر روی میزان جذب سرب

مقدار جاذب نشان‌دهنده تعداد جایگاه‌های قابل دسترس جاذب برای جذب فلزات سنگین است. در این پژوهش، به منظور بررسی تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب سرب، مقدار جاذب در محدوده بین ۰/۲۵ تا ۲ گرم در لیتر تغییر داده شد. درصد جذب و ظرفیت جذب سرب بر روی جاذب‌ها در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و غلظت اولیه سرب ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در شکل‌های ۴ و ۵ بر حسب تابعی از مقدار جاذب نشان داده شده است. همان طور که

$$q_t = q_e - \frac{D_1}{m_{ods}} \exp(-k_{D1}t) - \frac{D_2}{m_{ods}} \exp(-k_{D2}t) \quad (5)$$

مدل دو نمایی

که در آنها

q_e (mg/g) و q_t (mg/g) به ترتیب مقدار ظرفیت جذب سرب در زمان t و زمان تعادل و k_1 بر حسب min^{-1} مقدار ثابت شبه مرتبه اول و k_2 بر حسب $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ مقدار ثابت مدل شبه مرتبه دوم است.

D_1 و D_2 بر حسب میلی‌گرم در لیتر، ثابت‌های معادله دو نمایی هستند که مرحله سریع و کند واکنش را نشان می‌دهند و K_{D1} و K_{D2} بر حسب min^{-1} ثوابت مربوط به مکانیسم کنترل‌کننده هستند و m_{ads} مقدار جاذب بر حسب گرم در لیتر است. نتایج سینتیک غیرخطی مدل‌های سینتیکی نشان می‌دهد که مدل شبه مرتبه دوم از مدل شبه مرتبه اول برآزش بهتری داشته است که نشان‌دهنده این است که شدت پر شدن مراکز جذب با مربع تعداد مراکز خالی جذب متناسب است.

۳-۲- اثر pH بر میزان جذب سرب

مقدار pH محلول یکی از پارامترهای مهم بر فرایند جذب است. تأثیر pH بر میزان جذب سرب در بازه ۱ تا ۶ بررسی شد. نتایج آزمایش‌ها در شکل ۲ ارائه شده است. با توجه به این که در pH های بالای ۶، ممکن است که یون‌های سرب در محلول رسوب کند و میزان واقعی جذب را نشان ندهد، بنابراین میزان جذب در pH بالای ۶ بررسی نشده است. همان طور که مشاهده می‌شود، در pH برابر ۱، جذب سرب توسط گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده کمتر از ۴۰ و ۶۰ درصد است. در این اسیدیته، رقابت بین یون‌های H^+ با یون‌های سرب برای قرارگیری در سایت‌های فعال موجود در جاذب، باعث کاهش میزان جذب سرب توسط جاذب‌ها می‌شود. با افزایش pH، دانسیته بار مثبت بر روی سایت‌های فعال موجود در سطح جاذب کاهش می‌یابد. کاهش دانسیته بار مثبت جاذب، تعامل بین گروه عاملی جاذب و یون‌های سرب را افزایش داده و بنابراین رقابت بین یون فلزی سرب و H^+ کمتر شده و منجر به افزایش میزان جذب می‌شود. بیشترین میزان جذب یون‌های سرب توسط جاذب‌ها در pH برابر ۳ تا ۶، به دست آمده است. نتایج نشان‌دهنده اختلاف عمیق‌تر دو عملکرد دو جاذب در pH پایین



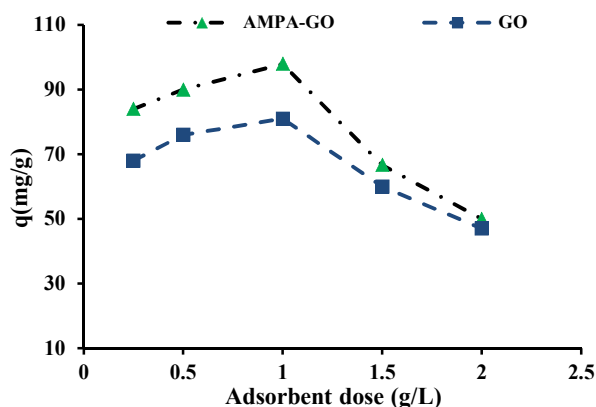


Fig. 5. Effect of adsorbent dosage on Pb adsorption capacity by graphene oxide and functionalized-graphene oxide adsorbents (Pb concentration=100 mg/L, Time= 60 min, temperature= 25 °C)

شکل ۵- تأثیر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب سرب توسط جاذب گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده (غلظت اولیه سرب ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سلسیوس)

خود گرفته است. اما این پدیده برای جاذب گرافن اکساید در مقدار بیشتری اتفاق می‌افتد و شاهد افزایش همیشگی میزان جذب هستیم.

با این حال، مقایسه اثر مقدار جاذب با استفاده از پارامتر درصد جذب نمی‌تواند مقایسه کاملی قلمداد شود. برای مقایسه بهتر، ضروری است که به نمودار تغییرات ظرفیت جذب نیز پرداخته شود. در شکل ۵، ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب از ۰/۲۵ تا ۱ گرم در لیتر به علت افزایش سایت‌های قابل دسترس، افزایش می‌یابد اما با افزایش بیشتر مقدار جاذب از ۱ تا ۲ گرم در لیتر، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد، این کاهش می‌تواند به این دلیل باشد که در این محدوده از مقدار جاذب با توجه به ثابت بودن غلظت اولیه فلز، مقدار جاذب مورد نیاز برای جذب فلز موجود در محلول افزایش یافته، بنابراین با توجه به تعریف ظرفیت جذب (معادله ۲)، با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب سرب بر واحد جرم جاذب کاهش یافته است. بنابراین غلظت جاذب در کلیه آزمایش‌ها جذب، ۱ گرم در لیتر در نظر گرفته شد.

۳-۴- اثر غلظت اولیه و دما بر میزان جذب سرب

غلظت اولیه یون فلزی، یک پارامتر اساسی است که اختلاف نیروی محرکه انتقال جرم را مابین دو فاز جامد و مایع در فرایند جذب نشان می‌دهد. همچنین وجود پساب‌های متعدد با غلظت‌های

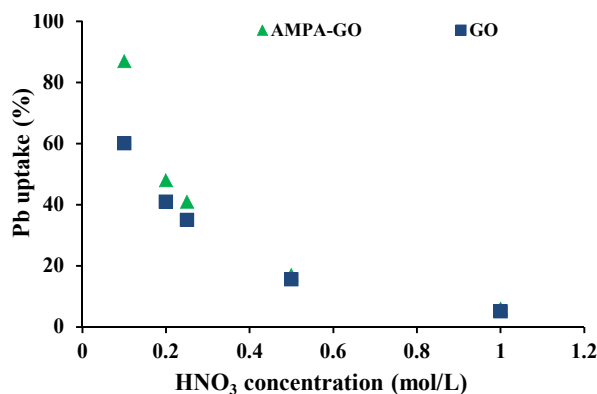


Fig. 3. Effect of HNO₃ concentration on Pb uptake by graphene oxide and functionalized-graphene oxide adsorbents (Pb concentration=100 mg/L, Time= 60 min, Adsorbent dosage=1 g/L, temperature= 25 °C)

شکل ۳- تأثیر غلظت اسید نیتریک بر میزان جذب سرب توسط جاذب گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده (غلظت اولیه سرب ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر، دما ۲۵ درجه سلسیوس)

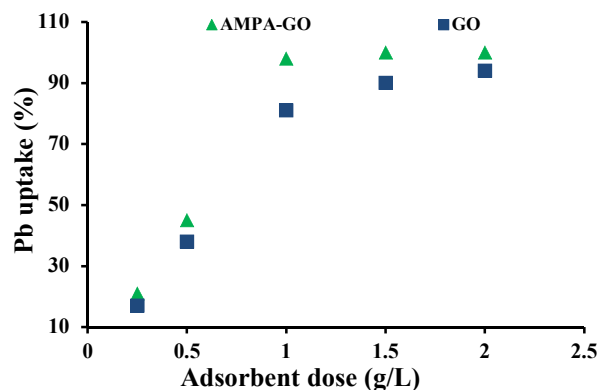


Fig. 4. Effect of adsorbent dosage on Pb uptake by graphene oxide and functionalized-graphene oxide adsorbents (Pb concentration=100 mg/L, Time= 60 min, temperature= 25 °C)

شکل ۴- تأثیر مقدار جاذب گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده بر میزان جذب سرب (غلظت اولیه سرب ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان ۶۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سلسیوس)

در شکل مشاهده می‌شود، مطابق انتظار با افزایش میزان جاذب، به دلیل افزایش سایت‌های قابل دسترس برای جذب یون، درصد جذب افزایش یافته است و پس از مقدار ۱ گرم در لیتر، روند تقریباً ثابتی به خود گرفته است. تفاوت دو جاذب را این‌گونه می‌توان توجیه کرد که جاذب عاملدار شده به دلیل وجود فسفر، جذب خود را در مقدار ۱ گرم در لیتر تکمیل کرده و سپس روند تقریباً ثابتی به

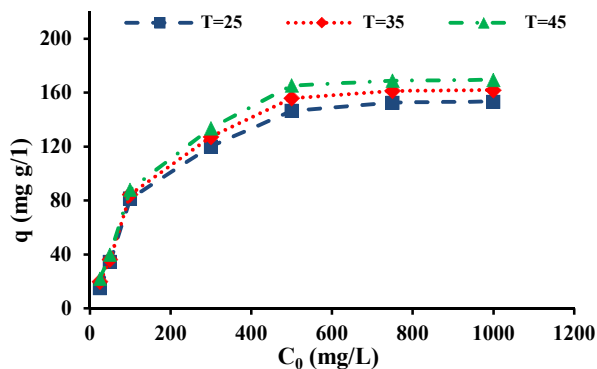


Fig. 6. Effect of initial lead concentration on Pb uptake by graphene oxide at three different adsorbents' temperatures (Pb concentration=100 mg/L, Time= 60 min, Adsorbent dosage=1 g/L)

شکل ۶- تأثیر غلظت اولیه سرب بر میزان جذب سرب توسط جاذب گرافن اکساید در سه دمای مختلف (مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه)

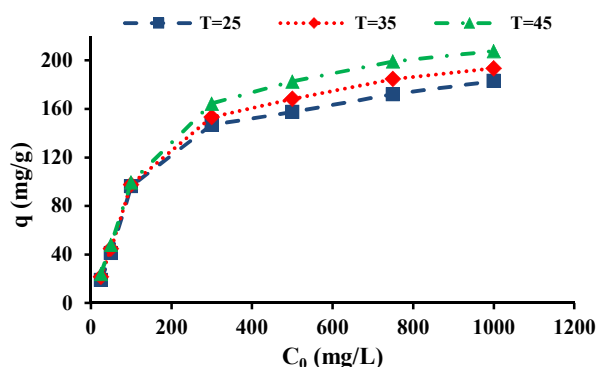


Fig.7. Effect of initial lead concentration on Pb uptake by functionalized-graphene oxide at three different adsorbents' temperatures (Pb concentration=100 mg/L, Time= 60 min, Adsorbent dosage=1 g/L)

شکل ۷- تأثیر غلظت اولیه سرب بر میزان جذب سرب توسط جاذب گرافن اکساید عاملدار شده در سه دمای مختلف (مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه)

که در آن

n و K_F ثابت‌های معادله فروندلیچ هستند که به ترتیب نماینده ظرفیت جذب و شدت جذب هستند. در ایزوترم جذب لانگمیر فرض بر این است که مولکول‌های جذب شده هیچ برهم‌کنشی با یکدیگر ندارند و گرمای جذب ثابت فرض شده و مستقل از میزان جذب است. این مدل به صورت زیر بیان می‌شود (Liu, 2006, Redlich and Peterson, 1959, Ho et al., 2002, Perić et al., 2004, Prasad et al., 2000)

متفاوت یون باعث می‌شود که بررسی پارامتر غلظت اولیه اهمیت زیادی دارد. بنابراین تأثیر غلظت اولیه سرب در محدوده ۲۵ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر و در سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس بر میزان جذب سرب بررسی شده و نتایج آن در شکل‌های ۶ و ۷ ارائه شدند. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب یون سرب، توسط جاذب با افزایش غلظت افزایش یافته و با افزایش بیشتر غلظت محلول، ظرفیت جذب به مقدار ثابتی می‌رسد. افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت یون، به دلیل کثرت حضور یون و در نتیجه دسترسی بیشتر سایت‌های فعال جاذب به یون‌ها است. در غلظت‌های زیاد محلول، ثابت شدن تقریبی ظرفیت جذب به علت اشباع شدن سایت‌های فعال جاذب است.

همچنین نتایج نشان داد که افزایش دما موجب افزایش ظرفیت جذب سرب می‌شود که نشان‌دهنده گرم‌گیر بودن فرایند جذب سرب است. گرم‌گیر بودن فرایند جذب نشان‌دهنده بیشتر بودن انرژی آب‌زدایی است که این امر نشان‌دهنده زیاد بودن قابلیت انحلال یون فلزی در آب است.

مقایسه دو جاذب گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده نشان می‌دهد که روند تغییرات جذب سرب با افزایش غلظت اولیه و دما، برای هر دو جاذب تقریباً یکسان است. مشاهده می‌شود که گرافن اکساید عاملدار شده تا غلظت‌های زیاد سرب نیز، همچنان روند تقریباً افزایشی دارد که حاکی از ظرفیت زیاد جاذب است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما، جذب سرب توسط گرافن اکساید عاملدار شده افزایش بیشتری دارد. دلیل این پدیده را می‌توان این‌گونه بیان کرد که بخشی جذب توسط گرافن عاملدار شده به صورت شیمیایی است. تغییر آنتالپی با جذب شیمیایی بیشتر است و بنابراین افزایش دما بر آن تأثیر بیشتری دارد.

داده‌های تعادلی جذب سرب توسط جاذب گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده توسط دو مدل هم‌دمای فروندلیچ و لانگمیر مدل‌سازی شد. مدل فروندلیچ یک معادله دوپارامتری است که نشان‌دهنده سطح ناهمگن با انرژی‌های نامساوی از جایگاه‌های فعال جذب است. این مدل به صورت زیر بیان می‌شود (Skopp, 2009, Appel, 1973, Sheindorf et al., 1981)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

مدل ایزوترم جذب فروندلیچ

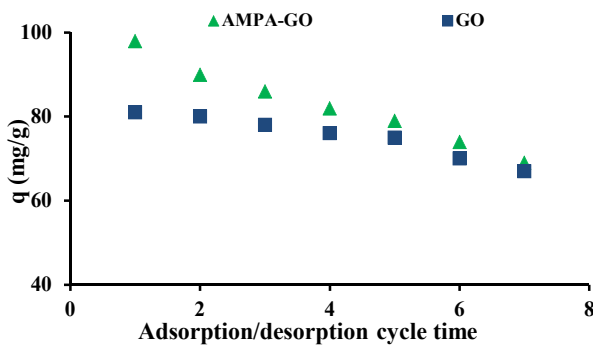


Fig. 8. Changes in lead uptake by graphene oxide and functionalized-graphene oxide adsorbents in seven consecutive adsorption-desorption cycles

شکل ۸- تغییرات میزان جذب سرب توسط جاذب در ۷ چرخه جذب- دفع متوالی

در مرحله هفتم کاهش یافته است، بنابراین، میزان ظرفیت جذب سرب توسط جاذب‌ها بعد از ۷ چرخه جذب-دفع حدوداً ۶ و ۸ درصد کاهش یافته است. در اینجا نتایج نشان‌دهنده کاهش بیشتر عملکرد جاذب گرافن اکساید عاملدار شده نسبت به گرافن اکساید است که احتمالاً به دلیل جدا شدن عامل از جاذب به مرور زمان است. با وجود این می‌توان گفت جاذب‌ها می‌تواند برای ۷ بار با تغییر قابل قبولی در ظرفیت جذب، استفاده شوند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، جاذب گرافن اکساید با روش هامرز اصلاح شده، تهیه شد و به‌عنوان جاذب برای جذب یون‌های سرب از محلول‌های آبی استفاده شد. سپس جاذب با استفاده از آمینومتیل فسفونیک اسید عاملدار شد و قابلیت جذب سرب آن با جاذب گرافن اکساید مقایسه شد.

تأثیر پارامترهای مهم فرایندی مانند زمان تماس صفر تا ۱۲۰ دقیقه، pH معادل ۱ تا ۶، مقدار جاذب ۰/۲۵ تا ۲ گرم در لیتر، غلظت اولیه ۲۵ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر و دما ۲۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس، بر میزان جذب سرب توسط جاذب تهیه شده، بررسی شد.

نتایج تجربی نشان داد که فرایند جذب سرب توسط جاذب در pH برابر ۲، زمان تماس ۲۰ دقیقه، مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر و دمای ۴۵ درجه سلسیوس بهترین عملکرد را دارد. همچنین مدل‌سازی داده‌های تجربی سینتیکی با مدل‌های مختلف نشان داد

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

مدل ایزوترم جذب لانگمیر

که در آن

q_m (mg/g) و b (l/mg) ثابت‌های مدل لانگمیر هستند. پارامتر q_m حداکثر میزان جذب یون‌های سرب به‌ازای هر گرم از جاذب است. برازش داده‌های تعادلی با دو مدل فروندلیچ و لانگمیر نشان داد که داده‌های تعادلی با مدل لانگمیر تطابق بیشتری دارند. بنابراین می‌توان جذب را به‌صورت همگن در نظر گرفت. مقدار n بزرگتر از یک در معادله فروندلیچ، برای جذب سرب در هر سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس، نشان‌دهنده میل بالای جذب این فلز توسط جاذب‌های تهیه شده است.

با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سلسیوس، حداکثر میزان جذب یون‌های سرب توسط جاذب گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده، از ۱۵۵/۸۷ و ۱۸۵/۱۸ به‌ترتیب به ۱۷۴/۸۰ و ۲۰۹/۴۱ میلی‌گرم در گرم افزایش پیدا کرد. افزایش بیشتر جذب سرب توسط جاذب گرافن اکساید عاملدار شده با دما، نشان‌دهنده آن است که بخشی از جذب به‌صورت شیمیایی انجام می‌شود.

۳-۵- احیای دوباره جاذب

احیای جاذب در فرایند جذب از لحاظ اقتصادی فاکتوری کلیدی است. بنابراین ۷ چرخه جذب دفع یون‌های سرب از جاذب‌های گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده در غلظت اولیه سرب ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر و دمای ۲۵ درجه سلسیوس بررسی شد و نتایج در شکل ۸ آمده است. مرحله دفع یون‌های سرب از جاذب‌ها توسط سیستم نیتریک اسید ۰/۵ مولار / اسید هیدروکلریک ۰/۱ مولار، با نسبت حجمی یکسان انجام شد. زمان دفع کاتیون‌های سرب از جاذب، مانند فرایند جذب، ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. پس از هر بار بازیابی، جاذب‌ها توسط کاغذ صافی جدا شد و پس از خشک‌سازی و توزین مجدد جاذب، مقدار جاذب به‌ازای حجم (با توجه به اتلاف احتمالی جاذب) برای آزمایش جذب بعدی یکسان در نظر گرفته شد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان جذب یون‌های سرب توسط گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده از ۱۵۲ و ۱۸۲ میلی‌گرم در گرم در مرحله اول به ۱۴۲ و ۱۶۶ میلی‌گرم در گرم



احیای جاذب هیبریدی نیز توسط محلول اسید نیتریک ۰/۵ مولار/اسید هیدروکلریک ۰/۱ مولار، با نسبت حجمی یکسان انجام شد. احیای جاذب در ۷ چرخه جذب-دفع و کاهش حدود ۶ و ۸ درصد از کل جذب بعد از چرخه هفتم نشان داد که جاذب‌های تهیه شده می‌تواند چندین بار متوالی احیا شده و در فرایندهای جذب به‌طور گسترده استفاده شود.

۵- قدردانی

نویسندگان این پژوهش از حمایت‌های همه جانبه دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت و پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای کمال تقدیر و تشکر را دارند.

که مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم بهترین انطباق را با داده‌های تجربی دارد.

مدل‌سازی ایزوترم‌های جذب نشان داد که داده‌های تعادلی با مدل ایزوترم لانگمیر نسبت به مدل فروندلیچ بهتر برازش شده است، بنابراین سطح جاذب‌ها همگن با انرژی‌های جذب یکنواخت است. حداکثر ظرفیت جذب فلز سرب با گرافن اکساید و گرافن اکساید عامل‌دار شده به ترتیب ۱۸۷/۸۰ و ۲۰۹/۴۱ میلی‌گرم در گرم با استفاده از ایزوترم جذب لانگمیر به دست آمد. مقدار n بزرگتر از یک در معادله فروندلیچ برای جذب سرب در هر سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس، نشان‌دهنده میل زیاد جذب این فلز توسط جاذب‌های تهیه شده است.

References

- Ahmed, S., Chughtai, S. & Keane, M. A. 1998. The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na⁺ Y zeolite. *Separation and Purification Technology*, 13, 57-64.
- Alzate-Carvajal, N., Basiuk, E. V., Meza-Laguna, V., Puente-Lee, I., Farías, M. H., Bogdanchikova, N., et al. 2016. Solvent-free one-step covalent functionalization of graphene oxide and nanodiamond with amines. *RSC Advances*, 6, 113596-113610.
- Appel, J. 1973. Freundlich's adsorption isotherm. *Surface Science*, 39, 237-244.
- Arous, O., Saoud, F. S., Amara, M. & Kerdjoudj, H. 2011. Efficient facilitated transport of lead and cadmium across a plasticized triacetate membrane mediated by D2EHPA and TOPO. *Materials Sciences and Applications*, 2, 615-623.
- Baba, A. A. & Adekola, F. A. 2013. Solvent extraction of Pb (II) and Zn (II) from a Nigerian galena ore leach liquor by tributylphosphate and bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) phosphinic acid. *Journal of King Saud University-Science*, 25, 297-305.
- Berhe, S., Ayele, D., Tadesse, A. & Mulu, A. 2015. Adsorption efficiency of coffee husk for removal of lead (II) from industrial effluents: equilibrium and kinetic study. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 5, 1-8.
- Choi, S. I., Lee, J. H. & Lee, S. R. 1994. Effect of green tea beverage on the removal of cadmium and lead by membrane filtration. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 26, 740-744.
- Choudhuri, S. 2012. Bulk synthesis of graphene nanosheets. Bachelor of technology thesis. Department of Ceramic Engineering. National Institute of Technology Rourkela. Rourkela, Odisha, India.
- Compton, O. C., Dikin, D. A., Putz, K. W., Brinson, L. C. & Nguyen, S. T. 2010. Electrically conductive "alkylated" graphene paper via chemical reduction of amine-functionalized graphene oxide paper. *Advanced Materials*, 22, 892-896.
- Esalah, J. O., Weber, M. E. & Vera, J. H. 2000. Removal of lead, cadmium and zinc from aqueous solutions by precipitation with sodium Di-(n-octyl) phosphinate. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78, 948-954.



- Escobar, A., Schimmel, K. A., De Gyves, J. & De San Miguel, E. R. 2004. Hollow-fiber dispersion-free extraction and stripping of Pb (II) in the presence of Cd (II) using D2EHPA under recirculating operation mode. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology*, 79, 961-973.
- Geng, Z., Lin, Y., Yu, X., Shen, Q., Ma, L., Li, Z., et al. 2012. Highly efficient dye adsorption and removal: a functional hybrid of reduced graphene oxide-Fe₃O₄ nanoparticles as an easily regenerative adsorbent. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 3527-3535.
- Godwin, H. A. 2001. The biological chemistry of lead. *Current Opinion in Chemical Biology*, 5, 223-227.
- Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C. & Garg, V. K. 2005. Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 125, 211-220.
- Günay, A., Arslankaya, E. & Tosun, I. 2007. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 362-371.
- Halli, P., Agarwal, V., Partinen, J. & Lundström, M. 2020. Recovery of Pb and Zn from a citrate leach liquor of a roasted EAF dust using precipitation and solvent extraction. *Separation and Purification Technology*, 236, 116264.
- Han, R., Zou, W., Zhang, Z., Shi, J. & Yang, J. 2006. Removal of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand: I. Characterization and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 384-395.
- Ho, Y., Huang, C. & Huang, H. 2002. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochemistry*, 37, 1421-1430.
- Järup, L. 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68, 167-182.
- Kavak, D. 2013. Removal of lead from aqueous solutions by precipitation: statistical analysis and modeling. *Desalination and Water Treatment*, 51, 1720-1726.
- Konczyk, J., Kozłowski, C. & Walkowiak, W. 2013. Lead (II) removal from aqueous solutions by solvent extraction with tetracarboxylresorcin [4] arene. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49, 213-222.
- Largitte, L. & Pasquier, R. 2016. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 495-504.
- Li, Y. H., Wang, S., Wei, J., Zhang, X., Xu, C., Luan, Z., et al. 2002. Lead adsorption on carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 357, 263-266.
- Lingamdinne, L. P., Koduru, J. R., Roh, H., Choi, Y. L., Chang, Y. Y. & Yang, J. K. 2016. Adsorption removal of Co (II) from waste-water using graphene oxide. *Hydrometallurgy*, 165, 90-96.
- Liu, Y. 2006. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 274, 34-36.
- Liu, Y., Yan, J., Yuan, D., Li, Q. & Wu, X. 2013. The study of lead removal from aqueous solution using an electrochemical method with a stainless steel net electrode coated with single wall carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 218, 81-88.
- Macchi, G., Marani, D., Pagano, M. & Bagnuolo, G. 1996. A bench study on lead removal from battery manufacturing wastewater by carbonate precipitation. *Water Research*, 30, 3032-3036.
- Masindi, V. & Muedi, K. L. 2018. Environmental contamination by heavy metals. *Heavy Metals*, 10, 115-132.



- Najafi, F., Moradi, O., Rajabi, M., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S., et al. 2015. Thermodynamics of the adsorption of nickel ions from aqueous phase using graphene oxide and glycine functionalized graphene oxide. *Journal of Molecular Liquids*, 208, 106-113.
- Orumwense, F. F. 1996. Removal of lead from water by adsorption on a kaolinitic clay. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology*, 65, 363-369.
- Özacar, M., Şengil, İ. A. & Türkmenler, H. 2008. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin. *Chemical Engineering Journal*, 143, 32-42.
- Padervand, M. 2016. Visible-light photoactive Ag–AgBr/ α -Ag₃VO₄ nanostructures prepared in a water-soluble ionic liquid for degradation of wastewater. *Applied Nanoscience*, 6, 1119-1126.
- Padervand, M. & Gholami, M. R. 2013. Removal of toxic heavy metal ions from wastewater by functionalized magnetic core–zeolitic shell nanocomposites as adsorbents. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 3900-3909.
- Padervand, M., Heidarpour, H. & Bargahi, A. 2020a. A mechanistic study and in-vivo toxicity bioassay on acetamiprid photodegradation over the zeolite supported cerium-based photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 395, 112526.
- Padervand, M., Heidarpour, H., Goshadehzein, M. & Hajiahmadi, S. 2021a. Photocatalytic degradation of 3-methyl-4-nitrophenol over Ag/AgCl-decorated/[MOYI]-coated/ZnO nanostructures: material characterization, photocatalytic performance, and in-vivo toxicity assessment of the photoproducts. *Environmental Technology and Innovation*, 21, 101212.
- Padervand, M., Lichtfouse, E., Robert, D. & Wang, C. 2020b. Removal of microplastics from the environment. a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 807-828.
- Padervand, M., Rhimi, B. & Wang, C. 2021b. One-pot synthesis of novel ternary Fe₃N/Fe₂O₃/C₃N₄ photocatalyst for efficient removal of rhodamine B and CO₂ reduction. *Journal of Alloys and Compounds*, 852, 156955.
- Padervand, M., Salari, H., Ahmadvand, S. & Gholami, M. R. 2012. Removal of an organic pollutant from wastewater by photocatalytic behavior of AgX/TiO₂ loaded on mordenite nanocrystals. *Research on Chemical Intermediates*, 38, 1975-1985.
- Peng, W., Li, H., Liu, Y. & Song, S. 2017. A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. *Journal of Molecular Liquids*, 230, 496-504.
- Perić, J., Trgo, M. & Medvidović, N. V. 2004. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite—a comparison of adsorption isotherms. *Water Research*, 38, 1893-1899.
- Prasad, M., Saxena, S., Amritphale, S. & Chandra, N. 2000. Kinetics and isotherms for aqueous lead adsorption by natural minerals. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, 3034-3037.
- Qadeer, R. & Akhtar, S. 2005. Kinetics study of lead ion adsorption on active carbon. *Turkish Journal of Chemistry*, 29, 95-100.
- Ramesha, G., Kumara, A. V., Muralidhara, H. & Sampath, S. 2011. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 361, 270-277.
- Redlich, O. & Peterson, D. L. 1959. A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry*, 63, 1024-1024.



- Salazar-Alvarez, G., Bautista-Flores, A. N., De San Miguel, E. R., Muhammed, M. & De Gyves, J. 2005. Transport characterisation of a PIM system used for the extraction of Pb (II) using D2EHPA as carrier. *Journal of Membrane Science*, 250, 247-257.
- Segundo, J. E., Salazar-Banda, G. R., Feitoza, A. C., Vilar, E. O. & Cavalcanti, E. B. 2012. Cadmium and lead removal from aqueous synthetic wastes utilizing Chemelec electrochemical reactor: study of the operating conditions. *Separation and Purification Technology*, 88, 107-115.
- Sekar, M., Sakthi, V. & Rengaraj, S. 2004. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279, 307-313.
- Shah, D., Phadke, A. & Kocher, W. 1995. Lead removal from foundry waste by solvent extraction. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 45, 150-155.
- Sharma, R. K. & Agrawal, M. 2005. Biological effects of heavy metals: an overview. *Journal of Environmental Biology*, 26, 301-313.
- Sheindorf, C., Rebhun, M. & Sheintuch, M. 1981. A Freundlich-type multicomponent isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79, 136-142.
- Shukla, G. S. & Singhal, R. L. 1984. The present status of biological effects of toxic metals in the environment: lead, cadmium, and manganese. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, 62, 1015-1031.
- Sitko, R., Turek, E., Zawisza, B., Malicka, E., Talik, E., Heimann, J., et al. 2013. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. *Dalton Transactions*, 42, 5682-5689.
- Skopp, J. 2009. Derivation of the Freundlich adsorption isotherm from kinetics. *Journal of Chemical Education*, 86, 1341.
- Sun, Y., Wang, Q., Chen, C., Tan, X. & Wang, X. 2012. Interaction between Eu (III) and graphene oxide nanosheets investigated by batch and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy and by modeling techniques. *Environmental Science and Technology*, 46, 6020-6027.
- Tetsuka, H., Asahi, R., Nagoya, A., Okamoto, K., Tajima, I., Ohta, R., et al. 2012. Optically tunable amino-functionalized graphene quantum dots. *Advanced Materials*, 24, 5333-5338.
- Wang, H., Yuan, X., Wu, Y., Huang, H., Zeng, G., Liu, Y., et al. 2013. Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn (II) removal from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 279, 432-440.
- Wang, Z., Dong, Y., Li, H., Zhao, Z., Wu, H. B., Hao, C., et al. 2014. Enhancing lithium-sulphur battery performance by strongly binding the discharge products on amino-functionalized reduced graphene oxide. *Nature Communications*, 5, 1-8.
- Wu, W., Yang, Y., Zhou, H., Ye, T., Huang, Z., Liu, R., et al. 2013. Highly efficient removal of Cu (II) from aqueous solution by using graphene oxide. *Water, Air and Soil Pollution*, 224, 1-8.
- Xin, Q., Li, Z., Li, C., Wang, S., Jiang, Z., Wu, H., et al. 2015. Enhancing the CO₂ separation performance of composite membranes by the incorporation of amino acid-functionalized graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 6629-6641.
- Yadav, A. & Khopkar, S. 1971. Liquid-liquid extraction of lead (II) with tributyl phosphate. *Talanta*, 18, 833-837.
- Yari, M., Rajabi, M., Moradi, O., Yari, A., Asif, M., Agarwal, S., et al. 2015. Kinetics of the adsorption of Pb (II) ions from aqueous solutions by graphene oxide and thiol functionalized graphene oxide. *Journal of Molecular Liquids*, 209, 50-57.



- Zahakifar, F., Alamdar Milani, S. & Charkhi, A. 2018a. Continuous bulk liquid membrane technique for thorium transport: modeling and experimental validation. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 16(3), 455-464.
- Zahakifar, F., Charkhi, A., Torab-Mostaedi, M. & Davarkhah, R. 2018b. Kinetic study of uranium transport via a bulk liquid membrane containing Alamine 336 as a carrier. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 316, 247-255.
- Zahakifar, F., Charkhi, A., Torab-Mostaedi, M. & Davarkhah, R. 2018c. Performance evaluation of hollow fiber renewal liquid membrane for extraction of uranium (VI) from acidic sulfate solution. *Radiochimica Acta*, 106, 181-189.
- Zahakifar, F., Keshtkar, A. R. & Talebi, M. 2021. Performance evaluation of sodium alginate/polyvinyl alcohol/polyethylene oxide/ZSM5 zeolite hybrid adsorbent for ion uptake from aqueous solutions: a case study of thorium (IV). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 327, 65-72.
- Zhang, S., Shi, Q., Christodoulatos, C., Korfiatis, G. & Meng, X. 2019. Adsorptive filtration of lead by electrospun PVA/PAA nanofiber membranes in a fixed-bed column. *Chemical Engineering Journal*, 370, 1262-1273.

