

# Synthesis of Functionalized Magnetic Graphene Oxide by Iminodiacetic Acid to Removal Chromium from Contaminated Waters

M. Zarei<sup>1\*</sup>, S. Maleki<sup>2</sup>, M. Hosseinzadeh<sup>3</sup>

1. Assoc. Prof., Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry,  
University of Tabriz, Tabriz, Iran  
(Corresponding Author) [mzarei@tabrizu.ac.ir](mailto:mzarei@tabrizu.ac.ir)
2. PhD. Student, Dept. of Applied Chemistry, Faculty of  
Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran
3. Assist. Prof., Marand Faculty of Technical and Engineering,  
University of Tabriz, Tabriz, Iran

(Received Sep. 21, 2023 Accepted Nov. 5, 2023)

#### To cite this article:

Zarei, M., Maleki, S., Hosseinzadeh, M. 2023. "Synthesis of functionalized magnetic graphene oxide by iminodiacetic acid to removal chromium from contaminated waters" *Journal of Water and Wastewater*, (In press).  
Doi: 10.22093/wwj.2023.417423.3373.

#### Abstract

To remove pollutants, many methods have been used so far, including ion exchange, coagulation and reverse osmosis. Most of these methods have many disadvantages and among them, the adsorption method is considered as a useful method. The purpose of this study is to synthesize adsorbents in the form of nanocomposites based on graphene oxide and modify the surface of graphene oxide by using iminodiacetic acid ligand to remove chromium ion by adsorption method. To determine the chemical structure and characterization of functionalized magnetic graphene oxide, we used XRD, BET, FTIR and SEM analysis. After that, the factors affecting the removal rate such as adsorbent amount, time of reaction, pH and initial concentration of chromium ion were investigated. The optimal conditions for removal of chromium ion were obtained as pH of solution 2, initial adsorbent weight 30 mg, initial chromium ion concentration 15 mg/L, and absorption process time 15 minutes and removal efficiency was 92.00%. The experimental results and the results of the response surface design were in good agreement (98.8%). Studying kinetic and isotherm studies showed that the adsorption process follows the pseudo second-order kinetics and Langmuir isotherm. Magnetic graphene oxide functionalized with iminodiacetic acid has the highest adsorption rate and was considered as the optimal adsorbent for successful metal removal.

**Keywords:** Heavy Metals, Adsorption, Magnetic Graphene Oxide, Chromium, Iminodiacetic Acid.



## Extended Abstract

### 1. Introduction

The life and health of all living beings, including humans, plants and animals, depends on water, which is the most important substance needed by living beings after air, and is considered one of the most important resources of the environment. In the last decade, the entry of pollutants of human origin such as heavy metals into surface and underground waters has increased. Heavy metal pollution in water is one of the most dangerous types of chemical pollution and is considered a serious threat to the ecosystem.

In the present research work, at first, graphene oxide was synthesized using the modified Hammers method (Zaaba et al., 2017), and then it was magnetized and functionalized. Iminodiacetic acid ligand was used to functionalize magnetized graphene oxide. Fourier transform infrared spectroscopy<sup>1</sup>, scanning electron microscopy<sup>2</sup>, and X-ray diffraction<sup>3</sup> analyzes were used to investigate the properties and determine the characteristics of the obtained nanostructures. The resulting nano adsorbent was used to remove chromium from aqueous solutions and the effect of effective parameters on the chromium removal process such as pH, adsorption time, chromium concentration and adsorbent weight was investigated using the experimental design method.

### 2. Methodology

First, graphene oxide was synthesized using the modified Hammers method. For the preparation of magnetic graphene oxide, the method mentioned earlier in the documents was used (Zhao et al., 2017). For the synthesis of functionalized graphene oxide, 0.1 g of magnetized graphene oxide and 0.3 g of iminodiacetic acid are added to 10 mL of deionized water. This solution is dispersed for one hour and 0.1 g of NaOH is added to it. The solution is stirred for 24 hours at 60°C under reflux. Then the final material is washed with water, separated by a magnet and finally dried in an oven (Najafi, 2015).

NovaA 400 Analytik Jena (Germany) atomic absorption device was used to measure heavy metal concentration by flame method. The heavy metal conversion fraction was calculated using the percentage removal equation that is the percentage ratio of the adsorbed chromium on the adsorbent to the initial chromium concentration of the solution before treatment.

In order to optimize the absorption process, the central compound design<sup>4</sup> method was used. Four main

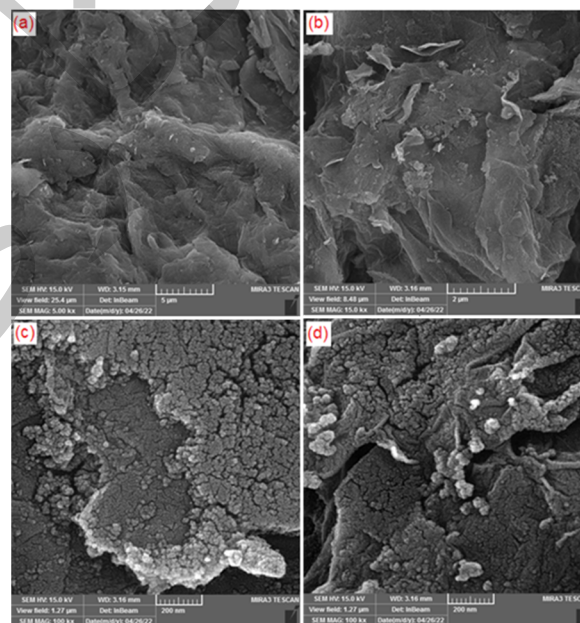
factors including initial chromium concentration (mg/L), initial pH of the solution, reaction time (min) and adsorbent weight (mg) were investigated. 31 tests were proposed by Minitab16 software, which included seven repetitions at the central point. In Table 1, the levels used and the range of parameters are given.

**Table 1.** Range of parameters and levels of test variables

Variable	Levels				
	-2	-1	0	1	2
Cr <sup>3+</sup> Concentration mg/L (X <sub>1</sub> )	5	10	15	20	25
Initial pH (X <sub>2</sub> )	2	4	6	8	10
Adsorbent Weight mg (X <sub>3</sub> )	10	20	30	40	50
Process time min (X <sub>4</sub> )	5	10	15	20	25

### 3. Discussion and Results

In order to examine the structure and morphology of the synthesized adsorbent, SEM images of graphene oxide<sup>5</sup>, magnetic graphene oxide<sup>6</sup> and magnetic graphene oxide functionalized with iminodiacetic acid (MGO-IDA) were prepared (Fig. 1).



**Fig. 1.** SEM images of a) GO, b) MGO, c) MGO-IDA before Cr ion adsorption and d) MGO-IDA after Cr ion adsorption

Fig. 2 shows the XRD pattern of GO, MGO and MGO-IDA. The peak at 2θ around 10° belongs to graphene oxide (Fig. 2-a). The peaks in 2θ 30.1, 35.5, 43.1, 65.7, 62.6 (JCPDS 19-629) belong to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fig. 2-

<sup>1</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

<sup>2</sup> Scanning Electron Microscopy (SEM)

<sup>3</sup> X-Ray Diffraction (XRD)

<sup>4</sup> Central Compound Design (CCD)

<sup>5</sup> Graphene Oxide (GO)

<sup>6</sup> Magnetic Graphene Oxide (MGO)



b). In the XRD pattern of MGO-IDA, because the structure of iminodiacetic acid is not crystalline and its placement between the layers of magnetic graphene oxide has not caused much change in the XRD pattern (Fig. 2-c).

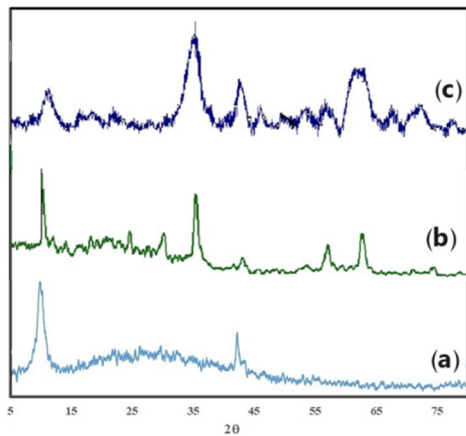


Fig. 2. XRD patterns of a) GO, b) MGO and c) MGO-IDA

Experimental design was designed using MINITAB 16 software and 31 experiments were suggested by this program. The comparison of the results of the response procedure model with the experimental results of chromium removal efficiency is given in Fig. 3, which benefits from a good overlap.

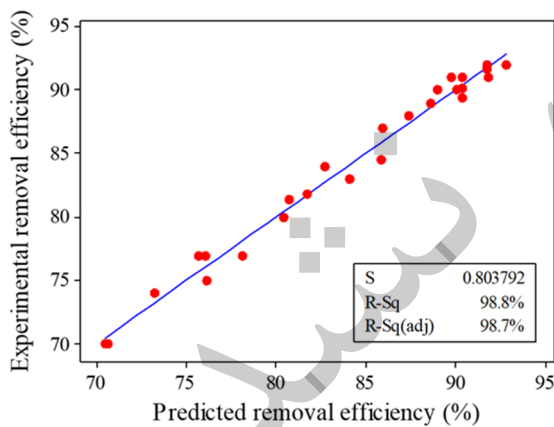


Fig. 3. Predicted vs. actual data

Analysis of variance<sup>1</sup> is used to test the significance of the model. The F value, is equal to 2319.03, which is greater than the critical value and indicates that the

<sup>1</sup> Analysis of Variance (ANOVA)

factors sufficiently show the changes in the data from their average value. The optimal conditions obtained from the software for the removal of chromium are the initial concentration of chromium 15 mg/L, the initial pH of 2, the weight of the adsorbent 30 mg, and the process time is 15 minutes, in which the efficiency of chromium removal is 92.86%. In these optimal conditions, the result of the experimental test showed that the chromium removal rate is equal to 92%. Fig. 6 shows the two-dimensional and three-dimensional diagrams of the simultaneous effect of adsorbent weight and time on chromium absorption efficiency for a solution with pH=6 and chromium concentration of 15 mg/L. According to the resulting graphs, with the increase in the weight of the adsorbent, the absorption efficiency has increased.

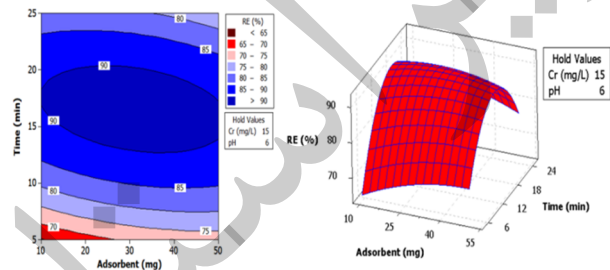


Fig. 6. Two and three-dimensional diagrams of the effect of adsorption time and adsorbent weight on absorption efficiency

#### 4. Conclusions

In this research work, magnetic graphene oxide functionalized with iminodiacetic acid was used to remove chromium. EDX, SEM, XRD, and FTIR analyzes were used to determine the structure and accuracy of the experiments. Optimum conditions of chromium removal, pH = 2, adsorbent weight 30 mg, the initial concentration is 15 mg/L and the adsorption time is 15 minutes. In these conditions, 92% of chromium was removed from the solution with MGO-IDA. The experimental results and the results obtained from the experimental design were in good agreement (98.8%). Isotherm and kinetic studies showed that the removal of chromium using MGO-IDA follows the Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetics.



# سنتز اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید برای حذف کروم از محلول های آبی

محمود زارعی<sup>۱\*</sup>، سالار ملکی<sup>۲</sup>، مهدی حسین زاده<sup>۳</sup>

۱- دانشیار، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی،

دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

(نویسنده مسئول) [mzareei@tabrizu.ac.ir](mailto:mzareei@tabrizu.ac.ir)

۲- دانشجوی دکترای شیمی کاربردی، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی،

دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۳- استادیار، دانشکده فنی و مهندسی مرنده،

دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

پذیرش ۱۴۰۲/۸/۱۴

(دریافت ۱۴۰۲/۶/۳۰)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

زارعی، م.، ملکی، س.، حسین زاده، م.، ۱۴۰۲، "سنتز اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید برای حذف کروم از محلول های آبی" مجله آب و فاضلاب، (در انتظار چاپ). Doi: 10.22093/wwj.2023.417423.3373

## چکیده

روش های متداول مانند تبادل یونی، انعقاد و اسمز معکوس که برای حذف فلزات سنگین به کار می روند، معایب فراوانی دارند و جذب سطحی به عنوان یک روش مؤثر می تواند کاربرد زیادی داشته باشد. در این پژوهش، از اکسید گرافن مغناطیسی شده عامل دار شده با لیگند ایمینو دی استیک اسید برای حذف فلز سنگین کروم از محلول های آبی استفاده شد. به منظور بررسی، شناسایی و تعیین ساختار اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده از آنالیزهای XRD، FTIR، SEM و EDX بهره برده شد. سپس عوامل مؤثر بر میزان حذف کروم از جمله مقدار جاذب، زمان، pH و غلظت اولیه کروم بررسی شد. شرایط بهینه این آزمایش برای حذف کروم، pH معادل ۲، وزن جاذب ۳۰ mg و غلظت اولیه کروم ۱۵ mg/L و زمان فرایند ۱۵ دقیقه بود. در این شرایط ۹۲ درصد کروم از محلول حذف شد. نتایج تجربی و نتایج حاصل از طراحی آزمایش به وسیله رویه پاسخ مطابقت (۹۸٪/۸) خوبی داشت. بررسی های ایزوترم و سینتیک نشان داد که حذف کروم با استفاده از اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید، از ایزوترم لانگمیر و سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می کند. از بررسی و جمع بندی مطالب استنتاج شد که جاذب سنتز شده با ایمینو دی استیک اسید کارایی بالایی در حذف فلز سنگین کروم دارد و می تواند به عنوان یک جاذب خوب برای حذف فلزات سنگین از محیط های آبی به کار برده شود.

**واژه های کلیدی:** فلزات سنگین، جذب سطحی، اکسید گرافن مغناطیسی، کروم، ایمینو دی استیک اسید



## ۱- مقدمه

زندگی و سلامت همه موجودات زنده اعم از انسان‌ها، گیاهان و جانوران به آب بستگی دارد که بعد از هوا مهم‌ترین ماده مورد نیاز موجودات زنده است و از منابع مهم محیط‌زیست به شمار می‌آید. با افزایش جمعیت جهان و محدودیت منابع آب شیرین، بحران تأمین آب سالم آشامیدنی یکی از مهم‌ترین چالش‌های پیش روی بشر محسوب می‌شود که باید با آن روبه‌رو شود.

یک خطر جدی برای حیات محیط‌های آبی که منجر به آلودگی محصولات کشاورزی شده و در نتیجه امنیت غذایی بشر را شدیداً تهدید می‌کند. در دهه گذشته، افزایش ورود آلاینده‌ها با منشأ انسانی مانند فلزات سنگین به آب‌های سطحی و زیرزمینی بوده است. آلودگی مربوط به فلزات سنگین در آب، یکی از خطرناک‌ترین انواع آلودگی‌های شیمیایی بوده و تهدیدی جدی برای اکوسیستم محسوب می‌شود. ورود بیش از حد این فلزات به آب آشامیدنی نیز می‌تواند اثرات مخربی بر سلامت انسان داشته باشد؛ از جمله این اثرات، کاهش رشد اندام‌های بدن، انواع سرطان، روماتیسم قلبی، اختلال در سیستم عصبی و دفاعی بدن و در موارد حادتر می‌تواند خطر مرگ را به همراه داشته باشد. متداول‌ترین فلزاتی که در مسمومیت انسان نقش ویژه‌ای دارند عبارت‌اند از: سرب، آرسنیک، جیوه و کادمیم و کروم (Vaca Mier et al., 2001, Gu et al., 2015).

در این بین کروم یک از فلزات سنگین متداول است که در اکثر موارد، حاصل فعالیت‌های بشری از قبیل کاربرد در تولید رنگ و چرم‌سازی و آبکاری است، اما به‌طور طبیعی در محیط‌زیست نیز وجود دارد. کروم از طریق تنفس هوا در محیط‌های صنعتی مثل کارخانه‌های چرم‌سازی و نیز نوشیدن آب‌های آلوده وارد بدن انسان می‌شود. از عوارض منفی افزایش غلظت کروم در بدن، در کوتاه مدت التهاب و سوزش دهان، بینی، ریه‌ها و پوست بوده و در بلندمدت باعث ایجاد مشکلات گوارشی در هضم غذا و آسیب زدن کلیه‌ها و کبد می‌شود. مقدار زیاد آن منجر به آسیب دیدن DNA سلول‌ها شده و یا برخی از نارسایی‌های تنفسی ایجاد می‌کند (Daneshvar et al., 2002).

شیوه‌های متعددی برای حذف فلزات سنگین از گذشته تاکنون به وجود آمده است که در حالت کلی به سه دسته روش‌های شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی تقسیم‌بندی می‌شوند. روش جذب

سطحی یکی از تکنولوژی‌های جدید و آسان، با کارایی بالا، سازگار با محیط‌زیست، ارزان و مؤثر در زمینه حذف فلزات سنگین مثل کروم محسوب می‌شود (Fu and Wang, 2011, Zarei et al., 2020).

اکسید گرافن<sup>۱</sup>، دارای گروه‌های فعال فراوانی (مانند اپوکسی، کربوکسیل و هیدروکسیل) است که آن را به‌عنوان یک جاذب عالی برای آلاینده‌ها مطرح می‌سازد. با وجود خواص عالی اکسید گرافن از جمله ماهیت آب‌دوستی و سطح وسیع، مشکل جدا شدن از پساب تصفیه شده به‌عنوان ضعف این جاذب در نظر گرفته می‌شود (Zhao et al., 2016).

هنگامی که اکسید گرافن، مغناطیسی شود خاصیت مغناطیسی آن باعث جداسازی ساده و سریع جاذب می‌شود. به علاوه، در گروه کربوکسیل، اتم اکسیژن به‌عنوان یک لیگاند سخت طبقه‌بندی می‌شود که کمترین علاقمندی را به آلاینده‌هایی مانند فلزات سنگین دارد، بنابراین اصلاح اکسید گرافن از طریق گروه‌های عاملی، یک راه‌حل مناسبی برای رفع این نقیصه است (Cui et al., 2015).

خاصیت جذب کاتیون‌ها در غلظت‌های بسیار کم از محلول‌های آبی، عدم سمیت، قدرت کیلیت‌کنندگی انتخابی نسبت به کاتیون فلزی خاص و بازیابی فلزات گرانبها و باارزش از محیط آبی، از مزیت‌های این نوع جاذب‌ها است که ظرفیت جذب اکسید گرافن عامل‌دار شده را برای یون‌های فلزات سنگین افزایش می‌دهد (Geng et al., 2012).

جاذب‌های مختلف بر پایه اکسید گرافن عامل‌دار شده از جمله اکسید گرافن مغناطیسی<sup>۲</sup> عامل‌دار شده با EDTA برای حذف اورانیوم (VI) (Zhao et al., 2017)، کامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی عامل‌دار شده با تری ایزوپروپانول آمین (TI/GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) برای حذف Pb<sup>2+</sup> (Cao et al., 2019)، کیتوسان مغناطیسی بر روی سطح اکسید گرافن برای حذف Pb<sup>2+</sup> (Wang et al., 2016)، اکسید گرافن عامل‌دار شده با سولفانلیک اسید برای حذف Pb<sup>2+</sup> و متیلن‌بلو (Wei et al., 2018)، اکسید گرافن عامل‌دار شده با گوگرد برای حذف کادمیم (II)، سرب (II)، روی و نیکل (II) (Pirveysian and Ghiaci, 2018)، اکسید

<sup>1</sup> Graphene Oxide (GO)

<sup>2</sup> Magnetic Grphene Oxide (MGO)



رسوب حاصل، داخل آون تحت دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد و به این ترتیب اکسید گرافن پودری حاصل شد.

## ۲-۲- سنتز اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید (MGO-IDA)

برای تهیه اکسید گرافن مغناطیسی، در ابتدا ۹۰۰ mg اکسید گرافن به همراه ۱۵۰ ml آب دیونیزه به مدت ۳۰ دقیقه به کمک دستگاه التراسونیک پروب دار دیسپرس شد. سپس طبق روش هم‌رسوبی، ۲ g آهن کلرید شش‌آبه و ۴ g آهن کلرید چهارآبه، به محلول دیسپرس شده در مرحله قبل اضافه و مخلوط در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۶۰ دقیقه هم زده شد. سپس ۲ ml آمونیاک قطره‌قطره و ظرف مدت ۶۰ دقیقه به سیستم اضافه شد. بعد از تشکیل رسوبات سیاه رنگ، چندین مرتبه با آب دیونیزه شستشو داده و سانتریفیوژ شد. در مرحله آخر رسوبات داخل آون خشک شد (Zhao et al., 2017).

در این پژوهش، از ایمینو دی استیک اسید برای عامل دار کردن اکسید گرافن مغناطیسی استفاده شد. ایمینو دی استیک اسید، یک گروه آمین و دو گروه کربوکسیلی دارد که می‌توانند کیلیت‌های پایدار با یون‌های فلزی ایجاد کنند. از این رو پیوند ایمینو دی استیک اسید به اکسید گرافن مغناطیسی توانایی و ظرفیت جذب آن را افزایش می‌دهد. از دیگر مزایای این ماده می‌توان به سمیت کم و ارزان بودن آن اشاره کرد.

برای سنتز اکسید گرافن عامل دار شده، ۰/۱ g اکسید گرافن مغناطیسی شده به همراه ۰/۳ g ایمینو دی استیک اسید به بشر حاوی ۱۰ ml آب دیونیزه اضافه شد. این محلول به مدت ۱ ساعت دیسپرس شده و ۰/۱ g NaOH به آن افزوده شد. این محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و تحت رفلکس هم زده شد. سپس ماده نهایی با آب شستشو داده شده، توسط آهنربا جدا شد و در نهایت در آون خشک شد (Najafi, 2015).

## ۲-۳- مشخصه‌یابی جاذب سنتز شده

برای عکس برداری از سطح جاذب از میکروسکوپ الکترونی روبشی MIRA3 FEG-SEM Tescan ساخت جمهوری چک (آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تبریز) استفاده شد. آنالیز EDX

گرافن عامل دار شده با فنیل‌دی آمین برای حذف  $Pb^{2+}$  (Archana et al., 2021) استفاده و در منابع گزارش شده‌اند.

در این پژوهش، در ابتدا با استفاده از روش هامرز اصلاح شده<sup>۱</sup> (Zaaba et al., 2017)، اکسید گرافن سنتز و سپس به ترتیب مغناطیسی و عامل دار شد. برای عامل دار کردن اکسید گرافن مغناطیسی شده از لیگند ایمینو دی استیک اسید استفاده شد. از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز<sup>۲</sup>، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۳</sup> و آنالیزهای پراش اشعه ایکس<sup>۴</sup>، برای بررسی خواص و تعیین مشخصات نانوساختارهای حاصل شده استفاده شد. نانوجاذب حاصل، به منظور حذف فلز سنگین کروم از محلول‌های آبی به کار گرفته شد و تأثیر پارامترهای مؤثر بر فرایند حذف کروم از قبیل pH، زمان، غلظت و وزن جاذب با استفاده از روش طراحی آزمایش بررسی شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- سنتز اکسید گرافن

روش استفاده شده در این پژوهش، روش هامرز اصلاح شده بود. برای این منظور، ۱ g پودر گرافیت به همراه ۱۲۰ ml اسید سولفوریک ۹۸ درصد و ۲۰ ml اسید نیتریک ۶۵ درصد به داخل بالن ته‌گرد ۲۵۰ ml واقع در حمام یخی اضافه شد. همان‌طور که مخلوط به شدت هم زده شد، ۶ پتاسیم پرمنگنات به‌عنوان عامل اکسنده، کم‌کم به محلول اسیدی اضافه شد. بعد از ۱۰ دقیقه حمام یخی برداشته شد. محلول موردنظر داخل حمام روغنی با دمای ۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا به مدت ۱۸ ساعت به‌طور پیوسته هم زده شود. بعد از گذشت ۱۸ ساعت، بالن واقع در حمام روغنی برداشته شد تا به دمای محیط برسد. سپس ۱۳۰ ml یخ و ۱ ml هیدروژن پراکسید به محلول افزوده شد که بلافاصله محلول رنگ قهوه‌ای مایل به سیاه به خود گرفت. در مرحله آخر سانتریفیوژ انجام شد تا رسوبات اکسید گرافن سنتز شده، ته‌نشین شود. رسوب به دست آمده طی چندین مرحله با هیدروکلریک اسید، آب مقطر و اتانول آنقدر شستشو داده شد تا به pH خنثی برسد. در نهایت

<sup>1</sup> Modified Hummers Method

<sup>2</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

<sup>3</sup> Scanning Electron Microscopy (SEM)

<sup>4</sup> X-Ray Diffraction (XRD)



## جدول ۱- محدوده پارامترها و سطوح متغیرهای آزمایشی

Table 1. Range of parameters and levels of test variables

Variable	levels				
	-2	-1	0	1	2
Cr <sup>3+</sup> concentration mg/L (X <sub>1</sub> )	5	10	15	20	25
Initial pH (X <sub>2</sub> )	2	4	6	8	10
Adsorbent weight mg (X <sub>3</sub> )	10	20	30	40	50
Process time min (X <sub>4</sub> )	5	10	15	20	25

pH اولیه محلول، زمان واکنش (min) و وزن جاذب (mg)، به منظور ارزیابی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر روی فرایند حذف فلز کروم و بهینه سازی فرایند، بررسی شدند. ۳۱ آزمایش توسط نرم افزار Minitab16 پیشنهاد شد که شامل ۷ بار تکرار در نقطه مرکزی بود. در جدول ۱، سطوح استفاده شده و محدوده پارامترها آمده است.

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- مشخصه یابی کاتالیست

برای بررسی ساختار و مورفولوژی جاذب سنتز شده تصاویر SEM مربوط به اکسید گرافن، اکسید گرافن مغناطیسی و اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید تهیه شد (شکل ۱). شکل ۱- a تصویر SEM مربوط به اکسید گرافن را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود لایه ها به صورت ورقه ورقه روی هم و با فاصله های مشخص قرار گرفته اند و تک لایه های دوبعدی کاملاً مشهود است. شکل ۱- b مربوط به تصویر SEM اکسید گرافن مغناطیسی است که در آن ذرات کروی آهن بر روی سطح صفحه های اکسید گرافن نشسته و اکسید گرافن مغناطیسی سنتز شده است. شکل ۱- c تصویر SEM مربوط به اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید است که در آن گروه های عاملی آمینی و کربوکسیلی به صورت غیر یکنواخت در سطح اکسید گرافن مغناطیسی پخش شده است که به صورت پستی بلندی ها و برجستگی ها در تصویر نمایان است و ذرات به وضوح قابل مشاهده است. در شکل ۱- d تصویر SEM مربوط به اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید بعد از فرایند جذب کروم نشان داده شده که مشاهده می شود با جذب کروم توسط اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده، میزان برجستگی و انباشتگی بر روی سطح زیاد شده و ذرات به صورت مجموعه های به

به منظور بررسی اجزای سازنده جاذب به کار برده شد. برای به دست آوردن الگوهای XRD ساختار کریستالی جاذب سنتز شده توسط دستگاه Philips-PW1730 (آزمایشگاه بیم گستر تابان) ساخت کشور هلند با لامپ اشعه ایکس Cu-K $\alpha$  در محدوده زاویه پرش ۲θ برابر با ۱۰° تا ۸۰° استفاده شد. از FTIR مدل Tensor27 شرکت Bruker آلمان (آزمایشگاه خدماتی دانشکده شیمی دانشگاه تبریز) برای اثبات وجود گروه های عاملی مدنظر در نمونه استفاده شد.

## ۲-۴- روش اندازه گیری غلظت فلز سنگین استفاده شده و محاسبه درصد حذف

در این پژوهش، دستگاه جذب اتمی NovaAA400 Analytik Jena، محصول کشور آلمان (آزمایشگاه خدماتی دانشکده شیمی دانشگاه تبریز)، برای اندازه گیری غلظت فلز سنگین به روش شعله استفاده شد. کسر تبدیل فلز سنگین با استفاده از رابطه درصد حذف (معادله ۱) محاسبه شد

$$RE\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

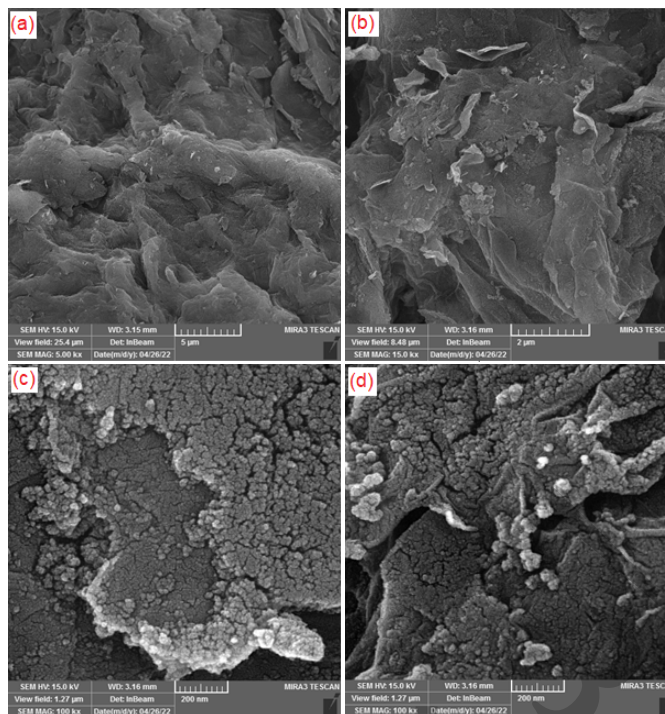
که در آن C بیانگر غلظت کروم در هر لحظه، RE% کارایی جذب در آن لحظه و C<sub>0</sub> بیانگر غلظت اولیه کروم است.

## ۲-۵- طراحی آزمایش با استفاده از روش رویه پاسخ

به منظور بهینه سازی فرایند جذب از روش طراحی ترکیب مرکزی<sup>۱</sup> که به طور وسیع در روش رویه پاسخ استفاده می شود، بهره گرفته شد. چهار فاکتور اصلی که شامل غلظت اولیه فلز کروم (mg/L)،

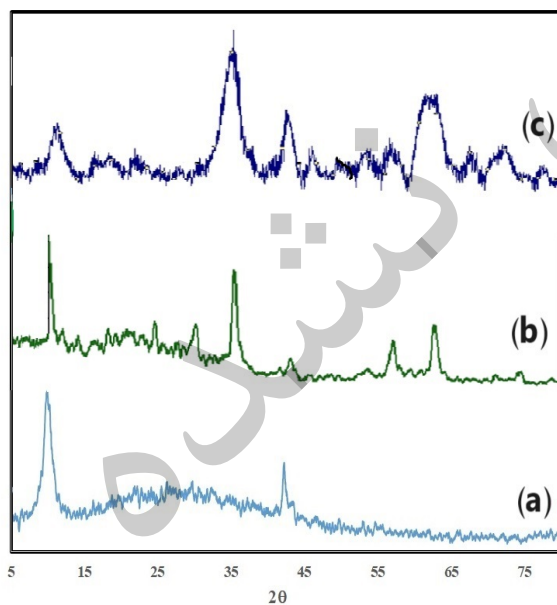
<sup>1</sup> Central Composite Design (CCD)





**Fig. 1.** SEM images of: a) GO, b) MGO, c) MGO-IDA before Cr ion adsorption and d) MGO-IDA after Cr ion adsorption

شکل ۱- تصویر SEM: (a) اکسید گرافن، (b) اکسید گرافن مغناطیسی، (c) اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید و (d) اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید بعد از حذف کروم



**Fig. 2.** XRD patterns of: a) GO, b) MGO and c) MGO-IDA

شکل ۲- الگوهای XRD: (a) اکسید گرافن، (b) اکسید گرافن مغناطیسی شده و (c) اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید

هم چسبیده درآمده اند. همچنین اندازه ذرات جاذب با عامل دار شدن و سپس جذب کروم تا حدودی افزایش یافته است. در شکل ۲ الگوی XRD مربوط به اکسید گرافن، اکسید گرافن مغناطیسی و اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید نشان داده شده است. پیک موجود در  $2\theta$  حدود  $10^\circ$  متعلق به اکسید گرافن (شکل ۲- a) است. پیک های موجود در  $2\theta$  های  $30/1^\circ$ ،  $35/5^\circ$ ،  $43/1^\circ$ ،  $65/7^\circ$ ،  $62/6^\circ$  به ترتیب نمایانگر صفحات ۲۲۰، ۳۱۱، ۴۰۰، ۵۱۱ و ۴۴۰ است (JCPDS 19-629) که متعلق به  $Fe_3O_4$  هستند و نشان دهنده این موضوع است که اکسید گرافن به طور صحیح مغناطیسی شده است (شکل ۲- b). در الگوی XRD مربوط به اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید به دلیل اینکه ساختار ایمینو دی استیک اسید بلوری نیست و قرار گرفتن آن مابین لایه های اکسید گرافن مغناطیسی تغییر چندانی در الگوی XRD ایجاد نکرده است (شکل ۲- c).



که جذب کروم توسط اکسید گرافن مغناطیسی با ایمینو دی استیک اسید موفقیت آمیز بوده است.

### ۳-۲- نتایج طراحی آزمایش با استفاده از روش رویه پاسخ

طراحی آزمایش با استفاده از نرم افزار 16 MINITAB طراحی و ۳۱ آزمایش توسط این برنامه پیشنهاد شد. این آزمایش ها مطابق جدول ۲ انجام شد و با استفاده از نتایج حاصل، ضرایب رابطه مربوطه توسط نرم افزار به دست آمده و رابطه درجه دوم بین متغیر پاسخ و متغیرهای مستقل حاصل شد

(۲)

$$\begin{aligned} RE (\%) = & 19.7989 + 1.60574 X_1 + 0.472679 X_2 + \\ & 1.13154 X_3 + \\ & 5.22240 X_4 - 0.0778440 X_1^2 - 0.455275 X_2^2 - 0.0051860 + \\ & + 0.246875 X_1 \cdot X_2 - 0.0206250 X_1 \cdot X_3 + \\ & 0.0297500 X_1 \cdot X_4 - 0.0390625 X_2 \cdot X_3 + \\ & 0.0243750 X_2 \cdot X_4 - 0.0161250 X_3 \cdot X_4 \end{aligned}$$

که در آن

$X_i$  ها سطوح آزمایشی متغیرها و  $RE (\%)$  متغیر پاسخ (کارایی حذف) است. رابطه فوق به صورت غیرکدبندی است. جدول ۲ نتایج حاصل از مدل و نتایج تجربی نشان می دهد. با توجه به نتایج به دست آمده، می توان گفت که مدل حاصل می تواند با دقت قابل قبولی نتایج تجربی را مدل سازی کند و پیش بینی متغیر خروجی را در شرایط دیگر به کار برد.

مقایسه نتایج حاصل از مدل رویه پاسخ با نتایج تجربی کارایی حذف کروم در شکل ۵ آمده که از هم پوشانی خوبی بهره می برد. ضریب تعیین به دست آمده از این روش ( $R^2 = 98/8\%$ ) مقدار قابل قبول و خوبی است و نشان می دهد تغییر پذیری در متغیر پاسخ تا چه اندازه ای می تواند به اثرات متقابل آنها و فاکتورهای آزمایشی ربط داده شود.

مقدار به دست آمده حاکی از این است که مدل حاصل قادر نیست تنها ۱/۲ درصد از تغییرات را توجیه کند و ۹۸/۸ درصد از تغییر پذیری در کارایی حذف توسط متغیرهای مستقل قابل توجیه است.

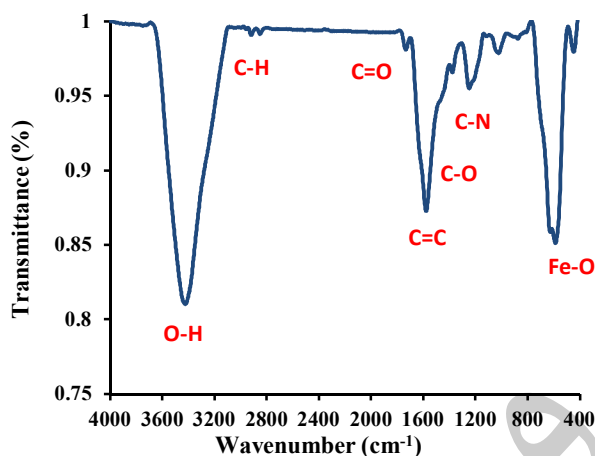


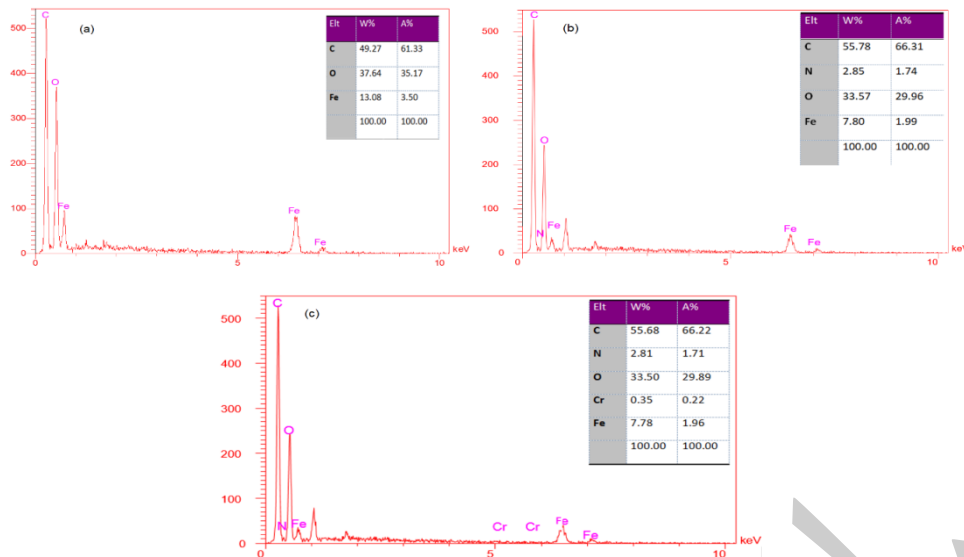
Fig. 3. FTIR spectra of MGO-IDA

شکل ۳- طیف FTIR اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید

طیف FTIR اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که مشخص است در  $3420 \text{ cm}^{-1}$  یک پیک مشاهده می شود که مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل است. در  $2912 \text{ cm}^{-1}$  پیک پیوندهای C-H قابل مشاهده است که تشکیل پوسته کربنی بر روی جاذب را نشان می دهد. در  $1732 \text{ cm}^{-1}$  پیک مربوط به C=O مشاهده می شود. در  $1375 \text{ cm}^{-1}$  پیک مربوط به پیوند C-N مشاهده می شود که مربوط به پیوند با سطح جاذب است. در  $585 \text{ cm}^{-1}$  پیک مربوط به پیوند Fe-O در نانوذرات مغناطیسی آهن است که از پوشش یافتن آهن بر روی سطح کربن حاصل شده است. پیک در  $1467 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C-O و پیک در  $1575 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیک C=C نشانگر درستی ساختار اکسید گرافن است.

در شکل ۴، نتایج آنالیز EDX مربوط به اکسید گرافن مغناطیسی شده، اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید و اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید پس از جذب کروم مشاهده می شود. شکل ۴-a وجود آهن و اکسیژن و کربن در ساختار اکسید گرافن و درصد هر کدام از عناصر موجود را نشان می دهد که تاییدی بر مغناطیسی شدن اکسید گرافن است. در شکل ۴-b وجود کربن، اکسیژن، نیتروژن و آهن بیانگر این است که مرحله دوم سنتز و عامل دار کردن اکسید گرافن مغناطیسی با ایمینو دی استیک اسید به درستی انجام شده است. وجود پیک کروم در شکل ۴-c نیز نشان می دهد





**Fig. 4.** EDX analysis of: a) MGO, b) MGO-IDA before Cr ion adsorption and c) MGO-IDA after Cr ion adsorption  
 شکل ۴- نتایج آنالیز EDX: (a) اکسید گرافن مغناطیسی شده، (b) اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید و  
 (c) اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید بعد از جذب کروم

جدول ۲- نتایج حاصل از مدل رویه پاسخ

**Table 2.** Results of response surface design model

Run	[Cr <sup>3+</sup> ] (mg/L)	Initial pH	Adsorbent weight (mg)	Process time (min)	Removal efficiency	
					Experimental	Predicted
1	25	6	30	15	91.00	89.79
2	10	8	40	20	77.00	75.74
3	15	2	30	15	92.87	92.00
4	10	4	40	10	89.00	88.66
5	15	6	30	25	81.40	80.75
6	10	4	40	20	90.00	90.13
7	20	8	40	10	80.00	80.47
8	15	6	30	15	91.75	91.78
9	20	8	40	20	84.50	85.89
10	15	6	30	15	92.00	91.78
11	15	6	30	5	70.00	70.64
12	15	6	50	15	89.42	90.40
13	10	4	20	10	84.00	82.72
14	20	4	20	10	83.00	84.15
15	20	4	40	10	87.00	85.96
16	20	4	40	20	91.00	90.41
17	15	6	30	15	91.72	91.78
18	20	8	20	10	81.80	81.79
19	15	6	30	15	91.74	91.78
20	15	6	30	15	91.64	91.78
21	15	6	10	15	90.00	89.00
22	15	6	30	15	91.90	91.78
23	15	6	30	15	91.70	91.78
24	5	6	30	15	77.00	78.20
25	20	8	20	20	90.20	90.44
26	10	4	20	20	88.00	87.42
27	10	8	20	20	75.00	76.16
28	15	10	30	15	77.00	76.12
29	20	4	20	20	91.00	91.82
30	10	8	40	10	74.00	73.29
31	10	8	20	10	70.00	70.49



حاصل می شود، به طوری که اگر عبارت هایی که لازم نیستند (تأثیر خیلی کمی دارند) حذف شوند، Adj-R<sup>2</sup> حاصل می شود.

### ۳-۳- تعیین شرایط بهینه حذف کروم توسط اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید

حالت مطلوب در حذف کروم، رسیدن به مقدار ماکسیمم کارایی است. بنابراین با این فرض، با استفاده از نرم افزار Minitab شرایط بهینه آزمایش تعیین شد که در جدول ۴ بیان شده است. همان گونه که مشاهده می شود شرایط بهینه برای حذف فلز کروم با غلظت اولیه انتخابی کروم ۱۵ mg/L، pH اولیه محلول برابر با ۲، وزن جاذب ۳۰ mg و زمان انجام فرایند ۱۵ دقیقه است که در این شرایط کارایی حذف کروم ۹۲/۸۶ درصد است. بعد از به دست آمدن شرایط بهینه، آزمایشی در این شرایط انجام شد و نتیجه آزمایش نشان داد که میزان حذف کروم برابر با ۹۲ درصد است.

جدول ۴- شرایط بهینه حذف کروم

Table 4. Optimum points of Cr ion adsorption

Variables	Optimum amount
[Cr <sup>3+</sup> ] <sub>0</sub> (mg/L) (X <sub>1</sub> )	15
pH (X <sub>2</sub> )	2
Adsorbent weight (mg) (X <sub>3</sub> )	30
Process time (min) (X <sub>4</sub> )	15
Predicted adsorption efficiency (%)	92.86
Experimental adsorption efficiency (%)	92

### ۴-۳- بررسی تأثیر پارامترها

#### ۳-۴-۱- تغییرات کارایی جذب با تأثیر هم زمان وزن جاذب و زمان جذب

شکل ۶ نمودارهای دوبعدی و سه بعدی تأثیر هم زمان وزن جاذب و زمان بر کارایی جذب کروم برای محلولی با pH معادل ۶ و غلظت کروم ۱۵ mg/L نشان می دهد. بر اساس نمودارهای حاصل با افزایش وزن جاذب، کارایی جذب افزایش یافته است. افزایش کارایی جذب با افزایش وزن آن به خاطر افزایش سطح در دسترس جاذب است و سپس با گذشت زمان، سایت های فعال موجود بر روی جاذب توسط فلز کروم اشغال شده و موجب کاهش کارایی

از تحلیل آماری واریانس<sup>۱</sup> برای امتحان مناسب بودن و معنادار بودن مدل استفاده می شود. نتایج تحلیل آماری واریانس مدل حاصل برای فرایند جذب کروم در جدول ۳ مشاهده می شود. نسبت میانگین مربع های مربوط به رگرسیون یا مدل و باقیمانده که همان مقدار F است برابر با ۲۳۱۹/۰۳ می باشد که از مقدار بحرانی بزرگتر است و بیانگر این است که فاکتورها به مقدار کافی تغییرات داده ها را از مقدار میانگین آنها نشان می دهد، پس تأثیرات فاکتورها در مدل تخمین زده شده صحیح و واقعی است. به عبارت دیگر اختلاف در آزمایش ها به حد کافی معنادار بوده و تأثیر باقیمانده ها خیلی کمتر است و منشأ تغییرات از باقیمانده تصادفی و سیستماتیک نیست، از تأثیر تغییرات در فاکتورها بوده است. R<sup>2</sup> مقدار تغییرات را در پاسخ مشاهده شده نشان می دهد که به وسیله مدل توجیه می شود. Adj-R<sup>2</sup> در واقع R<sup>2</sup> اصلاح شده است که بر اساس تعداد عبارت های موجود در رابطه به دست آمده برای مدل

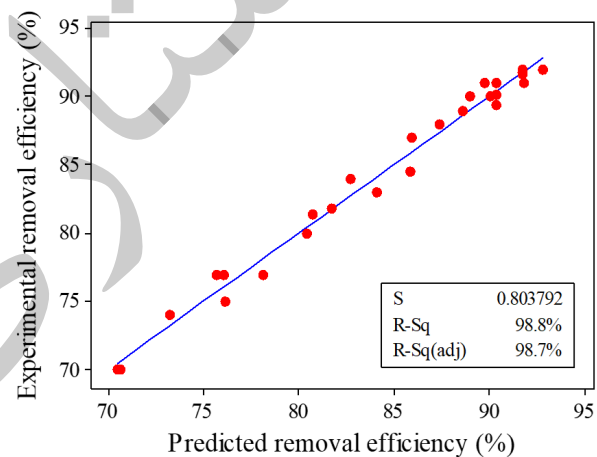


Fig. 5. Predicted vs. actual data

شکل ۵- مقایسه نتایج تجربی کارایی حذف با نتایج حاصل از مدل رویه پاسخ

### جدول ۳- تحلیل واریانس (ANOVA) کارایی حذف

Table 3. ANOVA results of adsorption efficiency

Source of variations	Sum of squares	Degree of freedom	Adjusted of mean square	F-value
Regression	1498.29	1	1498.29	2319.03
Residuals	18.74	29	0.65	
Total	1517.02	30		

R<sup>2</sup> = 98.8%, Adj-R<sup>2</sup> = 98.7%

<sup>1</sup> Analysis of Variance (ANOVA)



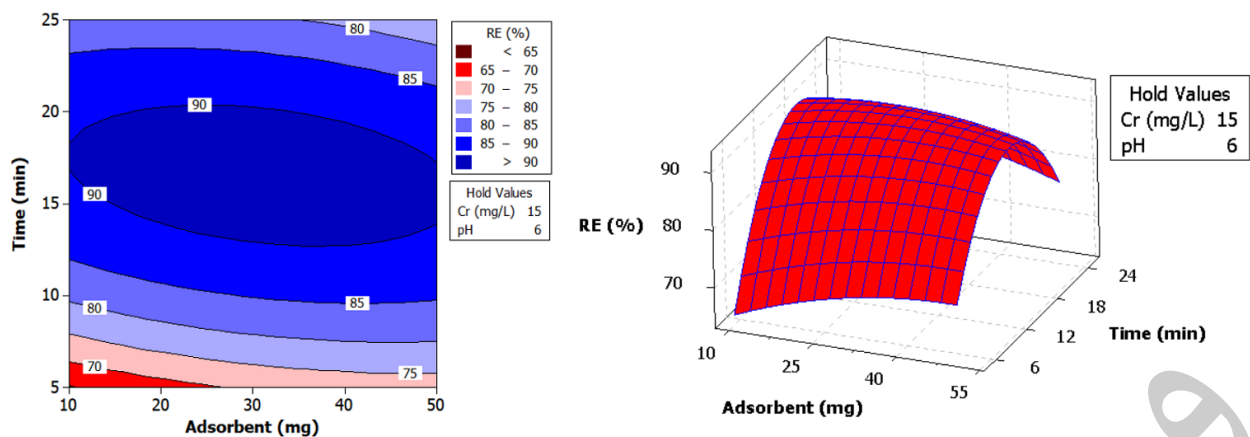


Fig. 6. Two and three-dimensional diagrams of the effect of adsorption time and adsorbent weight on adsorption efficiency

شکل ۶- نمودار دوبعدی و سه‌بعدی تأثیر هم‌زمان زمان جذب و وزن جاذب بر کارایی جذب کروم

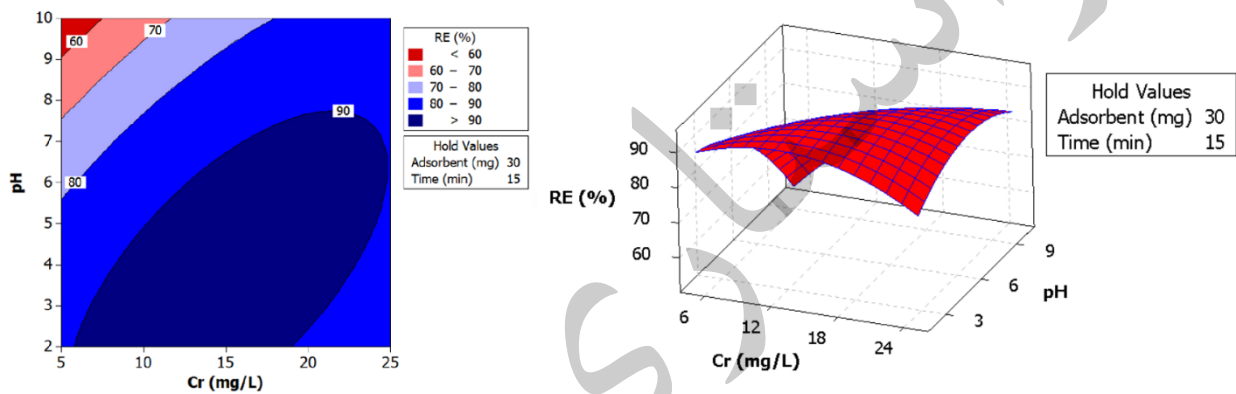


Fig. 7. Two and three-dimensional diagrams of the effect of pH and  $\text{Cr}^{3+}$  concentration on adsorption efficiency

شکل ۷- نمودار دوبعدی و سه‌بعدی تأثیر هم‌زمان pH و غلظت کروم بر کارایی جذب کروم

یافته است. دلیل این امر کاهش سایت‌های فعال جذبی موجود در سطح جاذب است، همچنین با افزایش غلظت سرب میزان ماده بیش از توان جذب سطحی جاذب خواهد شد و در نتیجه مراکز فعال جاذب اشباع خواهد شد. با گذر زمان و به خصوص در لحظات اولیه سرعت جذب زیاد است، سپس به دلیل واجذب مقداری کاهش خواهد یافت.

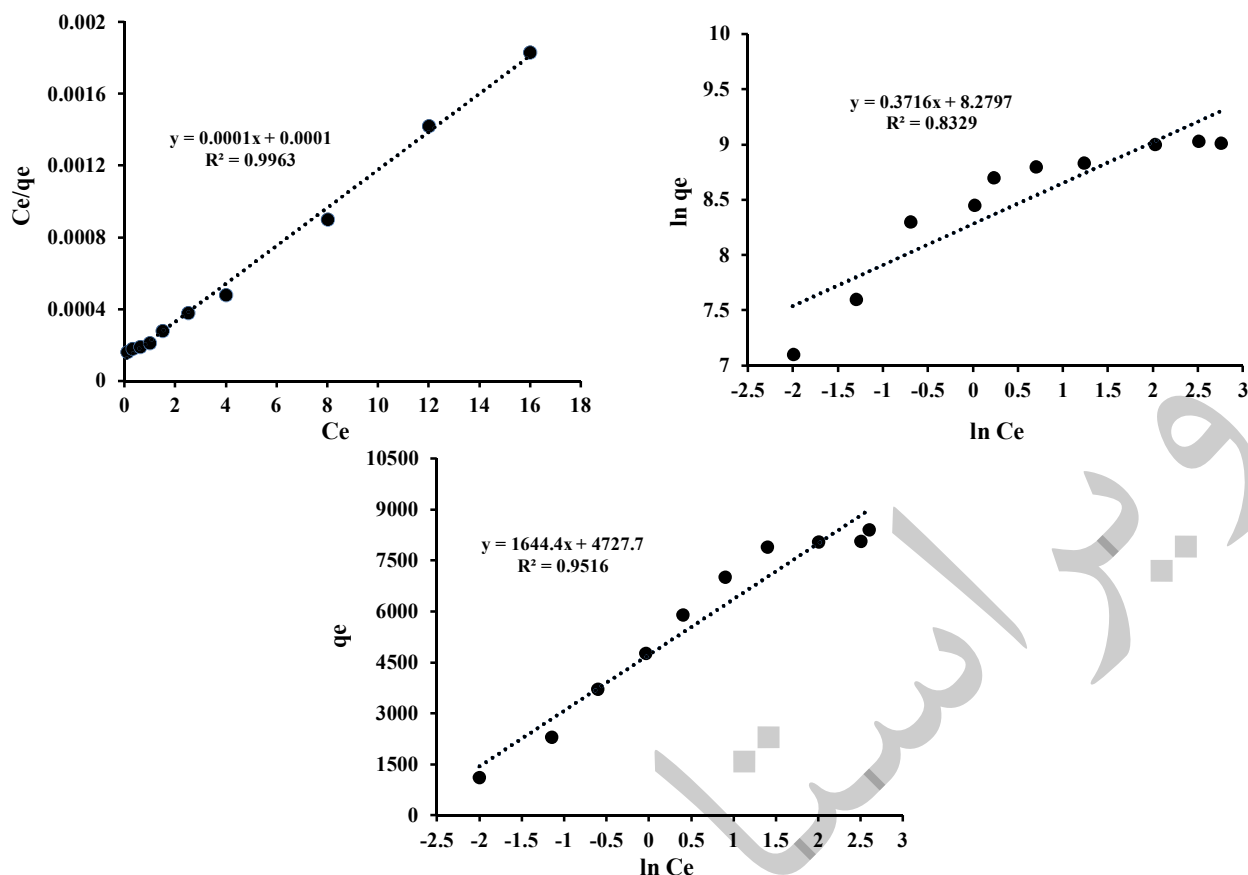
یکی از پارامترهای بسیار مؤثر در ظرفیت جذب و کل فرایند، مقدار pH است و نه تنها بار سطحی جاذب، بلکه تفکیک گروه‌های عاملی در مکان‌های فعال جاذب و درجه یونش مواد موجود در محلول را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در نتیجه pH در جاذبه الکترواستاتیکی بین فلز و جاذب نقش پررنگی داشته و در این

می‌شود. افزایش غلظت جاذب از مقدار مشخصی به بعد، تأثیر چندانی بر درصد حذف فلز نمی‌گذارد، شاید به این دلیل که تقریباً تمام یون‌ها به جاذب متصل شده‌اند و موجب ایجاد تعادل بین یون‌های متصل به فاز جامد و یون‌های باقیمانده در محلول شده‌اند.

۳-۴-۲- تغییرات کارایی جذب با تأثیر هم‌زمان غلظت کروم و pH

شکل ۷ نمودارهای دوبعدی و سه‌بعدی تأثیر هم‌زمان غلظت کروم و pH بر کارایی جذب را برای مدت زمان ۱۵ دقیقه و وزن جاذب ۳۰ mg نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است با افزایش مقدار کروم ابتدا جذب کمی افزایش یافته و پس از مدتی کاهش





**Fig. 8.** Fit of a) Langmuir, b) Freundlich and c) Temkin isotherms data for the adsorption of  $\text{Cr}^{3+}$  onto the MGO-IDA

شکل ۸- نمودارهای مدل ایزوترمی (a) لانگمیر، (b) فروندلیچ و (c) تمکین در فرایند جذب کروم بر روی جاذب اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید

به این دلیل برای انجام این عمل pH اسیدی لازم است و این نتیجه گیری در تطابق با یافته ما از طریق طراحی آزمایش است.

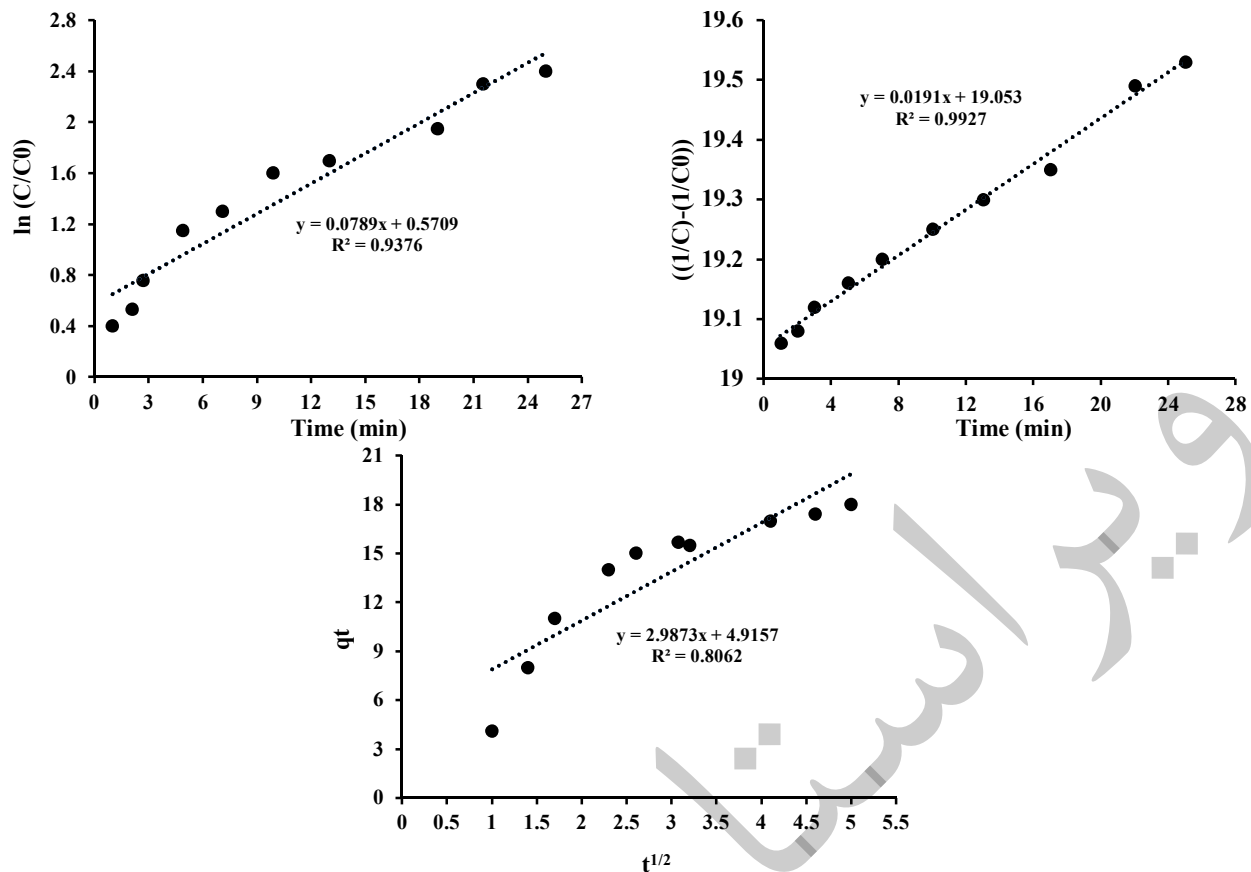
### ۳-۵- ایزوترم های جذبی

در این پژوهش، مدل های ایزوترم لانگمیر، فروندلیچ و تمکین برای بیان کمی جذب کروم بر روی جاذب سنتز شده به کار برده شد. معادلات استفاده شده، در پژوهش پیشین ما گزارش شده است (Pezhhanfar et al., 2022).

نمودارهای ۸-a تا ۸-c، ایزوترم های جذب سطحی کروم بر روی جاذب را نمایش می دهند. از بررسی این نمودارها می توان نتیجه گرفت بیشترین درصد تطابق مربوط به ایزوترم لانگمیر است. مدل ایزوترم لانگمیر یک جذب تک لایه با توزیع یکنواخت گرمای جذب و میل ترکیبی بر روی سطوح همگن را فرض می کند،

فرایند با افزایش pH اولیه تا ۶، کارایی جذب کروم افزایش یافته و پس از آن کارایی جذب کاهش می یابد. برای بررسی بیشتر تغییرات کارایی جذب با تغییر pH نقطه ایزوالکتریک جاذب تعیین شد. برای این منظور، ۶ محلول سدیم نیترات با مولاریته ۰/۱ تهیه شد. سپس با استفاده از سدیم هیدروکسید و اسید کلریدریک pH محلول ها در ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ تنظیم شد و به هر یک از محلول های موجود ۴۰ mg جاذب اضافه شد. سپس با دور مشخص به مدت ۲ روز هم زده و pH محلول ها دوباره اندازه گیری شد. نمودار pH<sub>i</sub> (pH اولیه) بر حسب تغییرات pH رسم شد و نقطه ایزوالکتریک در حدود ۶/۹ تعیین شد. از مقدار نقطه ایزوالکتریک به دست آمده نتیجه گیری می شود که در pH های بازی بار سطحی جاذب مثبت و در pH های اسیدی بار سطحی جاذب منفی است. با توجه به بار کاتیون کروم، سطح جاذب منفی برای ما مطلوب است،





**Fig. 9.** Fit of a) pseudo first, b) second order and c) intra-particle diffusion kinetic models for the adsorption of  $\text{Cr}^{3+}$  onto the MGO-IDA

شکل ۹- نمودار سینتیک (a) شبه درجه اول، (b) شبه درجه دوم و (c) مدل نفوذ درون ذره ای در فرایند جذب کروم بر روی جاذب اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید

می شود. میزان هم پوشانی نتایج با این ایزوترم و ایزوترم فروندلیچ به مراتب کمتر از لانگمیر است.

### ۳-۶- تعیین سینتیک واکنش

برای بررسی سینتیک جذب، محلولی از فلز کروم در pH برابر با ۲ و با غلظت اولیه کروم  $30 \text{ mg/L}$  و وزن جاذب  $40 \text{ mg}$  تهیه شده و در دمای آزمایشگاه هم زده شد. در دقیقه ۱، ۲، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۳، ۱۷، ۲۱ و ۲۵ نمونه برداری از محلولها انجام شد و با توجه به داده ها، نمودارهای سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و مدل نفوذ درون ذره ای رسم شد (Pezhhanfar et al., 2021) (شکل ۹). بررسی مقدار ضریب تعیین حاصل، مشخص کرد که فرایند جذب کروم بر روی جاذب اکسید گرافن مغناطیسی شده عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید از سینتیک شبه درجه دوم پیروی می کند.

یعنی سطح شامل مکان های یکسانی است که به همان اندازه برای جذب و با انرژی های جذب برابر در دسترس هستند. بنابراین می توان نتیجه گرفت که عمل جذب در جاذب به صورت لایه ای انجام شده است. ایزوترم فروندلیچ یک معادله تجربی است که برای توصیف جذب چند لایه با برهم کنش بین یون های جذب شده استفاده می شود. این مدل پیش بینی می کند تا زمانی که غلظت فلز در فاز مایع افزایش یابد، غلظت فلز روی جاذب افزایش می یابد. ایزوترم تمکین، صریح برهم کنش های بین جذب شونده و جاذب را در نظر می گیرد و با نادیده گرفتن مقدار بسیار کم و یا زیاد غلظت ها، فرض می کند که گرمای جذب (عملکرد دما) تمام مولکولها با افزایش پوشش سطح جاذب، به صورت خطی کاهش می یابد و جذب با توزیع یکنواخت انرژی های اتصال مشخص



## ۴- نتیجه گیری

نتایج تجربی و نتایج حاصل از طراحی آزمایش مطابقت (۹۸/۸٪) خوبی داشت. مطالعات ایزوترم و سینتیکی نشان داد که حذف کروم با استفاده از اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید، از ایزوترم لانگمیر و سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می کند.

## ۵- قدردانی

نویسندگان، مراتب قدردانی خود را از دانشگاه تبریز به خاطر حمایت های مادی و معنوی و همچنین از خانم طلا بابایی (دانشجوی دکتری شیمی کاربردی دانشگاه تبریز) که در ویرایش این پژوهش کمک کردند، اعلام می کنند.

در این پژوهش، به منظور حذف کروم از اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید استفاده شد. برای تعیین ساختار و صحت آزمایش های انجام شده از آنالیزهای EDX، FTIR، XRD و SEM استفاده شد و نتایج حاصل نشان دهنده موفقیت آمیز بودن سنتز انجام شده بود. عوامل مؤثر بر میزان حذف کروم از جمله مقدار جاذب، زمان، pH و غلظت اولیه کروم بررسی شد. شرایط بهینه این آزمایش برای حذف کروم، pH برابر با ۲، وزن جاذب ۳۰ mg، غلظت اولیه ۱۵ mg/L و زمان فرایند ۱۵ دقیقه بود. در این شرایط ۹۲ درصد کروم از محلول با جاذب اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده با ایمینو دی استیک اسید حذف شد.

## References

- Archana, S., Radhika, D., Jayanna, B. K., Kannan, K., Yogesh kumar, K. & Muralidhara, H. B. 2021. Functionalization and partial grafting of the reduced graphene oxide with p-phenylenediamine: an adsorption and photodegradation studies. *FlatChem*, 26, 100210. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2020.100210>.
- Cao, Z. F., Wen, X., Wang, J., Yang, F., Zhong, H., Wang, S., et al. 2019. In situ nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/triisopropanolamine functionalized graphene oxide composites to enhance Pb<sup>2+</sup> ions removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 561, 209-217. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.10.084>.
- Cui, L., Wang, Y., Gao, L., Hu, L., Yan, L., Wei, Q., et al. 2015. EDTA functionalized magnetic graphene oxide for removal of Pb(II), Hg(II) and Cu(II) in water treatment: adsorption mechanism and separation property. *Chemical Engineering Journal*, 281, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.043>.
- Daneshvar, N., Salari, D. & Aber, S. 2002. Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake. *Journal of Hazardous Materials*, 94, 49-61. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00054-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00054-7).
- Fu, F. & Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
- Geng, Z., Lin, Y., Yu, X., Shen, Q., Ma, L., Li, Z., et al. 2012. Highly efficient dye adsorption and removal: a functional hybrid of reduced graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as an easily regenerative adsorbent. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 3527-3535. <https://doi.org/10.1039/C2JM15544C>.
- Gu, X., Yang, Y., Hu, Y., Hu, M. & Wang, C. 2015. Fabrication of graphene-based xerogels for removal of heavy metal ions and capacitive deionization. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 3, 1056-1065. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00193>.
- Najafi, F. 2015. Removal of zinc(II) ion by graphene oxide (GO) and functionalized graphene oxide-glycine (GO-G) as adsorbents from aqueous solution: kinetics studies. *International Nano Letters*, 5, 171-178. <https://doi.org/10.1007/s40089-015-0151-x>.
- Pezhhanfar, S., Zarei, M. & Shekaari Teymourloue, T. 2022. Introduction of maize cob and husk for wastewater treatment; evaluation of isotherms and artificial neural network modeling. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 19, 231-246. <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02301-0>.



- Pezhhanfar, S., Zarei, M., Shekaari Teymourloue, T. & Khalilzadeh, M. 2021. Neural network, isotherm, and kinetic study for wastewater treatment using populus alba's pruned material. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 40, 1868-1881. <https://doi.org/10.30492/ijcce.2020.43472>.
- Pirveysian, M. & Ghiaci, M. 2018. Synthesis and characterization of sulfur functionalized graphene oxide nanosheets as efficient sorbent for removal of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ions from aqueous solution: a combined thermodynamic and kinetic studies. *Applied Surface Science*, 428, 98-109. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.105>.
- Vaca Mier, M., López Callejas, R., Gehr, R., Jiménez Cisneros, B. E. & Alvarez, P. J. J. 2001. Heavy metal removal with mexican clinoptilolite:: multi-component ionic exchange. *Water Research*, 35, 373-378. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00270-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00270-0).
- Wang, Y., Li, L., Luo, C., Wang, X. & Duan, H. 2016. Removal of  $Pb^{2+}$  from water environment using a novel magnetic chitosan/graphene oxide imprinted  $Pb^{2+}$ . *International Journal of Biological Macromolecules*, 86, 505-511. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.01.035>.
- Wei, M. P., Chai, H., Cao, Y. L. & Jia, D. Z. 2018. Sulfonated graphene oxide as an adsorbent for removal of  $Pb^{2+}$  and methylene blue. *Journal of Colloid and Interface Science*, 524, 297-305. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.03.094>.
- Zaaba, N. I., Foo, K. L., Hashim, U., Tan, S. J., Liu, W. W. & Voon, C. H. 2017. Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence. *Procedia Engineering*, 184, 469-477. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>.
- Zarei, M., Fazli, S., Najjari, N., Pezhhanfar, S. & Ahmadi Someh, A. 2020. Efficiency of artificial neural networks for modeling of malachite green adsorption by tea waste and adsorption isotherm study. *Journal of Water and Wastewater*, 30, 51-62. ( In Persian ). <https://doi.org/10.22093/wwj.2019.139943.2714>.
- Zhao, D., Gao, X., Wu, C., Xie, R., Feng, S. & Chen, C. 2016. Facile preparation of amino functionalized graphene oxide decorated with  $Fe_3O_4$  nanoparticles for the adsorption of Cr(VI). *Applied Surface Science*, 384, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.022>.
- Zhao, D., Zhang, Q., Xuan, H., Chen, Y., Zhang, K., Feng, S., et al. 2017. EDTA functionalized  $Fe_3O_4$ /graphene oxide for efficient removal of U(VI) from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 506, 300-307. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.057>.

