



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی با استفاده از نانو صفحات اکسید گرافن: بهینه سازی با روش سطح پاسخ

نسیم رونیاسی<sup>۱</sup>، سید مسعود منوری<sup>۱\*</sup>، محمد علی عبدلی<sup>۲</sup>، مجید بغدادی<sup>۲</sup>، عبدالرضا کرباسی<sup>۲</sup>

۱- گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران  
۲- دانشکده محیط زیست، دانشکده‌های پردیس فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

### اطلاعات مقاله: چکیده

زمینه و هدف: آلودگی آب با فلزات سنگین یک مشکل اساسی و در حال توسعه در جهان است. در این مطالعه حذف فلزات سنگین کادمیوم و سرب با استفاده از جاذب اکسید گرافن صورت گرفت. روش بررسی: نانو صفحات اکسید گرافن به روش هامرز، سنتز گردید و ویژگی‌های آن با استفاده از FTIR، XRD و SEM بررسی شد. اثر متغیرهای مستقل pH، زمان تماس و غلظت اولیه محلول بر عملکرد حذف فلزات سنگین کادمیوم و سرب با روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی باکس بنکن (Box-Behnken) مورد ارزیابی قرار گرفت. با به کارگیری مدل Quadratic میزان جذب برای فلز کادمیوم و سرب تقریباً ۹۹ درصد به دست آمد. از آنالیز واریانس ANOVA، به عنوان روش آماری آنالیز پاسخ‌ها استفاده شد.

یافته‌ها: تصاویر SEM، متوسط اندازه صفحات اکسید گرافن را ۱ تا ۳ μm نشان داد. پس از بهینه سازی توسط روش سطح پاسخ حداکثر ظرفیت جاذب، برای سرب مقدار ۱۳۶ mg/g و برای کادمیوم مقدار ۶۸ mg/g به دست آمد. بررسی ایزوترم‌ها نشان داد، جذب کادمیوم از ایزوترم لانگمویر و جذب سرب از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که گرافن اکساید عملکرد خوبی در حذف دو آلاینده کادمیوم و سرب از محلول‌های آبی دارد. مهمترین عوامل تاثیرگذار بر جذب فلزات مورد مطالعه، pH محلول و غلظت اولیه بود. بررسی نتایج و تحلیل RSM نشان داد که داده‌های حاصل از آزمایش با مدل پیش بینی شده مطابقت داشت.

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۱/۱۴  
تاریخ ویرایش: ۹۷/۰۳/۲۹  
تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۴/۰۲  
تاریخ انتشار: ۹۷/۰۶/۲۶

واژگان کلیدی: اکسید گرافن، فلزات سنگین، روش سطح پاسخ، حذف، جذب سطحی

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

monavarism@yahoo.com

## مقدمه

با رشد شهرنشینی و صنعتی شدن سریع شهرها، مشکل انتشار فلزات سنگین در اکوسیستم، حتی در غلظت‌های بسیار کم، در بسیاری از نقاط جهان باعث افزایش نگرانی شده است. حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب به دلیل قوانین سخت‌گیرانه در بسیاری از کشورها برای کنترل آلودگی آب، مورد توجه بسیاری قرار گرفته است (۱). فلزات سنگین سرب، مس، کادمیم، روی و نیکل، از جمله بیشترین آلاینده‌های آب هستند (۴-۲).

از روش‌های معمول حذف فلزات سنگین در آب، اکسیداسیون شیمیایی، رسوب شیمیایی، تبادل یونی، جذب سطحی، فیلتراسیون، اسمز معکوس، حذف زیستی، استخراج حلال، لخته سازی است (۵، ۶). روش جذب سطحی به دلیل راندمان بالا، انعطاف پذیری، سادگی طراحی، هزینه پایین، کارایی آسان و تولید لجن کمینه برتر از سایر تکنیک‌های مورد استفاده است (۷). از ویژگی‌های اصلی یک جاذب خوب، ظرفیت بالا و جذب سطحی سریع است و زمانی حاصل می‌شود که جاذب دارای سطح ویژه بالا و مکان‌های جذب سطحی فراوان است (۸). اکثر جاذب‌ها به ندرت دارای دو ویژگی ذکر شده به‌طور همزمان هستند. بنابراین، نیاز به تحقیق در مورد جاذب‌های جدید با در نظر گرفتن ویژگی‌های نامبرده شده، برای جذب بهتر فلزات سنگین وجود دارد (۹، ۱۰). در بین جاذب‌ها نانو ذرات اکسید گرافن به دلیل پتانسیل بالا، ظرفیت جذب و سطح ویژه بالا، به تنهایی یا در کنار دیگر جاذب‌ها، برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است (۱۱-۱۳). از ویژگی‌های فیزیکی قابل توجه گرافن می‌توان به، ابر رسانایی گرمایی و تحرک الکترونی بسیار بالا (۱۴، ۱۵)، مقاومت مکانیکی بالا (۱۶) و جذب برخی از یون‌های فلزی (۱۷) اشاره کرد.

Sitko و همکاران با بررسی جذب یون‌های فلزات از محلول‌های آبی با استفاده از گرافن اکساید، مشاهده نمودند که حداکثر جذب در محدوده‌ای از pH بین ۴ تا ۸ برای کادمیم و ۳ تا ۷ برای سرب به دست می‌آید (۱۸). Fan و همکاران، مخلوطی از گرافن اکساید و کیتوزان مغناطیسی (Magnetic Chitosan and Graphene Oxide)

را به‌عنوان جاذب مورد آزمایش قرار داده و حداکثر ظرفیت جذب برای یون‌های سرب را حدود ۹۶ درصد به دست آوردند (۱۹). Kumar و همکاران در بررسی حذف سرب و آرسنیک با استفاده از نانو صفحات گرافن اکساید، مشاهده کردند که گرافن اکساید کارایی بسیار بالایی در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی دارد (۲۰).

از میان آلاینده‌ها، کادمیم و سرب به دلیل فراوانی مصرف آنها در صنعت، از مهمترین آلوده کننده‌های محیط زیست هستند. عملکرد فرایندهای جذب سطحی به پارامترهای مختلفی مانند pH، دما، نوع جاذب، غلظت جاذب و نوع ماده آلی یا معدنی بستگی دارد (۱۱). کادمیم یک عنصر سرطان‌زا طبقه بندی شده، که منجر به سرطان ریه، مشکلات کلیوی، گوارشی و ایمنی در بدن انسان می‌شود (۲۱). یکی از اساسی‌ترین مسائل در ارتباط با فلزات سنگین، عدم تجزیه شدن آنها در بدن است. فلزات سنگین پس از ورود به بدن، از بدن دفع نشده بلکه در بافت‌های بدن مانند چربی، عضلات، استخوان‌ها و مفاصل رسوب کرده و انباشته می‌شوند (۲۲) و موجب آلودگی محیط زیست شده و آثار سمی شدیدی در انسان و دیگر جانداران به بار می‌آورد (۲۳، ۲۴). با توجه به بررسی مطالعات انجام شده، نانو صفحات اکسید گرافن، یکی از موثرترین جاذب‌ها در حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی و خاک به‌شمار می‌رود. دلیل اصلی استفاده از نانو صفحات اکسید گرافن در این پژوهش، داشتن چندین ویژگی نامبرده این جاذب به‌طور همزمان است. در این مطالعه کارایی نانو صفحات اکسید گرافن به‌منظور حذف فلزات سنگین کادمیم و سرب از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر pH، غلظت اولیه و زمان تماس، بر ظرفیت جذب اکسید گرافن، بررسی گردید. از آنالیز واریانس ANOVA، به‌عنوان روش آماری آنالیز پاسخ‌ها استفاده گردید. روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی باکس بنکن (Box-Benken Design) برای دستیابی به سطوح پاسخ مناسب به‌منظور بهینه سازی حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده شد، که دارای مزایای متعددی از جمله کاهش تعداد مراحل آزمایش، زمان، هزینه و همچنین صرفه جویی در مصرف مواد است (۲۵، ۲۶).

## مواد و روش‌ها

این پژوهش یک مطالعه تجربی بود. کارایی نانو صفحات گرافن اکساید به عنوان جاذب در حذف فلزات سنگین سرب و کادمیوم از محلول‌های آبی، مورد مطالعه قرار گرفت. نانو صفحات گرافن اکساید در آزمایشگاه با روش هامرز سنتز گردید.

### - مواد و دستگاه‌ها

کلیه مواد شیمیایی به کار رفته در آزمایشات دارای خلوص آزمایشگاهی بودند. مواد شیمیایی مورد استفاده شامل اسید نیتریک ۶۵ درصد، اسید سولفوریک ۹۷ درصد، آب اکسیژنه ۳۰ درصد، اسید کلریدریک، هیدروکسید سدیم، نیترات سدیم، نمک طعام، پرمنگنات پتاسیم، پودر گرافیت و نمک‌های نیترات سرب بود. در تمام آزمایشات از آب دیونیزه شده (DI) استفاده شد.

سنتز نانو صفحات اکسید گرافن با دستگاه سانتریفوژ، حمام اولتراسونیک و هیتر انجام شد. تعیین pH با دستگاه pH-Meter و همزدن نمونه‌ها با شیکر انجام گردید. آنالیز نمونه‌های حاوی فلزات سنگین کادمیوم و سرب با دستگاه پلاسماي زوج شونده القایی (ICP) انجام گرفت.

### - سنتز اکسید گرافن

سنتز اکسید گرافن با استفاده از روش اصلاح شده هامرز، که یک روش مناسب جهت ساخت اکسید گرافن است، به شرح زیر انجام شد (۲۷). ابتدا ۲۰۰ mL اسید سولفوریک غلیظ در یک بشر ۵۰۰ mL ریخته شد و پس از ۳۰ min همزدن در حمام آب یخ، دمای آن کاهش یافت. سپس ۴ g نیترات سدیم به آن اضافه گردید و پس از ۱ h همزدن در حمام آب یخ، دمای آن کاهش یافت، در ادامه ۴ g گرافیت (۵۰۰ mesh) به آن اضافه گردید و به مدت ۲ h در این وضعیت همزده شد. سپس در مدت ۲ h مقدار ۲۴ g پرمنگنات پتاسیم به آن اضافه و در این دما هم زده شد. بشر حاوی نمونه به مدت ۲۴ h در حمام روغن در دمای ۳۸ تا ۴۰ °C نگهداشته شد. پس از حذف حمام روغن، ۶۴۰ mL آب دو بار تقطیر به ظرف واکنش افزوده و به مدت ۳۰ min همزده شد. واکنش با اضافه کردن ۱۴۰ mL آب اکسیژنه ۳۰ درصد، متوقف گردید. نمونه پس از

۳ روز کاملاً ته نشین شد. بعد از تخلیه آب جمع شده بر روی محلول، اکسید گرافن تولید شده با محلول ۵ درصد HCl، ۴ بار شستشو داده شد و با کمک قیف بوختر صاف گردید. سوسپانسیون حاصل ۴ بار با آب مقطر دو بار تقطیر شستشو داده شد. سوسپانسیون حاصل به مدت ۳۰ min اولتراسونیک شد، سپس ماده جامد قهوه‌ای رنگ حاصل ۲۴ h در آن خلا با دمای ۴۰ °C خشک شد (۲۸).

### - تعیین pH نقطه با بار صفر (pH<sub>pzc</sub>)

به منظور بررسی دقیق‌تر مکانیزم حذف فلزات سنگین، pH نقطه صفر جاذب (pH<sub>pzc</sub>)، جایی که سطح جاذب از نظر الکتریکی خنثی و بدون بار است، اندازه گیری گردید (۲۹). اندازه گیری نقطه بار صفر در ۱۰ بالن، محلول حاوی ۰/۱ mol/L نمک طعام (NaCl) انجام شد، pH اولیه محلول با استفاده از NOH و ۰/۱ mol/L HCl بین ۱ تا ۱۰ تنظیم شد. سپس ۰/۱ g ماده جاذب به هر محلول اضافه گردید، و محلول الکترولیت با جاذب ۲۴ h همزده شد. بعد از تعادل، pH محلول‌ها اندازه گیری شد و نمودار ΔpH بر حسب pH اولیه رسم و مقدار pH<sub>pzc</sub> تخمین زده شد.

### - بررسی ویژگی‌های جاذب

خصوصیات مورفولوژی، اندازه و شکل جاذب سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. تعیین ویژگی‌های نانو ذرات اکسید گرافن از طیف سنجی پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) و طیف‌های مادون قرمز اکسید گرافن (FTIR) در محدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> مورد آنالیز قرار گرفت.

### - آزمایشات جذب

تمام آزمایشات جذب در سیستم بسته انجام شد، ابتدا محلول‌های حاوی عناصر کادمیوم و سرب با اضافه کردن مقادیر مشخصی از نیترات سرب و نیترات کادمیوم به ۱ L آب بدون یون تهیه گردید. به منظور مطالعه تاثیر pH محیط بر جذب فلزات در محدوده ۲ تا ۶، به محلول‌های حاوی سرب و کادمیوم مقدار ۰/۰۵ g/L، اکسید گرافن سنتز شده اضافه گردید (غلظت اولیه برای کادمیوم ۱۰ mg/L تا ۱۰۰ mg/L)

Design Expert, 10 جهت بررسی تاثیر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ (ظرفیت جاذب و راندمان حذف فلزات سنگین) استفاده گردید. طراحی با استفاده از روش باکس بنکن (Box-Benken Design) انجام گرفت. تعداد مراحل آزمایش با استفاده از معادله ۳ تعیین گردید:

$$N=2K(K-1)+C_0 \quad (3)$$

که در آن: K تعداد فاکتورهای مورد بررسی و C<sub>0</sub> تعداد تکرار مراحل آزمایش است (۳۵، ۳۶)، برای هر فلز ۱۷ آزمایش (با ۵ تکرار مرکزی) و در مجموع ۳۴ آزمایش طراحی و انجام گردید (۲۶، ۳۷، ۳۸). پس از انتخاب طرح، معادله مدل و ضرایب پیش‌بینی شده آن توسط معادله درجه دوم (معادله ۴) تعیین گردید:

$$Y = C_{k0} + \sum_{i=1}^4 C_{ki}x_i + \sum_{i=1}^4 C_{kii}x_i^2 + \sum_{i<j=2}^4 C_{kij}x_ix_j \quad (4)$$

مقادیر C<sub>k0</sub>، C<sub>ki</sub>، C<sub>kii</sub> و C<sub>kij</sub> به ترتیب ضرایب ثابت، خطی، درجه دوم و اثر متقابل رگرسیون هستند. X<sub>۱</sub> و X<sub>۲</sub> متغیرهای مستقل کد شده هستند (۳۴، ۳۹).

تجزیه و تحلیل آماری جهت ارزیابی صحت و کفایت مدل‌ها با استفاده از تحلیل آنالیز واریانس (ANOVA)، با مقادیر احتمال  $0.05 < Prob \leq F < 0.5$  انجام شد. کفایت و قابل پیش‌بینی بودن مدل با استفاده از معیار عدم برازش (Lack of fit)، ضریب تعیین رگرسیون خطی R<sup>2</sup> Adjust، R<sup>2</sup> Predicted، دقت کافی (Adequate Precision) و تشخیص باقیمانده، مورد آزمایش قرار گرفت.

## یافته‌ها

- بررسی خصوصیات ساختاری نانو جاذب تهیه شده - تصاویر FESEM نشان دهنده مورفولوژی و توزیع نانو صفحات اکسید گرافن است. ساختار صفحه‌ای گرافن در شکل ۱ قابل مشاهده است.

و غلظت اولیه برای سرب ۵۰ mg/L تا ۱۵۰ mg/L و زمان تماس ۵ تا ۶۰ min برای هر یک از فلزات در نظر گرفته شد). محلول‌های تهیه شده بر اساس مدل ارائه شده توسط روش سطح پاسخ، با سرعت ثابت ۲۰۰ rpm و زمان تعیین شده برای هر آزمایش توسط نرم افزار، همزده شدند. پس از طی زمان مذکور محلول‌ها به تعادل رسیده، در مرحله بعد سوسپانسیون با روش سانتیفریوژ و فیلتراسیون با صافی‌های ۰/۲ μm صاف گردید، غلظت فلزات مورد نظر پس از جذب و جداسازی جاذب توسط دستگاه ICP اندازه‌گیری شد. بازده جذب فلزات سرب و کادمیوم با استفاده از معادله ۱ محاسبه گردید (۳۱):

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

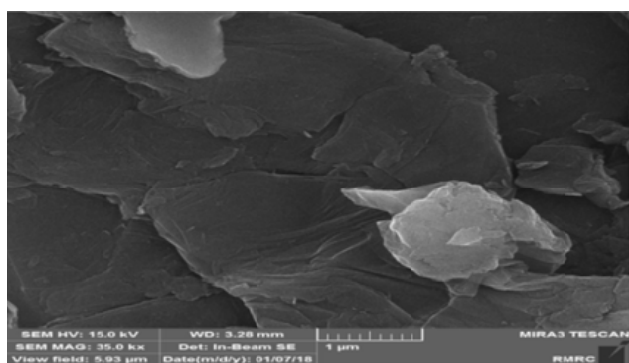
همچنین ظرفیت جذب اکسید گرافن سنتز شده برای غلظت‌های مختلف فلزات سنگین مورد مطالعه، توسط معادله ۲ تعیین شد (۳۲):

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

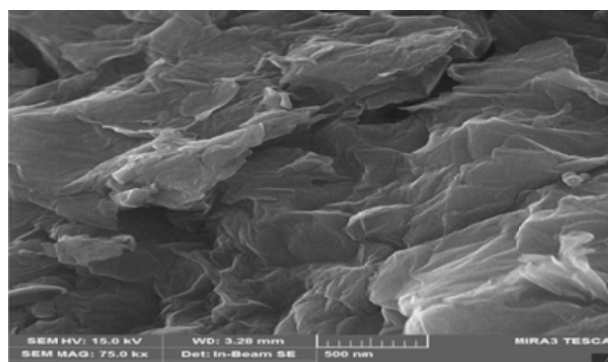
در این معادله: R درصد جذب، q<sub>e</sub> مقدار فلز جذب شده بر روی جاذب در شرایط تعادلی (mg/g)، C<sub>e</sub> غلظت اولیه فلز سنگین در محلول (mg/L)، C<sub>۰</sub> غلظت ثانویه فلز سنگین پس از طی شدن زمان تعادل (mg/L)، V حجم محلول بر حسب L و m جرم جاذب بر حسب g است.

## - طراحی و بهینه‌سازی روش سطح پاسخ

روش سطح پاسخ (Response Surface Methodology) با استفاده از تکنیک‌های تجربی به ارزیابی روابط موجود بین خوشه‌های عوامل آزمایش پرداخته و با بررسی پاسخ‌ها، براساس یک یا چند معیار منتخب، به تحلیل و ارائه گراف‌ها می‌پردازد (۳۳، ۳۴). در این مطالعه pH محلول، زمان تماس و غلظت آلاینده به‌عنوان متغیرهای مستقل موثر بر راندمان حذف فلزات سنگین انتخاب گردیدند و به ترتیب با عنوان pH، Conc و Time برچسب‌گذاری شدند (جدول ۱ و ۴). از نرم‌افزار



ب) تصویر FESEM اکسید گرافن سنتز شده در مقیاس میکرو



الف) تصویر FESEM اکسید گرافن سنتز شده در مقیاس نانو

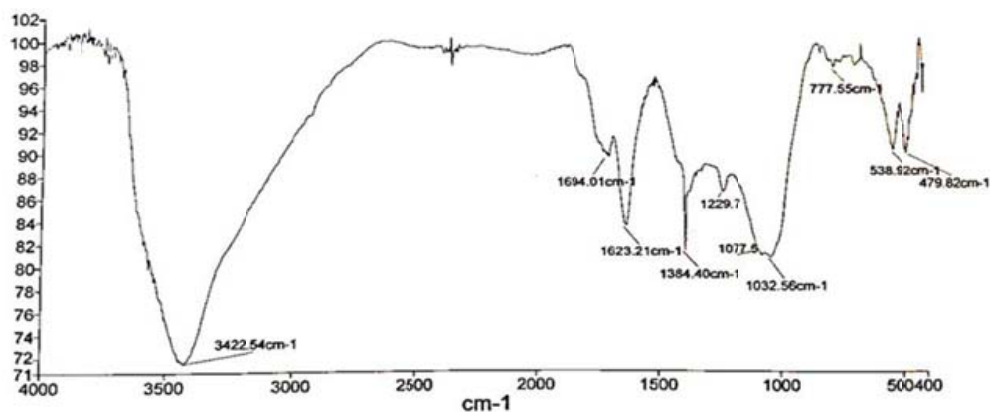
### شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل شده اکسید گرافن سنتز شده

مشخص می‌شود) و محدوده نهایی ۸۰۰-۱۳۰۰ که معمولاً به بخش‌های مختلف C-O مانند ترکیباتی که در اترها، فنل‌ها و گروه‌های هیدروکسیل اختصاص یافته است (۴۰).

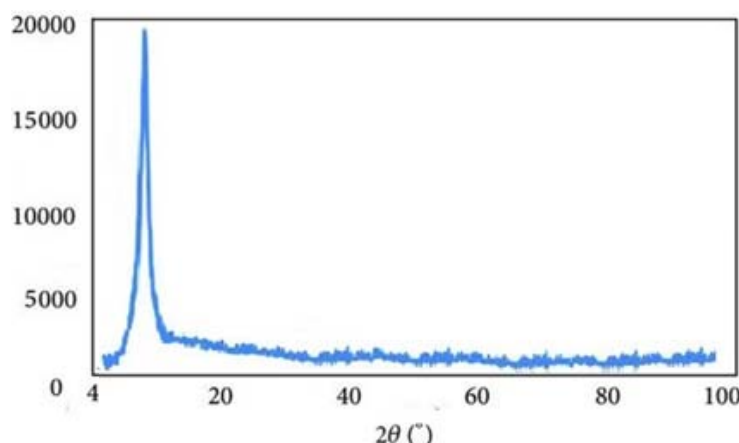
برای اکسید گرافن طیف ۱۰۳۲ مربوط به گروه‌های C-O آلکوکسی از لبه‌های صفحه‌های اکسید گرافن، طیف ۱۳۸۴ مربوط به گروه‌های C-O کربوکسیل، طیف ۱۶۲۳ مربوط به C=C ارتعاش کششی آروماتیک، طیف ۱۶۹۴ مربوط به ۲CH کششی، طیف ۲۹۲۱ مربوط به SP صفحه‌های آروماتیک اکسید گرافن و طیف ۳۴۲۲ مربوط به گروه‌های OH صفحه‌های اکسید گرافن است.

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌گردد، اکسید گرافن به صورت نیمه شفاف با برخی از ذرات و ابعاد جانبی چند میکرو متر با حفره‌های کوچک مشخص است، که نشان‌دهنده صحت ساخت صفحات اکسید گرافن سنتز شده است.

شکل ۲ طیف‌های مادون قرمز اکسید گرافن را نشان می‌دهد. طیف‌های FTIR در سه بخش دسته بندی می‌شوند. محدوده ۲۰۰۰ تا ۴۰۰۰، که معمولاً به بخش‌های سنتز و واحدهای آلیفاتیک، اکرا O-H آزاد، هیدروژن O-H، جاذب H<sub>2</sub>O، کشش متقارن و نامتقارن در C-H، CH-2، یا CH-3 بخش بندی می‌شوند، محدوده دوم ۱۳۰۰ تا ۲۰۰۰ (شامل مهمترین ویژگی‌های اکسیژن، که با ساختارهای حاوی C-O و N-O



شکل ۲- تصویر FTIR اکسید گرافن سنتز شده



شکل ۳- تصویر XRD میکروسکوپ الکترونی روبشی اکسید گرافن سنتز شده

$$q_e = - (16/84) + (2/287 * pH) + (0/363 * Conc-Cd) + (0/357 * Time) - (0/0226 * pH * Conc-Cd) + (7/154 * pH * Time) + (0/709 * pH^2 * Conc-Cd) - (5/855 * Time^2) \quad (5)$$

علامت مثبت در جلوی پارامترها نشان‌دهنده هم‌افزایی اثر متغیر بر مدل و علامت منفی نشان‌دهنده اثر کاهشی یا تاثیر مخالف بر مدل است. زمانی که افزایش مقدار یک متغیر، در پی افزایش مقدار متغیر دیگر صورت می‌گیرد، ضریب همبستگی مثبت که نشان‌دهنده هم‌افزایی است رخ می‌دهد و زمانی که کاهش مقدار یک متغیر، در پی کاهش مقدار متغیر دیگر صورت گیرد ضریب همبستگی منفی که نشان‌دهنده هم‌زدایی است رخ می‌دهد (۴۱). پارامترهای اولیه طراحی شده با مدل BBD و نتایج به‌دست آمده در نرم افزار Design Expert

طیف XRD اکسید گرافن در شکل ۳ دارای یک پیک بلند در زاویه  $11.3^\circ$  است، که تنها پیک موجود و مشخص را برای اکسید گرافن نشان می‌دهد.

#### - تحلیل فلزات مورد آزمایش

جهت بررسی حذف فلزات سنگین نیاز به تحلیل داده‌های ورودی و پارامترهای خروجی است. براساس طراحی مدل باکس بنکن، پس از افزودن مقادیر تعیین شده اکسید گرافن و تنظیم pH، غلظت و زمان، و انجام مراحل آزمایشات در نهایت حداکثر ظرفیت جذب برای هر آزمایش ثبت گردید. در ادامه به تحلیل داده‌های به‌دست آمده می‌پردازیم.

#### - کادمیوم

معادله درجه دوم (معادله ۵) رابطه ریاضی بین پارامترها را برای فلز کادمیوم با استفاده از روش سطح پاسخ نشان می‌دهد:

جدول ۱- محدوده متغیرهای فلز کادمیوم

متغیر	نماد	- ۱	۰	+ ۱
pH محلول	pH	۲	۴	۶
غلظت (mg/L)	Conc-Cd	۱۰	۵۵	۱۰۰
زمان تماس (min)	Time	۵	۳۲/۵	۶۰

جدول ۲- آزمایشات و مقادیر به دست آمده کادمیوم

اجرا	فاکتورها			پاسخ
	A:pH	B:Conc	C:Time	q <sub>e</sub>
۱	۶	۵۵	۵	۴۱/۷۸۹۵
۲	۴	۵۵	۳۲/۵	۲۹/۸۰۲۱
۳	۴	۱۰	۶۰	۸/۴۰۴۱۷
۴	۶	۱۰	۳۲/۵	۳۱/۶۵۳
۵	۶	۱۰۰	۳۲/۵	۶۸/۳۴۹
۶	۴	۵۵	۳۲/۵	۲۹/۸۰۱۵
۷	۴	۵۵	۳۲/۵	۳۰/۸۳۹
۸	۲	۵۵	۵	۱۴/۵۸۲۹
۹	۴	۵۵	۳۲/۵	۳۰/۱۰۱۴
۱۰	۲	۱۰	۳۲/۵	۱۴/۴۲۶۹
۱۱	۴	۱۰۰	۶۰	۴۹/۴۴۱۴
۱۲	۴	۵۵	۳۲/۵	۲۹/۷۹۵۵
۱۳	۲	۵۵	۶۰	۱۴/۰۷۵۸
۱۴	۴	۱۰۰	۵	۴۸/۹۸۹۱
۱۵	۴	۱۰	۵	۸/۳۱۴۵۲
۱۶	۲	۱۰۰	۳۲/۵	۴۴/۵۱
۱۷	۶	۵۵	۶۰	۴۲/۸۲۵۵

در جداول ۴، ۵، و ۶ مقادیر اولیه و نتایج حاصل از آزمایشات فلز سرب به همراه تحلیل به دست آمده از نرم افزار ارائه شده است.

برای فلز کادمیوم در جداول ۱ و ۲ و ۳ نشان داده شده است.

- سرب

معادله ۶ ارتباط بین پارامترهای ورودی فلز سرب را نشان می‌دهد:

$$\begin{aligned}
 q_e = & - (10975639) + (37/36219 * \text{pH}) + \\
 & (0/90729 * \text{Conc\_Pb}) + (1/61406 * \text{Time}) - \\
 & (0/051692 * \text{pH} * \text{Conc\_Pb}) - (0/07209 * \text{pH} * \\
 & \text{Time}) - (1/98777 * (\text{pH})^2) - (0/20492 * (\text{Time})^2)
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

جدول ۳- جدول ANOVA فلز کادمیوم

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F	p
Model	۵۰۲۱/۵۱	۸	۵۰۲۱/۵۱	۱۶۷۱۲/۲۹	< ۰/۰۰۰۱
A	۱۵۴۴/۶۶	۱	۱۵۴۴/۶۶	۴۱۱۲۲/۵۸	< ۰/۰۰۰۱
B	۳۳۰۴/۹۸	۱	۳۳۰۴/۹۸	۸۷۹۹۵/۶۱	< ۰/۰۰۰۱
C	۰/۱۵	۱	۰/۱۵	۴/۰۴	۰/۰۰۷۹۴
AB	۱۶/۵۲	۱	۱۶/۵۲	۴۳۹/۷۶	< ۰/۰۰۰۱
AC	۰/۶۲	۱	۰/۶۲	۱۶/۴۸	۰/۰۰۳۶
A <sup>2</sup>	۳۳/۸۳	۱	۳۳/۸۳	۹۰۰/۸۶	< ۰/۰۰۰۱
B <sup>2</sup>	۴۵/۷۹	۱	۴۵/۷۹	۱۲۱۹/۴۴	< ۰/۰۰۰۱
C <sup>2</sup>	۸۲/۵۳	۱	۸۲/۵۳	۲۱۹۷/۴۴	< ۰/۰۰۰۱
Residual	۰/۰۳	۸	۰/۰۳۸		
Lack of Fit	۰/۰۲	۴	۰/۰۴۹	۱/۹۱	۰/۲۷۲۷
Pure Error	۰/۰۱	۴	۰/۰۲۶		

R-Squared = ۰/۹۹۹۹

R-Squared (Adj) = ۰/۹۹۹۹

Adeq Precision = ۴۸۵/۳۳

جدول ۴- محدوده متغیرهای فلز سرب

متغیر	نماد	-۱	۰	+۱
pH محلول	pH	۲	۴	۶
غلظت (mg/L)	Conc Pb	۵۰	۱۰۰	۱۵۰
زمان تماس (min)	Time	۵	۳۲/۵	۶۰

جدول ۵- آزمایشات و مقادیر به دست آمده فلز سرب

اجرا	فاکتورها			پاسخ
	A:pH	B:Conc	C:Time	q <sub>e</sub>
۱	۲	۱۰۰	۵	۴۴/۴۷۵۳
۲	۴	۱۰۰	۳۲/۵	۹۹/۸۵۵۷
۳	۴	۱۰۰	۳۲/۵	۹۹/۱۵۸۹
۴	۴	۱۰۰	۳۲/۵	۹۹/۵۰۰۹
۵	۶	۱۰۰	۵	۹۹/۰۹۲۹
۶	۴	۱۵۰	۶۰	۱۱۸/۵۵۱



ادامه جدول ۵- آزمایشات و مقادیر به دست آمده فلز سرب

اجرا	فاکتورها			پاسخ
	A:pH	B:Conc	C:Time	q <sub>e</sub>
۷	۶	۱۵۰	۳۲/۵	۱۴۹/۵۵۳
۸	۴	۱۰۰	۳۲/۵	۹۸/۸۴۴۹
۹	۶	۱۰۰	۶۰	۹۹/۳۱۳۵
۱۰	۴	۵۰	۵	۴۸/۷۹۷۳
۱۱	۲	۱۵۰۰	۳۲/۵	۱۰۳/۸۶۳
۱۲	۲	۱۰۰	۶۰	۵۱/۶۸۴۳
۱۳	۶	۵۰	۳۲/۵	۴۹/۵۹۲۱
۱۴	۴	۵۰	۶۰	۴۹/۴۳۰۷
۱۵	۴	۱۰۰	۳۲/۵	۹۹/۲۴۹۶
۱۶	۲	۵۰	۳۲/۵	۲۳/۱۰۵۲
۱۷	۴	۱۵۰	۵	۱۱۲/۳۵۶

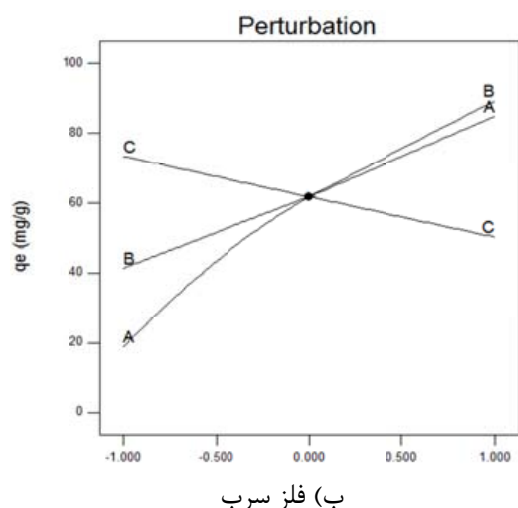
جدول ۶- جدول ANOVA فلز سرب

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F	p
Model	۱۶۰۳۲/۲۴	۷	۲۲۹۰/۳۲	۸۱۴۱/۹۶	< .۰۰۰۰۱
A	۲۰۷۵/۱۲	۱	۲۰۷۵/۱۲	۷۳۷۶/۹۴	< .۰۰۰۰۱
B	۴۴۹۲/۳۹	۱	۴۴۹۲/۳۹	۱۵۹۷۰/۲۱	< .۰۰۰۰۱
C	۰/۱۱	۱	۰/۱۱	۰/۳۹	۰/۵۵۴۵
AB	۴۵/۸۶	۱	۴۵/۸۶	۱۶۳/۰۲	< .۰۰۰۰۱
AC	۲۶/۹۸	۱	۲۶/۹۸	۹۵/۹۱	< .۰۰۰۰۱
A <sup>2</sup>	۱۲۰/۸۶	۱	۱۲۰/۸۶	۴۲۹/۶۶	< .۰۰۰۰۱
C <sup>2</sup>	۵۸۹/۰۹	۱	۵۸۹/۰۹	۲۰۹۴/۲۰	< .۰۰۰۰۱
Residual	۱/۶۹	۶	۰/۲۸		
Lack of Fit	۱/۱۱	۲	۰/۵۶	۳/۸۶	۰/۱۱۴۶
Pure Error	۰/۰۵۸	۴	۰/۱۴		
Cor Total	۱۶۰۳۳/۹۳	۱۷			

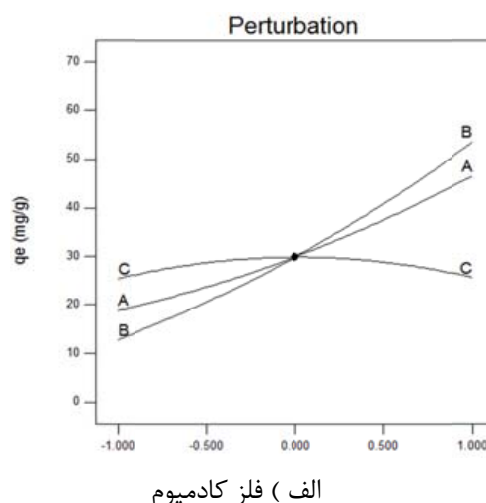
R- Squared = ۰/۹۹۹۹

R-Squared (Adj) = ۰/۹۹۹۸

Adeq Precision = ۳۸۷/۳۱۳



ب) فلز سرب



الف) فلز کادمیوم

نمودار ۱- مقایسه تاثیر متغیرها بر کارایی حذف فلزات سنگین در مدل باکس بنکن

است (۴۴).

نمودار ۲ تاثیر pH بر زمان و pH بر غلظت را، برای فلزات کادمیوم و سرب در محلول‌های آبی نشان می‌دهد.

#### -تاثیر غلظت و زمان بر ظرفیت جاذب

نتایج به‌دست آمده از بررسی اثر غلظت بر حداکثر ظرفیت جذب، در شرایط بهینه (دمای  $25^{\circ}\text{C}$ ) در نمودار ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد با افزایش غلظت حداکثر ظرفیت جذب برای هر دو فلز افزایش یافت.

#### - بررسی ایزوترم‌های جذب

ایزوترم، مهمترین پارامتر در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف‌کننده رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب یک جاذب است. در این پژوهش از مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ استفاده گردید. ایزوترم لانگمویر براساس جذب تک لایه‌ای و یکنواخت همگن ماده جذب شونده، با انرژی یکسان بر تمام سطوح جاذب است. ایزوترم فروندلیچ برخلاف ایزوترم لانگمویر براساس جذب چند لایه‌ای و ناهمگن ماده جذب شونده بر جاذب است (۴۵). نتایج آزمایش‌های جذب با مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ، با انتخاب pH، زمان تماس و غلظت‌های اولیه متفاوت برای فلزات سنگین بررسی شد. مقادیر ایزوترم‌های جذب برای ایزوترم لانگمویر با استفاده از معادله ۷ به‌دست آمد.

#### - مقایسه تاثیر همزمان متغیرها بر کارایی حذف فلزات

با استفاده از نمودار ۱، تاثیر هر سه متغیر بر میزان حذف در یک نقطه در روش طراحی سطح پاسخ با استفاده از مدل باکس بنکن قابل مشاهده و مقایسه است. راندمان حذف با افزایش pH و غلظت جاذب افزایش یافت. در حالی که افزایش زمان تماس تاثیر کمی بر میزان حذف فلزات سنگین مورد مطالعه داشت و در هر یک از فلزات نتایج متفاوتی رخ داد.

#### • تاثیر متغیرهای مستقل و تعامل آنها بر راندمان حذف

##### - تاثیر pH محلول بر جذب

pH از عوامل تاثیرگذار در فرایند جذب یون‌های کادمیوم و سرب از محلول‌های آبی است (۴۲، ۴۳). به منظور بررسی تاثیر pH بر ظرفیت جذب اکسید گرافن، pH محلول برای فلزات کادمیوم و سرب در بازه ۲ تا ۶ مورد آزمایش قرار گرفت. حداکثر میزان ظرفیت جذب، با محاسبه تاثیر پارامترهای غلظت آلاینده و زمان تماس در مقابل pH در نمودار ۲ نشان داده شده است.

مقدار pHPZC برای اکسید گرافن سنتز شده حدود ۳ به‌دست آمد، زمانی که pH محلول زیر ۳ هست، سطح جاذب دارای بار مثبت بوده با افزایش pH بار سطحی از مثبت به منفی گرایش دارد، این موضوع نشان می‌دهد در  $\text{pH} \geq 3$  مقدار جذب فلزات سنگین بر روی جاذب و در نتیجه حذف فلزات سنگین بیشتر

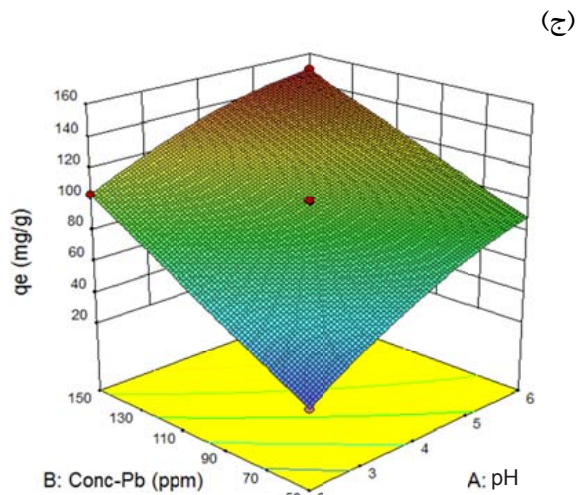
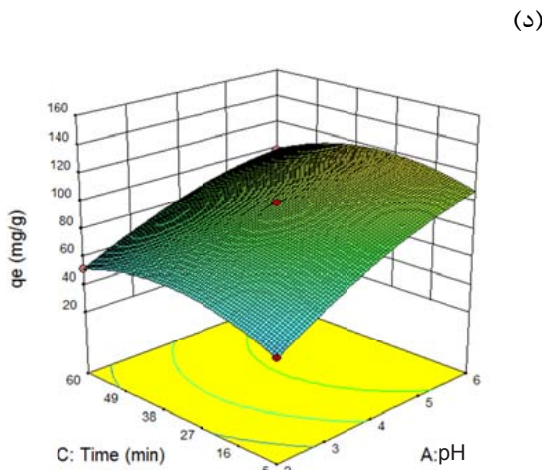
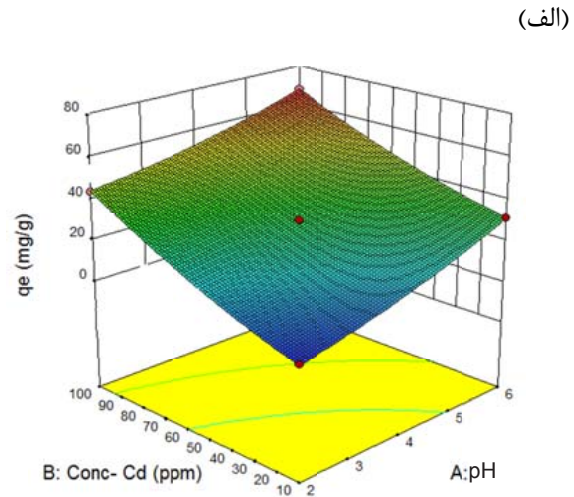
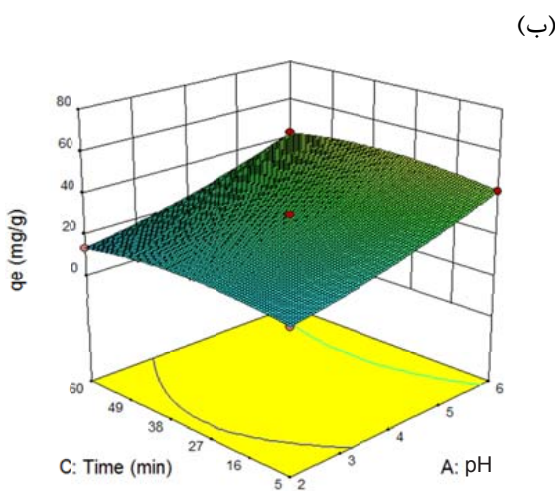
بر حسب  $Q^0$ ,  $mg/g$  و  $b$  پارامترهای لانگمویر هستند که به ترتیب مربوط به حداکثر ظرفیت جذب و انرژی همبستگی جذب هستند.  $K_f$  و  $n$  ثابت‌های فروندلیچ به ترتیب ظرفیت جذب و مطلوبیت فرایند جذب را نشان داد. مقادیر پارامترهای  $K_f$  و  $n$  به ترتیب از طریق عرض از مبدا و شیب نمودار خطی  $\log(C_e)$  در مقابل  $\log(q_e)$  تعیین می‌شود. مقادیر  $n$  کمتر از ۱ نشان‌دهنده جذب ضعیف، مقادیر بین ۱ تا ۲ جذب مشکل و مقادیر بین ۲ تا ۱۰ جذب مطلوب است (۴۶).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{C_e}{Q^0} \quad (7)$$

و همچنین مقادیر ایزوترم‌های جذب برای ایزوترم فروندلیچ از معادله ۸ به دست آمد.

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (8)$$

در ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ،  $C_e$  غلظت تعادلی فلزات بر حسب  $mg/L$ ،  $q_e$  مقدار فلزات جذب شده در زمان تعادل



نمودار ۲- تاثیر pH تماس بر حداکثر ظرفیت جذب توسط اکسید گرافن در دمای  $25^\circ C$ ، دوز جاذب  $0.5 g/L$  و غلظت اولیه  $50 mg/L$  کادمیوم: الف) تاثیر pH و زمان بر ظرفیت جذب، ب) تاثیر pH و غلظت بر ظرفیت جذب سرب: ج) تاثیر pH و زمان بر ظرفیت جذب، د) تاثیر pH و غلظت بر ظرفیت جذب

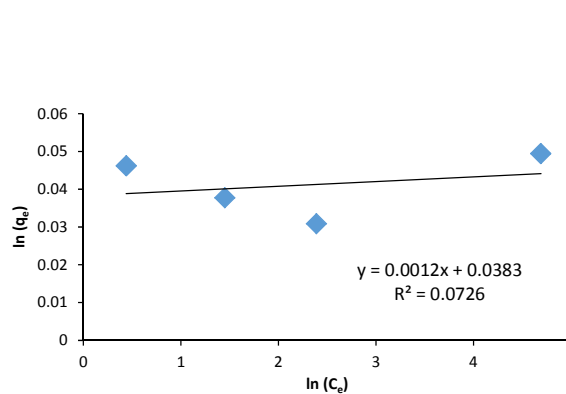
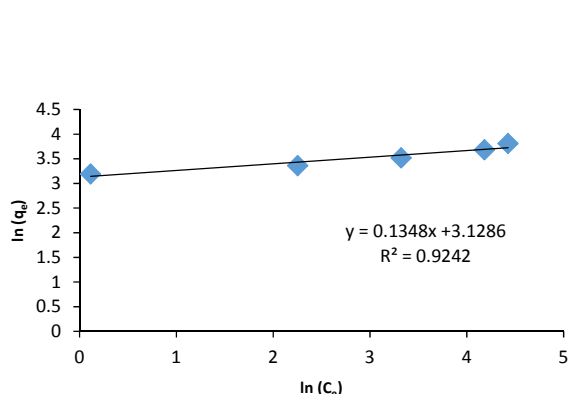
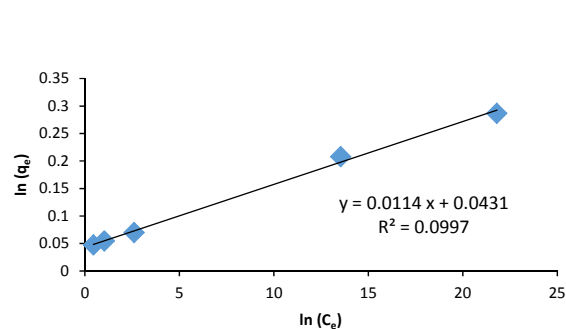
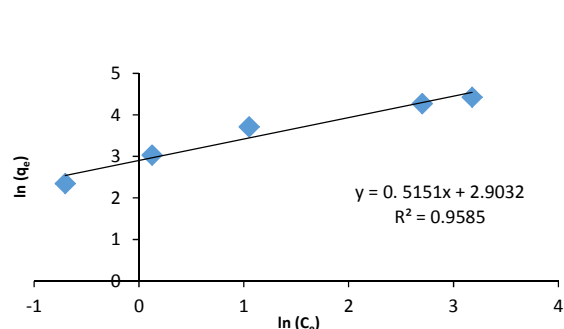
جدول ۷- مقادیر متغیرها و فاکتورها در مدل‌های ایزوترم جذب

نوع فلز	مدل لانگمویر			مدل فروندلیچ		R <sup>2</sup>
	R <sup>2</sup>	b (L/mg)	q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	n	
سرب	۰/۰۷۲۶	۰/۰۳۱۳۳	۸۳۳/۳۳	۰/۹۵۸۵	۷/۴۱۸۳	۲۴۴۶/۶۳
کادمیوم	۰/۹۹۷	۰/۲۶۴۵	۸۷/۷۱	۰/۹۵۸۵	۱/۹۴۱۳	۱۸/۲۳۲۴

### بحث

در این تحقیق حذف فلزات سنگین کادمیوم و سرب با استفاده از جاذب اکسید گرافن مورد آزمایش قرار گرفت. با توجه به پارامترها و تحلیل آماری مدل درجه دوم ارائه شده، برای فلز کادمیوم مقدار بالای ضریب رگرسیون خطی R<sup>2</sup> (۰/۹۹۹۹) و R<sup>2</sup> Adjust بیانگر مطابقت داده‌های به‌دست آمده از مدل در حذف کادمیوم توسط اکسید گرافن سنتز شده و نیز بیانگر قدرت بالای مدل درجه دوم در پیش بینی

با توجه به داده‌های جدول ۷، مقدار ثابت n در معادله فروندلیچ برای فلز کادمیوم ۱/۹ و برای فلز سرب ۷/۴ است، که مناسب بودن مدل فروندلیچ برای فلز سرب را نشان می‌دهد. نمودار ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ برای فلزات کادمیوم و سرب در نمودار ۳ نشان داده شده است. جذب سطحی یون‌های فلز سرب در سطح تک لایه بر روی جاذب اتفاق افتاده است و مکان‌های جذب به‌صورت یکنواخت و مشابه روی سطح جاذب وجود دارد (۴۷).



نمودار ۳- نمودارهای ایزوترم جذب فلزات با جاذب اکسید گرافن در دمای ۲۵ °C، دوز جاذب ۰/۰۵ (g/L) و غلظت اولیه ۵۰ (mg/L) الف) نمودار جذب لانگمویر فلز کادمیوم، ب) نمودار جذب فروندلیچ فلز کادمیوم، ج) نمودار جذب لانگمویر فلز سرب، د) نمودار جذب فروندلیچ فلز سرب

فلزی با استفاده از اکسید گرافن در pH ۲ تا ۸ برای فلز کادمیوم مشاهده نمودند که با افزایش pH از ۳ تا ۴ ظرفیت جذب به سرعت افزایش می‌یابد و در pH ۵ تا ۸ ثابت می‌شود (۵۱، ۵۲).

بررسی تغییر متغیرها بر حسب فلز سرب نشان داد که، با افزایش pH اولیه از ۲ تا ۶، ظرفیت جذب از ۲۳ mg/g به ۸۹/۹ mg/g در غلظت ثابت ۵۰ mg/L افزایش می‌یابد. در مرحله اول با افزایش pH از ۲ تا ۴ ظرفیت جذب به سرعت افزایش یافته و پس از آن با افزایش pH از ۴ تا ۶ منحنی، با شیب کمتری افزایش می‌یابد. نتایج مطالعات مشابه Lakshmi و همکاران در سال ۲۰۱۵ نشان داد، جذب سرب از pH ۲ تا ۳ به سرعت افزایش یافته، سپس روند افزایش کندتر می‌گردد (۱۷، ۴۴). در مطالعات دیگر، بیشترین جذب در فلزات کادمیوم و سرب، در pH ۵/۳ تا ۶ رخ داده است (۵۳، ۵۴). جمع بندی نهایی اثر pH نشان می‌دهد، در pH برابر با ۵/۵ برای سرب و کادمیوم بیشترین مقدار جذب صورت گرفته است.

بررسی اثر غلظت بر حداکثر ظرفیت جذب، در شرایط بهینه (دمای ۲۵ °C) نشان داد که ظرفیت جذب سطحی اکسید گرافن با افزایش غلظت اولیه محلول برای فلز سرب از ۵۰ mg/L تا ۱۵۰ mg/L با روند نسبتاً یکنواختی از ۶۳ mg/g به ۱۳۵ mg/g و با افزایش غلظت اولیه محلول برای فلز کادمیوم از ۱۰ mg/L تا ۱۰۰ mg/L مقدار جذب از ۱/۲ mg/g به ۶۸ mg/g افزایش یافت. بیشترین مقدار جذب کادمیوم و سرب در غلظت‌های بالا صورت گرفت. علت این امر آن است که افزایش غلظت جاذب، باعث افزایش مساحت ویژه جاذب و دسترسی به سایت‌های بیشتر جذب شده و در نتیجه حداکثر میزان جذب فلزات سنگین افزایش می‌یابد.

همچنین مشاهده شد با افزایش غلظت محلول، زمان تعادل فرایند جذب کاهش می‌یابد. دلیل آن را می‌توان تجمع زیاد یون‌های فلز در اطراف جاذب و افزایش شانس برخورد فلز با جاذب دانست. بنابراین عامل تعیین کننده زمان تعادل، ظرفیت جاذب است. این در حالی است که در غلظت‌های کم، عامل تعیین کننده زمان تعادل، غلظت یون موجود در محلول است که نتایج به‌دست آمده با تحقیقات Lakshmi و همکاران

است. بنابراین هرچه مقدار  $R^2$  به یک نزدیک‌تر شود، قدرت مدل در توصیف تغییرات پاسخ به‌عنوان تابعی از متغیرهای مستقل بیشتر خواهد بود (۴۸). معنی دار بودن مدل برای حذف فلز کادمیوم با F بیان می‌شود که برابر با ۱۶۷۱۲ است. مقدار دقت کافی (Adeq-Precision)، اختلاف مقدار پاسخ پیش بینی شده مدل با مقدار متوسط خطای پیش بینی است، که مقدار بیشتر از ۴، تمایز مناسب مدل را نشان می‌دهد. این مقدار در یافته‌های حاصل از این پژوهش ۴۸۵ بود. برای فلز سرب نیز با توجه به پارامترها و تحلیل آماری انجام شده، مقدار بالای ضریب رگرسیون خطی  $R^2$  (۰/۹۹۹۹) و  $R^2$  Adjust و بیانگر حذف موثر سرب توسط اکسید گرافن و معنی دار بودن مدل برای فلز سرب با F برابر با ۸۱۴۱ است. مقدار Adeq-Precision برابر با ۳۱۳ به‌دست آمد.

به‌منظور بررسی تاثیر pH بر ظرفیت جذب اکسید گرافن، pH محلول برای فلزات کادمیوم و سرب مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج حاصل از تاثیر pH اولیه محلول نشان داد که مقدار حذف فلزات سنگین سرب و کادمیوم توسط نانو ذرات گرافن اکساید، تحت تاثیر pH محلول قرار می‌گیرد. فرایند جذب،  $OH^-$  و  $H^+$  دو یون مسئول و تعیین کننده برای بار سطحی هستند (۴۹).

برای فلز کادمیوم، با افزایش pH اولیه محلول از ۲ تا ۶، ظرفیت جذب سطحی اکسید گرافن بصورت مرحله‌ای از ۰/۲ mg/g به ۳۲/۲ mg/g افزایش می‌یابد. در مرحله اول با افزایش pH از ۲ تا ۴/۵ ظرفیت جذب به سرعت افزایش یافته و پس از آن با افزایش pH از ۴/۵ تا ۶، منحنی با شیب ثابتی افزایش یافته و بیشینه ظرفیت جذب برای کادمیوم در pH برابر با ۶ صورت می‌گیرد. در pH بیشتر از ۶ هر دو فلز کادمیوم و سرب شروع به رسوب کردند، به همین دلیل بالاترین مقدار برای pH در آزمایشات ۶ در نظر گرفته شد. همچنین Han و همکاران در تحقیقات مشابهی که بر روی فلز کادمیوم و سرب انجام دادند، مشاهده کردند در pH بیشتر از ۶ هر دو فلز شروع به رسوب می‌کنند (۵۰).

Sitco و همکاران در تحقیقات مشابه بر روی جذب یون‌های

فلزات سنگین کادمیوم و سرب بهینه سازی گردید. پس از بهینه سازی حداکثر ظرفیت جذب اکسید گرافن ساخته شده، برای فلز سرب در pH برابر با ۶، غلظت اولیه  $128 \text{ mg/L}$  و زمان تماس  $30 \text{ min}$  مقدار  $136 \text{ mg/g}$  و برای فلز کادمیوم در pH برابر با ۶، غلظت اولیه  $100 \text{ mg/L}$  و زمان تماس  $33 \text{ min}$  مقدار  $68 \text{ mg/g}$  به دست آمد.

در این مطالعه مقدار ضریب تعیین رگرسیون خطی  $R^2$  مطلوب بود و مقادیر ضریب تعیین تعدیل شده ( $R^2 \text{Adj}$ ) و ضریب تعیین پیش بینی ( $R^2 \text{Pred}$ ) مقادیر قابل قبولی داشتند. بزرگ بودن ضریب  $R^2$  تضمین کننده رضایت بخشی مدل درجه دوم و نشان دهنده پردازش خوب بر داده‌های مورد مطالعه است. نتایج نشان داد اکسید گرافن در فرایند جذب فلزات سنگین از محیط‌های آبی بر روی فلزات کادمیوم و سرب موثر بود. فرایند جذب تابعی از مقدار pH، غلظت اولیه محلول و زمان تماس بود. لازم به ذکر است در این مطالعه فقط تاثیر pH، زمان و غلظت آلاینده بررسی گردیده است اما عوامل دیگری از جمله دما و مقدار جاذب نیز در حداکثر ظرفیت جذب و میزان حذف فلزات سنگین تاثیر دارد و پیشنهاد می‌گردد با بررسی سایر عوامل تاثیرگذار نتایج بهتری حاصل گردد.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کردند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه با عنوان "ارزیابی زیست محیطی گرافن اکسید در بی تحرک سازی خاک‌های آلوده به فلزات سنگین کروم، کادمیوم و سرب" در مقطع دکتری و با کد ۷۶۷۸ انجام شده است. مولفین این مقاله کمال سپاسگزاری خود را از دانشگاه علوم و تحقیقات تهران، دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران و دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان به منظور کمک در استفاده از آزمایشگاه‌های تخصصی اعلام می‌دارند.

تطابق داشت (۵۵). در غلظت‌های مختلف، شدت جذب در ابتدا ثابت بود ولی با گذشت زمان تغییرات کمی ایجاد شد و نهایتاً به یک مقدار ثابت رسید. بعد از رسیدن به زمان تعادل، مقدار یون‌های جذب شده با گذشت زمان تغییر چندانی نکرد (۵۶). نتایج به دست آمده از این پژوهش در مورد تاثیر زمان بر حداکثر ظرفیت جذب نشان داد، با افزایش زمان تماس، راندمان جذب تغییر قابل توجهی نداشته است. در مطالعه بر روی تاثیر غلظت اولیه و زمان تماس جاذب در حذف یون‌های فلزی محققان دیگری از جمله Barassi و همکاران و همچنین Ramana و همکاران، زمان تماس بهینه برای رسیدن به شرایط تعادل را کمتر از  $60 \text{ min}$  عنوان کردند (۵۹-۵۷). فرایند جذب در مراحل اولیه سریعتر، و در مراحل بعدی، به تدریج میزان جذب کندتر شد که مربوط به کاهش چشمگیر سایت‌های پیوند در سطح اکسید گرافن و تجمع بین ذرات است (۶۰).

نتایج آزمایش ایزوترم‌های جذب با مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ، با انتخاب pH، زمان تماس و غلظت‌های اولیه متفاوت برای فلزات سنگین بررسی شد. داده‌های نمودار ۳ نشان می‌دهد، مقدار  $R^2$  به دست آمده از روش ایزوترم لانگمویر برای فلز کادمیوم ( $R^2=0.99$ )، بزرگتر از فروندلیچ بود، که نشان‌دهنده انطباق بهتر روند جذب با ایزوترم لانگمویر بوده و برای فلز سرب ایزوترم فروندلیچ به علت ضریب همبستگی بالای به دست آمده ( $R^2=0.95$ ) نسبت به ایزوترم لانگمویر انطباق بهتری داشت.

نتایج به دست آمده با مطالعه Mehraşbi که جذب سرب و کادمیم را بر روی پوست موز اصلاح شده مورد بررسی قرار دادند، مطابقت داشت (۶۱).

### نتیجه گیری

در پژوهش حاضر به منظور بررسی فرایند حذف فلزات سنگین کادمیوم و سرب از نانو ذرات اکسید گرافن که با استفاده از روش هامرز سنتز گردید، از روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی باکس بنکن، جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ استفاده شد. تعدادی از پارامترهای موثر در فرایند حذف

## References

1. Amarasinghe B, Williams R. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2007;132(1-3):299-309.
2. Fan L, Luo C, Sun M, Qiu H. Synthesis of graphene oxide decorated with magnetic cyclodextrin for fast chromium removal. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22(47):24577-83.
3. Shahmohammadi HZ, Moazed H, Jafarzadeh Haghighi N, Saadati N. Removal of low concentrations of cadmium from water using improved rice husk. *First National Conference of Environmental Engineering*; 2008; Tehran (in Persian).
4. Yang Y, Wu W-q, Zhou H-h, Huang Z-y, Ye T-t, Liu R, et al. Adsorption behavior of cross-linked chitosan modified by graphene oxide for Cu (II) removal. *Journal of Central South University*. 2014;21(7):2826-31.
5. Leyva-Ramos R, Fuentes-Rubio L, Guerrero-Coronado RM, Mendoza-Barron J. Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 1995;62(1):64-67.
6. Mohan D, Singh KP, Singh VK. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;135(1-3):280-95.
7. Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*. 2011;92(3):407-18.
8. Wang X, Guo Y, Yang L, Han M, Zhao J, Cheng X. Nanomaterials as sorbents to remove heavy metal ions in wastewater treatment. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*. 2012;2(7):1000154.
9. Pan B, Pan B, Zhang W, Lv L, Zhang Q, Zheng S. Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. *Chemical Engineering Journal*. 2009;151(1-3):19-29.
10. Zhao X, Lv L, Pan B, Zhang W, Zhang S, Zhang Q. Polymer-supported nanocomposites for environmental application: a review. *Chemical Engineering Journal*. 2011;170(2-3):381-94.
11. Liu M, Chen C, Hu J, Wu X, Wang X. Synthesis of magnetite/graphene oxide composite and application for cobalt (II) removal. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115(51):25234-40.
12. McGrail BT, Mangadlao JD, Rodier BJ, Swisher J, Advincula R, Pentzer E. Selective mono-facial modification of graphene oxide nanosheets in suspension. *Chemical Communications*. 2016;52(2):288-91.
13. Smith SC, Rodrigues DF. Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: a review of mechanisms and applications. *Carbon*. 2015;91:122-43.
14. Jiang J-W, Lan J, Wang J-S, Li B. Isotopic effects on the thermal conductivity of graphene nanoribbons: Localization mechanism. *Journal of Applied Physics*. 2010;107(5):054314.
15. Kim P, Shi L, Majumdar A, McEuen P. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physical Review Letters*. 2001;87(21):215502.
16. Yu T, Ni Z, Du C, You Y, Wang Y, Shen Z. Raman mapping investigation of graphene on transparent flexible substrate: The strain effect. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(33):12602-605.
17. Hao L, Song H, Zhang L, Wan X, Tang Y, Lv Y. SiO<sub>2</sub>/graphene composite for highly selective adsorption of Pb (II) ion. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012;369(1):381-87.
18. Sitko R, Turek E, Zawisza B, Malicka E, Talik E, Heimann J, et al. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. *Dalton Transactions*. 2013;42(16):5682-89.
19. Fan L, Luo C, Sun M, Li X, Qiu H. Highly selective adsorption of lead ions by water-dispersible magnetic chitosan/graphene oxide composites. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2013;103:523-29.
20. Kumar S, Nair RR, Pillai PB, Gupta SN, Iyengar M, Sood A. Graphene oxide-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014;6(20):17426-36.
21. Jaishankar M, Tseten T, Anbalagan N, Mathew BB, Beeregowda KN. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*. 2014;7(2):60-72.
22. Harikumar P, Nasir U, Rahman MM. Distribution

- of heavy metals in the core sediments of a tropical wetland system. *International Journal of Environmental Science & Technology*. 2009;6(2):225-32.
23. Snow ET, Xu L-S. Effects of chromium (III) on DNA replication in vitro. *Biological Trace Element Research*. 1989;21(1):61-71.
  24. Uluozlu OD, Sari A, Tuzen M, Soylak M. Biosorption of Pb (II) and Cr (III) from aqueous solution by lichen (*Parmelina tiliaceae*) biomass. *Bioresource Technology*. 2008;99(8):2972-80.
  25. Lomasney AR, Guillo C, Sidebottom AM, Roper MG. Optimization of capillary electrophoresis conditions for a glucagon competitive immunoassay using response surface methodology. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2009;394(1):313-19.
  26. Yetilmezsoy K, Demirel S, Vanderbei RJ. Response surface modeling of Pb (II) removal from aqueous solution by *Pistacia vera* L.: Box-Behnken experimental design. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;171(1-3):551-62.
  27. Hummers Jr WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 1958;80(6):1339-39.
  28. Chaiyakun S, Witit-Anun N, Nuntawong N, Chindaudom P, Oaew S, Kedkeaw C, et al. Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets. *Procedia Engineering*. 2012;32:759-64.
  29. Zhao G, Ren X, Gao X, Tan X, Li J, Chen C, et al. Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions on few-layered graphene oxide nanosheets. *Dalton Transactions*. 2011;40(41):10945-52.
  30. Zhao G, Wen T, Yang X, Yang S, Liao J, Hu J, et al. Preconcentration of U (VI) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions. *Dalton Transactions*. 2012;41(20):6182-88.
  31. Belay AA. Impacts of chromium from tannery effluent and evaluation of alternative treatment options. *Journal of Environmental Protection*. 2010;1:53-58.
  32. Li H, Bi S, Liu L, Dong W, Wang X. Separation and accumulation of Cu (II), Zn (II) and Cr (VI) from aqueous solution by magnetic chitosan modified with diethylenetriamine. *Desalination*. 2011;278(1-3):397-404.
  33. Chen Z-B, Cui M-H, Ren N-Q, Chen Z-Q, Wang H-C, Nie S-K. Improving the simultaneous removal efficiency of COD and color in a combined HABMR-CFASR system based MPDW. Part 1: Optimization of operational parameters for HABMR by using response surface methodology. *Bioresource Technology*. 2011;102(19):8839-47.
  34. Wu J, Zhang H, Oturan N, Wang Y, Chen L, Oturan MA. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>) anode. *Chemosphere*. 2012;87(6):614-20.
  35. Khajeh M. Optimization of microwave-assisted extraction procedure for zinc and copper determination in food samples by Box-Behnken design. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2009;22(4):343-46.
  36. Khajeh M. Optimization of process variables for essential oil components from *Satureja hortensis* by supercritical fluid extraction using Box-Behnken experimental design. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2011;55(3):944-48.
  37. Can MY, Kaya Y, Algur OF. Response surface optimization of the removal of nickel from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresource Technology*. 2006;97(14):1761-65.
  38. Kiran B, Kaushik A, Kaushik C. Response surface methodological approach for optimizing removal of Cr (VI) from aqueous solution using immobilized cyanobacterium. *Chemical Engineering Journal*. 2007;126(2-3):147-53.
  39. APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
  40. Omar H, Moloukhia H. Use of activated carbon in removal of some radioisotopes from their waste solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;157(2-3):242-46.
  41. Talib NAA, Salam F, Yusof NA, Ahmad SAA, Sulaiman Y. Modeling and optimization of electrode modified with poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/graphene oxide composite by response surface methodology/Box-Behnken design approach. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017;787:1-10.
  42. Li K, Wang X. Adsorptive removal of Pb (II) by activated carbon prepared from *Spartina alterniflora*: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Bioresource Technology*. 2009;100(11):2810-15.



43. Ramkumar J, Chandramouleeswaran S, Sudarsan V, Mishra R, Kaushik C, Raj K, et al. Borosilicate glasses modified with organic ligands: A new selective approach for the removal of uranyl ion. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;154(1-3):513-18.
44. Lingamdinne LP, Koduru JR, Choi Y-L, Chang Y-Y, Yang J-K. Studies on removal of Pb (II) and Cr (III) using graphene oxide based inverse spinel nickel ferrite nano-composite as sorbent. *Hydrometallurgy*. 2016;165:64-72.
45. Jamali HA, Dindarloo K, Nikpey A. Optimization of metal working fluids treatment using ferric chloride by application of response surface methodology (RSM). *Journal of Preventive Medicine*. 2015;2(1):10-20 (in Persian).
46. Iram M, Guo C, Guan Y, Ishfaq A, Liu H. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;181(1-3):1039-50.
47. Ghafari S, Aziz HA, Isa MH, Zinatizadeh AA. Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation–flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(2-3):650-56.
48. Zarei H, Mahvi A, Nasserri S, Nabizadeh Noudehi R, Shemirani F. Modeling adsorption on fluoride and application of Box–Behnken design and response surface methodology for arsenic (V) removal from aqueous solution using Nano-Scale Alumina on Multi Walled Carbon Nanotube. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2015;8(3):309-22 (in Persian).
49. Lu J, Li Y, Yan X, Shi B, Wang D, Tang H. Sorption of atrazine onto humic acids (HAs) coated nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009;347(1-3):90-96.
50. Han R, Zhang J, Zou W, Shi J, Liu H. Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;125(1-3):266-71.
51. Depci T, Kul AR, Önal Y. Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: study in single-and multi-solute systems. *Chemical Engineering Journal*. 2012;200:224-36.
52. Zhao G, Li J, Ren X, Chen C, Wang X. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environmental Science & Technology*. 2011;45(24):10454-62.
53. Fan L, Luo C, Li X, Lu F, Qiu H, Sun M. Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;215:272-79.
54. Jafari Kang A, Baghdadi M, Pardakhti A. Removal of cadmium and lead from aqueous solutions by magnetic acid-treated activated carbon nanocomposite. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(40):18782-98.
55. Vasudevan S, Lakshmi J, Sozhan G. Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;192(1):26-34.
56. Kumar U. Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review. *Scientific Research and Essays*. 2006;1(2):33-37.
57. Barassi G, Valdés A, Araneda C, Basualto C, Sapag J, Tapia C, et al. Cr (VI) sorption behavior from aqueous solutions onto polymeric microcapsules containing a long-chain quaternary ammonium salt: kinetics and thermodynamics analysis. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;172(1):262-68.
58. Ramana DV, Reddy DHK, Yu JS, Seshaiiah K. Pigeon peas hulls waste as potential adsorbent for removal of Pb (II) and Ni (II) from water. *Chemical Engineering Journal*. 2012;197:24-33.
59. Sari A, Tuzen M. Kinetic and equilibrium studies of Pb (II) and Cd (II) removal from aqueous solution onto colemanite ore waste. *Desalination*. 2009;249(1):260-66.
60. Dursun AY. A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper (II) and lead (II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*. *Biochemical Engineering Journal*. 2006;28(2):187-95.
61. Mehrasbi M. Heavy metal removal from aqueous solution by adsorption on modified banana shell. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2008;1(1):57-66 (in Persian).



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Removal of heavy metals of cadmium and lead from aqueous solutions using graphene oxide nanosheets process optimization by response surface methodology

N Rouniasi<sup>1</sup>, SM Monavari<sup>1,\*</sup>, MA Abdoli<sup>2</sup>, M Baghdadi<sup>2</sup>, A Karbasi<sup>2</sup>

1- Department of Environment, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2- School of Environment, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 3 April 2018

**Revised:** 19 June 2018

**Accepted:** 23 June 2018

**Published:** 17 September 2018

**Keywords:** Oxide graphene, Heavy metals, Response surface method, Removal, Surface absorption

**\*Corresponding Author:**

monavarism@yahoo.com

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Water pollution due to heavy metals is a critical and increasing problem worldwide. In this study, removal of cadmium and lead heavy metals using a graphene oxide (GO) adsorbent was examined.

**Materials and Methods:** GO nanosheets were synthesized through Hummer's method, and its characterizations were examined using FTIR, XRD, and SEM. The effect of independent variables pH, contact time and initial concentration of the solution on removal efficiency of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> using response surface methodology was evaluated according to Box-Behnken experimental design. Applying quadratic model, adsorption rate of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> achieved 99%. ANOVA was applied for statistical analysis of responses.

**Results:** According to SEM images, the average size of graphene oxide sheets was 1 to 3 μm. After optimization through RSM, the adsorption capacity for Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> was 136 mg/g and 68 mg/g, respectively. Examination of the isotherms suggested that Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> adsorption follows Langmuir and Freundlich isotherm, respectively.

**Conclusion:** the results show that the graphene oxide performed well in removing both Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions. The most influential parameters on the above-mentioned heavy metals adsorption were pH of the solution and the initial concentration.