

حذف سرب از محلول‌های آبی با استفاده از نانوگرافن اکسید اصلاح‌شده با ملامین

حسن رضائی و نازنین پارسا

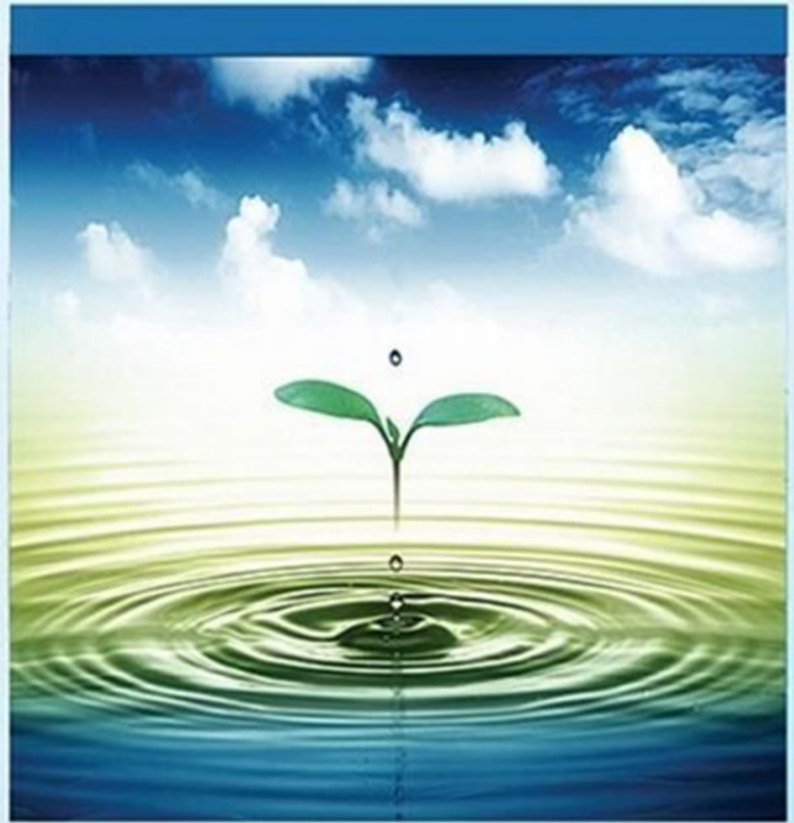
دوره ۷، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۰، صفحات ۴۲۲-۴۳۲

Vol. 7(3), Autumn 2021, 422-432

DOI: 10.22034/JEWE.2021.269866.1504

**Removal of Pb Ions from Aqueous Solutions
Using Melamine Modified Nanographene Oxide**

Rezai, H. and Parsa, N.



www.jewe.ir

OPEN ACCESS

ارجاع به این مقاله:

رضائی، ح. و پارسا، ن. (۱۴۰۰). حذف سرب از محلول‌های آبی با استفاده از نانوگرافن اکسید اصلاح‌شده با ملامین. محیط‌زیست و مهندسی آب، دوره ۷، شماره ۳، صفحات: ۴۲۲-۴۳۲.

Citing this paper: Rezai, H. and Parsa, N. (2021). Removal of Pb ions from aqueous solutions using melamine modified nanographene oxide. Environ. Water Eng., 7(3), 422-432. DOI: 10.22034/JEWE.2021.269866.1504

مقاله پژوهشی

حذف سرب از محلول‌های آبی با استفاده از نانوگرافن اکسید اصلاح‌شده با ملامین

دکتر حسن رضائی^{۱*} و نازنین پارسا^۲

^۱دانشیار، گروه محیط‌زیست، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران
^۲کارشناسی ارشد، گروه محیط‌زیست، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

*نویسنده مسئول: hassanrezaei@gau.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۱۴۰۰/۰۱/۲۱]

تاریخ بازنگری: [۱۴۰۰/۰۱/۰۵]

تاریخ دریافت: [۱۳۹۹/۱۱/۰۵]

چکیده

در سال‌های اخیر روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی به کار برده می‌شود که فرایند جذب سطحی یکی از آن‌ها است. نانو ذرات گرافن اکسید به علت ظرفیت جذب و سطح ویژه بالا بسیار مورد توجه و استفاده قرار گرفته است. در این پژوهش از جاذب نانوگرافن اکسید اصلاح‌شده به وسیله ملامین برای حذف فلز سنگین سرب از محیط آبی استفاده شد. آزمایش‌ها در محدوده pH (۳-۸)، دما (۱۵-۵۰ °C)، غلظت سرب (۵-۲۰۰ mg/l)، مقدار جاذب (۰/۰۶-۰/۰۱ g/l) و زمان تماس (min) ۱۵-۱۵ انجام شدند. یافته‌ها نشان داد حداکثر راندمان جذب سرب به وسیله نانوگرافن اکسید اصلاح‌شده در شرایط pH=۶، غلظت ۲۰ mg/l، زمان تماس ۶۰ min، دمای محیط ۲۲ °C و جرم جاذب ۰/۰۱ g/l رخ داد. در بررسی ایزوترم‌های تعادلی فلز مدل فروندلیچ دارای تطابق بیشتری با داده‌های آزمایش داشت. با توجه به اینکه مدل فروندلیچ برای توصیف سطوح ناهمگن جاذب است. می‌توان نتیجه گرفت جذب سرب به وسیله نانوگرافن اکسید به صورت چندلایه انجام گرفته است. نانوگرافن اکسید اصلاح‌شده با دارا بودن مساحت سطح بسیار زیاد، آب‌گریز بودن، چگالی بار منفی بالا، سادگی ساخت و جذب بالا به‌عنوان یک جاذب مؤثر برای حذف فلزات را می‌توان به کار برد. با توجه به نتایج این پژوهش از جاذب نانوگرافن اکسید اصلاح‌شده با ملامین با کارایی بالای ۹۸/۸٪ برای حذف سرب از محلول‌های آبی می‌توان استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: ایزوترم تعادلی؛ جذب سطحی؛ سرب؛ گرافن اکسید

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر میزان فلزات سنگین در محیط‌های آبی زیاد شده است که یکی از دلایل آن افزایش فعالیت‌های صنعتی است. منابع تولیدی فلزات سنگین شامل: آبخاری، نساجی، باتری‌سازی، سرامیک، شیشه، صنایع الکتریکی و معدن‌کاوی است (Wang et al. 2011). یکی از مهم‌ترین مشکلات محیط‌زیستی، آلودگی فلزات سنگین است که به انسان و حیات وحش نیز آسیب می‌رساند. این آلاینده‌ها قابلیت تجمع زیستی در طول زنجیره غذایی را داشته و قابل تجزیه بیولوژیکی هستند. سرب یکی از فلزات سنگین خطرناک است که در پساب صنعتی و خاک‌های آلوده، سوخت اتومبیل و شیرابه‌های اسیدی یافت می‌شود (Machida et al. 2004). سرب از طریق تنفس، بلعیدن و نوشیدن به بدن وارد می‌شوند و تجمع پیدا می‌کنند. هنگامی که سرب در آب آشامیدنی وجود داشته باشد حتی در مقدار کم نیز در طولانی مدت عوارض مختلفی مانند تهوع، کاهش هوشیاری، تشنج و کما برای انسان به وجود می‌آورد (Li et al. 2010). مطالعات صورت گرفته نشان می‌دهد در معرض قرار گرفتن طولانی مدت سرب بر اندام‌های داخلی بدن مانند کبد و کلیه و مغز تأثیر می‌گذارد و نزدیک ۴۰ تا ۵۰٪ سرب از طریق بینی وارد ریه می‌شود (Shi et al. 2015). کودکان نسبت به افراد بالغ بیش‌تر در معرض خطر هستند زیرا ۴۰٪ سرب در بدن کودکان جذب اندام‌های خاص شده و باعث بیماری‌های قلبی و عروقی، کاهش هوش و اختلال در رشد می‌گردد (Shiomi. 2015).

روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین وجود دارد که شامل: تبادل یون، استخراج با حلال، فیلتراسیون، الکترودیالیز، ته‌نشست شیمیایی، اسمز معکوس و جذب سطحی است (Ghorbani et al. 2008). جذب سطحی دارای جاذب‌های متنوع است و با داشتن ویژگی‌هایی همچون کم‌هزینه بودن، کارایی بالا و کاربرد آسان بسیار مورد استفاده قرار گرفته است (Amini et al. 2009). نانوذرات گرافن اکسید دارای جذب سطحی و پتانسیل بالا است و راندمان بالایی در حذف فلزات سنگین دارد (Asemaneh et al. 2018). وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند اپوکسی، هیدروکسیل، کربونیل کربوکسیل و داشتن چگالی زیاد یون منفی در این ماده باعث شده است جاذب آب‌دوست باشد و توانایی بالایی در جذب یون فلزات در محیط آبی داشته باشد

(Dreyer et al. 2010; Amooghin et al. 2019). اصلاح نانوذرات گرافن اکسید به وسیله مولکول‌های آلی باعث می‌شود روند جذب بهتر انجام شود (Perreault et al. 2015).

Rashidifard and Amiri (2019) به بررسی کارایی گرافن اکسید در جذب سم مالاتیون از محیط‌های آبی پرداختند. نتایج آزمایش نشان داد که pH بهینه برای جذب سم مالاتیون برابر ۷ و درصد حذف در این pH برابر ۹۹/۸ بود و در کم‌تر از ۲ min بیش‌ترین میزان جذب مشاهده شد. نتایج نشان داد، جاذب سنتز شده قابلیت جذب خوبی دارد.

Saghapour et al. (2013) به حذف یون‌های سرب به وسیله جذب بر روی ورق‌های نانوغرافن پرداختند. نتایج نشان داد که نانوغرافن یک جاذب خوب برای جذب یون‌های سرب (II) از محلول‌های آبی است و می‌تواند تا ۷۹/۸٪ از یون‌های سرب (II) موجود در یک محلول را جذب سطحی کند. با توجه به نتایج دو پژوهش قبل، انتظار می‌رود که جاذب گرافن اکسید ظرفیت جذب بالایی در حذف سرب از محلول‌های آبی داشته باشد. Cao et al. (2016) از کربن مغناطیسی نیتروژن تقویت شده با ملامین برای حذف کروم VI استفاده کردند و جذب بسیار خوبی (۲۰۰۱/۴ mg /g) رخ داد.

Seo et al. (2016) مشاهده کردند جاذب ملامین-کروم-MOF در مقایسه با MOF اصلاح نشده، افزایش ۱/۵ برابری در حذف جذبی شیرین‌کننده‌های مصنوعی از آب داشت. استفاده از ملامین در پژوهش‌های ذکر شده نشان داد وجود ملامین باعث افزایش درصد حذف و ظرفیت جذب می‌شود. ملامین دارای گروه‌های آمینواسید است که نشان دهنده پتانسیل بالای آن برای حذف یون‌های فلزات سنگین به‌عنوان یک جاذب است. در این پژوهش نانوغرافن اکسید به وسیله ملامین اصلاح شد و هدف از این پژوهش جذب مؤثر فلز سنگین سرب با استفاده از نانوغرافن اکسید اصلاح شده و همچنین تعیین پارامترهای مؤثر بر حذف فلز سنگین سرب از محلول‌های آبی و کارایی و قدرت جذب نانوغرافن اکسید اصلاح شده برای حذف فلزات بود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

جهت تهیه محلول‌های حاوی سرب، از نمک سرب نترات $Pb(NO_3)_2$ و برای تنظیم pH از محلول‌های ۰/۱ نرمال



نانوگرافن اکسید کرده و از ملامین (۴،۶ و تری‌آزین ۱،۳ و ۵ تری آمین) به‌عنوان اصلاح‌کننده استفاده شد.

۲-۴- آماده‌سازی محلول استاندارد سرب

ابتدا یک محلول استوک 1000 mg/l از سرب با حل کردن $1/6853 \text{ g}$ نمک سرب $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ و بالن 1000 ml تهیه شد. مقدار نمک محاسبه‌شده نیترات سرب با استفاده از ترازوی با دقت $0/001$ وزن شد و آن را در بالن حجم‌سنجی 1000 l ریخته و با آب مقطر دیونیزه به حجم رسانده شد. برای ساخت غلظت‌های مورد نظر سرب ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و 200 mg/l از این محلول استفاده شد.

۲-۵- جذب سرب در سیستم ناپیوسته

با توجه به پژوهش‌های صورت گرفته در جذب فلزات سنگین ۵ پارامتر دما، زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه و pH در حذف آلاینده‌ها نقش مهمی دارند. آزمایش در محدوده pH (۳-۸)، دما (15°C - 50°C)، غلظت سرب (5 mg/l - 200) مقدار جاذب ($0/06 \text{ g}$ - $0/1 \text{ g}$) و زمان تماس (15 min - 150) انجام شد. تأثیر هر یک از پارامترها در حذف فلز سنگین به‌وسیله نانوگرافن اکسید اصلاحی بررسی شد. یکی از پارامترها در هر مرحله متغیر و بقیه ثابت در نظر گرفته شد. آزمایش‌ها در سیستم ناپیوسته و دو بار تکرار انجام شد. شرایط اولیه برای هر یک از پارامترها $\text{pH}=6$ ، غلظت اولیه فلز 20 mg/l ، زمان تماس 60 min ، مقدار جاذب $0/1 \text{ g}$ و دما 22°C در نظر گرفته شد. حجم مورد نظر از محلول ساخته‌شده گرفته شد و در بالن 100 ml با آب مقطر دیونیزه به حجم رسانده و به بشر 250 ml منتقل شد و با pH سنج، pH را تنظیم کرده سپس جاذب وزن شده و آن را در ارلن 250 mL منتقل و محلول را نیز اضافه کرده و آن را در شیکر گذاشته و با سرعت 120 rpm و زمان و دمای مشخص تنظیم کرده و سپس آن در فالكون‌های 50 ml ریخته و سپس نمونه را به مدت 5 min با دور 3000 rpm در سانتریفیوژ قرار داده و محلول مورد نظر از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور کرده و 1 ml نیتریک اسید 32% برای جلوگیری از ته‌نشینی یون‌های فلزی به آن اضافه شد و در داخل یخچال نگهداری شد. غلظت پایانی محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی مشخص و از نرم افزار اکسل ورژن ۲۰۱۳ برای تحلیل داده‌ها و میزان حذف استفاده شد و با استفاده از رابطه‌های درصد حذف، ظرفیت جذب و ایزوترم-های جذب داده‌ها بررسی شدند.

HCl و NaOH استفاده شد که این مواد و گرافن از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. برای رقیق کردن محلول‌ها از آب دیونیزه استفاده شد.

۲-۲- وسایل و تجهیزات آزمایشگاهی

دستگاه‌های استفاده‌شده برای آزمایش شامل: دستگاه pH متر مدل AZ 8653 ساخت کشور تایوان برای بررسی مقدار pH، از ترازوی دیجیتالی مدل (Bands Bs-3003) با دقت $0/001$ برای وزن کردن، دستگاه انکوباتور شیکر مدل 4000 IC Ikaks ساخت آلمان برای مخلوط شدن جاذب و آلاینده‌های محلول استفاده شد. از سانتریفیوژ مدل Hermle Z300 با دور 4000 rpm ساخت آمریکا برای جدا کردن ذرات معلق از محلول و از دستگاه جذب اتمی شعله (AAS) مدل Uniam919 ساخت انگلستان برای مقدار غلظت تعادلی پایانی استفاده شد.

۲-۳- تهیه جاذب نانوگرافن اکسید اصلاح‌شده

سنتز نانو ساختار گرافن با روش هامر انجام شد. ابتدا 360 ml سولفوریک اسید و 40 ml فسفریک اسید و 4 g گرافیت را با هم مخلوط کرده و به آرامی هم‌زده شد و به تدریج مقدار 18 g پتاسیم پرمنگنات به واکنش اضافه شد، هنگامی که دمای واکنش به حدود 35°C تا 40°C رسید ظرف را به حمام روغن با دمای 50°C منتقل شد و به مدت 12 hr هم‌زده شد و بعد از آن ظرف را بیرون آورده و اجازه داده شد در دمای محیط بماند، سپس در زیر هود ظرف را به داخل بشر محتوی 3 ml هیدروژن پراکسید و 400 ml آب یخ منتقل کرده تا پتاسیم پرمنگنات واکنش نداده جدا شود. با استفاده از سانتریفیوژ مواد جامد داخل ظرف را جدا کرده و با 200 ml آب شستشو داده و دوباره با سانتریفیوژ مواد جامد را جدا کرده و با 200 ml اتانول و 200 ml کلریدیک اسید 30% دو بار شستشو داده تا همه یون‌های فلزی و اسیدهای استفاده‌شده جدا گردد. ماده تشکیل‌شده به روش انجمادی خشک گردید و برای از بین بردن رطوبت باقی‌مانده محصول به مدت یک‌شب در دمای 50°C در کوره خلأ قرار گرفت و محصول تولیدشده، گرافن اکسید بود (Gharebiglo et al. 2016). برای افزایش کارایی گرافن اکسید آن را به روش مکانیکی تبدیل به

۲-۶- درصد جذب و ظرفیت جذب فلز سرب

درصد حذف سرب با استفاده از جاذب از رابطه (۱) به دست می‌آید.

$$A = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

که، C_i غلظت اولیه فلز (mg/l) و C_e غلظت نهایی فلز (mg/l) و A درصد حذف می‌باشد. مقدار جذب یا ظرفیت جذب تعادل از رابطه (۲) محاسبه می‌شود.

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

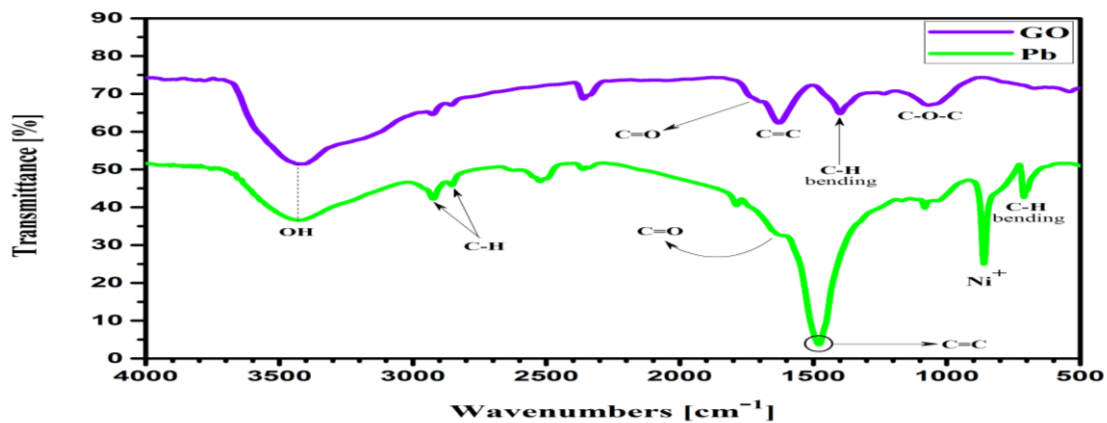
که، M جرم جاذب (g)، V حجم نمونه (l) و q_e ظرفیت جذب تعادل (mg/g) (Rezaei, 2016).

۳- یافته‌ها و بحث

۳-۱- بررسی مشخصات جاذب

۳-۱-۱- طیف‌سنجی مادون قرمز

برای تعیین ساختار گروه‌های عاملی در جاذب از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) مدل Tensor 27 شرکت Bruker آلمان استفاده شد. در شکل (۱) طیف‌های FTIR قبل و بعد از جذب فلزات سنگین سرب را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر طیف‌ها مشخص شده، گروه‌های عاملی هیدروکسیل و یا آمینو، کربونیل و نیز پیوند دوگانه کربن-کربن بیانگر شرایط خوب جاذب برای جذب فلزات سنگین سرب را نشان می‌دهد.



شکل ۱- طیف‌سنجی FTIR نانوذرات اکسید گرافن قبل و بعد جذب

Fig. 1 FTIR spectroscopy of graphene oxide nanoparticles before and after adsorption

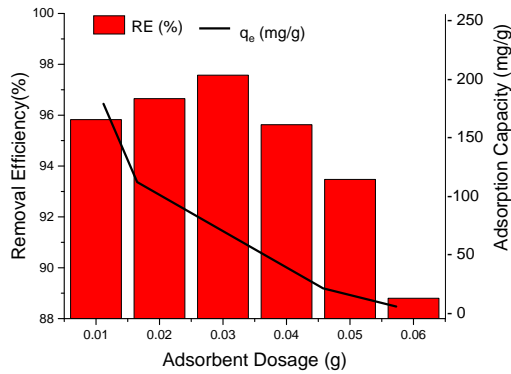
دست آمد. سپس با افزایش pH از ۶ به ۸٪ حذف و ظرفیت جذب کاهش یافت. تحلیل آماری داده‌ها با آزمون یک‌طرفه ANOVA نشان داد که سطوح مختلف pH اثر معنی‌داری بر درصد حذف و ظرفیت جذب دارد ($p < 0.05$). با استفاده از آزمون دانکن مشخص شد برای درصد حذف pH ۶ با ۷ و همچنین ۵ با ۸ تفاوت معناداری وجود ندارد. حال آنکه در ظرفیت جذب بین پارامترها تفاوت معنادار وجود دارد. به علت وجود ترکیبات آلاینده در فضای خلل و فرج جاذب، هر چه pH به سمت محیط خنثی برود میزان جذب زیاد می‌شود (Momeni et al. 2017). دافعه الکترواستاتیک بین سرب و جاذب با بار مثبت باعث کاهش بیش‌تر جذب می‌شود. با افزایش pH، پروتئین NH_3^+ کاهش می‌یابد. بیش‌تر NH_2^- بازیابی شد و میزان سرب جذب‌شده افزایش

۳-۱-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی ساختار همگنی و ناهمگنی جاذب با استفاده از تحلیل‌های ریخت‌شناسی بررسی شد. برای تعیین ریخت‌شناسی گرافن اکسید از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل FEI NOVA NanoSEM 450 ساخت ژاپن استفاده شد. شکل (۲) تصاویر (FE-SEM) قبل و بعد از جذب نانوغرافن اکسید را نشان می‌دهد. ساختار متخلخل بر خاصیت جذب بالای این جاذب اشاره دارد.

۳-۲- پارامترهای مؤثر در حذف فلز سرب

۳-۲-۱- اثر pH اولیه

با توجه به شکل (۳) مشخص شد با افزایش pH درصد حذف و ظرفیت جذب یون سرب افزایش یافته به‌طوری‌که در pH=۶ به‌ترتیب ۹۵/۸۲۵٪ و ۱۹۱/۶۵ mg/g و بیش‌ترین مقدار به-

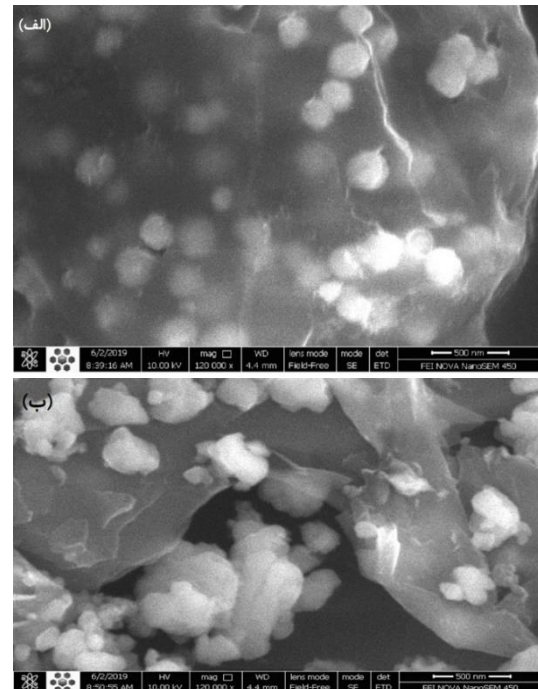


شکل ۴- تأثیر تغییرات مقدار جاذب بر ظرفیت جذب سرب (pH: ۶، غلظت اولیه، ۲۰ mg/L، زمان تماس ۶۰ min، دمای ۲۲ °C)
 Fig. 4 Effect of adsorbent dose changes on Pb removal (initial concentration: 20 mg/L, contact time: 60 min, pH:6 and temperature of 22 °C)

۲-۳- اثر مقدار جاذب بر حذف سرب

با توجه به شکل (۴) بیشترین درصد حذف ۹۷/۵۷۵٪ می-باشد که در مقدار جاذب ۰/۰۳ g اتفاق می‌افتد و بیشترین ظرفیت جذب ۱۹۱/۶۵ mg/g در مقدار جاذب ۰/۰۱ g است. با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب نانوغرافن اکساید برای جذب سرب کاهش پیدا کرد. درصد حذف از ۰/۰۱ تا ۰/۰۳ جاذب، روند افزایشی و از ۰/۰۳ تا ۰/۰۶ روند کاهشی دارد. تحلیل با آزمون ANOVA یک‌طرفه نشان داد که مقادیر مختلف نانوذرات گرافن اکساید اثر معناداری بر میزان حذف و ظرفیت جذب سرب دارد ($p < 0.05$). با استفاده از آزمون دانکن ظرفیت جذب مشخص شد بین مقدار جاذب ۰/۰۱ و ۰/۰۴ تفاوت معناداری وجود ندارد. مقدار جاذب ۰/۰۱ به عنوان بهینه انتخاب شد. با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. ولی درصد حذف ابتدا با افزایش جاذب زیاد می‌شود ولی پس از آن روند کاهشی به خود می‌گیرد. در نتیجه درصد حذف با افزایش بیش از اندازه جاذب کاهش می‌یابد که علت آن افزایش میزان برخورد و آزاد بودن باندهای روی جاذب است و پس از آن مقدار باندها رو به کاهش می‌رود. (Naghizadeh (2015) and Momeni and Momeni به حذف سرب و کروم به وسیله نانو ذرات گرافن پرداختند. ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب کاهش می‌یابد و مقدار بهینه برای ظرفیت جذب ۰/۰۱ g جاذب است. درصد حذف با افزایش جاذب از ۰/۰۱ تا ۰/۰۳ بیشتر می‌شود ولی پس از آن با بیش‌تر شدن جاذب درصد حذف کاهش پیدا می‌کند و این مطلب با نتایج پژوهش حاضر مطابقت دارد.

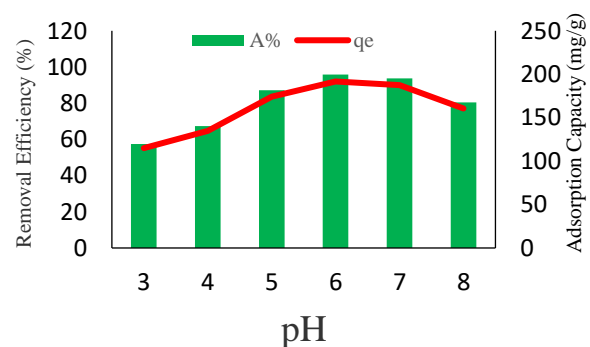
یافت. با استفاده از تنظیم pH، سرب می‌تواند به راحتی جذب شود (Yin et al. 2018).



شکل ۲- FE-SEM نانوذرات گرافن اکساید: الف- قبل از جذب و ب- بعد از جذب سرب

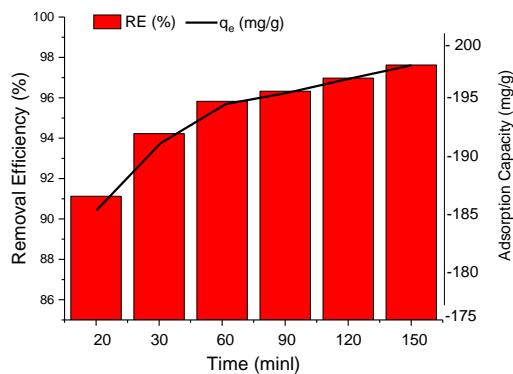
Fig. 2 FE-SEM images of Graphene oxide nanoparticles: a) before adsorption, and b) after Pb adsorption

(Rouniasi et al. (2018) از نانوصفحات گرافن اکساید برای حذف سرب و کادمیوم از محلول‌های آبی استفاده کردند. مشاهده شد در pH بیش‌تر از ۶ هر دو فلز رسوب می‌کند و pH=۶ به عنوان pH بهینه انتخاب شد که مطابق با نتایج پژوهش است.



شکل ۳- تأثیر تغییرات pH محلول بر سرب (غلظت اولیه mg/L ۲۰، زمان تماس ۶۰ min، دمای ۲۲ °C و مقدار جاذب ۰/۰۱ g)
 Fig. 3 Effect of pH changes on Pb removal (initial concentration: 20 mg/L, contact time: 60 min, adsorbent dose: 0.01 g and temperature of 22 °C)

جذب افزایش می‌یابد. زمان‌های ۶۰ تا ۱۵۰ min تفاوت معناداری با هم ندارند و زمان ۶۰ min انتخاب می‌شود. et Fan al. (2013) با استفاده از مخلوطی از گرافن اکسید و کیتوزان به حذف سرب پرداختند. جذب در ۳۰ min اول عملکرد خوبی در جذب نشان می‌دهد و زمان لازم برای دستیابی به تعادل جذب تنها ۶۰ min بود. این را می‌توان به مساحت زیاد، مقدار کافی سایت‌های فعال و واکنش‌پذیری سطح بالای جاذب نسبت داد. جذب سرب در مراحل اولیه فرآیند جذب سریع و به‌دنبال آن یک روند تدریجی انجام می‌شود.



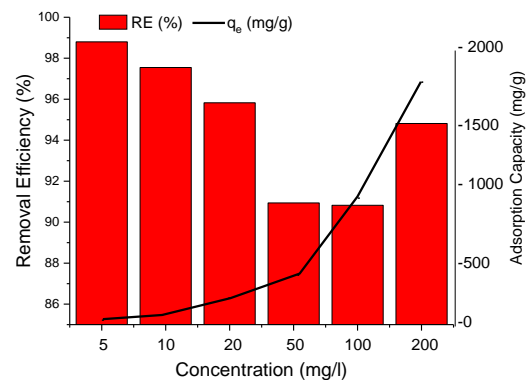
شکل ۶- تأثیر تغییرات زمان تماس بر سرب (pH: ۶، غلظت اولیه ۲۰ mg/l، مقدار جاذب ۰/۰۱ g، دمای ۲۲ °C)
Fig.6 Effect of time on Pb removal (initial concentration: 20 mg/l, pH=6, adsorbent dose: 0.01 g and temperature of 22 °C)

۳-۲-۵- اثر تغییرات دما
با توجه به شکل (۷) مشخص گردید با افزایش دما درصد حذف و ظرفیت جذب افزایش پیدا کرد و برای سرب بیش‌ترین درصد حذف ۹۷/۸٪ و بیش‌ترین ظرفیت جذب ۱۹۶ mg/g در دمای ۵۰ °C انجام گرفت. تحلیل با آزمون ANOVA یک‌طرفه نشان داد که مقادیر مختلف دما اثر معناداری بر میزان حذف و ظرفیت جذب سرب دارد (p<۰/۰۵). به‌دلیل گرماگیر بودن واکنش، با افزایش دما درصد حذف و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. دمای ۲۲ °C، دمای بهینه انتخاب شد. (Naghizadeh and Momeni (2015) با بررسی حذف سرب و کروم به‌وسیله نانوغرافن گزارش نمودند که جذب سرب و کروم از ایزوترم فروندلیچ پیروی نموده و واکنش حذف سرب گرماگیر بوده ولی حذف کروم گرماده بود.

۳-۲-۳- اثر غلظت اولیه سرب

با توجه به شکل (۵) مشخص شد با افزایش غلظت اولیه درصد حذف کاهش و ظرفیت جذب افزایش پیدا می‌کند. بیش‌ترین درصد حذف ۹۸/۸٪ در غلظت ۵ mg/l و بیش‌ترین مقدار جذب ۱۸۹۶/۳ mg/g در غلظت ۲۰۰ mg/l است. تحلیل با آزمون آنوا یک‌طرفه نشان داد که غلظت اولیه اثر معناداری بر میزان حذف و ظرفیت جذب سرب دارد (p<۰/۰۵). با افزایش غلظت اولیه درصد حذف کاهش می‌یابد و ظرفیت جذب افزایش پیدا می‌کند.

(Barati et al. 2017) اثر غلظت اولیه به روش جذب سطحی بر میزان حذف سرب با استفاده از گرافن را آزمایش کردند و مشاهده شد درصد حذف با افزایش غلظت فلز کاهش پیدا می‌کند که علت آن افزایش کاتیون‌های موجود در محلول نسبت به سطح جاذب است و همانند نتایج این پژوهش است.



شکل ۵- تأثیر تغییرات غلظت محلول بر سرب (pH: ۶، مقدار جاذب ۰/۰۱ g، زمان تماس ۶۰ min، دمای ۲۲ °C)
Fig. 5 Effect of concentration on Pb removal (pH: 6, contact time: 60 min, adsorbent dose: 0.01 g and temperature of 22 °C)

۳-۲-۴- اثر زمان تماس

با توجه به شکل (۶) مشخص شد با افزایش زمان درصد حذف و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. بیش‌ترین درصد حذف ۹۷/۶۲۵٪ و بیش‌ترین ظرفیت جذب ۱۹۵/۲۵ mg/g در زمان ۱۵۰ min اتفاق می‌افتد. تحلیل با آزمون ANOVA یک‌طرفه نشان داد که مقادیر مختلف زمان اثر معناداری بر میزان حذف و ظرفیت جذب سرب دارد (p<۰/۰۵). نتایج آزمون دانکن برای درصد حذف سرب نشان داد درصد حذف در زمان‌های ۶۰، ۹۰، و ۱۲۰ min تفاوت معناداری با هم ندارند و زمان ۶۰ min به‌عنوان زمان بهینه انتخاب شد. با افزایش زمان تماس درصد حذف و ظرفیت

می‌توان مشخص کرد، وضعیت جذب را می‌توان با استفاده از رابطه (۴) مشخص کرد.

$$R_L = \frac{1}{1+bc_0} \quad (4)$$

که، C غلظت اولیه قبل از جذب سطحی است. اگر مقادیر $(R_L > 1)$ باشد جذب نامطلوب و اگر $(R_L = 1)$ جذب خطی، $(R_L = 0)$ برگشت‌ناپذیر و اگر $(0 < R_L < 1)$ مطلوب است (Mahvi and Heibati 2010).

۳-۳-۲- ایزوترم فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ بر اساس جذب چندلایه‌ای و ناهمگن ماده جذب شونده بر جاذب است و رابطه خطی آن به صورت رابطه (۵) است.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

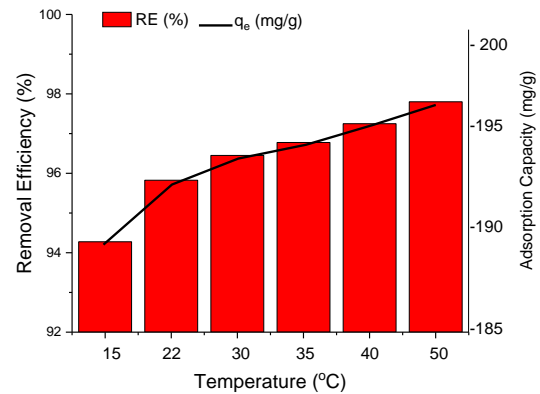
که، K_f = ثابت ایزوترم فروندلیچ، n = شدت جذب سطحی، C_e = غلظت تعادل پایانی فلز (mg/l)، q_e = مقدار فلز جذب شده در حالت تعادل (mg/g) مقدار پارامترهای n و K_f به ترتیب از طریق شیب از مبدأ و عرض از مبدأ نمودار خطی $\ln C_e$ در برابر $\ln q_e$ به دست می‌آید. در این مدل مقادیر n کم‌تر از ۱ نشان‌دهنده جذب ضعیف و مقدار بین (۱-۱۰) جذب مطلوب است (Iram et al. 2010). با توجه به جدول (۱) مشخص شد مدل فروندلیچ نسبت به مدل لانگمویر بهتر می‌تواند جذب یون-های سرب را شرح دهد و جذب سرب به وسیله نانوذرات گرافن اکسید به صورت چندلایه انجام گرفته است. همان‌طور که از جدول (۱) مشخص است R_L بین ۰ و ۱ است و n بین یک و ده است، پس جذب مطلوب است.

جدول ۱- پارامترهای مدل ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ

Table 1 Langmuir and Freundlich isotherm model parameters

R_L	n	K_f (i/mg)	Q_{max} (mg/g)	B (i/mg)	R^2	Model
0.56899	-	-	2000	0.151515	0.4448	Langmuir
-	1.56568	250.9114	-	-	0.9486	Freundlich

شد، ولی در این پژوهش با به‌کارگیری ملامین به‌عنوان اصلاح‌کننده، مشاهده شد ظرفیت جذب بسیار بالا می‌رود.



شکل ۷- تأثیر تغییرات دما بر راندمان حذف سرب (pH، ۶، غلظت اولیه ۲۰ mg/l، مقدار جاذب ۰/۰۱ g، زمان ۶۰ min) Fig. 7 Effect of temperature on Pb removal (initial concentration: 20 mg/L, contact time: 60 min, adsorbent dose: 0.01 g and pH:6)

۳-۳-۳- ایزوترم جذب سرب

۳-۳-۳-۱- ایزوترم جذب لانگمویر

ایزوترم لانگمویر بر اساس جذب تک لایه‌ای و یکنواخت ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمام سطح جاذب است (Jamali et al. 2015). ظرفیت نهایی جذب از رابطه (۳) معادله لانگمویر به دست می‌آید.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3)$$

که، C_e = غلظت تعادلی پایانی فلز (mg/l)، b = ثابت تعادل جذب لانگمویر، و q_{max} = بیش‌ترین ظرفیت جذب تعادل (Rezaei 2016).

یکی از ویژگی‌های معادله لانگمویر پارامتر بدون بعد ضریب جداسازی R_L است با استفاده از این پارامتر نوع فرایند را

۳-۴- مقایسه جذب سرب در گرافن اکسید با گرافن اکسید اصلاح‌شده با ملامین

همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود در مطالعات گذشته که تنها از گرافن اکسید استفاده شده بود، ظرفیت جذب پایینی مشاهده

جدول (۲) مقایسه میزان جذب سرب در گرافن اکسید با گرافن اکسید اصلاح شده با ملامین

Table (2) Comparison of Pb uptake in graphene oxide with melamine modified graphene oxide

Reference	Adsorption Amount	Optimum Condition	Adsorbent
Naghizade and Momeni (2015)	90%	جرم جاذب ۰/۰۱ g، زمان ۱۵ min	Graphene Oxide
Rouniasi et al. (2018)	136 mg/g	زمان ۳۰ min و pH=۶ غلظت اولیه ۱۲۸ mg/L	Graphene Oxide
Present Study	1896.3 mg/g	غلظت 200 mg/l، pH=6، مقدار جاذب 0.01، زمان تماس 60 min، دمای 22 °C	Modified Graphene Oxide
	٪۹۸/۸	غلظت سرب 0.5 mg/l، pH=6، مقدار جاذب 0.01، زمان تماس 60 min، دمای 22 °C	

دارد و سنتز ساده گرافن اکسید و قیمت مناسب آن را تبدیل به جاذب پر کاربرد کرده است.
۴- با توجه به ظرفیت جذب بالای گرافن اکسید اصلاح شده با ملامین برای حذف سرب، از این جاذب می توان در پساب- های صنعتی برای حذف فلز سنگین سرب استفاده کرد.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل از پایان نامه تحت عنوان حذف سرب از محلول های آبی با استفاده از نانوغرافن اکسید اصلاح شده توسط ملامین، مصوب دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان است. از دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان بابت تمام زحمات های مادی و معنوی قدردانی می شود.

دسترسی به داده ها

داده های استفاده شده (یا تولید شده) در این پژوهش در متن مقاله ارائه شده است.

Reference

- Amini, M., Younesi, H. and Bahramifar, N. (2009). Statistical modeling and optimization of the cadmium biosorption process in an aqueous solution using *Aspergillus niger*. Colloid. Surf. A. Physicochem. Eng. Aspect., 337,67-73.
doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.11.053
- Amooghini, A. E., Mashhadikhan, S., Sanaeepur, H., Moghadassi, A., Matsuura, T. and Ramakrishna, S. (2019). Substantial breakthroughs on function-led design of advanced materials used in mixed matrix

۴- نتیجه گیری

۱- مشاهده شد پارامترهای مورد بررسی (pH، مقدار جاذب، زمان تماس، دما و غلظت اولیه) بر فرایند جذب اثر معنادار دارد ($p < 0.05$). در بررسی ایزوترم های تعادلی مدل فروندلیچ تطابق بیشتری با داده های آزمایش دارد.

۲- بیشترین میزان جذب در شرایط pH=6، زمان تماس ۶۰، دمای محیط ۲۲ °C، جرم جاذب ۰/۰۱ g و غلظت ۲۰۰ mg/l اتفاق می افتد که برابر ۱۸۹۶/۳ mg/g است. نتایج این پژوهش نشان داد که جاذب اصلاح شده به وسیله ملامین، سرب را به میزان بیشتری جذب می کند و ظرفیت جذب آن در مقایسه با مطالعات دیگر که از نانوغرافن اکسید استفاده شده بود، بسیار بالاتر است.

۳- به کارگیری جاذب نانوذرات گرافن اکسید اصلاح شده به وسیله ملامین باعث می شود مکان های جذب افزایش پیدا کند و این جاذب قابلیت بالایی برای حذف فلز سنگین سرب

membranes (MMMs): A new horizon for efficient CO₂ separation, Progress Mater. Sci., 102,222-295.

<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.11.002>

Asemaneh, H., Rajabi, L. and Dabirian, F. (2018). Removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions using polyacrylonitrile/graphene oxide nanofibers. Fifth international conference on recent innovations in chemistry and chemical engineering [In Persian].

Barati, F., Benefactor, F. and benefit, F. (2017). Effect of initial concentration by adsorption



- method on the removal of lead using graphene adsorbent. Fourth national congress of biology and natural sciences of Iran, Tehran [In Persian].
- Cao, Y., Huang, J., Guo, Z., Peng, X., Li, Y., Peng, F., Qiu, S., Liu, J., Khasanov, A., Khan, M. A., Young, D. P., Cao, D. and Hong, K. (2016). One-pot melamine derived nitrogen doped magnetic carbon nanoadsorbents with enhanced chromium removal. *Carbon* 109, 640-649. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.08.035>
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. and Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 39(1), 228-240. <https://doi.org/10.1039/B917103G>
- Fan, L., Luo, C., Sun, M., Li, X. and Qiu, H. (2013). Highly selective adsorption of lead ions by water-dispersible magnetic chitosan/graphene oxide composites. *Colloid. Surf. B. Bioenter.*, 103(1), 523-529. doi: 10.1016/j.colsurfb.2012.11.006
- Gharebiglo, M., Izadkhah, M., Erfan Nia, H. and Entezami, P. (2016). Improved mechanical and thermal properties of modified graphene oxide nanocomposites. *J. Modares Mech. Eng.*, 16(8), 196-206 [In Persian].
- Ghorbani, F., Younesi, H., Ghasempouri, S. M., Zinatizadeh, A. A., Amini, M. and Daneshi, A. (2008). Application of response surface methodology for optimization of cadmium biosorption in an aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae*. *J. Chem. Eng.*, 145(2), 267-275. doi.org/10.1016/j.cej.2008.04.028
- Rezaei, H. (2016). Biosorption of chromium by using *Spirulina sp.* *Arab. J. Chem.*, 9(6), 846-853. doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.11.008
- Iram, M., Guo, C., Guan, Y., Ishfaq, A. and Liu, H. (2010). Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres. *J. Hazard. Mater.*, 181(1-3), 1039-1050. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.119
- Jamali, H., Dindarloo, K., and Nikpey, A. (2015). Optimization of metal working fluids treatment using ferric chloride by application of response surface methodology (RSM). *J. Prev. Med.*, 2(1), 10-20 [In Persian].
- Li, X-M., Zheng, W., Wang, D. B., Yang, Q., Cao, J. B. and Yue, X. (2010). Removal of Pb(II) from aqueous solutions by adsorption onto modified areca waste: Kinetic and thermodynamic studies. *Desal.*, 258(1-3), 148-153. doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.023
- Machida, M., Kikuchi, Y., Aikawa, M. and Tatsumoto, H. (2004). Kinetics of adsorption and desorption of Pb(II) in aqueous solution on activated carbon by two-site adsorption model. *Colloid. Surf. A. Physicochem. Eng. Aspect.*, 240(1-3), 179-186 doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.046
- Mahvi, A. H. and Heibati, B. (2010). Removal efficiency of azo dyes from textile effluent using activated carbon made from walnut wood and determination of isotherms of acid red18. *J. Health Hyg.*, 1(3), 7-15 [In Persian].
- Momeni, M., Bahrebar, F. and Bahrebar, F. (2017). Effect of mixing time on the percentage of lead removal by adsorbent by adsorption method using graphene adsorbent. Fourth national congress [In Persian].
- Naghizadeh, A. and Momeni F. (2015). Evaluation of the efficiency of graphene oxide nanoparticles in the removal of chromium and lead from aqueous solutions. *Sci. J. Birjand Univ. Med. Sci.*, 22(1), 27-38 [In Persian].
- Perreault, F., De Faria, A. F. and Elimelech, M. (2015). Environmental applications of graphene-based nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.*, 44(16), 5861-5896. <https://doi.org/10.1039/C5CS00021A>
- Rashidifard, M. and Amiri, M. (2019). Efficiency evaluation of the graphene oxide in adsorption of malathion toxin from aqueous media. *Environ. Water Eng.*, 5(2), 137-147 [In Persian] doi: 10.22034/jewe.2019.157974.1294.
- Rouniasi, N., Monavari, S., Abdoli, M., Baghdadi, M. and Karbasi, A. (2018). Removal of heavy metals of cadmium and lead from aqueous solutions using graphene oxide nanosheets process optimization by response surface methodology. *Iran J. Health Environ.*, 11(2), 197-214 [In Persian].
- Saghapour, Y., Aghaie, M., and Zare, K. (2013). Thermodynamic study of lead ion removal by adsorption onto nanographene sheets. *J. Phys. Theor. Chem.* 10(1), 59-67.



- Seo, P. W., Khan, N. A., Hasan, Z. and Jhung, S. H. (2016). Adsorptive removal of artificial sweeteners from water using metal organic frameworks functionalized with urea or melamine. *ACS Appl. Mater. Interfac.* 8(43), 29799-29807-
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b11115>
- Shi, Z., Zou, P., Guo, M. and Yao, S. (2015). Adsorption equilibrium and kinetics of lead ion onto synthetic ferrihydrites. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 34(3), 25- 32.
- Shiomi, N. (2015). An assessment of the causes of lead pollution and the efficiency of bioremediation by plants and microorganisms. *Advances in bioremediation of wastewater and polluted soil.* doi: 10.5772/60802
- Wang, X. S., Lu, Z. P., Miao, H. H., He, W. and Shen, H. L. (2011). Kinetics of Pb(II) adsorption on black carbon derived from wheat residue. *J. Chem. Eng.*, 166(3), 986-993. doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.089
- Yin, N., Wang, K., Xia, Y. and Li, Z. (2018). Novel melamine modified metal-organic frameworks for remarkably high removal of heavy metal Pb(II). *Desal.*, 430, 120-127. Doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.057



Research Paper**Removal of Pb Ions from Aqueous Solutions Using Modified Nano Graphene Oxide Adsorbent****Hassan Rezaei^{1*} and Nazanin Parsa²**

¹Assoc. Professor, Department of Environment, Faculty of Fisheries and Environment, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

²M.Sc., Department of Environment, Faculty of Fisheries and Environment, Environmental Pollution. Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

*Corresponding author: hassanrezaei@gau.ac.ir

Received: January 24, 2021

Revised: March 25, 2021

Accepted: April 10, 2021

Abstract

In recent years, various methods have been used to remove heavy metals from aquatic environments; one of which is the adsorption process. Graphene oxide nanoparticles have received much attention due to their high adsorption capacity and high surface area. In this study, melamine-modified nanographene oxide adsorbent was used to remove Pb from aqueous solution. Experiments were performed at pH (3-8), temperature (15-50 °C), Pb concentration (5-200) mg/l, adsorbent (0.01-0.06 g), and contact time (15-150 min). Results showed that the maximum Pb adsorption efficiency by modified nanographene oxide occurred at pH = 6, concentration of 20 mg/l, contact time of 60 min, ambient temperature of 22 °C and adsorbent dosage of 0.01 g. In the study of metal equilibrium isotherms, the Freundlich model was more consistent with the experimental data. Given that the Freundlich model is used to describe heterogeneous adsorbent surfaces, it can be concluded that lead adsorption by graphene oxide nanoparticles has been done in several layers. Modified nanographene oxide with its large surface area, hydrophobicity, high negative charge density, ease of fabrication and high adsorption could be used as an effective adsorbent for metal removal. According to the results of this study, a melamine-modified nanographene oxide adsorbent with a high efficiency of 98.8% can be used to remove lead from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption; Equilibrium Isotherms; Graphene Oxide; Lead