



Research Paper

## Removal of Cadmium Ion from Aqueous Solutions Using Magnetic Graphene Oxide Nanoparticles

Parya Fathollahi<sup>1</sup>, Hassan Rezaei<sup>2\*</sup>, Mahdi Sadeghi<sup>3</sup>, and Somayeh Namroodi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>M.Sc. Alumni, Department of Environmental Sciences, Faculty of Fisheries and Environment, Gorgan University of Agricultural and Natural Sciences, Gorgan, Iran

<sup>2</sup>Assoc. Professor, Department of Environmental Sciences, Faculty of Fisheries and Environment, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

<sup>3</sup>Assoc. Professor, Environmental Health Research Center, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran

### Article information

**Received:** November 12, 2021

**Revised:** December 26, 2021

**Accepted:** January 21, 2022

### Keywords:

Adsorption  
Isotherm  
Kinetic  
Nanomaterials  
Thermodynamics

\*Corresponding author:  
[hassanrezaei@gau.ac.ir](mailto:hassanrezaei@gau.ac.ir)



### Abstract

Industrial and agricultural processes have resulted in the release of cadmium metal into the ecosystem. One way to remove this heavy metal is adsorption. This research aimed to determine the efficiency of magnetic nanographene for removing cadmium ions from aqueous solution. This research was done in a discontinuous system at a laboratory scale. For this purpose, the effect of effective parameters such as pH, concentration, contact time, ambient temperature, adsorbent dose, and other factors was investigated. The results showed that the maximum amount of cadmium absorption occurred in the conditions of pH=6, concentration 100 mg/l, contact time 120 min, ambient temperature 45 ° C and adsorbent dose 0.01 g. Thermodynamic parameters showed that the absorption process of cadmium metal was spontaneous and endothermic in the temperature range of 288 to 318 K. The pseudo-second-order model with adsorption rate constant ( $K_2 = 0.0092$ ) and coefficient of determination ( $R^2 = 0.99$ ) showed that it describes the laboratory data better. Also, the examination of adsorption isotherms showed that the Freundlich isotherm ( $R^2 = 0.96$ ) was more suitable for describing the adsorption process and was more consistent with the laboratory data. According to the results of this research, magnetic oxide nanographene adsorbent with 92.8% efficiency can be used to remove cadmium from aqueous solutions.

© Authors, Published by **Environment and Water Engineering** journal. This is an open-access article distributed under the CC BY (license <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



### Introduction

The limitation of water resources, lack of rainfall, the risk of water crisis in the country and the importance of water recovery on the one hand and on the other hand the increase in surface and underground water pollution by

heavy metals and other pollutants make it necessary to find environmental solutions in order to remove these substances from water sources. Effluents containing heavy metals are discharged into natural sources without proper treatment, and the continued presence of heavy



metals in water poses a serious threat to the health of aquatic organisms and human health. Among heavy metals, cadmium is one of the most toxic. Cadmium metal is mainly used as an anti-corrosion agent and is widely found in plastics, pesticides, fertilizers, compounds from the combustion of fossil fuels, etc. Short-term and long-term exposure to this heavy metal is harmful to human health and can lead to serious diseases and various types of cancer. Products containing cadmium are rarely recycled. For this reason, negligence in the purification of industrial waste occurs when it is discharged into rivers and is left in industrial effluents, which contributes to the pollution of the water environment.

The World Health Organization (WHO) and the United States Environmental Protection Agency (EPA) set the maximum limit of cadmium in drinking water as 3 and 5 ppb, respectively. Therefore, removing this metal from the environment is of particular importance.

There are common methods for removing heavy metals based on physical and chemical techniques, which include oxidation, reverse osmosis, coagulation, electrochemical treatment, sedimentation, filtration, ion exchange, and adsorption.

Surface adsorption is one of the most important methods to reduce heavy metals from wastewater. Low concentration of metals, high absorption capacity due to high specific surface, absence of secondary toxic compounds, the possibility of absorption of adsorbed metals and reuse of adsorbents, this method becomes a new method that should be the priority of the present study during the last few decades of technology.

Nano is rapidly growing as an economic sector based on knowledge due to its unique physical and chemical properties. The large specific surface and many active sites of nanoparticles enable them to have a higher adsorption capacity compared to microabsorbents and microparticles. Among different surface absorbents, graphene and activated carbon are among the most effective absorbents. The basis of these absorbents is carbon, which in terms of abundance, there is no concern for their preparation. Graphene oxide is the most common derivative of graphene. Graphene oxide nanoparticles have special features such as high functionality, high absorption capacity, easy synthesis, fast solubility in water, excellent biocompatibility,

and low biological toxicity which includes a wide range groups on its surface. At the same time, the magnetization of this material leads to high absorption and easy separation from the environment, which is easily controlled by a simple magnetic process and can be cleaned.

According to the increasing importance of the pollution of water sources, the use of the new adsorbent obtained with high efficiency in industries is a significant and necessary matter. Therefore, the aim of this research was to remove cadmium ions from water and wastewater environments by magnetic graphene oxide nanoparticles

### Material and Methods

FTIR spectrum was used to investigate the chemical structure and functional groups of the adsorbent. Field-emission-scanning-electron-microscope was used to investigate morphology, appearance, particle shape determination, porosity and particle size distribution. Diffraction analysis (XRD) was used to determine the crystalline structure of the adsorbent. The impacts of effective parameters such as time, pH, concentration, and adsorbent dose were investigated. The isotherm of the experimental data was evaluated by using Langmuir and Freundlich equations. Also, the equations of absorption kinetic were examined to obtain the best absorption model.

### Results

The results obtained from FTIR spectrum, scanning electron microscope and XRD were as follows: Amino, carbonyl functional groups as well as carbon-carbon and carbon-nitrogen double bonds as well as nitrile triple bonds and carbon-oxygen single bonds are clearly defined, magnetic modified graphene oxide nanoparticles due to their specific surface, after adsorption, holes in its particles can be seen, which means that the adsorbent can be used several times in a continuous absorption system without reducing the absorption efficiency, and also XRD studies showed strong peaks in the range of  $\theta$  equal to 29.32, 27.92 and 26.48 degrees, which show that the high degree of crystallinity of nanocomposite is due to internal and intermolecular hydrogen bonds, and in general, it indicates crystalline and non-molecular absorption. Fig. (1) shows the XRD image of the adsorbent.

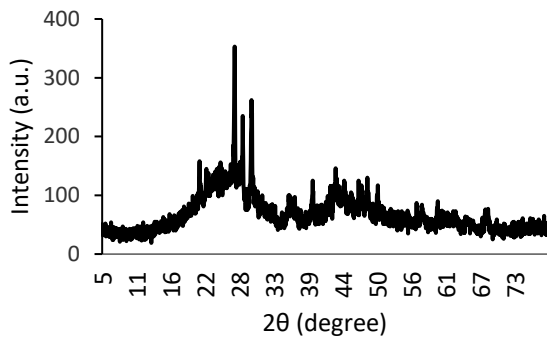


Fig. 1 XRD pattern of modified magnetic graphene oxide nanoparticles

The results indicated that cadmium absorption increases with increasing pH in the range of 4 to 6. At 6 pH values, the cadmium absorption capacity reached its maximum value. According to the results, the absorption of cadmium increased from 0.01 to 0.03 with the increase of the adsorbent dose. The results of this study showed that the percentage of removal and absorption capacity of cadmium increases with the increase of the adsorbent dose and then decreases after a certain amount. This is due to the fact that increasing the adsorbent dose creates a larger surface, as a result, the number of active sites for binding to metal ions increases, while the concentration of metal ions is constant, as a result, the number of adsorption sites available for the interaction of the adsorbent and the adsorbed metal increases. As a result, the removal percentage increases. The results of the kinetics of cadmium absorption indicate that the pseudo-second-order model was more successful in estimating the  $q_e$  value (200 mg/g) than the pseudo-first-order model (11.16 mg/g). By increasing the contact time and increasing the opportunity for cadmium ions to collide with the adsorbent, the amount of absorption increases and after 60 minutes after the contact of the magnetic oxide nanographene adsorbent and cadmium solution, the absorption process reaches equilibrium. Increasing the contact time after this time has no effect on the amount of absorption. The thermodynamic results of cadmium adsorption showed that the amount of cadmium absorbed by magnetic oxide nanographene adsorbent increased with increasing temperature from 288 K to 313 K. The reaction is spontaneous because the free energy values of the process are negative at all studied temperatures and change with increasing temperature. (Fig. 2)

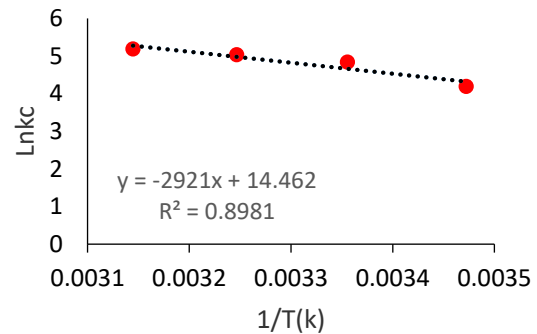


Fig. 2  $\ln K_c$  on  $1/T$  for the adsorption of cadmium (II) by magnetic modified nano-graphene oxide

Freundlich with  $R^2 = 0.96$  compared with Langmuir  $R^2 = 0.79$  can better explain the absorption of cadmium ions.

### Conclusions

In the current research, the ability of magnetic oxide nanographene to remove cadmium ions from aqueous solutions was investigated and the results obtained are as follows:

1. It was observed that the studied parameters had a significant effect on the adsorption process at  $p < 0.05$ .
2. The amount of cadmium adsorption increased with increasing temperature. The obtained thermodynamic parameters indicated that the cadmium adsorption process was spontaneous and the enthalpy and entropy changes were positive. Moreover, the Freundlich model was more consistent with the experimental data.
3. The maximum amount of adsorption was carried out under the conditions of 60 min contact time, 25 °C ambient temperature, 0.01 g adsorbent mass and 100 mg/l concentration.
4. The results of this research showed that magnetic nanographene oxide can be used as a potential bioadsorbent to remove cadmium ion from wastewater, which has the advantages of availability, low cost, and high performance.

### Data Availability

The data produced and used in this research are presented in the text of the article.

### Conflicts of interest

The authors of this paper declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط زیست و مهندسی آب

Homepage: [www.jewe.ir](http://www.jewe.ir)

مقاله پژوهشی

## حذف یون کادمیوم از محلول های آبی با استفاده از نانوغرافن اکسید مغناطیسی

پریا فتح الهی<sup>۱</sup>، حسن رضائی<sup>۲\*</sup>، مهدی صادقی<sup>۳</sup> و سمیه نمرودی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup>دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه محیط زیست، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

<sup>۲</sup>دانشیار، گروه محیط زیست، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران  
<sup>۳</sup>دانشیار، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران

### اطلاعات مقاله

### چکیده

تاریخ دریافت: [۱۴۰۰/۰۸/۲۱]

تاریخ بازنگری: [۱۴۰۰/۱۰/۰۵]

تاریخ پذیرش: [۱۴۰۰/۱۱/۰۱]

واژه های کلیدی:

ایزوترم  
ترمودینامیک  
سینتیک  
جذب  
نانومواد

فرآیندهای صنعتی و کشاورزی منجر به انتشار فلز کادمیوم در بوم سازگان شده است. یکی از روش های حذف فلزات سنگین استفاده از جذب سطحی است. هدف این پژوهش تعیین کارایی نانوغرافن مغناطیسی برای حذف یون کادمیوم از محلول آبی بود. این پژوهش در یک سیستم ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. بدین منظور اثر پارامترهای مؤثر نظیر pH، غلظت، زمان تماس، دمای محیط، دوز جذب و سایر عوامل بررسی شد. نتایج نشان داد حداکثر میزان جذب کادمیوم در شرایط  $pH=6$ ، غلظت  $100 \text{ mg/l}$ ، زمان تماس  $318 \text{ min}$  و  $120^\circ \text{C}$  دمای محیط  $45^\circ \text{C}$  و دوز جذب  $0.01 \text{ g}$  رخ داده است. پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب فلز کادمیوم در محدوده دمایی  $288 \text{ K}$  تا  $318 \text{ K}$  خود به خودی و گرماگیر بوده است. داده های آزمایشگاهی نشان داد که مدل شبه مرتبه دوم با ثابت آهنگ جذب  $(k=2/0.092)$  و ضریب تعیین  $(R^2=0.99)$ ، فرآیند جذب را بهتر توصیف می کند. بررسی ایزوترم های جذب نشان داد ایزوترم فروندلیچ  $(R^2=0.96)$  برای توصیف فرآیند جذب مناسب تر بوده و مطابقت بیشتری با داده های آزمایشگاهی داشته است. با توجه به نتایج این پژوهش از جذب نانو گرافن اکسید مغناطیسی با کارایی  $92/8\%$  می توان برای حذف کادمیوم از محلول های آبی می توان استفاده کرد.

\*نویسنده مسئول:

[hassanrezaei@gau.ac.ir](mailto:hassanrezaei@gau.ac.ir)



### ۱- مقدمه

محیط زیستی را در راستای حذف این مواد از منابع آبی ضروری می سازد (Miklos et al. 2018). آلودگی مخازن آب به وسیله فلزات سنگین یکی از مهم ترین مسائل محیط زیستی است. اکثر فلزات مواد زائد فرآیندهای صنعتی و متالورژی هستند. پساب های آبی حاوی فلزات سنگین بدون

در سال های اخیر افزایش مصرف آب باعث کاهش منابع آب قابل مصرف شده است. محدودیت منابع آبی، کمبود بارندگی، خطر بحران آب در کشور و اهمیت بازیابی مجدد آب از یک سو و از سوی دیگر افزایش آلودگی آب های سطحی و زیرزمینی به وسیله فلزات سنگین و سایر آلاینده ها، یافتن راهکارهای



حتی در مقادیر کم نیز راندمان و سرعت خوبی دارد. از مهم ترین معایب این روش می‌توان به اختصاصی بودن، نیاز به یک واحد پیش تصفیه برای حذف جامدات معلق و حذف ناقص فلزات اشاره کرد (Fatehi et al. 2018). جذب سطحی یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای کاهش فلزات سنگین از فاضلاب می‌باشد. غلظت کم فلزات، ظرفیت جذب بالا به دلیل سطح ویژه بالا، عدم وجود ترکیبات سمی ثانویه، امکان جذب فلزات جذب شده و استفاده مجدد از جاذب‌ها، این روش تبدیل به روشی جدید می‌شود که باید در اولویت مطالعه حاضر باشد در طول چند دهه گذشته فناوری نانو با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد به عنوان یک بخش اقتصادی مبتنی بر دانش به سرعت در حال رشد است. سطح ویژه بزرگ و سایت‌های فعال و زیاد نانوذرات آن‌ها را قادر می‌سازد تا ظرفیت جذب بالاتری در مقایسه با میکرو جاذب‌ها و میکروذرات داشته باشند (Hamidianfar et al. 2020).

در بین جاذب‌های سطحی مختلف، گرافن و کربن فعال، از موثرترین جاذب‌ها می‌باشند (Liu et al. 2018). اساس این جاذب‌ها را کربن تشکیل می‌دهد که از نظر فراوانی هیچ نگرانی برای تهیه آن‌ها وجود ندارد. گرافن اکسید، متداول‌ترین مشتق گرافنی است که طی واکنش از اکسایش گرافیت به روش هامر<sup>۱</sup> اصلاح شده تهیه می‌شود (Yu et al. 2016). نانوذرات گرافن اکسید دارای ویژگی‌های خاصی از جمله قابلیت بالا، ظرفیت جذب بالا، سنتز آسان، حلالیت سریع در آب، زیست سازگاری بسیار عالی و سمیت کم زیستی است (Rouniasi et al. 2018). گرافن اکسید از اکسیداسیون کامل و لایه برداری از گرافیت به دست آمده که شامل طیف وسیعی از گروه‌های عاملی اکسیژن حاوی گروه‌های اپوکسی، هیدروکسیل و کربونیل و کربوکسیل در سطح آن می‌باشد. این گروه‌های عاملی در سطح اکسید گرافن قطبی هستند و آن را آب دوست می‌کند که حلالیت آن را افزایش می‌دهند. همچنین سبب افزایش میل اتصال به سایر مواد می‌گردد؛ در نتیجه برای سنتز کامپوزیت‌های گرافنی اغلب از این ماده استفاده می‌شود (Kheiltash et al. 2019). در عین حال مغناطیسی کردن این ماده به جذب بالا و جداسازی آسان آن از محیط که با یک فرآیند ساده مغناطیسی راحت کنترل شده و می‌تواند پاک شود (Agarwal et al. 2017).

تصفیه مناسب در منابع طبیعی تخلیه می‌شوند که تداوم حضور فلزات سنگین در آب خطری جدی برای سلامت موجودات آبی و برای سلامتی انسان‌ها به همراه دارد (Bon et al. 2021). در میان فلزات سنگین، کادمیوم یکی از سمی‌ترین آن‌هاست. کادمیوم فلزی عمدتاً به عنوان یک عامل ضد خوردگی استفاده می‌شود و به طور گسترده در پلاستیک‌ها، سموم دفع آفات، کودها، ترکیبات ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی و غیره یافت می‌شود. قرارگیری در معرض این فلز سنگین به صورت کوتاه مدت و طولانی مدت برای سلامتی انسان مضر است و می‌تواند منجر به بیماری‌های جدی و انواع مختلفی از سرطان شود. به دلیل وجود یون کادمیوم، پروتئین‌های ترمیم کننده DNA مهار شده و ضایعات DNA ایجاد می‌شود و باعث اختلال در عملکرد کلیه، پوکی استخوان و چندین اختلال تخریب عصبی مانند بیماری آلزایمر، پارکینسون و اسکروز جانبی آمیوتروفیک می‌شود (Sreekanth et al. 2021). محصولات حاوی کادمیوم به ندرت بازیافت می‌شوند. به همین دلیل سهل انگاری در تصفیه پسماندهای صنعتی زمان تخلیه در رودخانه‌ها رخ می‌دهد و در پساب‌های صنعتی رها می‌شود که در آلودگی محیط زیست آب نقش دارد.

سازمان جهانی بهداشت (WHO) و آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (EPA) محدودیت حداکثر کادمیوم در آب آشامیدنی را به ترتیب ۳ و ۵ ppb تعیین کردند. بنابراین، حذف این فلز از محیط زیست از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (Ballen 2021). روش‌های متداول برای حذف فلزات سنگین مبتنی بر فن‌های فیزیکی و شیمیایی وجود دارد که شامل اکسیداسیون، اسمز معکوس، انعقاد، تصفیه الکتروشیمیایی، ته نشینی، فیلتراسیون، تبادل یونی، و جذب است (Shahriari et al. 2019). روش‌های سنتی مانند ته نشینی و الکتروشیمیایی برای صنایع کوچک و متوسط به لحاظ اقتصادی عملی نیستند، زیرا علاوه بر بالا بودن هزینه‌های این روش‌ها، مقادیر عظیمی از لجن شیمیایی سمی را نیز تولید می‌نمایند (Hamidianfar et al. 2020). فرآیند اسمز معکوس در محدوده‌ی وسیعی از pH و فشار راندمان خوبی دارد. مصرف انرژی زیاد، رسوبات کلسیم و نیاز به نیروی فنی با تجربه برای راهبری سیستم از معایب روش اسمز معکوس است تبادل یونی در این فرآیند یون‌های نامطلوب جایگزین برخی از یون‌های خنثی می‌شوند این روش از لحاظ فناوری، پیچیدگی خاصی نداشته و برای حذف یون‌ها

<sup>۱</sup>Hummers

جذب یون‌ها داشت. مطالعات جنبشی جذب و ایزوترم‌های تعادلی برای ارزیابی مکانیسم فرآیند جذب به‌ترتیب برآزش خوبی با مدل شبه مرتبه دوم و لانگمویر نشان دادند. حداکثر ظرفیت جذب ( $Q_m$ ) این جاذب به‌ترتیب ۳۶۹/۷۴۹، ۲۵۷/۲۰۱، ۱۸۰/۸۹۳ و ۳۵۸/۸۲۴ mg/g برای یون‌های سرب، کادمیوم، نیکل و مس بود. (Mahmoud et al. 2020) در پژوهشی دریافتند که جذب کروم رفتار گرماگیر را نشان داد، در حالی که روند جذب سرب و کادمیوم توسط واکنش‌های گرمازا تأیید شد. پارامترهای ترمودینامیکی ( $\Delta H$ )،  $\Delta S$  و  $\Delta G$  نیز ارزیابی شدند و جذب گرمازا خود به خود برای هر دو یون سرب و کادمیوم ارائه شد، در حالی که رفتار جذب گرماگیر خودبه‌خودی برای گونه‌های کروم مشاهده شد. با توجه به نتایج پژوهش انجام شده و اهمیت روزافزون آلودگی منابع آب، استفاده از جاذب جدید حاصل شده با راندمان بالا در صنایع، امری قابل توجه و ضروری است. بنابراین، هدف از این پژوهش، حذف یون کادمیوم از محیط‌های آبی و فاضلاب به‌وسیله نانوگرافن اکسید بود.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- تهیه جاذب و مواد شیمیایی

در این مطالعه سنتز نانو ساختار گرافن با روش هامر Yu et al. (2016) انجام شد. ابتدا ۳۶۰ ml سولفوریک اسید و ۴۰ ml فسفریک اسید و ۴ g گرافیت را باهم مخلوط کرده و به‌تدریج مقدار ۱۸ g پتاسیم پرمنگنات به واکنش اضافه شد. هنگامی که دمای واکنش به حدود  $35^{\circ}\text{C}$  تا  $40^{\circ}\text{C}$  رسید ظرف را در حمام روغن با دمای  $50^{\circ}\text{C}$  منتقل کرده و به‌مدت ۱۲ hr هم زده شد که بعدازآن ظرف را بیرون آورده و اجازه داده شد در دمای محیط بماند. سپس در زیر هود ظرف را به داخل بشر محتوی ۳ ml هیدروژن پراکسید و ۴۰۰ 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 ۲۰۰ ml آب شستشو داده و دوباره با سانتریفیوژ مواد جامد را جدا کرده و با ۲۰۰ ml اتانول و ۲۰۰ ml کلریدیک اسید ۳۰٪ دو بار شستشو داده شد تا همه یون‌های فلزی و اسیدهای استفاده‌شده جدا گردد (et al. 2016). ماده به‌دست‌آمده تا رسیدن به pH برابر ۷ با آب مقطر شسته شد. درنهایت گرافن اکسید تهیه‌شده به کمک فریزدرایر به‌مدت ۲۴ hr خشک شد. گرافن اکسید با روش هم‌رسوبی مغناطیسی شد. بدین‌صورت که ترکیب

مقالات زیادی در زمینه آلودگی ناشی از فلزات سنگین در فاضلاب‌ها و منابع آبی وجود دارد. در مطالعات فارسی (Mohammadnia et al. 2020) به تحلیل کارایی حذف سینتیک جذب کادمیوم از محیط آبی توسط نانوذرات گرافن تیول‌دار شده پرداختند. نتایج نشان داد که افزایش مقدار جاذب میزان حذف را افزایش داده و pH بهینه برای حذف کادمیوم برابر با ۷ بود. هم‌چنین با افزایش غلظت اولیه کادمیوم میزان حذف کاهش پیدا نمود. در برآزش مدل‌های هم‌دما نتایج نشان داد که روند جذب با مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ از تطبیق خوبی برخوردار است و روند سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه دوم پیروی نمود. در مطالعه (Eslami et al. 2017) به این نتیجه رسیدند که بهینه میزان جذب یون کادمیوم در محلول ۵۰۰ ppm با pH برابر ۷ و مدت‌زمان تماس ۲ hr و میزان جاذب ۲۵ mg بود (Rezaei and Mosafer. 2017). در جذب کادمیوم از پساب سینتیک با استفاده از نانوذره سیلیکون دی‌اکسید اصلاح شده یافته‌ها نشان داد که در  $\text{pH}=4$ ، در دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۲۵ و در مدت‌زمان ۳۵ min مقدار جذب بهینه صورت گرفت. بررسی ایزوترم‌های لانگمویر ( $R^2 = 0.93$ ) و فروندلیچ ( $0.94$ ) نشان داد که داده‌های تجربی با هر دو ایزوترم مطابقت دارد و می‌توان نتیجه گرفت جذب کادمیوم توسط جاذب اصلاح شده به‌وسیله نانوذرات سیلیکون دی‌اکسید به‌صورت تک‌لایه و هم‌چنین لایه لایه انجام شده است ولی برآزش بیش‌تری با فروندلیچ داشت. مطالعات سینتیک نشان داد که سینتیک جذب مطابق معادله شبه درجه دوم می‌باشد. در مطالعات خارجی (Baruah et al. 2019) به بررسی کارایی نانوکامپوزیت گرافن اکسید هیدروکسید دو لایه برای حذف کارآمد یون‌های سرب و کادمیوم از آب پرداختند که نتایج مطالعه ایشان از مدل جذب شیمیایی لانگمویر پیروی نمود. هم‌چنین نتایج نشان داد که  $\text{pH}=11$  حداکثر راندمان را به‌دست می‌دهد. در مطالعه (Zare-Dorabei et al. 2016) جذب هم‌زمان یون‌های سرب، کادمیوم، نیکل و مس از محلول‌های آبی با کمک اولتراسونیک توسط گرافن اکسید اصلاح‌شده با  $2.2$ -دی‌پیریدیل آمین و بهینه‌سازی طراحی کامپوزیت مرکزی موردبررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که شرایط بهینه مشخص شده با ۸ g جاذب، ۲۰ mg/l از هر یون در pH برابر ۵ و زمان کوتاه ۴ min، منجر به دستیابی به ظرفیت جذب بالا شد. قدرت اولتراسونیک با افزایش پراکندگی جاذب در محلول، نقش مهمی در کوتاه‌کردن زمان

مشخص در دستگاه شیکر با سرعت ۱۲۰ rpm قرار داده شد. پس از جداسازی محلول رویی توسط سانتریفیوژ در بازه ۵ min، فاز رویی ظرف برداشته شد و مقدار ۱ تا ۲ ml نیتریک اسید بدان اضافه گردید. مقدار غلظت یون فلز کادمیوم با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله (AAS) مدل Unicam- 919 قرائت شد. پارامترهای pH، مقدار جاذب، زمان تماس، و غلظت اولیه کادمیوم بر اساس مطالعات قبلی انجام شده در زمینه حذف کادمیوم با جاذب‌های سطحی در محدوده‌های مشخص در نظر گرفته و مورد بررسی قرار گرفت.

همچنین مطالعه تأثیر pH بر جذب انجام شد. اثر pH یکی از مهم‌ترین پارامترها برای بررسی فرآیند جذب در نظر گرفته می‌شود که بر واکنش‌های شیمیایی و زیستی فاضلاب تأثیرگذار است (Zhang and Frankenberger, 2003). برای تعیین تأثیر بازه جذب کادمیوم با استفاده از نانو ذرات گرافن اکسید مغناطیسی، بقیه پارامترها ثابت نگه‌داشته شد و pHهای متفاوت بین بازه ۴ تا ۸ با حجم محلول فلز ثابت ۱۰۰ ml در نظر گرفته شد. یکی دیگر از متغیرهای مهم در جذب فلز، مقدار جاذب است که به‌طور قابل توجهی بر روند جذب تأثیرگذار است. تعداد سایت‌های موجود بر جذب زیستی فلزات به مقدار جاذب زیستی بستگی دارد. برای تحلیل تأثیر مقدار جاذب بر جذب کادمیوم مقادیر مختلف جاذب در محدوده ۰/۰۵-۰/۱۰۵ g (۰/۰۵-۰/۰۴/۰۳/۰۲/۰۱) مطالعه شد. تعیین زمان تعادل و سینتیک جذب در بازه‌ی زمانی ۱۵-۱۲۰ min (۱۵،۳۰،۶۰،۹۰،۱۲۰) صورت پذیرفت. تأثیر غلظت اولیه کادمیوم در محدوده ۱۰۰-۱۰۰۰ mg/l ۵ (۵،۲۰،۵۰،۷۵،۱۰۰) بر میزان جذب آن در pH، مقدار جاذب و زمان تماس بهینه مراحل قبل انجام شد. در این نهایت نتایج در نرم‌افزار Excel ذخیره و مورد تحلیل قرار گرفت.

در این مطالعه کارایی حذف یون فلز (A) با استفاده از رابطه (۱) و ظرفیت جذب تعادل (qe) با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد.

$$A = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) / m \times v \quad (2)$$

که، qe بیانگر مقدار یون‌های فلزی جذب شده به ازای واحد جرم جاذب برحسب mg/g، C<sub>0</sub> غلظت اولیه فلز قبل از جذب برحسب mg/l، C<sub>e</sub> غلظت فلز باقی‌مانده در محلول در

حاصله در ۵۰۰ ml آب مقطر دیونیزه مخلوط و در حمام اولتراسونیک (40 kHz, 200 W) به مدت ۲۴ hr قرار داده شد. به مخلوط تهیه شده ۲ Mm (۵۴۰ mg) آهن کلرید (III) شش آبه و ۱ Mm آهن کلرید (II) چهار آبه (mg) در حالت همزدن به‌وسیله همزن مکانیکی اضافه شد. سپس ۲۰ ml آمونیاک ۲۵٪ به آرامی و به‌صورت قطره‌قطره (حدود ۳۰ min) در حضور گاز نیتروژن در دمای محیط به سوسپانسیون افزوده شد. بعد از افزودن آمونیاک، دمای محلول به ۸۰ °C افزایش یافت و به مدت ۵ hr در دمای مذکور در حضور گاز نیتروژن تحت شرایط رفلکس قرار گرفت. محصول تولیدشده در این مرحله چندین بار با آب یون‌زدایی شده و اتانول شسته شد تا pH آب شستشو به محدوده خنثی رسید و درنهایت جاذب حاصله با استفاده از فریزدرایر به مدت ۲۴ hr خشک شد (Dreyer et al. 2010).

## ۲-۲- بررسی مشخصات جاذب

برای بررسی ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی جاذب، از طیف<sup>۱</sup> (FTIR) استفاده شد. برای بررسی ریخت‌شناسی، شکل ظاهری، تعیین شکل ذره، تخلخل و توزیع اندازه ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل‌میدانی<sup>۲</sup> (FE-SEM) مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز پراش پرتو ایکس<sup>۳</sup> (DRX) برای تعیین ساختار بلورهای جاذب مورد استفاده قرار گرفت.

## ۲-۲-۱- آماده‌سازی محلول استاندارد

محلول استوک ۱۰۰۰ mg/l از نمک کادمیوم نیترات (g) (۲/۷۷۲) کمپانی مرک آلمان با رقیق‌سازی محلول استوک اصلی با استفاده از آب مقطر دو بار یونیزه شده تهیه شد. در کلیه آزمایش‌ها حجم محلول مورد استفاده ۱۰۰ ml در نظر گرفته شد. سایر غلظت‌های مورد نیاز با استفاده از رقیق‌سازی مکرر محلول اولیه با آب مقطر به‌صورت روزانه تهیه شد. برای تنظیم مقادیر pH محلول‌ها توسط NaOH و HCl ۰/۱ برای نرمال تنظیم شدند. دمای اتاق در کلیه آزمایش‌ها ثابت و حدود ۲۵ °C بود (Rezaei and Mosafer 2017).

## ۲-۳- مطالعات جذب

این پژوهش تجربی-آزمایشگاهی در یک سیستم ناپیوسته تحت دمای محیط انجام شد. پس از تهیه محلول استاندارد برای آزمایش نمونه‌ها در دمای ۲۵ °C برحسب زمان تماس

<sup>1</sup>Fourier Transform Infrared Spectrometer

<sup>2</sup>Field Emission Scanning Electron Microscope

<sup>3</sup>X-Ray Diffraction

جاذب است که به صورت رابطه خطی (۶) می‌باشد. ایزوترم فروندلیچ برخلاف مدل لانگمویر بر مبنای جذب چندلایه‌ای و ناهمگن ماده‌ی جذب‌شونده روی جاذب بوده (N'diaye et al. (2020) و به صورت رابطه (۵) تعریف می‌شود. مقدار  $n$  در معادله فروندلیچ میزان عدم خطی بودن بین غلظت محلول و فرآیند جذب را به این صورت نشان می‌دهد که در مقدار  $n=1$  جذب خطی می‌باشد، اگر  $n < 1$  باشد جذب یک فرآیند شیمیایی و اگر  $n > 1$  باشد جذب یک فرآیند فیزیکی است (Olawale et al. 2018). یکی از پارامترهای مهمی که در معادلات جذب برای پیش‌بینی مناسب بودن یا نبودن جذب باید مشخص گردد، ضریب بدون بعد  $R_L$  می‌باشد که به آن ثابت تعادل نیز گفته می‌شود. این پارامتر نشان‌دهنده شرایط جذب آلاینده در سطح جاذب و نوع ایزوترم است. چنانچه  $R_L = 0$  باشد برگشت‌ناپذیر،  $0 < R_L < 1$  مطلوب،  $R_L = 1$  خطی و اگر  $R_L > 1$  باشد نامطلوب است (Gholami et al. 2020). Bonabi et al. (2020) به منظور مطالعه ایزوترم جذب کادمیوم، مقدار  $0.01$  g جاذب گرافن اکسید مغناطیسی به  $100$  ml محلول با غلظت‌های  $5$ ،  $20$ ،  $50$ ،  $75$  و  $100$  mg/l با pH برابر با  $6$  و دمای ثابت  $25^\circ\text{C}$  اضافه شد. سپس روی شیکر با سرعت  $120$  rpm برای مدت زمان  $60$  min گذاشته شد. پس از جداسازی محلول رویی توسط سانتریفیوژ، مقدار کادمیوم به وسیله دستگاه جذب اتمی به دست آمد و مقدار فلز جذب‌شده با استفاده از رابطه (۵ و ۶) محاسبه شد (Güzel and Saygılı 2016).

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

که،  $q_e$  مقدار جذب‌شده بر حسب  $\text{mg/g}$ ،  $C_e$  غلظت تعادلی یون‌های جذب‌شونده بر حسب  $\text{mg/l}$ ،  $k_f$  ثابت فروندلیچ یون‌های جذب‌شونده بر حسب  $\text{mg/l}$  و  $n$  ثابت فروندلیچ است

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(q(\max)b)} + \left(\frac{1}{q(\max)}\right)C_e \quad (6)$$

که،  $C_e$  غلظت تعادلی یون‌های جذب‌شونده بر حسب  $\text{mg/l}$ ،  $q_{\max}$  حداکثر ظرفیت جذب سطحی بر حسب  $\text{mg/g}$  و  $b$  ثابت لانگمویر بر حسب  $\text{mg/l}$  در دمای ثابت است.

### ۲-۳-۳-۲ مدل ترمودینامیک جذب

مطالعات ترمودینامیک در فرآیند جذب بسیار مهم است. دما به طور مستقیم با انرژی جنبشی یون‌های فلزی موجود در محلول مرتبط است (Gupta and Kumar 2019). پارامترهای ترمودینامیکی را می‌توان از سه ایزوترم متفاوت

حالت تعادل بعد از جذب بر حسب  $\text{mg/g}$ ،  $V$  حجم محلول بر حسب  $l$ ، و  $m$  جرم جاذب بر حسب  $g$  می‌باشد (Güzel and Saygılı 2016).

### ۲-۳-۱-۲ مدل‌های سینتیک جذب

مطالعه سینتیک جذب عامل اصلی برای طراحی یک سیستم جذب مناسب و تعیین کمیت تغییرات جذب با زمان است، تا بتوان از یک مدل جنبشی مناسب استفاده گردد (Gupta and Kumar. 2019). به منظور مطالعه سینتیک جذب کادمیوم بر روی جاذب نانوغرافن اکسید مغناطیسی، مقدار  $0.01$  جاذب توزین و به  $100$  ml محلول با غلظت  $20$  mg/l و pH برابر با  $6$  اضافه گردید و در زمان‌های مختلف ( $15$ ،  $30$ ،  $60$ ،  $90$  و  $120$  min) روی شیکر با سرعت  $120$  rpm قرار داده شد. پس از جداسازی محلول رویی توسط سانتریفیوژ در بازه  $5$  min، فاز رویی ظرف را برداشته و مقدار  $1$  تا  $2$  ml نیتریک اسید بدان اضافه شد. مقدار غلظت یون فلز کادمیوم با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله (AAS) مدل Unicam- 919 قرائت و داده‌های جذب هر یک از عناصر ثبت شد. همچنین از مدل‌های سینتیک جذب مرتبه اول رابطه (۳) و شبه مرتبه دوم رابطه (۴) برای توصیف داده‌ها استفاده و مقادیر آن‌ها محاسبه شد (Rezaei and Mosafar 2017).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - kt \quad (3)$$

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

که،  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب میزان جذب فلز سنگین جذب‌شده در زمان  $t$  و زمان تعادل ( $\text{mg/l}$ ) و  $k_1$  ثابت آهنگ جذب بر حسب ( $\text{min}^{-1}$ ) است.

### ۲-۳-۲-۲ مدل‌های ایزوترم جذب

ایزوترم مهم‌ترین پارامتر در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف‌کننده رابطه بین غلظت ماده جذب‌شونده و ظرفیت جذب در جاذب است (Fathi et al. 2017). داده‌های بهینه جذب با استفاده از مدل‌های ایزوترم مختلف برای درک فعل‌وانفعالات جاذب-جذب‌شونده مورد بررسی قرار گرفت. به منظور مشخص کردن جذب بهینه کادمیوم به وسیله جاذب نانوغرافن اکسید مغناطیسی مدل لانگمویر و فروندلیچ استفاده شدند (Mohammadnia et al. 2019). مدل ایزوترم لانگمویر بر مبنای جذب یک‌لایه‌ای، یکنواخت و همگن ماده جذب‌شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی



### ۲-۳-۵- تحلیل داده‌ها

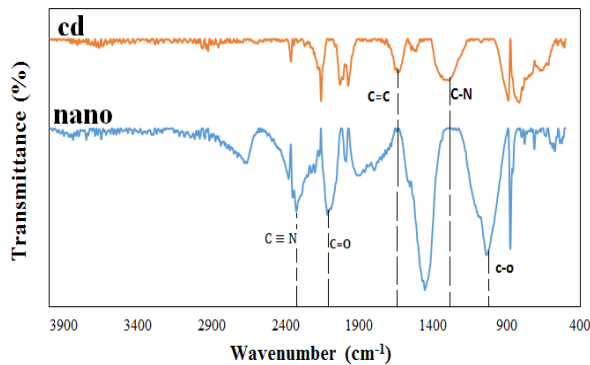
در این پژوهش تشخیص نرمال بودن داده‌ها و مقایسه میانگین بین تیمارها با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخه ۲۶ در سطح ۰/۰۵، و برای رسم نمودارها و تطبیق معادلات با نرم‌افزار Excel 2013 استفاده گردید. همچنین تمامی داده‌ها به صورت  $\pm$  انحراف معیار بیان شده است.

### ۳- یافته‌ها و بحث

#### ۳-۱- بررسی مشخصات جاذب

##### ۳-۱-۱- طیف‌سنجی مادون قرمز فوریه

در شکل (۱) طیف‌های مادون قرمز فوریه (FTIR) قبل و بعد از جذب را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر طیف‌ها مشخص شده، گروه‌های عاملی آمینو، کربونیل و نیز پیوند دوگانه کربن-کربن و کربن-نیتروژن و همچنین پیوند سه‌گانه نیتریل و نیز پیوند یگانه کربن و اکسیژن مشخص است. همان‌طور که در طیف ملاحظه می‌گردد پیک موجود در  $2000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فرکانس کششی گروه  $\text{C}=\text{O}$  پیک  $2300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه  $\text{N}\equiv\text{C}$  و طیف  $1600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه  $\text{C}=\text{C}$  می‌باشد که بیانگر شرایط خوب جاذب برای فلزسنگین کادمیم است. Rouniasi et al. (2018).



شکل ۱- طیف‌سنجی FTIR نانوغرافن اکساید مغناطیسی

Fig. 1 Modified FTIR spectrophotometer of modified magnetic oxide

##### ۳-۱-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) به منظور مشاهده ریخت‌شناسی و شکل فیزیکی سطح نمونه‌های نانوغرافن اکساید مغناطیسی تهیه شده، استفاده شد. خلل و فرج‌ها در شکل (۲) قبل و بعد از جذب را نشان می‌دهد که بیان‌کننده مکان‌های خالی است که می‌تواند یون-

دمایی محاسبه کرد که شامل پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییر انرژی آزاد گیبس<sup>۱</sup> ( $\Delta G$ )، تغییر آنتالپی<sup>۲</sup> ( $\Delta H$ ) و تغییر آنتروپی<sup>۳</sup> ( $\Delta S$ ) است (Li et al. 2018). به منظور مطالعه ترمودینامیک جذب کادمیوم، برای مشخص شدن میزان جذب و گرمازا یا گرماگیر بودن فرآیند جذب کادمیوم، مقدار  $0.1\text{ g}$  جاذب نانوغرافن اکسید مغناطیسی به  $100\text{ ml}$  محلول با غلظت  $20\text{ mg/l}$  و  $\text{pH}$  برابر با ۶ اضافه گردید و در دماهای مختلف (۱۵، ۲۵، ۳۵، و  $45^\circ\text{C}$ ) روی شیکر با سرعت  $120\text{ rpm}$  تکان داده شد. پس از جداسازی محلول رویی توسط سانتریفیوژ، مقدار کادمیوم با استفاده از دستگاه جذب اتمی قرائت گردید و مقدار فلز جذب‌شده با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد. پارامترهای ترمودینامیکی را می‌توان از سه ایزوترم متفاوت دمایی سپس از رابطه خطی ترمودینامیک (رابطه ۷) برای توصیف داده‌ها استفاده کرد. (Li et al. 2018) برای ارزیابی مدل‌ها از ضریب تعیین ( $R^2$ ) استفاده شد. هرچه این مقدار به یک نزدیک‌تر گردد، نشان‌دهنده برازش بهتر مدل موردنظر است.

$$\ln\left(\frac{ca}{ce}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln\left(\frac{q_e}{ce}\right)$$

که،  $T$ : دما و برحسب  $K$ ،  $R$ : ثابت عمومی گازها و برابر  $8.314\text{ J/mol.k}$  و برحسب  $\text{J/mol.k}$  غلظت تعادلی محلول برحسب  $\text{mg/l}$  و  $ca$ : غلظت فلزات سنگین جذب‌شده بر روی جاذب در زمان.

##### ۲-۳-۴- تعیین نقطه بار صفر الکتریکی

به منظور بررسی دقیق‌تر مکانیسم حذف فلزات سنگین، از نقطه بار صفر الکتریکی ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) جاذب استفاده می‌شود. نقطه  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  جایی است که سطح جاذب از نظر الکتریکی خنثی و بدون بار می‌باشد. برای این منظور از تغییرات  $\text{pH}$  جاذب در محلول‌هایی با  $\text{pH}$  برابر ۲-۱۱ بررسی شد. برای هر آزمایش مقدار  $0.2\text{ g}$  از جاذب به محلول‌های  $20\text{ ml}$  سدیم کلرید  $0.01\text{ M}$  با  $\text{pH}$  های اولیه ذکر شده افزوده شد و  $24\text{ hr}$  روی شیکر قرار داده شد. بعد از تعادل،  $\text{pH}$  محلول‌ها اندازه‌گیری شده و نمودار  $\text{pH}$  برحسب  $\text{pH}$  اولیه رسم و مقدار تخمین زده شد (Wang and Chen 2006).

<sup>1</sup>Gibbs free energy change

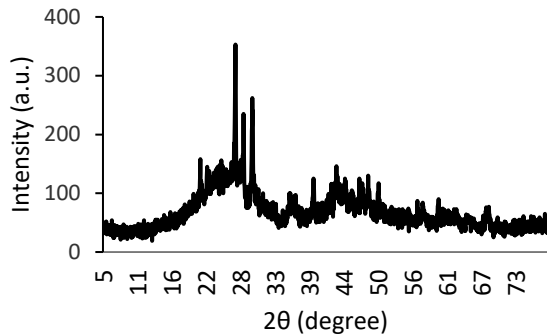
<sup>2</sup>Enthalpy change

<sup>3</sup>Entropy change

<sup>4</sup>Fourier Transform Infra-Red

<sup>5</sup>Field Emission Scanning Electron Microscopy

محدوده ۲θ برابر با ۲۹/۳۲، ۲۷/۹۲ و ۲۶/۴۸° مشاهده شد که این پیک‌ها درجه بلورینگی زیاد نانوکامپوزیت به علت پیوندهای هیدروژنی درونی و بین‌مولکولی است و در مجموع نشان‌دهنده ساختار بلوری و غیر بلوره‌ای<sup>۲</sup> جاذب است. شکل (۳) تصویر XRD از جاذب را نشان می‌دهد.

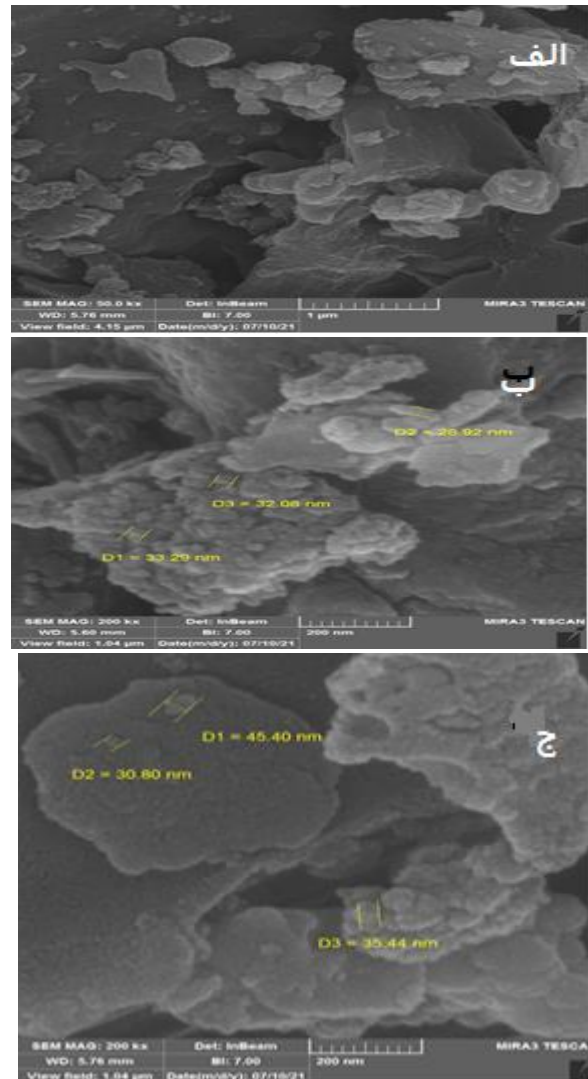


شکل ۳- اشعه ایکس جاذب نانوذره گرافن اکسید مغناطیسی  
Fig. 3 XRD pattern of modified magnetic graphene oxide nanoparticles

#### ۳-۱-۴- بررسی pH صفر

pH در جایی که محور افقی است صفر و سطح جاذب بدون بار است که با توجه به شکل (۴)، pH از کم شروع به جذب بیشتر می‌کند. معمولاً در pHهای اسیدی، محیط اسیدی را با HCl اسیدی می‌کنند و  $Cl^-$  با فلز کادمیوم تشکیل کمپلکس  $CdCl_4^{2-}$  می‌دهد. در عمل،  $Cd^{2+}$  دارای بار منفی می‌شود چون تشکیل کمپلکس می‌دهد. معمولاً در pHهای اسیدی بار سطح فلز منفی می‌شود و با توجه به اینکه در pHهای کم‌تر از ۶ و سطح جاذب بارش تقریباً مثبت و بار سطح فلز منفی بوده، باهم جذب الکترواستاتیک دارند و همدیگر را جذب می‌کنند. در pH نزدیک عدد ۶ طبق شکل (۴) بار سطح جاذب منفی و با احتمال بالا کادمیوم دو بار مثبت در محیط حضور دارد که می‌توانند همدیگر را جذب کنند و جاذبه الکترواستاتیک صورت می‌گیرد. در pHهای بالاتر کادمیوم به صورت OH موجود در محیط تشکیل کادمیوم هیدروکسید می‌دهد و کادمیوم در حالت دو بار منفی وجود ندارد و به صورت خنثی در محیط ظاهر می‌شود و چون بار جاذب منفی است هیچ برهم‌کنش مناسبی بین آن‌ها وجود ندارد و جذب کم‌تر می‌شود (Jalilian et al. 2018).

های کادمیوم را جذب کند. نانو ذرات گرافن اکسید مغناطیسی اصلاح شده به دلیل دارا بودن سطح ویژه، بعد از جذب نیز خلل و فرج در ذرات آن دیده می‌شود که این بدان معناست که می‌توان جاذب را چندین مرتبه در سیستم پیوسته جذب بدون این که کارایی جذب کاهش یابد، استفاده کرد. (Rouniasi et al. 2018).



شکل ۲- تصاویر FESEM: الف) نانوذرات گرافن اکسید مغناطیسی قبل از جذب، ب) کادمیوم قبل از جذب، و ج) نانوذرات گرافن اکسید مغناطیسی بعد از جذب کادمیوم

Fig. 2 FESEM images of: a) magnetic modified - graphene oxide nanoparticles before dsorption, b) cadmium before absorption, and c) magnetic modified graphene oxide nanoparticles after cadmium adsorption

#### ۳-۱-۳- پراش اشعه ایکس

در الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)<sup>۱</sup> پیک‌های قوی در

<sup>2</sup>Amorphous

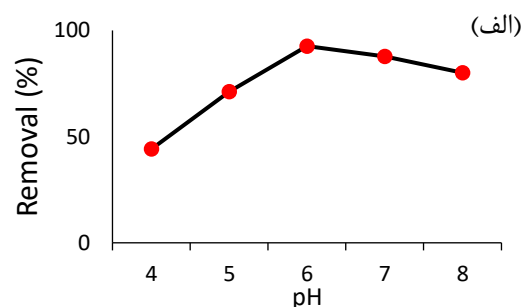
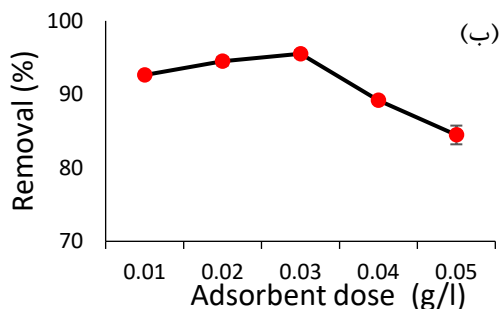
<sup>1</sup>X-Ray Diffraction

فاضلاب تأثیرگذار است ( Zhang and Frankenberger 2003). نتایج حاکی از آن بود که جذب کادمیوم با افزایش pH در محدوده ۴ تا ۶ افزایش می‌یابد. در مقادیر  $pH=6$  ظرفیت جذب کادمیوم به حداکثر مقدار خود رسید. تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از آزمون تحلیل واریانس یک‌طرفه نشان داد که سطوح مختلف pH اثر معنی‌داری بر درصد حذف دارد ( $p < 0.05$ ). نتایج آزمون چند دامنه‌ای دانکن نیز نشان داد جدول (۱). در ظرفیت جذب و درصد جذب کادمیوم بین pHهای مختلف تفاوت معنی‌داری باهم دارند. در نهایت بر اساس نتایج به‌دست‌آمده pH برابر ۶ به‌عنوان pH مناسب در نظر گرفته شد (شکل ۵ الف).

جدول ۱- تحلیل داده‌های pH اولیه کادمیوم در سطح ۰/۰۵

Table 1 Data analysis of cadmium initial pH at 0.05 level

ANOVA	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	2932.932	4	733.233	475.585	0.000
Within Groups	7.709	5	1.542		
Total	2940.641	9			

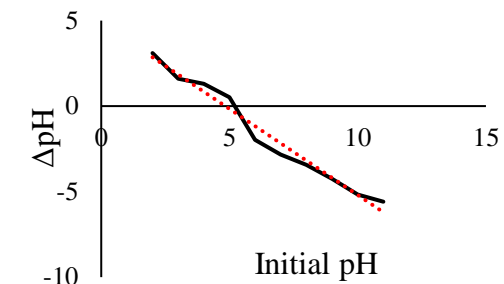


شکل ۵- اثر تغییرات: الف- pH محلول بر حذف کادمیوم (غلظت اولیه: ۲۰ mg/l، زمان تماس: ۶۰ min در دمای ۲۵ °C و مقدار جاذب ۰/۰۱) و ب- مقدار جاذب بر ظرفیت جذب کادمیوم (pH: ۶، غلظت اولیه: ۲۰ mg/l، زمان تماس: ۶۰ min، دمای ۲۵ °C)

Fig. 5 Effect of: a) pH changes on Cd removal (initial concentration: 20 mg/l, contact time: 60 min, adsorbent dose: 0.01 g and temperature of 25°C) and b) adsorbent dose on Cd removal (initial concentration: 20 mg/l, contact time: 60 min, pH: 6, and temperature of 25 °C)

می‌دهد. تأثیر مقادیر مختلف جاذب بر ظرفیت جذب نیز نشان داد با افزایش مقدار جاذب ظرفیت جذب نانو ذرات گرافن اکسید مغناطیسی برای جذب کادمیوم کاهش پیدا کرد به طوری که دوز ۰/۱ g دارای حداکثر ظرفیت جذب و دوز ۰/۰۵ دارای حداقل ظرفیت جذب بود. در نهایت بر اساس نتایج به‌دست‌آمده و همچنین با در نظر گرفتن هزینه تهیه جاذب، دوز ۰/۰۱ به‌عنوان دوز بهینه در نظر گرفته شد. نتایج این مطالعه نشان داد که درصد حذف و ظرفیت جذب کادمیوم با افزایش دوز جاذب ابتدا افزایش می‌یابد پس از

۲-۲-۳- اثر مقدار جاذب  
بر اساس نتایج جذب کادمیوم با افزایش دوز جاذب از ۰/۰۱ تا ۰/۰۳ افزایش یافت. نتایج آزمون تحلیل واریانس یک‌طرفه نشان می‌دهد که مقادیر مختلف نانو ذرات گرافن اکسید مغناطیسی اثر معناداری بر میزان حذف کادمیوم دارد ( $p < 0.05$ ). همچنین با توجه به آزمون چند دامنه‌ای دانکن نشان داد کارایی جذب بین دوزهای ۰/۰۱، ۰/۰۲، و ۰/۰۳ اختلاف معناداری وجود ندارد (شکل ۵- ب). این بدان معناست که دوزهایی که بیان شد نتایج مشابهی را ارائه



شکل ۴- تغییرات pH صفر نانوذره گرافن اکسید مغناطیسی

Fig. 4 Modified pH changes of zero magnetic oxide nanoparticles

### ۳-۲- بررسی اثر پارامترهای مؤثر در جذب کادمیوم ۳-۲-۱- اثر pH اولیه

اثر pH یکی از مهم‌ترین پارامترها برای بررسی فرآیند جذب در نظر گرفته می‌شود که بر واکنش‌های شیمیایی و زیستی

برای سایر یون‌ها جلوگیری کند ( Ahmadpour et al. 2009).

### ۳-۲-۳- اثر غلظت اولیه کادمیوم

غلظت اولیه یون فلزات سنگین به شدت بر جذب زیستی یون‌های فلزی اثر می‌گذارد. درصد حذف با افزایش غلظت کادمیوم کاهش یافت و نتایج آزمون تحلیل واریانس یک‌طرفه نشان داد که غلظت اولیه اثر معناداری بر میزان حذف کادمیوم دارد ( $p < 0.05$ ). نتایج آزمون چند دامنه‌ای دانکن نیز نشان داد جدول (۲). بیش‌ترین درصد حذف در غلظت  $5 \text{ mg/l}$  و کم‌ترین درصد حذف مربوط به غلظت‌های  $75$  و  $100$  است. تأثیر غلظت‌های مختلف بر ظرفیت جذب دارای اختلاف معنی‌داری بوده به نحوی که با افزایش غلظت، ظرفیت جذب افزایش یافته و بالاترین ظرفیت جذب مربوط به غلظت  $100 \text{ mg/l}$  معادل  $873/8 \text{ mg/g}$  بود (شکل ۶- الف). بنابراین، این مقدار به عنوان غلظت بهینه در نظر گرفته شد.

مقداری به بعد کاهش پیدا می‌کند. که این امر به دلیل این است که با افزایش دوز جاذب باعث ایجاد سطح بزرگ‌تر، در نتیجه تعداد سایت‌های فعال برای اتصال به یون‌های فلزی بیش‌تر می‌گردد، در حالی که غلظت یون‌های فلزی ثابت است، در نتیجه تعداد مکان‌های جذب در دسترس برای هم‌کنشی جاذب و فلز جذب‌شونده افزایش یافته و در نتیجه درصد حذف، افزایش می‌یابد (Heiba et al. 2018). در سطح جاذب و در غلظت‌های بالاتر کادمیوم، این مکان‌های خالی به دلیل طول کوتاه بودن مسیر انتشار و وجود سایت‌های فعال کافی اشباع شدند. علاوه بر این، جذب بیشتر نیاز به نفوذ در مناطق عمیق جاذب دارد که از مسیری نسبتاً طولانی عبور می‌کند که باعث کاهش کارایی جذب می‌گردد. با افزایش نیروهای دافعه الکترواستاتیک بین بارهای یون‌های کادمیوم، درصد جذب و ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. در غلظت‌های بالاتر برخی از یون‌های کادمیوم بر روی سطوح جاذب نانوگرافن اکسید مغناطیسی جذب می‌شوند. بنابراین، این یون‌ها باعث می‌گردند که فضای بزرگ اطراف جاذب نانوگرافن اکسید مغناطیسی ایجاد شده و از افزایش فضایی

جدول ۲- تحلیل داده‌های غلظت اولیه کادمیوم در سطح  $0.05$

Table 2 Data analysis Initial cadmium concentration at the level of 0.05

ANOVA	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	193.024	4	48.256	313.647	0.000
Within Groups	0.769	5	0.154		
Total	193.793	9			

منجر به تعداد کمتر سایت‌های فعال و افزایش تعداد ذرات جذب‌شده از محلول می‌گردد که منجر به کاهش میزان جذب فلز کادمیوم از محلول شد. در مرحله اولیه فرآیند، شیب غلظت بین ماده جذب‌شده در محلول و جاذب سطح افزایش یافت. این منجر به افزایش جذب کادمیوم در مراحل اولیه شد. نتایج مطالعه نشان داد که با افزایش زمان تماس درصد جذب افزایش یافت این روند ادامه دارد تا به زمان تعادل  $60 \text{ min}$  رسید و سپس با افزایش بیش‌تر در زمان تماس بی‌اهمیت و به یک منحنی صاف تبدیل شد. این رفتار متفاوت به دلیل سیرشدگی کامل سطح جاذب توسط یون‌های فلزی و یون‌های دیگر در یک دوره زمانی است. اگر زمان تماس حتی بیش‌تر شود، به دلیل داشتن سایت‌های سیرشده، هیچ سایتی برای جذب وجود نخواهد داشت (Mehrmand et al. 2020). جذب بالاتر در مراحل اولیه شاید ناشی از در دسترس بودن بیش‌تر سایت‌های جاذب

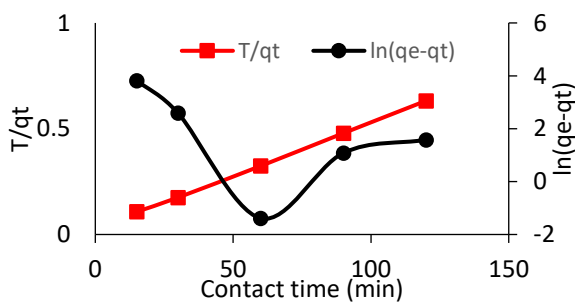
### ۳-۲-۴- اثر زمان تماس

زمان تماس یک فاکتور مهم برای جذب سریع و استفاده مؤثر از جاذب‌های زیستی است. با افزایش زمان تماس درصد حذف و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. نتایج آزمون تحلیل واریانس یک‌طرفه نشان می‌دهد که اختلاف معنی‌داری بین زمان تماس‌های مختلف برقرار است ( $p < 0.05$ ) و نتایج آزمون چند دامنه‌ای دانکن مشخص نمود که بین زمان تماس  $60$ ،  $90$  و  $120$  اختلاف معنی‌داری وجود ندارد و نتایج تقریباً مشابهی برای درصد حذف و ظرفیت جذب ارائه می‌دهند و می‌توان هر کدام از این زمان تماس‌ها را برای زمان تماس بهینه در نظر گرفت اما مقرون به صرفه بودن از لحاظ اقتصادی زمان تماس  $60 \text{ min}$  بهینه در نظر گرفته می‌شود. میزان جذب در زمان اولیه  $15 \text{ min}$  کم‌تر بود و به تدریج افزایش یافت که احتمالاً به دلیل تعداد زیادی سایت خالی موجود در جاذب در مرحله اولیه است (شکل ۶- ب). با گذشت زمان، تجمع یون‌های کادمیوم در سایت‌های خالی

### ۳-۳- مطالعات جذب کادمیوم

#### ۳-۳-۱- سینتیک جذب

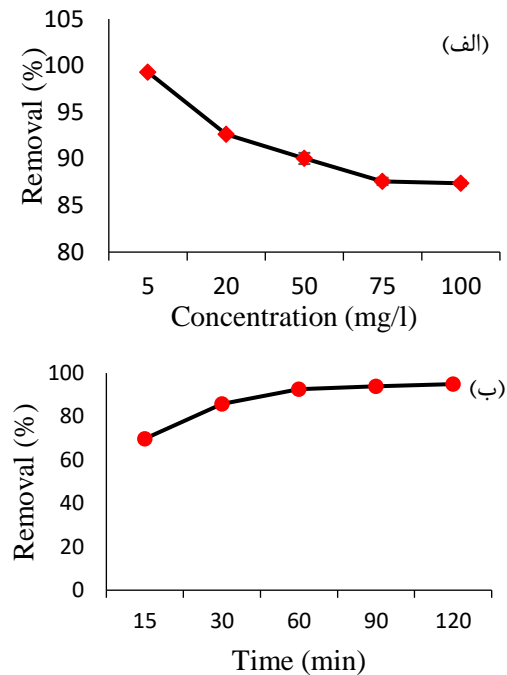
جذب یک فرایند چندمرحله‌ای شامل انتقال مولکول‌های جذب‌شونده از فاز محلول به سطح جاذب و سپس نفوذ ذرات حل‌شونده به منافذ درونی است. به‌منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل مؤثر بر سرعت واکنش، بررسی سینتیک ضروری است. سینتیک میزان جذب فلز را در زمان بهینه تعیین می‌کند و یکی از ویژگی‌های مهم برای تعیین کارایی جاذب است (Wang et al. 2010). مکانیسم جذب با استفاده از مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی شده است. با توجه به اینکه گاهی چند معادله قادر به توصیف داده‌های سینتیکی می‌باشند، انتخاب بهترین معادله بر اساس بالاترین ضریب تعیین صورت می‌گیرد. این عامل شرط لازم برای انتخاب بهترین مدل است، ولی شرط کافی نیست. معادله‌ای که بیشترین ضریب تعیین و کمترین خطای معیار تخمین را دارد، به‌عنوان بهترین معادله در توجیه حذف کادمیوم شناخته می‌شود. مدل شبه مرتبه دوم با ضریب تعیین بالاتر ( $R^2=0/99$ ) در مقایسه با شبه مرتبه اول ( $R^2=0/19$ ) داده‌های آزمایش را بهتر توصیف می‌کند و نشان می‌دهد که جذب شیمیایی، فرایند جذب سطحی را کنترل می‌کند (Chingombe et al. 2006). همچنین نتایج حاکی از آن است که مدل شبه مرتبه دوم در برآورد مقدار  $q_e$  ( $16/11$  mg/g) موفق‌تر بوده است. با افزایش زمان تماس و افزایش فرصت برخورد یون‌های کادمیوم با جاذب، مقدار جذب بیشتر می‌شود و در زمان ۶۰ min بعد از تماس جاذب نانو گرافن اکسید مغناطیسی و محلول کادمیوم، فرایند جذب به تعادل می‌رسد افزایش زمان تماس بعدازاین زمان تأثیری بر مقدار جذب ندارد. شکل (۷).



شکل ۷- مدل سینتیکی شبه مرتبه اول کادمیوم و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم کادمیوم

Fig. 7 Kinetic adsorption models for Cd pseudo-first-order and Kinetics adsorption models for Cd pseudo-second-order

باشد که با پیشرفت واکنش جذب اشباع می‌گردد (Goharshadi and Moghaddam, 2015).



شکل ۶- اثر تغییرات: الف- غلظت محلول بر حذف کادمیوم (pH=6، مقدار جاذب 0.01 g، زمان تماس 60 min، دمای 25 °C) و ب- زمان تماس بر حذف کادمیوم (pH: 6، غلظت اولیه: 20 mg/l، مقدار جاذب 0.01 g، دمای 25 °C)  
Fig. 6 Effect of: a) concentration changes on Cd removal (pH:6, contact time: 60 min, adsorbent dose: 0.01 g and temperature of 25 °C) and b) time on Cd removal (initial concentration: 20 mg/l, pH=6, adsorbent dose: 0.01 g and temperature of 25 °C)

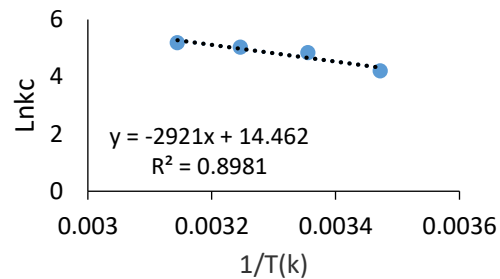
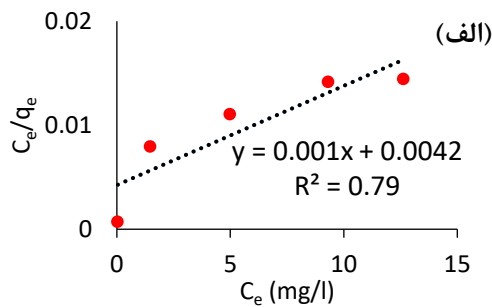
#### ۳-۲-۵- اثر تغییرات دما

با توجه به نتایج به‌دست‌آمده با بالا رفتن دما، درصد حذف افزایش پیدا کرد که برای کادمیوم بیشترین درصد حذف 98/1 درصد در دمای 35 °C انجام گرفت. تحلیل با آزمون ANOVA یک‌طرفه بیانگر آن بود که مقادیر مختلف دما اثر معناداری ( $p < 0/05$ ) بر میزان حذف کادمیوم دارد. نتایج آزمون دانکن نیز نشان داد که تفاوت معناداری بین دماهای 25، 35، 45 وجود ندارد این بدان معناست که غلظت‌هایی که بیان شد نتایج مشابهی را ارائه می‌دهند. به دلیل گرماگیر بودن واکنش، با افزایش دما درصد حذف افزایش می‌یابد. بنابراین به‌منظور جلوگیری از اتلاف انرژی دمای 25 °C به‌عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

## ۳-۳-۲- ترمودینامیک جذب

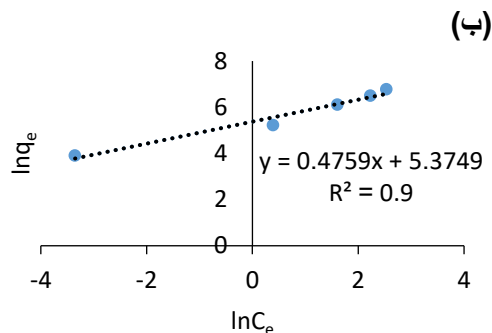
نتایج نشان داد مقدار کادمیوم جذب شده توسط جاذب نانوگرافن اکسید مغناطیسی با بالا رفتن دما از ۲۸۸ به ۳۱۳ افزایش یافت. واکنش خود به خودی است زیرا مقادیر انرژی آزاد فرآیند در تمام دماهای مورد مطالعه منفی می‌باشد و با افزایش دما تغییر می‌کند. مقدار مثبت  $\Delta H$  نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب و مقدار مثبت  $\Delta S$  نشان‌دهنده تمایل جاذب به ماده جذب‌شونده در محلول و برخی تغییرات ساختاری در جاذب و فلز جذب‌شونده است. با توجه به شکل (۸) می‌توان گفت که با افزایش دما مقادیر  $\Delta G$  کاهش یافته و به این معنی است که افزایش دما تمایل به افزایش ظرفیت جذب کادمیوم دارد (Li et al. 2018).

برازش فروندلیچ را تأیید می‌کند. از آنجاکه مدل فروندلیچ بر ناهمگنی سطوح جاذب اشاره دارد، می‌توان نتیجه گرفت که جذب کادمیوم توسط نانو ذرات گرافن اکسید مغناطیسی به صورت چندلایه‌ای انجام شده است. با توجه به ظرفیت جذب به دست آمده، ظرفیت جذب جاذب استفاده شده در این پژوهش با عملکرد جاذب‌های مختلف در حذف محلول کادمیوم مقایسه و در جدول (۳) آورده شده است. مقایسه ظرفیت جذب ماکزیمم جاذب نانوگرافن اکسید مغناطیسی با سایر جاذب‌های طبیعی، نشان‌دهنده کارایی بالای این جاذب می‌باشد.



شکل ۸- LnKc بر  $1/T$  برای جذب کادمیوم توسط نانوگرافن اکسید مغناطیسی

Fig. 8  $\ln Kc$  on  $1/T$  for the adsorption of Cd(II) by Magnetic modified nano-graphene oxide



شکل ۹- مدل‌های ایزوترم برای توصیف فرآیند جذب کادمیوم: الف- لانگمویر، و ب- فروندلیچ

Fig. 9 Isotherm models: a) Langmuir, and b) Freundlich

## ۳-۳-۳- ایزوترم جذب

به منظور تعیین مکانیسم جذب کادمیوم بر روی جاذب نانوگرافن مغناطیسی، داده‌های آزمایش با معادلات ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر بررسی شد. با توجه به شکل (۹) مدل فروندلیچ با  $R^2 = 0.96$  نسبت به لانگمویر  $R^2 = 0.79$  بهتر می‌تواند جذب یون‌های کادمیوم را توسط جاذب توضیح دهد. همچنین با در نظر گرفتن  $n$  به دست آمده (۲/۱۰۱)

جدول ۳- مقایسه ظرفیت جذب ماکزیمم جاذب‌های مختلف در حذف فلز کادمیوم

Absorber name	Absorption capacity (g/gm)	Reference
Calcareous coral granules	14.77	Shokohi et al. 2014
oyster shells	49.2	Yan-jiao. 2011
calcined oyster shells	1666.67	Alidoust 2015
peel of banana	5.71	Anwar et al. 2010
Fennel plant biomass	26.59	Rao et al. 2010
Nano graphene magnetic oxide	1000	Present project

پرداخته شد و همچنین مطالعات ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب کادمیوم انجام شد که نتایج کلی به شرح ذیل می‌باشد:

## ۴- نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر به بررسی قابلیت نانوگرافن اکسید مغناطیسی در حذف یون‌های کادمیوم از محلول‌های آبی

۵- نتایج این پژوهش نشان داد که نانوگرافن اکسید مغناطیسی می‌تواند به‌عنوان یک جاذب زیستی بالقوه نسبت به سایر جاذب‌های پرهزینه و گران برای حذف یون کادمیوم از فاضلاب استفاده گردد که از جمله مزایای آن در دسترس بودن، کم‌هزینه و عملکرد و قابلیت بالا است.

### دسترسی به داده‌ها

داده‌های تولید و استفاده‌شده در این پژوهش در متن مقاله ارائه شده است.

### تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که، هیچ‌گونه تضاد منافی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

## References

- Agarwal, M and Singh, K. (2017). Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. *J. Water Reuse Desal.*, 7(4), 387-419. DOI: [10.2166/wrd.2016.104](https://doi.org/10.2166/wrd.2016.104).
- Ahmadpour, A., Tahmasbi, M., Rohani Bastami, T. and Amel Besharati, J. (2009). Rapid removal of cobalt ion from aqueous solutions by almond green hull. *Hazard. Mater.*, 166, 925-930. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2008.11.103](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.103).
- Alidoust, D., Kawahigashi, M., Yoshizawa, S., Sumida, H. and Watanabe, N. (2015). Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solutions using calcined oyster shells. *J. Environ. Manage.*, 150, 103-110. DOI: [10.1016/j.jenvman.2014.10.032](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.10.032).
- Anwar, J., Shafique, U., Salman, M., Dar, A. and Anwar, S. (2010). Removal of Pb (II) and Cd (II) from water by adsorption on peels of banana. *Bioresour. Technol.*, 101(6), 1752-1755. DOI: [10.1016/j.biortech.2009.10.021](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.021).
- Ballen, S. C., Ostrowski, G. M., Steffens, J. and Steffens, C. (2021). Graphene oxide/urease nanobiosensor applied for cadmium detection in river water. *IEEE Sens. J.*, 21(8), 9626-9633. DOI: [1109/JSEN.2021.3056042](https://doi.org/10.1109/JSEN.2021.3056042).
- Baruah, A., Mondal, S., Sahoo, L. and Gautam, U. K. (2019). Ni-Fe-layered double hydroxide/N-doped graphene oxide nanocomposite for the highly efficient removal of Pb(II) and Cd(II) ions from water. *J. Solid State Chem.*, 280, 120963. DOI: [10.1016/j.jssc.2019.120963](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.120963).
- Bon, I. C., Salvatierra, L. M., Lario, L. D., Morató, J. and Pérez, L. M. (2021). Prospects in cadmium-contaminated water management using free-living cyanobacteria (*Oscillatoria* sp.). *Water*, 13(4), 542. DOI: [10.3390/w13040542](https://doi.org/10.3390/w13040542).
- Chingombe, P., Saha, B. and Wakeman, R. J. (2006). Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons. *J. Colloid Interface Sci.*, 302(2), 408-416. DOI: [10.1016/j.jcis.2006.06.065](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.06.065).
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. and Ruoff RS. (2010) The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 39(1), 228-240. DOI: [10.1039/B917103G](https://doi.org/10.1039/B917103G).
- Eslami, B., Ehsani Namin, P., Ghasemi, I., Azizi, H., and Karabi, M. (2017). Ion cadmium adsorption from aqueous solution using nanocomposite based on chitosan/functionalized nano graphene platelet. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 36(2), 115-125. [In Persian]

- Farazi, R., Vaezi, M. R., Molaei, M. J., Saeidifar, M. and Behnam Ghader, A. A. (2017). Drug Loading and Release Behavior of Graphene Oxide/Magnetite Nanocomposite. *J. Adv. Mater. Technol.*, 6(1), 33-41. DOI: [10.30501/JAMT.2017.70353](https://doi.org/10.30501/JAMT.2017.70353). [In Persian]
- Fatehi, M. H., Shayegan, J. and Zabihi, M. (2018). A review of methods for removing heavy metal from aqueous media. *Iranian journal of Ecohydrology*, 5(3), 855-874. DOI: [10.22059/IJE.2018.249854.804](https://doi.org/10.22059/IJE.2018.249854.804). [In Persian]
- Fathi, S. and Rezei Kalantary, R. (2017). Removal of hexavalent chromium from water by functionalized magnetic nano porous graphene (NPG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ COOH). *J. Environ. Stud.*, 43(1), 135-148. DOI: [10.22059/JES.2017.62067](https://doi.org/10.22059/JES.2017.62067). [In Persian]
- Gharebiglou, M., Mir Shahabeddin, I., Erfan-Niya, H. and Entezami, A. A. (2016). Improving the mechanical and thermal properties of chemically modified graphene oxide/polypropylene nanocomposite. *Modares Mechanic. Eng.*, 16(8), 196-206 [In Persian].
- Gholami-Bonabi, L., Ziaefar, N. and Sheikhloie, H. (2020). Removal of phenol from aqueous solutions by magnetic oxide graphene nanoparticles modified with ionic liquids using the Taguchi optimization approach. *Water Sci. Technol.*, 81(2), 228-240 [In Persian].
- Goharshadi, E. K. and Moghaddam, M. B. (2015). Adsorption of hexavalent chromium ions from aqueous solution by graphene nanosheets: kinetic and thermodynamic studies. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 12, 2153-2166. DOI: [10.1007/s13762-014-0748-z](https://doi.org/10.1007/s13762-014-0748-z).
- Gupta, S. H. and Kumar, A. (2019). Removal of nickel (II) from aqueous solution by biosorption on *A. barbadensis* Miller waste leaves powder. *Appl. Water Sci.*, 12(1), 27-36. DOI: [10.1016/j.wse.2019.04.003](https://doi.org/10.1016/j.wse.2019.04.003).
- Güzel, F. and Saygılı, H. (2016). Adsorptive efficacy trial processing wastes towards tetracycline in aqueous solution. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 60, 236-240. DOI: [10.1016/j.jtice.2015.10.003](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.003).
- Hamidianfar, N., Abolhasani, M. H. and Ataabadi, M. (2020). Investigation of the effect of using iron oxide nanoparticles in removing cadmium from aqueous media: A laboratory study. *J. Rafsanjan Univ. Med. Sci.*, 18(12), 1253-1269. DOI: [10.1016/j.jcis.2006.06.065](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.06.065). [In Persian]
- Heiba, H. F., Taha, A. A., Mostafa, A., Mohamed, L. and Mamdouh. F. (2018). Synthesis and characterization of CMC/MMT nanocomposite for Cu<sup>2+</sup> sequestration in wastewater treatment. *Korea. J. Chem. Eng.*, 35 1844-1945. DOI: [10.1007/s11814-018-0096-7](https://doi.org/10.1007/s11814-018-0096-7).
- Jalilian, N., Ebrahimzadeh, H. and Asgharinezhad, A. A. (2018). Determination of acidic, basic and amphoteric drugs in biological fluids and wastewater after their simultaneous dispersive micro-solid phase extraction using multiwalled carbon nanotubes/magnetite nanoparticles@ poly (2-aminopyrimidine) composite. *Microchem. J.*, 143, 337-349. DOI: [10.1016/j.microc.2018.08.037](https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.08.037).
- Kheiltash, F., Parivar, K., Roodbari, N. H., Sadeghi, B. and Badiei, A. (2020). Effects of 8-hydroxyquinoline-coated graphene oxide on cell death and apoptosis in MCF-7 and MCF-10 breast cell lines. *Iran. J. Basic Med. Sci.*, 23(7), 871. DOI: [10.22038/ijbms.2020.41277.9751](https://doi.org/10.22038/ijbms.2020.41277.9751).
- Li, R., Wang, Z., Zhao, X., Li, X. and Xie, X. (2018). Magnetic biochar-based manganese oxide composite for enhanced fluoroquinolone antibiotic removal from water. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25(31), 31136-31148. DOI: [10.1007/s11356-018-3064-1](https://doi.org/10.1007/s11356-018-3064-1).
- Liu, Y., Fan, W., Xu, Z., Peng, W and Luo, S. (2018). Comparative effects of graphene and graphene oxide on copper toxicity to *Daphnia magna*: role of surface oxygenic functional groups. *Environ. Pollut.*, 236, 962-970. DOI: [10.1016/j.envpol.2017.10.082](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.082).
- Mahmoud, M. E., Osman, M. M., Abdel-Aal, H. and Nabil, G. M. (2020). Microwave-assisted adsorption of Cr(VI), Cd(II) and Pb(II) in presence of magnetic graphene oxide-covalently functionalized-tryptophan nanocomposite. *J. Alloy. Compound.*, 823, 153855. DOI: [10.1016/j.jallcom.2020.153855](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153855). [In Persian]
- Mashak, A., Ghaee, A. and Mobedi, H. (2018). Application of 3D printing technology in





- novel drug delivery systems: A review. *Basparesh*, 8(3), 45-56 [In Persian].
- Mehrmand, N., Keshavarz Moraveji, M. and Parvareh, A. (2020). Adsorption of Pb(II), Cu(II) and Ni(II) ions from aqueous solutions by functionalised henna powder (*Lawsonia Inermis*); isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1-22. DOI: [10.1080/03067319.2020.1715376](https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1715376).
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E. and Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review. *Water Res.*, 139, 118-131. DOI: [10.1016/j.watres.2018.03.042](https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042).
- Mohammadnia, E., Hadavifar, M. and Veisi, H. (2019). Kinetics and thermodynamics of mercury adsorption onto thiolated graphene oxide nanoparticles. *Polyhedron*, 173, 114139. DOI: [10.1016/j.poly.2019.114139](https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114139).
- Mohammadnia, E., Hadavifar, M. and Veisi, H. (2020). Adsorption of Cadmium (II) onto thiolated graphene oxide and kinetic investigations. *Amirkabir J. Civil Eng.*, 52(1), 275-286. DOI: [10.22060/CEEJ.2018.14660.5710](https://doi.org/10.22060/CEEJ.2018.14660.5710). [In Persian]
- N'diaye, A. D. and Sid'Ahmed Kankou, M. (2020). Modeling of adsorption isotherms of pharmaceutical products onto various adsorbents: A short review. *J. Mater. Environ. Sci*, 11, 1264-1276.
- Nuhoglu, Y. and Malkoc, E. (2009). Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni(II) bio sorption using waste pomace of olive oil factory. *Bioresour. Technol.*, 100(8), 2375-2380. DOI: [10.1016/j.biortech.2008.11.016](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.016).
- Olawale, S. A., Wosilat Funke, A., Haruna Dede, A. and Habeeb, A. (2018). Isotherm studies of the biosorption of Pb(II) and Cu(II) using chicken feather. *Asia. J. Adv. Res. Report.*, 1(4), 1-9. DOI: [10.9734/ajarr/2018/v1i413094](https://doi.org/10.9734/ajarr/2018/v1i413094).
- Pesarakloo, H., Shkrchy, M. and Rezayat, S. M. (2016). Synthesis of magnetic graphene oxide nanosheets for elimination of ketokonazole from water. *Nanoscale*, 3(1), 55-63 [In Persian].
- Rao, R. A. K., Khan, M. A. and Rehman, F. (2010). Utilization of Fennel biomass (*Foeniculum vulgari*) a medicinal herb for the biosorption of Cd(II) from aqueous phase. *Chem. Eng. J.*, 156(1), 106-113. DOI: [10.1016/j.cej.2009.10.005](https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.005).
- Rezaei, H. and Mosafer, E. (2017). Adsorption of Cadmium from synthetic wastewater using modified silicon dioxide nanoparticles. *J. Water Soil Conserv.*, 24(4), 179-193. DOI: [10.22069/JWSC.2017.11457.2587](https://doi.org/10.22069/JWSC.2017.11457.2587). [In Persian]
- Rouniasi, N., Monavari, S. M., Abdoli, M. A., 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].
- Shahriari, T., Mehrdadi, N. and Tahmasebi, M. (2019). Study of cadmium and cdckel removal from battery industry wastewater by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Pollut.*, 5(3), 515-524. DOI: [10.22059/POLL.2018.268193.530](https://doi.org/10.22059/POLL.2018.268193.530)
- Sheikhmohammadi, A. and Sardar, M. (2013). The removal of penicillin G from aqueous solutions using chestnut shell modified with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: isotherm and kinetic study. *Iran. J. Health Environ.*, 5(4), 497-508 [In Persian].
- Shekari, H., Sayadi, M. H., Rezaei, M. R. and Alahresani, A. (2017). An investigation of cadmium removal by nickel ferrite-titanium oxide nanocomposite from aqueous solutions. *J. Rafsanjan Univ. Med. Sci.*, 16(8), 703-714. [In Persian]
- Shokohi, R., Ehsani, H. R. and Tarlani Azar, M. (2014). Removal of lead and cadmium by coral limestone granules of aquatic solutions. *J. Environ. Sci. Technol.*, 16(1), 109-121. [In Persian]
- Sreekanth, S. P., Alodhayb, A., Assaifan, A. K., Alzahrad, K. E., Muthuramamoorthy, M., Alkhamash, H. I. and Raghavan, V. (2021). Multi-walled carbon nanotube-based nanobiosensor for the detection of cadmium in water. *Environ. Res.*, 197, 111148. DOI: [10.1016/j.envres.2021.111148](https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111148).
- Wang, J. L. and Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review, *Biotechnol. Adv.*, 24(5), 427-51. DOI: [10.1016/j.biotechadv.2006.03.001](https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.03.001).



- Wang, X. S., Ren, J. J., Lu, H. J., Zhu, L., Liu, F., Zhang, Q. Q. and Xie, J. (2010). Removal of Ni(II) from aqueous solutions by nanoscale magnetite. *Clean Soil, Air, Water*, 38(12), 1131-1136. DOI: [10.1002/clen.201000327](https://doi.org/10.1002/clen.201000327).
- Yan-Jiao, G. (2011). Cadmium and cobalt removal from heavy metal solution using oyster shells adsorbent. In 2011 International Conference on Consumer Electronics, Communications and Networks (CECNet) (pp. 1098-1101). IEEE. DOI: [10.1109/CECNET.2011.5769384](https://doi.org/10.1109/CECNET.2011.5769384).
- Yu, H., Zhang, B., Bulin, C., Li, R. and Xing, R. (2016). High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method. *Sci. Report.*, 6(1), 1-7. DOI: [10.1038/srep36143](https://doi.org/10.1038/srep36143).
- Zare-Dorabei, R., Ferdowsi, S. M., Barzin, A. and Tadjardi, A. (2016). Highly efficient simultaneous ultrasonic-assisted adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions by graphene oxide modified with 2, 2'-dipyridylamine: central composite design optimization. *Ultrason. Sonochem.*, 32, 265-276. DOI: [10.1016/j.ultsonch.2016.03.020](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.03.020).

---

**How to cite this paper:**

Fathollahi, P., Rezaei, H., Sadeghi, M. and Namroodi, S. (2022). Removal of cadmium ions from aqueous solutions using magnetic grapheme oxide nanoparticles. *Environ. Water Eng.*, 8(4), 856–873. DOI: [10.22034/JEWE.2022.314764.1672](https://doi.org/10.22034/JEWE.2022.314764.1672)

---