

## بهینه سازی حذف سرب از محلول آبی با استفاده از یک نانوکامپوزیت

### کربنی به روش تاگوچی

فاطمه موجودی<sup>۱</sup>؛ امیرحسین حمیدیان<sup>۲\*</sup>؛ نورالدین گودرزبان<sup>۳</sup> و سهیل ایگدیری<sup>۴</sup>

۱- دانش آموخته دوره دکتری مهندسی محیط زیست دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران

۲- دانشیار گروه مهندسی محیط زیست دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران

۳- دانشیار گروه شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز

۴- دانشیار گروه شیلات دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۹۷/۰۱/۱۹ - تاریخ پذیرش ۹۷/۰۲/۲۲)

#### چکیده:

آلودگی آب به فلزات سنگین به لحاظ مخاطرات آن برای سلامت انسان، به عنوان یک مشکل بهداشتی جدی در جهان مطرح است. از این رو حذف این آلاینده‌ها از محیط‌های آلوده حائز اهمیت است. در مطالعه حاضر نانوکامپوزیت کربنی از گرافن اکساید و کربن فعال تهیه شده از زائدات لیگنوسولزی ساخته شد و سپس شرایط بهینه حذف سرب توسط آن به روش تاگوچی مورد بررسی قرار گرفت و اثر ۴ عامل موثر بر جذب، شامل مقادیر مختلف جاذب، مقادیر مختلف pH، غلظت‌های اولیه سرب و زمان‌های تماس متفاوت در ۵ سطح بررسی شد. عدد یدی نانوکامپوزیت فوق ۹۲۰ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد. حداکثر راندمان حذف سرب توسط نانوکامپوزیت کربنی، در شرایط دوز ۰/۵ گرم بر لیتر جاذب، pH=۶، غلظت اولیه سرب ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس ۶۰ دقیقه به دست آمد. بر اساس نتایج به دست آمده، نانوکامپوزیت ساخته شده در تحقیق حاضر، از قابلیت بالایی در حذف سرب از محلول آبی برخوردار است و می‌توان به عنوان یک جاذب ارزان، برای تصفیه پساب‌های آلوده به سرب پیشنهاد گردد.

**کلید واژگان:** نانوکامپوزیت کربنی، بهینه سازی، تاگوچی، حذف سرب

## ۱. مقدمه

محیط‌های آبی از ظرفیت بالایی برخوردار هستند (Fialova et al., 2014; Sitko et al., 2013). به منظور تهیه جذبی با مساحت سطحی بالا، می‌توان از مواد نانو مقیاس و کربن فعال کامپوزیت‌های با ویژگی‌های جذبی بهبود یافته فراهم کرد و از نانوکامپوزیت‌های جدید برای کاربردهای تصفیه آب استفاده کرد.

کربن فعال از کربونیزه کردن مواد کربنی تهیه می‌شود که به علت تخلخل بالا و سطح ویژه زیاد کاربردهای فراوانی دارد. به طور کلی هر ماده‌ای که دارای مقداری منبع کربنی در خود باشد، می‌تواند به عنوان ماده اولیه در ساخت کربن فعال مورد استفاده قرار گیرد (Liou, 2010). ظرفیت جذب کربن فعال به وجود گروه‌های عاملی سطحی، مساحت داخلی، حجم حفرات، ساختار، نحوه توزیع و اندازه حفرات آن وابسته است (Deng et al., 2010). به منظور ایجاد یک ساختار متخلخل کربنی با سطح آزاد زیاد در ماده خام، می‌توان کربن را به روش شیمیایی فعال‌سازی کرد. فعال‌سازی شیمیایی یک روش تک مرحله‌ای برای تولید کربن فعال به شمار می‌آید. ماده خام با محلولی از عامل فعال‌ساز مخلوط شده و مخلوط حاصل پس از خشک شدن، در شرایط اتمسفر خنثی در کوره حرارت می‌بیند (Kante et al., 2008).

علاوه بر کربن فعال، اخیراً گرافن و مشتقات آن به عنوان مواد اولیه در ساخت نانوکامپوزیت‌ها، در زمینه‌های مختلف از جمله پاک‌سازی آب‌های آلوده، مورد استفاده قرار می‌گیرد (Randviir et al., 2014). مسیر تهیه شیمیایی گرافن، اکسیداسیون گرافیت به گرافن اکسید و سپس کاهش گرافن اکسید توسط هیدرازین می‌باشد. اخیراً گرافن اکسید به علت خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد که تا حدی

آلودگی منابع آب به فلزات سنگین، یکی از دغدغه‌های مهم جهان امرواست که به علت مواجهه انسان با این آلاینده‌ها از طریق نفوذ آن‌ها در زنجیره غذایی و به همراه داشتن مخاطرات بهداشتی، حذف آن‌ها از محیط‌های آبی حائز اهمیت است (Karnib et al., 2014). به علت افزایش نیاز به آب و منابع محدود آبی و با توجه به مضر بودن فلزات سنگین برای انسان و طبیعت، جلوگیری از ورود این مواد سمی به چرخه‌های غذایی و جدا کردن آن‌ها از پساب پیش از دفع آب‌های آلوده در طبیعت، ضروری به نظر می‌رسد. روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی وجود دارد، از جمله جذب سطحی، تبادل یونی، اسمز معکوس، حذف زیستی، الکترودیالیز، استخراج حلال، انعقاد و لخته شدن، اکسیداسیون و احیا، ترسیب شیمیایی و فیلتراسیون (Barakat, 2011). جذب سطحی، در مقایسه با نسبت هزینه به کارایی، یک گزینه ساده، ایمن، مطلوب و اقتصادی برای حذف یون‌های فلزی از آب‌های آلوده است (Hegazi, 2013). تاکنون مواد مختلفی به عنوان جاذب فلزات سنگین از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است از جمله کربن فعال (Karnib, Kabbani et al., 2014)، هیدروژل‌ها (Mohsen et al., 2015)، رس‌های طبیعی (Veli & Alyüz, 2007)، زئولیت‌ها (Salam et al., 2011)، سیلیکاژل (Shahata, 2016)، گرافن اکسید (Kyzas et al., 2014) و همچنین کامپوزیت‌هایی از مواد گوناگون (Li et al., 2014, Sheet et al., 2014). نتایج تحقیقات گذشته نشان داده است نانو مواد در جذب فلزات سنگین از

با نرخ گرمایی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و تحت اتمسفر خنثی، به دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد رسید و به مدت ۱ ساعت در این دما باقی ماند. پس از خنک شدن محیط کوره، نمونه‌ی کربنیزه شده، چندین بار ابتدا توسط اسید هیدروکلریدریک ۰/۱ مولار و سپس به ترتیب با آب دوبار تقطیر گرم و سرد شسته و فیلتر شد تا pH محلول خروجی خنثی گردد (Pagketanang *et al.*, 2015).

## ۲.۲. تهیه گرافن اکسید تیول دار

گرافن اکسید توسط اکسیداسیون پودر گرافیت، با استفاده از روش اصلاح شده هومرز به دست آمد (Li *et al.*, 2016). به منظور تهیه گرافن اکسید تیول دار، ابتدا سوسپانسیون گرافن اکسید با غلظت یک میلی گرم بر میلی‌لیتر، با پراکنده‌سازی پودر گرافن اکسید (۱ گرم) در آب مقطر توسط ۳۰ دقیقه اولتراسونیک، بدست آمد. این سوسپانسیون به بالن ته گرد انتقال یافت و ۱۱ گرم سدیم سولفاید هیدروژن به آن اضافه شد و سپس به مدت ۶ ساعت در دمای ۹۵ درجه، توسط همزن مغناطیسی، همزده شد. رسوب حاصل فیلتر شده و به طور کامل با آب دوبار تقطیر شسته شد و به منظور خشک شدن، تا رسیدن به وزن ثابت، در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت (Yun *et al.*, 2015).

## ۳.۲. ساخت نانوکامپوزیت کربنی بر پایه کربن

### فعال

میزان مشخصی از کربن فعال، به مدت ۷ ساعت، در اسید نیتریک یک مولار قرار گرفت و سپس فیلتر گردید و با آب دوبار تقطیر شسته شد. برای ساخت نانوکامپوزیت کربنی، گرافن اکسید تیول دار (۳٪ وزنی) به محلول کربن فعال اکسید شده در

به علت ساختار آن است و همچنین به دلیل سهولت تهیه، به شدت مورد توجه قرار گرفته است. گرافن اکسید همانند گرافن، دارای ساختار دو بعدی است ولی از نظر آبدوستی، بخش‌های اکسیژن‌دار متعدد و خواص الکتریکی قابل کنترل از آن متفاوت است. با توجه به ویژگی‌های منحصربه‌فرد گرافن اکسید از جمله سطح ویژه زیاد، ساختار متخلخل، حجم بالای حفرات و دارا بودن گروه‌های عاملی سطحی این ماده کربنی به گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان جاذب در محلول‌های آبی، تبدیل شده است (Deshmukh & Joshi, 2014). با توجه به ویژگی‌های مطلوب کامپوزیت‌های کربنی و نیز مزایای ذکر شده در مورد کربن فعال و گرافن اکسید، به‌عنوان جاذب‌های مناسب در جذب و حذف آلاینده‌ها، این تحقیق با هدف تهیه نانوکامپوزیت کربنی متشکل از این دو ماده و نیز بررسی شرایط بهینه عملکرد آن در حذف سرب با تکنیک جذب سطحی در سیستم ناپیوسته، با استفاده از روش تاگوچی<sup>۱</sup> انجام شد.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۱.۲. ساخت کربن فعال

کربن فعال توسط فعال‌سازی پودر ملاس نیشکر با فرآیند فعال‌سازی تک مرحله‌ای به دست آمد. ماده اولیه به مدت ۲۴ ساعت در هیدروکسید پتاسیم (با نسبت وزنی ۱ به ۳) قرار گرفت. پس از خشک شدن ترکیب حاصل در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد، با استفاده از الک با شماره مش ۳۰ غربال گردید. سپس نمونه در کوره الکتریکی قرار گرفت و

1-Taguchi

واتمن فیلتر شد و غلظت سرب در محلول باقیمانده با روش استاندارد (توسط دستگاه جذب اتمی) اندازه‌گیری گردید (Scheibe *et al.*, 2010). برای محاسبه درصد جذب فلز، از رابطه ۱ استفاده شد.

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

در این رابطه R راندمان حذف (درصد) و  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت فلز در محلول اولیه و غلظت نهایی بعد از تماس با جاذبدر زمان t (میلی‌گرم بر لیتر) است. بر اساس مطالعه و بررسی تحقیقات قبلی و شناسایی عوامل موثر بر حذف فلزات سنگین در محلول‌های آبی، ۴ عامل غلظت اولیه سرب، pH، جرم ماده جاذب و مدت زمان تماس در ۵ سطح برای طراحی آزمایش‌ها انتخاب گردید (جدول ۱).

برای تعیین تعداد آزمایشات و انتخاب سطح بهینه فاکتورهای موثر در جذب سرب، از روش تاگوچی استفاده گردید. در این روش با استفاده از آرایه‌های متعامد تعداد آزمایشات، بسیار کاهش می‌یابد. انتخاب این آرایه بر اساس تعداد فاکتورهای مورد بررسی و سطوح در نظر گرفته شده است که مبین تعداد آزمایش‌های لازم و راهنمای نحوه انجام هر آزمایش خواهد بود. در واقع آرایه متعامد ماتریسی است که سطوح آن مشخص کننده شرایط آزمایش می‌باشد. آرایه مناسب انتخابی در مطالعه فوق، ال-۲۵ (L25) است که نحوه چیده شدن فاکتورها و سطوح مورد مطالعه، در جدول شماره ۲ آورده شده است. ترتیب انجام هر یک از ۲۵ آزمایش، به صورت تصادفی بود که حداقل با ۲ بار تکرار انجام گرفت.

آب مقطر اضافه شد و به مدت ۱۵ ساعت بر روی همزن مغناطیسی بهم زده شد. پس از آن، ترکیب در حمام آب با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و سپس هیدرازین، قطره به قطره و با دقت همراه با همزدن به ترکیب اضافه شد تا pH محلول به حالت خنثی برسد. در همین حال، رنگ زرد درخشان محلول به سیاه تغییر یافت که نشان‌دهنده انجام واکنش است. در نهایت ترکیب یک شب در دمای اتاق قرار گرفت و سپس فیلتر گردید. نانوکامپوزیت حاصل در آون در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد (Haibo *et al.*, 2012).

#### ۴.۲. تعیین عدد یدی<sup>۱</sup>

به منظور تعیین ظرفیت جذب جاذب برای مولکول‌های کمتر از ۱۰ آنگستروم از مولکول یدی استفاده می‌شود که تخمین مناسبی از سطح ویژه جاذب می‌دهد. عدد یدی بر حسب میلی‌گرم یدی جذب شده بر گرم جاذب تعریف می‌شود (Girgis *et al.*, 2009). در تحقیق حاضر عدد یدی بر اساس مرجع استاندارد ASTM D 4607-۱۴ جهت تعیین ظرفیت جذب نانوکامپوزیت کربنی استفاده شد.

#### ۵.۲. آزمایش جذب ناپیوسته با استفاده از

#### طراحی آزمایش تاگوچی

محلول استوک سرب (۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، با استفاده از نمک نیترات سرب ساخته شد. پس از تهیه غلظت‌های مناسب سرب، میزان کافی از جاذب به حجم مناسب از محلول‌ها اضافه و با دستگاه شیکر به مدت لازم بهم زده شد. پس از آن، محلول داخل ارلن‌ها ابتدا سانتریفیوژ و سپس با کاغذ صافی

جدول ۱- آرایه‌های موثر در بهینه‌سازی حذف سرب و سطوح مختلف آن‌ها

عامل	آرایه	واحد	سطح				
			۱	۲	۳	۴	۵
A	دوز جاذب	گرم بر لیتر	۰/۱	۰/۲۵	۰/۵	۱	۲
B	pH اولیه	-	۲	۴	۶	۸	۱۰
C	غلظت اولیه سرب	میلی گرم بر لیتر	۵	۱۰	۵۰	۱۰۰	۲۰۰
D	زمان تماس	دقیقه	۱۵	۳۰	۶۰	۹۰	۱۲۰

جدول ۲- سطوح عوامل مورد بررسی در آزمایش‌های طراحی شده به روش تاگوچی و مقدار متغیر پاسخ (حذف سرب)

آزمایش‌ها	دوز جاذب	pH	غلظت اولیه	زمان تماس	پاسخ ۱	پاسخ ۲
۱	۱	۱	۱	۱	۲۳/۴۰	۲۵/۲۰
۲	۱	۲	۲	۲	۵۵/۱۰	۵۴/۲۰
۳	۱	۳	۳	۳	۵۷/۹۴	۵۹/۶۲
۴	۱	۴	۴	۴	۴۷/۸۶	۴۹/۵۴
۵	۱	۵	۵	۵	۳۳/۸۰	۳۳/۷۶
۶	۲	۱	۲	۳	۲۹/۰۰	۲۸/۰۰
۷	۲	۲	۳	۴	۷۰/۲۴	۶۹/۷۰
۸	۲	۳	۴	۵	۶۷/۴۸	۶۸/۰۲
۹	۲	۴	۵	۱	۳۰/۵۸	۳۱/۹۴
۱۰	۲	۵	۱	۲	۵۵/۲۰	۵۷/۰۰
۱۱	۳	۱	۳	۵	۴۶/۷۲	۴۷/۸۶
۱۲	۳	۲	۴	۱	۵۲/۹۰	۵۴/۵۸
۱۳	۳	۳	۵	۲	۷۰/۵۵	۶۷/۹۷
۱۴	۳	۴	۱	۳	۸۱/۲۰	۷۷/۶۰
۱۵	۳	۵	۲	۴	۷۶/۶۰	۷۴/۷۰
۱۶	۴	۱	۴	۲	۳۱/۰۰	۳۱/۶۰
۱۷	۴	۲	۵	۳	۶۵/۵۰	۶۶/۹۱
۱۸	۴	۳	۱	۴	۹۰/۶۰	۹۰/۶۰
۱۹	۴	۴	۲	۵	۹۰/۶۰	۹۱/۶۰
۲۰	۴	۵	۳	۱	۶۵/۲۰	۶۶/۸۸
۲۱	۵	۱	۵	۴	۳۱/۳۶	۳۰/۷۱
۲۲	۵	۲	۱	۵	۷۲/۰۰	۷۳/۸۰
۲۳	۵	۳	۲	۱	۷۲/۹۰	۷۱/۹۰
۲۴	۵	۴	۳	۲	۸۵/۹۶	۸۳/۷۴
۲۵	۵	۵	۴	۳	۸۲/۶۰	۸۰/۹۲

شرایط بهینه حذف سرب توسط نانوجاذب کربنی مشخص گردید.

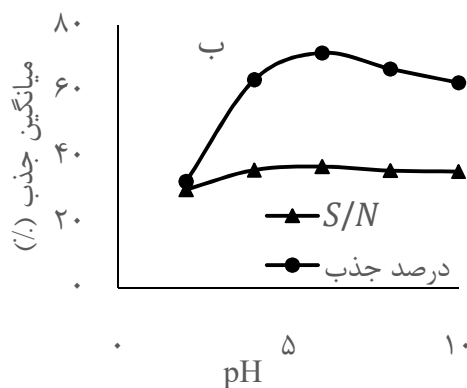
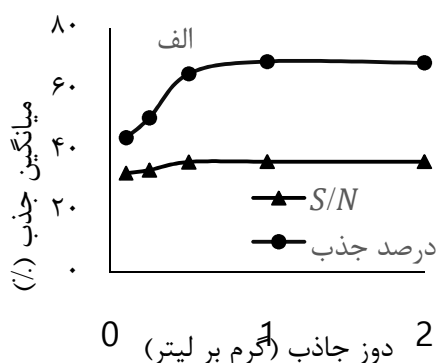
### ۳. نتایج

نانوکامپوزیت کربنی توسط کربونیزه کردن مواد لیگنوسلولزی با فرایند فعالسازی تک مرحله‌ای در کوره الکتریکی و سپس از ترکیب با نانوفیلر کربنی (گرافن اکسید) با روش اختلاط محلول ساخته شد. عدد یدی جاذب حاصل ۹۲۰ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد.

#### ۳.۱. بررسی تأثیر عوامل مختلف بر حذف سرب

##### توسط نانو کامپوزیت کربنی

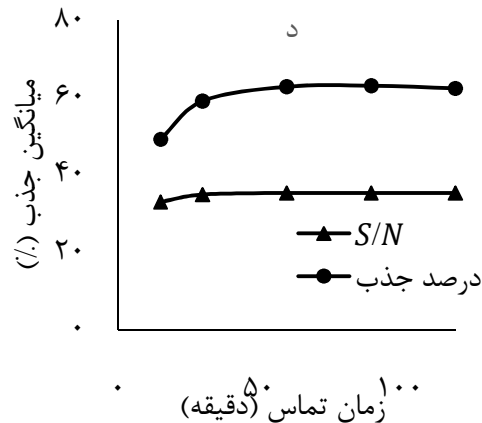
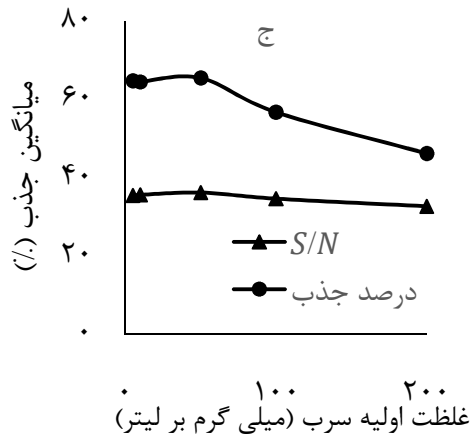
به منظور بررسی شرایط بهینه حذف سرب توسط نانوکامپوزیت کربنی، آزمایشات جذب ناپیوسته با روش تاگوچی انجام گرفت و اثر ۴ عامل موثر بر جذب، شامل دوزهای مختلف جاذب، مقادیر مختلف pH، غلظت‌های اولیه و زمان‌های تماس متفاوت در ۵ سطح بررسی شد. با استفاده از تحلیل S/N، میزان تأثیر هر یک از این عوامل بر حذف سرب بررسی شد. شکل ۱ (الف-د) نتایج حاصل از آنالیز نسبت S/N و درصد میانگین جذب هر یک از فاکتورها را در سطوح مورد بررسی نشان می‌دهند.



در روش تاگوچی برای تحلیل آماری و دقیق‌تر نتایج، از یک تابع پاسخ تبدیل یافته که به صورت نسبت اثرات عوامل سیگنال (S) به اثرات ناشی از عوامل خطا (N) است، استفاده می‌شود. در این پاسخ جدید، به علت قابل مقایسه بودن بزرگی اثرات ناشی از هر عامل اصلی با اثرات ناشی از عوامل اغتشاش، برداشت دقیق‌تری از تاثیر واقعی عوامل بر سیستم صورت می‌گیرد (Daneshvar *et al.*, 2007). با توجه به وجود تکرار در آزمایشات، از تحلیل نسبت S/N، برای تعیین بهترین ترکیب بندی سطوح، جهت دستیابی به پاسخ بهینه استفاده گردید. در این مطالعه پاسخ در نظر گرفته شده، درصد حذف سرب از محلول آبی توسط نانو کامپوزیت کربنی و بنابراین هدف بیشینه‌سازی پاسخ بود، از اینرو برای محاسبه نسبت S/N از معادله (۲) استفاده شد (Daneshvar, Khataee *et al.*, 2007, Pandaa & Singh, 2013).

$$\frac{S}{N} = -10 \log \frac{1}{n} \left( \sum \frac{1}{Y^2} \right) \quad (2)$$

در این معادله Y مقدار پاسخ به دست آمده از هر آزمایش و n تعداد تکرار آزمایش‌ها است. پس از انجام ۲۵ آزمایش پیشنهادی توسط طراحی آزمایشات به روش تاگوچی، در نهایت نتایج دو بار تکرار آزمایشات توسط نرم افزار Minitab بررسی و



شکل ۱- بهینه سازی میزان دوز جاذب (الف)، pH (ب)، غلظت اولیه سرب (ج) و زمان تماس (د) در حذف سرب

ج شکل ۱ مشاهده می شود، با افزایش غلظت اولیه سرب تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف افزایش و پس از آن کاهش می یابد. همچنین بیشترین میزان S/N مربوط به سطح سوم است. از این جهت غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، به عنوان غلظت بهینه حذف سرب توسط نانوکمپوزیت کربنی می باشد.

شکل ۱ قسمت د، راندمان جذب سرب و نیز روند تغییرات S/N را بر حسب زمان های متفاوت واکنش نشان می دهد. همانگونه که آشکار است، با افزایش زمان تماس تا ۶۰ دقیقه، میانگین درصد جذب سرب روندی افزایشی دارد ولی از آن پس ثابت شده است.

به منظور بررسی تأثیر عوامل مختلف بر جذب سرب توسط نانوکامپوزیت کربنی و تعیین سهم خطا در آزمایشات، از آنالیز واریانس استفاده شد که نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است. مقادیر نسبت واریانس (F)، برای تک تک عوامل در این جدول آمده است. این مقادیر با مقادیر نسبت واریانس استخراج شده از جدول فیشر در سطح اطمینان ۹۵٪ مقایسه و معنی دار بودن اثر عوامل مشخص شد. آزمون F نشان دهنده تأثیرگذاری یا عدم تأثیرگذاری پارامترهای مورد آزمایش در سطح اطمینان مورد نظر می باشد. در اینجا  $F_{\alpha=0.05, 1, 14} = 3/84$  برابر با مقدار نسبت واریانس

در شکل ۱ (الف)، تأثیر میزان جاذب (۰/۱ تا ۲ گرم بر لیتر) بر درصد حذف سرب نشان داده شده است. با افزایش میزان جاذب از ۰/۱ تا ۰/۵ گرم بر لیتر راندمان حذف سرب افزایش دارد. هرچند با افزایش میزان جاذب، درصد حذف سرب اندکی بیشتر می شود ولی مقدار سرب جذب شده در واحد جرم جاذب کاهش می یابد. از این رو مقدار بهینه جاذب مربوط به سطح سوم با  $S/N = 36/0.93$  است. مقدار pH اولیه محلول، یکی از پارامترهای مهم در حذف فلزات سنگین از محلول های آبی محسوب می شود. زیرا میزان حلالیت و تحرک درجه ی یونیزاسیون یون های فلز، ماهیت شیمیایی محلول، فعال شدن گروه های عاملی جاذب و اتصال یون های فلزات به آنها به pH اولیه محلول وابسته است (Sitko et al., 2013) که در اینجا از ۲ تا ۱۰ در نظر گرفته شد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود، آرایه در سطح ۳ ( $pH = 6$ )، بالاترین و سطح ۱ ( $pH = 2$ ) کمترین نسبت S/N را دارد. از این رو pH ۶ به عنوان pH بهینه تعیین شد. نتایج نسبت S/N این عامل طبق شکل ۳۶/۹ می باشد.

از دیگر فاکتورهای مورد بررسی موثر در حذف سرب، غلظت اولیه یون فلزی است. همانطور که در قسمت

پس از آن به ترتیب میزان جاذب، غلظت اولیه سرب و زمان تماس، بیشترین تأثیر در پاسخ را داشتند. با توجه به جدول ۳ سهم خطا در آزمایشات ۵/۵۲ درصد محاسبه شد که بیانگر آن است که عوامل خطا تأثیر زیادی بر آزمایشات نداشتند و بنابراین در طراحی آزمون عامل مهمی، نادیده گرفته نشده است، از این رو طراحی آزمون قابل قبول است. نتایج آزمایشات تأیید کننده در شرایط بهینه و مقدار پیش بینی شده توسط نرم افزار به ترتیب ۸۴/۵۸ و ۸۶/۷۶ بود. همانطور که مشاهده می‌شود، این مقادیر با یکدیگر مطابقت دارد.

استخراج شده از جدول فیشر است که در زیرنویس F، اولین عدد از سمت چپ درصد اطمینان، عدد دوم درجه آزادی عامل و عدد سوم، درجه آزادی خطا را نشان می‌دهد. چون مقادیر محاسبه شده در جدول ۳ برای عوامل میزان جاذب و pH اولیه محلول و غلظت اولیه سرباز مقدار به دست آمده از جدول فیشر بزرگتر هستند، پس اثر این عوامل معنی‌دار است، ولی اثر عامل زمان تماس معنی‌دار نمی‌باشد.

درصد سهم  $(p = \frac{\text{مجموع مربعات هر فاکتور}}{\text{مجموع مربعات کل}} \times 100)$  میزان تأثیر فاکتورهای مؤثر بر جذب سرب است که در جدول ۳، نشان داده شده است. عامل pH اولیه محلول، بیشترین میزان تأثیر در پاسخ را نشان داد و

جدول ۳- نتایج تحلیل واریانس راندمان حذف سرب توسط نانوکامپوزیت کربن

عامل	درجه آزادی (DOF)	مجموع مربعات	واریانس	میزان (F)	درصد سهم (P)
میزان جاذب	۴	۲۵۹۷/۳	۶۴۹/۳۲	۸/۱۴	۲۵/۷۸
pH اولیه محلول	۴	۴۸۱۰/۱	۱۲۰۲/۵۳	۱۵/۰۸	۴۷/۷۴
غلظت اولیه سرب	۴	۱۳۴۲/۰	۳۳۵/۴۹	۴/۲۱	۱۳/۳۲
زمان تماس	۴	۶۸۶/۸	۱۷۱/۷۱	۲/۱۵	۶/۸۱
خطا	۸	۶۳۷/۸	۷۹/۷۲		
کل	۲۴	۱۰۰۷۴/۰			

متعلق به pH، میزان جاذب، غلظت اولیه سرب و زمان تماس بوده است. بررسی معنی‌دار بودن اثر عوامل نشان داد، در روش S/N اثر سه عامل میزان جاذب، pH اولیه محلول و غلظت اولیه سرب در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار بوده است. از آنجا که تابع هدف انتخاب شده بر مبنای هر چه بیشتر بهتر بوده، از اینرو هر چه میانگین جذب یون فلزی توسط جاذب کربنی بیشتر باشد، بهتر است. همچنین با توجه به اینکه

#### ۴. بحث و نتیجه گیری

در روش تاگوچی جهت بهینه‌سازی عوامل تأثیرگذار در فرایند، حداقل تعداد آزمایشات مدلسازی و با آنالیز آماری داده‌های تجربی، سطوح بهینه معنادار تعیین می‌گردد (Ghazy & Gad, 2014). مطابق نتایج به دست آمده در تحقیق حاضر، بیشترین درصد سهم یا مشارکت عامل در حذف سرب به ترتیب



کاتیون‌های سرب به دلیل نیروی دافعه، کمتر به جاذب نزدیک می‌شوند (Arshadi *et al.*, 2014). با افزایش pH، سطح جاذب بار منفی بیشتری دریافت می‌کند، از اینرو میزان جذب کاتیون فلزی افزایش می‌یابد. با افزایش pH، راندمان حذف یون فلزی ابتدا افزایش و بعد کاهش می‌یابد زیرا در pH های بالاتر از ۶، کمپلکس‌های هیدروکسید سرب تشکیل می‌شود که بیشتر آن‌ها نامحلول بوده و رسوب می‌دهند (Palma-Anaya *et al.*, 2017).

زمان تماس سرب و جاذب فاکتور مهمی در میزان حذف سرب می‌باشد، بطوریکه با افزایش این زمان فرصت برخورد یون‌های فلزی با ذرات جاذب و در نتیجه میزان حذف سرب از محلول افزایش می‌یابد. بیشینه درصد حذف سرب در مدت ۶۰ دقیقه به دست آمد و پس از آن میزان حذف سرب ناچیز بود. سرعت بالای حذف یون فلزی در ابتدای واکنش، احتمالاً به علت سطح بالا و سایت‌های جذبی سطح جاذب بوده است. ثابت شدن جذب، با کامل شدن ظرفیت جذب نانوکامپوزیت کربنی مرتبط است. پس از جذب سرب در سایت‌های فعال جذب سطح جاذب، سرعت جذب توسط سرعت انتقال از سطح خارجی به سطح داخلی ذرات جاذب، کنترل می‌شود. با اشباع شدن جاذب، میزان جذب فلز از محلول کم شده و دو فاز جامد و مایع به تعادل نسبی می‌رسند.

با افزایش غلظت اولیه سرب از ۵ به ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر میزان حذف افزایش یافت. غلظت اولیه محلول به دلیل ایجاد پتانسیل انتقال جرم تأثیر زیادی بر جذب یون از محلول دارد. Mehrasbi در سال ۲۰۰۸ و Rohani و همکاران در سال ۲۰۱۵ نیز با مشاهده افزایش ظرفیت جذب همزمان با افزایش غلظت اولیه فلز، اشاره کردند که با افزایش غلظت

مقدار S/N، معرف نسبت عوامل ثابت عملیاتی به عوامل غیر قابل کنترل است، در این صورت بیشتر بودن مقدار آن نیز بهتر بودن راندمان جذب را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد، با افزایش میزان جاذب از ۰/۱ به ۰/۵ گرم بر لیتر، کارایی جذب فلز افزایش یافته و پس از آن با افزایش بیشتر میزان جاذب، افزایش جذب سرب ناچیز است. بدیهی است که با افزایش میزان جاذب و به تبع آن افزایش مساحت سطحی و سایت‌های فعال جذبی سطح جاذب، میزان جذب نیز بالا می‌رود. علت کم شدن مقدار جذب یون‌های فلزی به ازای یک گرم جاذب در دوزهای بالاتر، احتمالاً می‌تواند به علت تجمع مقادیری از جاذب باشد که منجر به کاهش سطح مؤثر جذب می‌گردد (Abdel-Aty *et al.*, 2013). در کاربردهای واقعی، کمترین مقدار جاذب که درصد حذف مطلوبی ارائه می‌دهد، انتخاب می‌شود. از اینرو در مطالعه حاضر مقدار ۰/۵ گرم بر لیتر به عنوان دوز بهینه جاذب در نظر گرفته شد.

تعادل جذب به طور مستقیم به ماهیت شیمیایی یون‌های فلزی، جاذب و محلول آبی ربط دارد. معمولاً بیشینه جذب یون‌های فلزات آنیونی در pH های اسیدی و یون‌های کاتیونی در pH های بالاتر (بین ۴ تا ۶) روی می‌دهد. طبق نتایج مطالعه حاضر، حداکثر حذف سرب توسط نانوکامپوزیت کربنی در محلول آبی با pH برابر با ۶ بدست آمد. نتایج مشابهی توسط Shi و همکاران و Rahimi و همکاران گزارش شده است. در pH های اسیدی، یون هیدرونیوم با یون فلزی در اتصال به سطح جاذب رقابت کرده و سایت‌های جذبی در دسترس برای اتصال یون‌های سرب کاهش می‌یابد. در نتیجهی تراکم بار مثبت روی سایت‌های اتصال فلزی،

جایگاه‌های جذبی جاذب توسط کاتیون‌ها، میزان جذب فلز سنگین کاهش می‌یابد ( Fomina & Gadd, 2014). نتایج مشابه مطالعه حاضر در رابطه با تأثیر غلظت اولیه یون فلزی بر میزان حذف آن توسط جاذب، گزارش شده است ( Berhe et al., 2015). بر اساس نتایج مطالعه حاضر، جاذب تهیه شده از کربن فعال و گرافن اکسید نیول‌دار که مراحل آماده‌سازی آن ساده و از نظر هزینه ارزان می‌باشد، جذبی کارآمد و مناسب برای حذف سرب از محلول‌های آبی است. از این‌رو می‌توان از آن برای تصفیه پساب‌های آلوده به سرب استفاده کرد. پیشنهاد می‌شود، کارایی این جاذب در حذف سایر فلزات سنگین از محلول‌های آبی نیز مطالعه گردد.

## References:

Abdel-Aty, A.M., Ammar, N.S., Ghafar, H.H.A., Ali, R.K. 2013. Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution by fresh water alga *Anabaena sphaerica* biomass. Journal of Advanced Research 4, 367-374.

Arshadi, M., Amiri, M., Mousavi, S. 2014. Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni (II), Cd (II), Cu (II) and Co (II) adsorption on barley straw ash. Water Resources and Industry 6, 1-17.

ASTM D4607-14, 2014. Standard test method for determination of iodine number of activated carbon, ASTM International, West Conshohocken, PA.

Barakat, M. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arabian Journal of Chemistry 4, 361-377.

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. Int. J. Sci. Res. Publ 5, 1-8.

اولیه سرب نیروی انتقال جرم افزایش یافته و در نتیجه ظرفیت جذب فلز نیز زیاد می‌شود. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، در غلظت‌های بالاتر میزان جذب سرب کاهش داشت. دلیل آن را اینگونه می‌توان بیان کرد که با افزایش غلظت اولیه سرب بالاتر از ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، تعداد کاتیون‌های در حال رقابت برای قرارگیری در جایگاه جذب افزایش یافته و مکان‌های فعال جاذب اشباع می‌گردد و امکان جذب بیشتر اتم‌های سرب وجود ندارد. بطوریکه در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر میانگین جذب سرب ۶۵/۳۸٪ و در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، میانگین جذب ۴۶/۱۳٪ بود. Fomina و Gadd نیز اذعان داشتند با افزایش غلظت اولیه فلز به علت پر شدن

Daneshvar, N., Khataee, A., Rasoulifard, M., Pourhassan, M. 2007. Biodegradation of dye solution containing Malachite Green: Optimization of effective parameters using Taguchi method. Journal of hazardous materials 143, 214-219.

Deng, H., Zhang, G., Xu, X., Tao, G., Dai, J. 2010. Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted phosphoric acid-chemical activation. Journal of hazardous materials 182, 217-224.

Deshmukh, K., Joshi, G.M. 2014. Thermo-mechanical properties of poly (vinyl chloride)/graphene oxide as high performance nanocomposites. Polymer Testing 34, 211-219.

Fialova, D., Kremplova, M., Melichar, L., Kopel, P., Hynek, D., Adam, V., Kizek, R. 2014. Interaction of heavy metal ions with carbon and iron based particles. Materials 7, 2242-2256.

Fomina, M., Gadd, G.M. 2014. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. Bioresource technology 160, 3-14.

- Ghazy, S.E., Gad, A.H. 2014. Lead separation by sorption onto powdered marble waste. *Arabian Journal of Chemistry* 7, 277-286.
- Girgis, B.S., Smith, E., Louis, M.M., El-Hendawy, A.-N.A. 2009. Pilot production of activated carbon from cotton stalks using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86, 180-184.
- Haibo, L., Likun, P., Chunyang, N., Yong, L., Zhuo, S. 2012. Reduced graphene oxide and activated carbon composites for capacitive Deionization. *Journal of Materials Chemistry* 22, 15556-61.
- Hegazi, H.A. 2013. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC Journal* 9, 276-282.
- Kante, K., Qiu, J., Zhao, Z., Cheng, Y., Bandosz, T.J. 2008. Development of surface porosity and catalytic activity in metal sludge/waste oil derived adsorbents: Effect of heat treatment. *Chemical Engineering Journal* 138, 155-165.
- Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., Olama, Z. 2014. Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. *Energy Procedia* 50, 113-120.
- Kyzas, G.Z., Deliyanni, E.A., Matis, K.A. 2014. Graphene oxide and its application as an adsorbent for wastewater treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 89, 196-205.
- Li, L., Luo, C., Li, X., Duan, H., Wang, X. 2014. Preparation of magnetic ionic liquid/chitosan/graphene oxide composite and application for water treatment. *International journal of biological macromolecules* 66, 172-178.
- Li, X., Wang, S., Liu, Y., Jiang, L., Song, B., Li, M., Zeng, G., Tan, X., Cai, X., Ding, Y. 2016. Adsorption of Cu (II), Pb (II), and Cd (II) Ions from Acidic Aqueous Solutions by Diethylenetriaminepentaacetic Acid-Modified Magnetic Graphene Oxide. *Journal of Chemical & Engineering Data* 62, 407-416.
- Liou, T.-H. 2010. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal* 158, 129-142.
- Mehrasbi, M. 2008. Heavy metal removal from aqueous solution by adsorption on modified banana shell. *Iranian Journal of Health and Environment* 1, 57-66.
- Mohsen, M., Maziad, N., Gomaa, E., Aly, E.H., Mohammed, R. 2015. Characterization of Some Hydrogels Used in Water Purification: Correlation of Swelling and Free-Volume Properties. *Open Journal of Organic Polymer Materials* 5, 79-88.
- Pagketanang, T., Artnaseaw, A., Wongwicha, P., Thabuot, M. 2015. Microporous activated carbon from KOH-activation of rubber seed-shells for application in capacitor electrode. *Energy Procedia* 79, 651-656.
- Palma-Anaya, E., Fall, C., Torres-Blancas, T., Balderas-Hernández, P., Cruz-Olivares, J., Barrera-Díaz, C.E., Roa-Morales, G. 2017. Pb (II) Removal Process in a Packed Column System with Xanthation-Modified Deoiled Allspice Husk. *Journal of Chemistry* 2017, 1-8.
- Pandaa, A.K., Singh, R. 2013. Optimization of process parameters by Taguchi method: catalytic degradation of polypropylene to liquid fuel. *International Journal of Multidisciplinary and Current Research* 1, 50-54.
- Rahimi, S., Moattari, R.M., Rajabi, L., Derakhshan, A.A., Keyhani, M. 2015. Iron oxide/hydroxide ( $\alpha$ ,  $\gamma$ -FeOOH) nanoparticles as high potential adsorbents for lead removal from polluted aquatic media. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 23, 33-43.
- Randviir, E.P., Brownson, D.A., Banks, C.E. 2014. A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today* 17, 426-432.
- Rohani, A., Honarmand, A. 2015. Mehdiinia SM. Removal of lead from aqueous solutions: using new adsorbents prepared from modified pistachio husk. *Journal of Knowledge & Health* 10, 53-58 (In persian).

Fomina, M., Gadd, GM.2014. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology* 160, 3-14.

Salam, O.E.A., Reiad, N.A., ElShafei, M.M. 2011. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *Journal of Advanced Research* 2, 297-303.

Scheibe, B., Borowiak-Palen, E., Kalenczuk, R.J. 2010. Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes—preparation and characterization. *Materials Characterization* 61, 185-191.

Shahata, M.M. 2016. Adsorption of some heavy metal ions by used different immobilized substances on silica gel. *Arabian Journal of Chemistry* 9, 755-763.

Sheet, I., Kabbani, A., Holail, H. 2014. Removal of heavy metals using nanostructured graphite oxide,

silica nanoparticles and silica/graphite oxide composite. *Energy Procedia* 50, 130-138.

Shi, B., Zuo, W., Zhang, J., Tong, H., Zhao, J. 2016. Removal of Lead (II) Ions from Aqueous Solution Using L. Seed Husk Ash as a Biosorbent. *Journal of environmental quality* 45, 984-992.

Sitko, R., Turek, E., Zawisza, B., Malicka, E., Talik, E., Heimann, J., Gagor, A., Feist, B., Wrzalik, R. 2013. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. *Dalton Transactions* 42, 5682-5689.

Veli, S., Alyüz, B. 2007. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of hazardous materials* 149, 226-233.

Yun, M., Ahmed, M.S., Jeon, S. 2015. Thiolated graphene oxide-supported palladium cobalt alloyed nanoparticles as high performance electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources* 293, 380-387.