



Research Paper

## Determination of the Adsorption Kinetics of Monoethylene Glycol in Wastewater Samples Using Functionalized Magnetic Nanoadsorbent

Iman Khonsha<sup>1,\*</sup><sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, Shi.C., Islamic Azad University, Shiraz, Iran

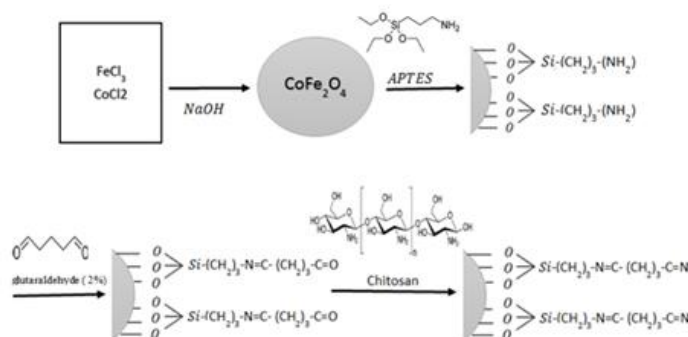
## ARTICLE INFO

Received 2025-12-15  
Accepted 2025-01-18  
Available online 2026-05-09  
ISSN: 2588-5316  
Online ISSN: 2588-5324

## Keywords:

Adsorption  
kinetics  
monoethylene glycol  
functionalized magnetic nanoadsorbent  
wastewater

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ABSTRACT

**Research subject:** Synthesis and characterization of a functionalized magnetic nanosorbent (cobalt ferrite–triaminopropyltriethoxysilane–chitosan), optimization and modeling of adsorption conditions, and investigation of the kinetics of monoethylene glycol removal from wastewater.

**Research approach:** In this research, a functionalized magnetic nanosorbent was used to remove the pollutant monoethylene glycol (MEG) from wastewater. This adsorbent was synthesized by attaching chitosan to the surface of magnetic cobalt ferrite nanoparticles ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) using triaminopropyltriethoxysilane (APTES) as a coupling agent. Chitosan has a high ability to absorb organic pollutants such as monoethylene glycol due to its amino and hydroxyl functional groups. Furthermore, the use of chitosan enhances the surface area and consequently improves the adsorption capacity. The magnetic properties of cobalt ferrite enable easy separation of the adsorbent from the wastewater sample using an external magnetic field. The properties of the synthesized adsorbent were investigated using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, vibrating sample magnetometry (VSM), thermogravimetric analysis (TGA), and scanning electron microscopy (SEM). The optimal adsorption conditions, including pH, contact time, and adsorbent recovery over adsorption–desorption cycles, were also determined.

**Main results:** The optimal pH value for glycol adsorption from wastewater by the functionalized magnetic nanosorbent was determined to be 6, and the equilibrium contact time was 5 minutes, indicating the high availability of active adsorption sites. Furthermore, the change in adsorption capacity after 10 adsorption–desorption cycles was less than 21%, indicating the high recovery capability and economic feasibility of the adsorbent. Adsorption kinetic data were analyzed using three kinetic models: pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion. Given the higher correlation coefficient for the pseudo-second-order model ( $R^2 = 0.9951$ ), the adsorption of glycol on the synthesized adsorbent is best described by this model.

\* Corresponding author: [iman.khonsha@iau.ac.ir](mailto:iman.khonsha@iau.ac.ir)



## نشریه پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی- پلیمر

آدرس صفحه: [www.arcpe.modares.ac.ir](http://www.arcpe.modares.ac.ir)

مقاله تحقیقاتی

### تعیین سینتیک جذب مونواتیلن گلیکول در نمونه پساب به وسیله نانوجاذب مغناطیسی عامل دار

ایمان خنشا<sup>۱\*</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

#### چکیده

**موضوع تحقیق:** سنتز و تعیین خصوصیات نانوجاذب مغناطیسی عامل دار (کبات- تری آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان- کیتوزان)، بهینه سازی و مدل سازی شرایط جذب و تعیین سینتیک حذف مونواتیلن گلیکول از نمونه پساب

**روش تحقیق:** در این تحقیق به منظور حذف ماده آلاینده مونواتیلن گلیکول (Mono Ethylen Glycol, MEG) از پساب، از نانوجاذب مغناطیسی عامل دار استفاده شده است. این جاذب از طریق اتصال کیتوزان بر روی سطح نانو ذره مغناطیسی فریت کبات  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  و از طریق حد واسط تری آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (Aminopropyl Triethoxysilane, APTES) سنتز شد. کیتوزان به دلیل داشتن گروه‌های عاملی آمینو و هیدروکسیل، توانایی بالایی در جذب آلاینده‌های آلی مانند مونواتیلن گلیکول دارد. همچنین استفاده از کیتوزان باعث افزایش سطح تماس و در نتیجه افزایش ظرفیت جاذب می‌شود. خاصیت مغناطیسی فریت کبات نیز منجر به جداسازی آسان جاذب از نمونه پساب با ایجاد میدان مغناطیسی خارجی می‌شود. خصوصیات جاذب سنتز شده، با روش‌های طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه (Fourier Transform Infrared, FTIR) آزمون مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (Vibrating Sample Magnetometer, VSM)، تحلیل وزن‌سنجی حرارتی (Thermogravimetric Analysis, TGA) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope, SEM) بررسی شد. همچنین شرایط بهینه جذب از جمله میزان pH، زمان اشباع شدن جاذب و بازیابی جاذب از طریق چرخه‌ی جذب و دفع تعیین گردید.

**نتایج اصلی:** مقدار pH بهینه جذب گلیکول از نمونه پساب توسط نانوجاذب مغناطیسی عامل دار برابر ۶ و مدت زمان تماس برای تعادل ظاهری جاذب برابر ۵ دقیقه تعیین شد که این زمان کوتاه جذب بیانگر در دسترس بودن مکان‌های جاذب برای گلیکول است. همچنین تغییر ظرفیت جذب پس از ۱۰ مرحله چرخه جذب و دفع، کمتر از ۲۱ درصد به دست آمد که نشان دهنده قابلیت بازیابی بالای جاذب و صرفه اقتصادی آن است. داده‌های سینتیک جذب توسط سه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول (Pseudo-first-order)، شبه مرتبه دوم (Pseudo-second-order) و نفوذ بین‌مولکولی (Intra-particle Diffusion) بررسی شد. با توجه به بالاتر بودن ضریب تصحیح (Correlation Coefficient) در مدل شبه مرتبه دوم ( $R^2=0.9951$ ) می‌توان پی برد که جذب گلیکول بر روی جاذب سنتز شده با این مدل بیشترین انطباق را دارد.

#### اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۴/۰۹/۲۴

پذیرش: ۱۴۰۴/۱۰/۲۸

دسترس آنلاین: ۱۴۰۵/۰۲/۱۹

ISSN: 2588-5316

Online ISSN: 2588-5324

#### کلیدواژه‌ها

سینتیک

جذب

مونواتیلن گلیکول

نانوجاذب مغناطیسی عامل دار

پساب

\* نویسنده مسئول: [iman.khonsa@iau.ac.ir](mailto:iman.khonsa@iau.ac.ir)

## ۱ مقدمه

تخلیه پساب‌های آلاینده صنعتی شامل گلیکول در منابع آبی به‌طور کلی باعث ایجاد مسمومیت در جانوران، انسان‌ها و باعث آسیب جدی به محیط‌زیست می‌شود. در صنایع نفت و گاز از MEG به‌عنوان عامل جلوگیری‌کننده از تشکیل هیدرات و همچنین به‌عنوان عامل کاهش‌دهنده اثرات خوردگی استفاده می‌شود. در صنایع هوایی نیز از MEG با فشار بالا برای حذف و جلوگیری از تشکیل برف و یخ (Anti-icing/ De-icing) استفاده می‌شود که از اصلی‌ترین آلاینده‌های آب‌های این صنایع است [۱]. این ماده در پساب، میزان مصرف اکسیژن بیوشیمیایی (Biochemical Oxygen Demand, BOD) و تقاضای اکسیژن شیمیایی (Chemical Oxygen Demand, COD) را افزایش می‌دهد. آژانس حفاظت از محیط‌زیست آمریکا استاندارد کمتر از ۷ میلی‌گرم بر لیتر از MEG را در آب آشامیدنی تأیید کرده است [۲]. حذف MEG از آب آلوده در طراحی واحدهای بهره‌برداری در صنعت نفت بسیار مهم است [۳]. سامانه‌های بازیابی در فرایندهای با خلوص بالا و مقادیر زیادی از گلیکول اعمال می‌شود، اما در فرایندهای با غلظت کم گلیکول، کاربردی نیست. فرایندهای تصفیه برای جداسازی آلاینده‌های ارگانیک مانند MEG از آب شامل تصفیه فرایندهای زیستی، جذب، نانوصافی و غشاهای به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. بسیاری از جاذب‌های مغناطیسی مانند  $Fe_3O_4$  و  $CoFe_2O_4$  در ازبین‌بردن برخی آلاینده‌ها از جمله فلزات سنگین، رنگ، فلزات از محلول‌های آبی و پادزیست‌ها استفاده می‌شود [۴ و ۵]. در مقایسه با نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، نانوذرات  $CoFe_2O_4$  به‌دلیل پایداری شیمیایی بالا، قدرت جذب بالا، آماده‌سازی بدون عارضه و مقاومت در شرایط خوردگی مورد توجه تحقیقاتی فراوانی قرار گرفته است [۷ و ۸]. جداسازی این نوع آلاینده به کمک عملیات جذب در مقایسه با فناوری‌های دیگر با توجه به هزینه کم، بازده بالا، سادگی عملیاتی و عدم تولید فرآورده‌های جانبی مضر، امکان حذف آسان و سریع را می‌سازد [۹]. سنتز نانوذرات به روش‌های مختلف نیاز به شرایط خاص آزمایشگاهی، صرف انرژی زیاد حرارتی و برودتی، تنظیم pH، استفاده از سطح‌فعال‌ها، حلال‌ها یا نمک‌های آلی و غیره دارند که علاوه بر اعمال محدودیت در نوع سنتز که باعث تغییرات در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نوع نانوذره می‌شود، برای سنتز در مقیاس زیاد نیز مناسب نیستند. برای غلبه بر چنین معایبی، از روش‌های جدید سنتز مانند سنتز سبز که متضمن بهینه‌شدن اندازه و خصوصیات ذرات و همچنین کاهش زمان عملیات حرارتی است، استفاده می‌شود [۱۰]. همچنین در برخی از روش‌ها با حذف عامل نیتروژن در شرایط سنتز علاوه بر این‌که هزینه‌های عملیات را کاهش می‌دهد، باعث اعمال تغییرات در دمای واکنش سنتز می‌شود [۱۱ و ۱۲]. کیتوزان ( $C_6H_{11}NO_4$ ) یکی از مهم‌ترین جاذب‌های با ظرفیت بالا برای جذب آلاینده‌های آلی و معدنی است که به‌طور گسترده در تصفیه فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است [۱۳ و ۱۴]. کیتوزان آب‌گریز، سازگار با محیط زیست، غیرسمی و تخریب‌پذیر در محیط‌زیست است. با توجه به وجود هر دو گروه هیدروکسیل (OH) و حلقه‌های زیاد آمینو ( $NH_2$ )، کیتوزان می‌تواند از نظر شیمیایی اصلاح شود تا به‌عنوان جاذب در جداسازی مواد آلی مورد استفاده قرار

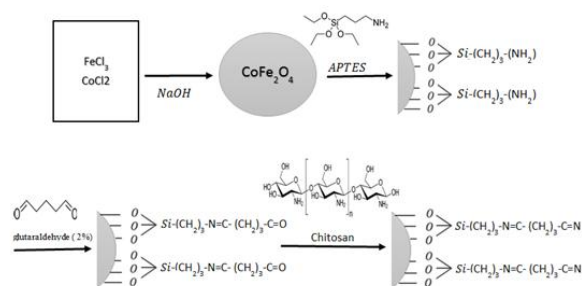
گیرد [۱۵ و ۱۶]. از آن‌جا که مونواتیلن‌گلیکول با فرمول مولکولی  $C_2H_6O_2$  ترکیبی آلی است، بنابراین می‌تواند از جاذب عامل‌دار شده با کیتوزان برای جذب MEG استفاده کرد. اتصال کیتوزان با  $CoFe_2O_4$  علاوه بر جداسازی آلاینده مورد نظر از پساب، باعث افزایش پایداری در محلول‌های اسیدی با ظرفیت جذب بالا شده، همچنین می‌تواند با بهبود بخشیدن خواص مکانیکی و شیمیایی، امکان جداکردن راحت از محلول بعد از عمل جذب توسط میدان مغناطیسی را تسهیل کند [۱۷ و ۱۸]. اتصال کیتوزان با  $CoFe_2O_4$  با استفاده از پیوندهای کووالانسی با استفاده از APTES با فرمول شیمیایی  $C_9H_{23}NO_3Si$  به‌عنوان عامل اتصال‌دهنده انجام می‌شود که نقش اتصال‌دهنده کووالانسی بین فیلم‌های آلی و اکسیدهای فلزی است [۱۹]. در واکنش‌های سیلان‌گذاری (Silanization) با APTES، متانول نقش‌های مهم زیر را دارد: اول به‌عنوان حلال و محیط واکنش؛ متانول به‌عنوان حلال قطبی آلی برای حل کردن APTES و توزیع یکنواخت آن در مجاورت نانوذرات استفاده می‌شود. حلالیت مناسب متانول باعث می‌شود که گروه‌های اتوکسی ( $O-C_2H_5$ ) یا الکسی ( $O-CH_3$ ) سیلان به‌راحتی در محلول پراکنده و آماده واکنش شوند. وجود حلال آلی باعث می‌شود واکنش با سطح هیدروکسیله  $CoFe_2O_4$  بهتر انجام شود و مخلوط واکنش منسجم و پایدار باشد [۲۰]. دوم به‌عنوان کمک در آب‌کافت و میعان (Hydrolysis & Condensation): آمیل سیلان‌هایی مثل APTES ابتدا باید آب‌کافت شوند تا به سیلانول‌های فعال (Si-OH) تبدیل شوند، سپس با گروه‌های OH- سطحی روی نانوذرات واکنش داده، پیوندهای سیلوکسان (Si-O-M) شکل دهند. در این زمینه: الکل‌هایی مثل متانول، واکنش آب‌کافت را تسهیل می‌کنند و گروه‌های الکسی را تبدیل به Si-OH می‌کنند. این Si-OH سپس در واکنش میعان با OH- روی  $CoFe_2O_4$  پیوند Si-O-Fe یا Si-O-Co تشکیل می‌دهد. نقش متانول این است که واکنش آب‌کافت و میعان را هم در فاز محلول و هم در سطح ذرات تنظیم و تسهیل می‌کند [۲۱].

در این تحقیق برای حذف مونواتیلن‌گلیکول از نمونه پساب از نانوجاذب مغناطیسی عامل‌دار استفاده شده است. این جاذب از اتصال کیتوزان بر روی سطح نانوذره مغناطیسی فریت کبالت  $CoFe_2O_4$  و از طریق حد واسط APTES سنتز می‌شود. استفاده از کیتوزان باعث افزایش سطح تماس و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب می‌شود. همچنین خاصیت مغناطیسی فریت کبالت منجر به جداسازی آسان جاذب از نمونه پساب با ایجاد میدان مغناطیسی می‌شود. در این تحقیق پس از تأیید سنتز و بهینه‌سازی جذب، سینتیک جذب مدل‌سازی می‌شود. نتایج مربوط به تحلیل‌های ترمودینامیکی و هم‌دمای جذب جاذب سنتز شده، در مقاله‌ای مجزا اخیراً توسط نویسندگان مورد بررسی قرار گرفته است [۲۲].

## ۲ بخش تجربی

### ۲-۱ مواد و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی استفاده‌شده در این پژوهش عبارتند از: کلرید آهن (II)، کلرید آهن (III)، سدیم‌هیدروکسید، هیدروکلریک‌اسید، فسفریک‌اسید و بوریک‌اسید، نیتریک‌اسید ۶۵٪، اسیداستیک ۱٪، متانول، استون، کیتوزان با وزن مولکولی بالا، استات کبالت، گلووتارآلدئید (Glutaraldehyde) (2% APTES، استفاده شد که همگی از شرکت مرک (Merck) آلمان تهیه



شکل ۱ طرح‌واره ساختار شیمیایی و مراحل سنتز نانوجاذب

Figure 1 Schematic of the chemical structure and synthesis steps of the nanosorbent

### ۳ بحث و نتایج

#### ۳-۱ تأیید سنتز و تعیین خصوصیات جاذب

طیف‌های مغناطیسی FT-IR کبالت قبل و بعد از اصلاح سطحی توسط کیتوزان برای بررسی پیوندهای تشکیل شده در این نمونه‌ها در شکل ۲ نشان داده شده‌است. مطابق شکل در طیف‌های مربوط ارتعاش کششی و ارتعاش خمشی پیوندهای O-H مربوط به آب جذب سطحی شده نمونه‌ها به ترتیب در عدد موج‌های  $3416 \text{ cm}^{-1}$  و  $1632 \text{ cm}^{-1}$  قله جذبی نشان داده است [۲۳ و ۲۴]. همچنین قله‌های قابل مشاهده در عدد موج‌های  $477 \text{ cm}^{-1}$  و  $617 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای Co-O (در ساختار هشت وجهی) و Fe-O (در ساختار چهار وجهی) است [۲۵ و ۲۶]. وجود این قله‌ها در طیف هر سه نمونه موید وجود ساختار  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  در این نمونه‌ها است. پس از اصلاح سطحی  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  توسط APTES و Glutaraldehyde ارتعاش کششی پیوندهای Si-O-Si و C=O، N-H به ترتیب در عدد موج‌های  $1093 \text{ cm}^{-1}$  و  $1785 \text{ cm}^{-1}$ ،  $3523 \text{ cm}^{-1}$  و  $2926 \text{ cm}^{-1}$  و  $2856 \text{ cm}^{-1}$  در عدد موج‌های قابل مشاهده در عدد موج‌های  $2926 \text{ cm}^{-1}$  و  $2856 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای C-H است [۲۹]. وجود این قله‌ها مویدی بر اصلاح سطحی موفقیت آمیز ذرات توسط حد واسطه‌های APTES و Glutaraldehyde است. با اضافه کردن کیتوزان به سامانه، قله‌های جدید در طیف پدیدار شده که در ادامه به بررسی این قله‌ها پرداخته شده‌است. قله تیز قابل مشاهده در عدد موج  $1386 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای CH<sub>2</sub>-OH است [۳۰]. همچنین قله پهن واقع شده در عدد موج  $1114 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-O است [۳۱]؛ بنابراین پدیدار شدن قله‌های جدید در طیف FT-IR مربوط به نمونه اصلاح سطحی شده، تشکیل کیتوزان بر روی این ماده را تأیید می‌کند.

بررسی خاصیت مغناطیسی جاذب سنتز شده از طریق نمودار VSM در شکل ۳ نشان داده شده است. باتوجه به نمودار، در دمای انجام آزمون VSM (دمای اتاق) حلقه‌ای مشاهده نمی‌شود و مساحت حلقه‌ی پسماند نانوذرات ناچیز و در حد صفر است و روند مغناطش برگشت پذیر، بدون بازدارندگی مغناطیسی و فاقد مغناطش پسماند است که این مطلب موید رفتار سوپرپارامغناطیسی نانوذرات سنتز شده است.

در شکل ۴ پایداری حرارتی نانوذرات سنتز شده با استفاده از آزمون TGA آمده است. باتوجه به شستشوی نانوذرات که هم توسط آب مقطر و هم استون

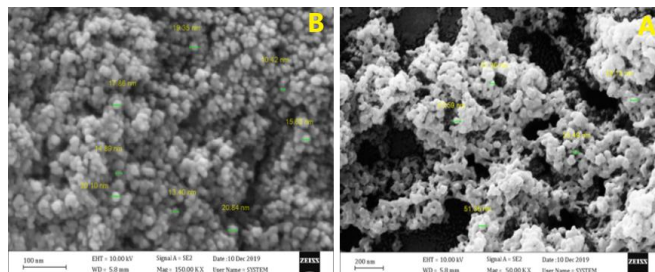
شدند. همچنین در تمامی آزمایش‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده شد. به منظور مطالعه گروه‌های عاملی درگیر در فرایند تولید نانوذرات از دستگاه طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) Bruker مدل Vertex 70 استفاده شد. آزمون FTIR با استفاده از پلیت پتاسیم برمید (KBr) صورت گرفت و به همین منظور نانوذرات سنتز شده با  $150 \text{ mg}$  گرم پتاسیم برمید مخلوط و فشرده شده است. دستگاه تحلیل مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) با مشخصات فنی دستگاه VSM LKBFB حداکثر میدان اعمالی  $1/4$  تسلا در شکاف هوای  $10 \text{ mL}$  میلی‌متر برای بررسی خصوصیات مغناطیسی نانوذرات استفاده شد. به منظور تعیین مقدار ترکیبات آلی حاضر در نانوذرات سنتز شده از تحلیل وزن‌سنجی حرارتی (TGA) استفاده شد. مطالعات مورفولوژی و اندازه نانوذرات به وسیله دستگاه FE-SEM شرکت ZEISS آلمان مدل SIGMA VP صورت گرفت.

#### ۲-۲ سنتز جاذب

ابتدا  $2/7$  گرم از نمک تری کلرید آهن  $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ،  $1/9$  گرم دی کلرید آهن  $(\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  و  $0/8$  گرم استات کبالت  $(\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$  را در  $50 \text{ mL}$  میلی‌لیتر آب مقطر داخل بالن سه دهانه حل کرده، در شرایط فشار اتمسفر و در دمای  $80^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد بر روی گرم‌کن-همزن مغناطیسی قرار داده شد. سرعت هم‌زن مغناطیسی را تا حد امکان و تا جایی که محلول با تعادل به هم بخورد زیاد کرده، پس از  $30$  دقیقه از گذشت زمان واکنش، pH محلول واکنش را به کمک سدیم هیدروکسید به آرامی به  $10$  رسانیده، سپس با گذشت  $2$  ساعت و با کامل شدن واکنش، نانوذرات سنتز شده را ابتدا  $3$  بار با آب مقطر و یکبار با استون شستشو داده، در آن  $50^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به مدت  $48$  ساعت خشک می‌کنند.

سپس مقدار  $2$  گرم از نانوذرات سنتز شده را در  $100 \text{ mL}$  میلی‌لیتر متانول  $90\%$  تحت فراصوت به مدت  $30$  دقیقه اضافه کرده، سپس مقدار  $200 \text{ mg}$  میکرولیتر APTES به محلول اضافه کرده، به کمک هم‌زن  $4$  ساعت در دمای  $40^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد محلول هم‌زده می‌شود، آنگاه نانوذرات باقی مانده به وسیله آهن‌با جدا و سه مرتبه با استون شستشو داده شده، در دمای محیط به مدت  $48$  ساعت و در فشار خلأ خشک می‌شود تا نانوذره  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -APTES با شاخه‌های  $\text{NH}_2$  بر روی سطح به دست آید؛ به منظور اتصال APTES با کیتوزان،  $2$  گرم از نانوذره به دست آمده را به  $100 \text{ mL}$  میلی‌لیتر گلوتارآلدئید ( $2\%$  Glutaraldehyde) تحت فراصوت اضافه کرده، بعد از گذشت  $30$  دقیقه با آب مقطر شستشو داده می‌شود. مقدار  $0/12$  گرم کیتوزان با وزن مولکولی بالا را در  $50 \text{ mL}$  میلی‌لیتر محلول استیک اسید  $1\%$  درصد حل کرده، نانوذره سنتز شده را به آن اضافه کرده، سرعت چرخش محلول را در دور  $800 \text{ rpm}$  تنظیم کرده، پس از گذشت  $10$  دقیقه از زمان واکنش و در حالی که محلول کاملاً همگن شده است با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید  $0/1$  مولار pH محلول را بر روی  $7$  تنظیم کرده سپس رسوب سیاه‌رنگ باقی مانده که در واقع شبکه اتصال یافته از کیتوزان و نانوذرات APTES است چندین بار با آب مقطر شستشو داده، سپس در آن  $50^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به مدت  $48$  ساعت خشک می‌شود. طرح‌واره ساختار شیمیایی جاذب و مراحل سنتز در شکل ۱ نشان داده شده است.

است. تصویر SEM نانوذرات پوشش‌دار شده با کیتوزان را در حضور APTES نشان می‌دهد که نانوذرات به صورت منظم و یکپارچه‌تر پوشش‌دار شده‌اند و بیشتر به صورت کروی و در مواقعی به صورت کمپلکس‌های خوشه‌انگور با پوشش کیتوزان قرار گرفته‌اند. اندازه نانوذرات پوشش‌دار شده عمدتاً زیر ۳۰ نانومتر بوده، بعد از پوشش‌دار شدن اندازه کوچک‌تری دارند.



شکل ۵ تصویر میکروسکوپی جاذب بخش A: فریت کبالت- بخش B:

CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@chitosan/APTES

Figure 5 SEM image of the adsorbent part A : CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- part B: CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@chitosan/APTES

### ۲-۳ بهینه‌سازی

بیشترین مقدار بازیابی گلیکول با اضافه کردن ۰/۰۱ گرم از نانوذره CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@chitosan/APTES در ۱۵ میلی‌لیتر از محلول با غلظت ۲۰ ppm در مقادیر مختلف pH از ۳ تا ۸ برای پیدا کردن pH بهینه (توسط مجیک بافر) و به روش ناپیوسته مورد ارزیابی قرار گرفت و سپس نانوذره توسط آهن‌ریا از محلول جداسازی و میزان جذب به کمک دستگاه سوانگاری گازی Gas Chromatography (G.C) تعیین شد. برای بهینه‌سازی زمان جذب نیز میزان جذب در زمان‌های ۱۰/۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه آزمایش شد. در تمامی مراحل عملیات جذب در شرایط ۲۵ درجه سانتی‌گراد و سرعت هم‌زدن محلول روی ۳۰۰ rpm تنظیم شد. برای به دست آوردن مقدار گلیکول جذب‌شده روی جاذب و میزان بازدهی از معادلات موازنه جرمی (۱) و (۲) روی جاذب استفاده می‌شود [۳۲].

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad (1)$$

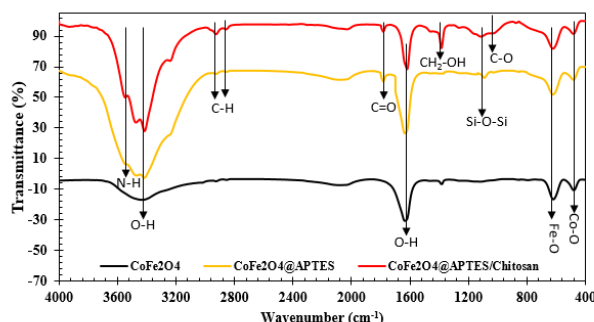
$$\eta_a = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (2)$$

در رابطه (۱) بیانگر مقدار گلیکول روی جاذب در حالت تعادل و رابطه (۲) بیانگر درصد بازدهی جذب، C<sub>0</sub> و C<sub>e</sub> به ترتیب غلظت گلیکول در محلول در حالت اولیه و تعادل، V حجم محلول و W(g) جرم جاذب استفاده‌شده است. مدل‌سازی مقدار ماده جذب‌شده در غلظت تعادلی محلول در دمای ثابت، توسط سینتیک واکنش به منظور ارزیابی رفتار جنبشی بررسی شد.

### ۱-۲-۳ بهینه‌سازی عامل‌های جذب (اثر pH)

شکل ۶ اثر pH بر فرایند جذب گلیکول بر روی نانوذرات مغناطیسی را نشان می‌دهد. بدین منظور مقدار pH جذب گلیکول در بازه اسیدی ۳-۸ و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. با جاگذاری مقادیر C<sub>0</sub> برابر با ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، V برابر با ۱۵ میلی‌لیتر و W برابر با ۰/۰۱ گرم در معادله ۱ مقادیر مختلف q<sub>e</sub> در pHهای مختلف محاسبه شد. همان‌طور که

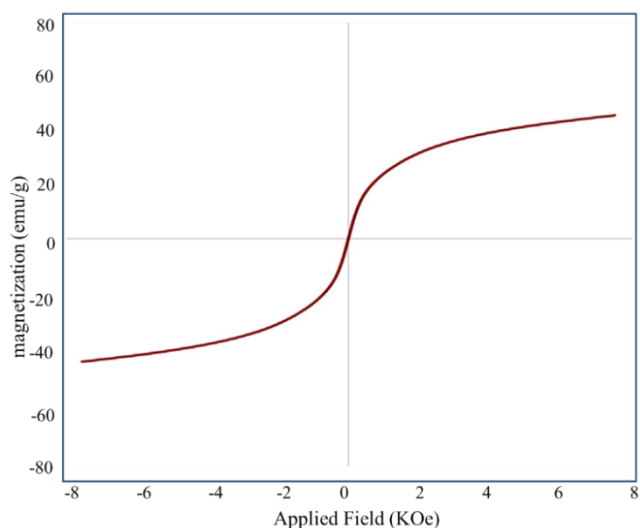
انجام شده، پایداری حرارتی نانوذرات به مقدار قابل‌توجهی افزایش پیدا کرده‌است. همان‌طور که بر روی نمودار قابل‌ملاحظه است، تغییر درصد وزنی نانوذرات تا دمای ۲۰۰ درجه سه درصد و تا دمای ۶۰۰ درجه حدود ۸ درصد است.



شکل ۲ طیف‌های مغناطیسی FT-IR کبالت قبل و بعد از اصلاح سطحی توسط

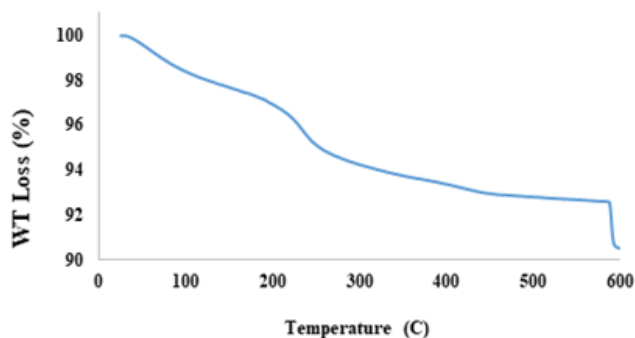
کیتوزان

Figure 2 Magnetic FT-IR spectra of cobalt before and after surface modification by chitosan



شکل ۳ نمودار VSM نانوذرات CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@chitosan/APTS

Figure 3 VSM diagram of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@chitosan/APTS nanoparticles



شکل ۴ نمودار TGA نانوذره اصلاح‌شده CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Figure 4 TGA diagram of modified CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles

در شکل ۵ تصویر SEM و مورفولوژی فریت کبالت (A) و جاذب بعد از عامل‌دار شدن CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@chitosan/APTES (B) نشان داده شده است. باتوجه به شکل ۵-B اندازه نانوذرات پوشش‌دار شده عمدتاً زیر ۵۰ نانومتر



بازدهی دفع  $\eta_d$  توسط معادله ۳ مشخص شد.

$$\eta_d = \frac{C_d}{C_e} \times 100\% \quad (3)$$

در رابطه ۳  $\eta_d$  بیانگر درصد بازدهی دفع،  $C_d$  و  $C_e$  (mg/L) به ترتیب غلظت گلیکول در محلول بعد از احیا و مقدار گلیکول جذب شده است. بدین منظور مقدار ۰/۰۱ گرم از نانوجاذب در ۱۵ میلی لیتر از محلول گلیکول با غلظت ۲۰ ppm در زمان و pH بهینه اضافه شد، سپس نانوذره توسط آهن ربا جدا شده، به مدت ۱۰ دقیقه توسط متانول و در دو مرحله با آب مقطر شسته شد. آنگاه در دمای اتاق خشک شد تا این نانوذره در مرحله بعد برای جذب مجدداً مورد استفاده قرار گیرد. این مراحل ۱۰ بار تکرار شده تا بازدهی چرخه‌های جذب و دفع محاسبه شود. تغییر ظرفیت جذب پس از ۸ مرحله چرخه جذب و دفع، کمتر از ۱۰ درصد به دست آمد. در مرحله نهم و دهم ظرفیت جذب جاذب احیاشده به ترتیب به ۱۵ و ۲۱ درصد کاهش یافت که نشان‌دهنده قابلیت بازیابی بالای جاذب است.

### ۳-۳ مدل سازی سینتیک جذب

سینتیک جذب توسط سه مدل رایج سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ بین مولکولی بررسی شد:

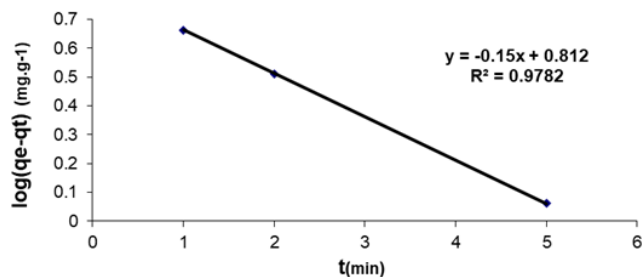
#### ۳-۳-۱ مدل شبه مرتبه اول

در این مدل فرض شده که سرعت اشغال مکان‌های جذب، متناسب با تعداد مکان‌های اشغال نشده است که به وسیله معادله ۴ بیان می‌شود. در رابطه ۴  $q_t$  (mg/g) مقدار ماده جذب شده در زمان  $t$  است. با انتگرال گیری از معادله ۵ (مدل شبه مرتبه اول) و اعمال شرایط زمانی  $t=0, t$  و  $q_t = (0, q_t)$  معادله ۶ حاصل می‌شود [۳۳]. در این رابطه  $k_1$  ثابت سرعت واکنش (1/min) است. با مطابقت معادله به دست آمده از شکل ۸ با معادله ۶، مقدار  $k_1 = 0.34545$  از مطابقت با شیب خط تعیین شد که در جدول ۱ آمده است.

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{W} \quad (4)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

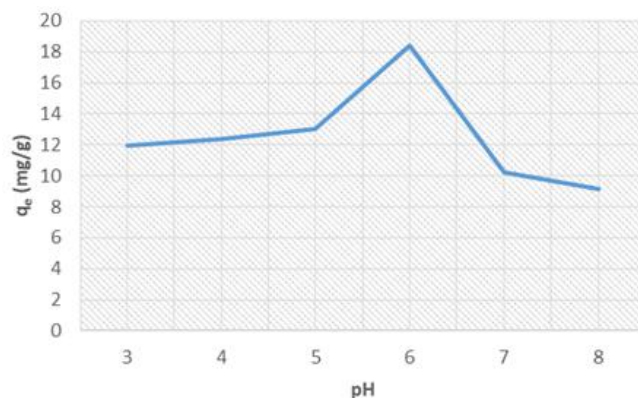


شکل ۸ مدل شبه مرتبه اول برای جذب گلیکول بر روی نانوجاذب مغناطیسی  
Figure 8 Pseudo-first-order model for glycol adsorption on magnetic nanosorbent

#### ۳-۳-۲ مدل شبه مرتبه دوم

در مدل شبه مرتبه دوم، فرض می‌شود که سرعت اشغال مکان‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد مکان‌های اشغال نشده است که به وسیله معادله ۷

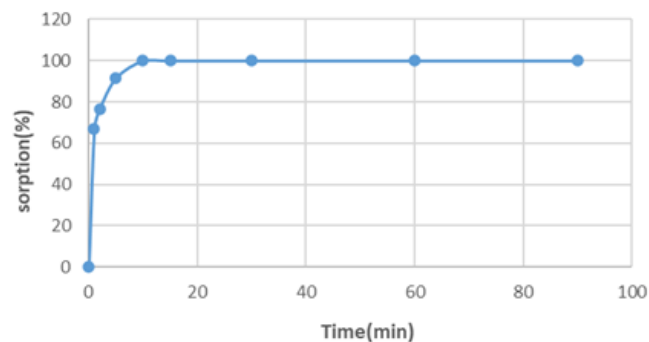
در شکل مشهود است، در pH=۶ ظرفیت جذب در بالاترین میزان ممکن، یعنی ۱۸/۴۴ mg/g است و از این رو بافر بهینه است. بنابراین برای تهیهی محلول‌ها برای آزمایش‌های متفاوت از این بافر استفاده شد. در واقع در pH=۶ به دلیل تعادل آب دوستی/پایداری، بیشترین مقدار جذب گلیکول بر روی جاذب عامل‌دار شده با کیتوزان به دست می‌آید و سازوکار جذب بر پایه برهم‌کنش‌های هیدروژنی و تغییر وضعیت پروتوناسیون گروه‌های عاملی کیتوزان است.



شکل ۶ بررسی pH بهینه جذب گلیکول  
Figure 6 Investigation of the optimal pH of glycol adsorption

#### ۳-۳-۲ بهینه‌سازی زمان تماس

به منظور بهینه‌سازی زمان تماس جاذب در محلول، در زمان‌های مختلف ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه عملیات جذب با جاذب برای هشت ظرف نمونه با غلظت یکسان انجام گرفت. در کلیه ظروف میزان ۵۰ میلی لیتر از محلول گلیکول با غلظت ۲۰ ppm و pH بهینه تهیه و در هر ظرف مقدار ۰/۰۱ گرم از جاذب را اضافه و در دمای محیط با سرعت یکسان و در زمان‌های موردنظر هم زده شد. پس از جدا کردن جاذب از محلول از طریق آهن ربا ۱/۵ تسلا، برای تعیین غلظت تعادلی گلیکول در محلول از دستگاه G.C استفاده شد. نتایج درصد اشباع شدن جاذب در زمان‌های موردنظر در شکل ۷ رسم شده است. مشخص شد پس از گذشت ۵ دقیقه از شروع جذب، جاذب موردنظر به تعادل ظاهری جذب رسید. این زمان کوتاه جذب بیانگر در دسترس بودن مکان‌های جاذب برای گلیکول است.



شکل ۷ سینتیک جذب گلیکول بر روی نانوجاذب مغناطیسی  
Figure 7 Kinetics of glycol adsorption on magnetic nanosorbent

#### ۳-۳-۳ چرخه جذب و دفع

احیای نانوذره برای بازیابی مجدد از گلیکول توسط محلول متانول ۵۰٪ و محاسبه تعداد دفعات چرخه‌های جذب و دفع انجام شد و میزان درصد

مناسب داده‌های تجربی جذب مونواتیلن گلیکول با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که مرحله کنترل کننده سرعت جذب، برهم کنش‌های سطحی شیمیایی بین MEG و گروه‌های عاملی فعال کیتوزان است، نه صرفاً انتقال جرم یا نفوذ فیزیکی.

جدول ۱ مقایسه مدل‌های سینتیکی جذب گلیکول

Table1 Comparison of glycol adsorption kinetic models

kinetic model	k(constant rate)	R <sup>2</sup> (correlation coefficient)
pseudo-second-order	k <sub>1</sub> = 0.34545 (min <sup>-1</sup> )	0.9782
Pseudo-second-order	k <sub>2</sub> = 0.2148 (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0.9951
Intra-particle diffusion	k <sub>3</sub> = 2.1192(mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup> )	0.9626

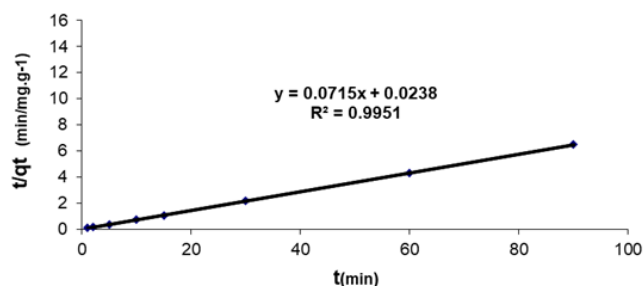
#### ۴ نتیجه‌گیری

در این تحقیق به منظور حذف آلاینده مونواتیلن گلیکول (MEG) از پساب، از نانوجاذب مغناطیسی عامل‌دار استفاده شد. این جاذب از اتصال کیتوزان بر روی سطح نانوذره مغناطیسی فریت کبالت CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و از طریق حد واسط تری آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) سنتز شد. کیتوزان آب‌گریز، سازگار با محیط زیست، غیرسمی و تخریب پذیر در محیط و با سطح تماس بالا است. کیتوزان به دلیل داشتن گروه‌های عاملی آمینو و هیدروکسیل، توانایی بالایی در جذب آلاینده‌های آلی مانند مونواتیلن گلیکول دارد. خصوصیات جاذب سنتز شده، از روش‌های طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، آزمون مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)، تحلیل وزن سنجی حرارتی (TGA) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی و تأیید شد. مقدار pH بهینه جذب گلیکول برابر ۶ تعیین شد. پس از گذشت ۵ دقیقه از شروع جذب، جاذب مورد نظر به تعادل ظاهری جذب رسید. این زمان کوتاه جذب بیانگر در دسترس بودن مکان‌های جاذب برای گلیکول است. تغییر ظرفیت جذب پس از ۸ مرحله چرخه جذب و دفع، کمتر از ۱۰ درصد به دست آمد. در مرحله نهم و دهم ظرفیت جذب جاذب احیاء شده به ترتیب به ۱۵ و ۲۱ درصد کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده قابلیت بازیابی بالای جاذب است. داده‌های سینتیک جذب توسط سه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ بین مولکولی بررسی شد که ثوابت آن‌ها به ترتیب برابر (min<sup>-1</sup>) ۰/۳۴۵۴۵، (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) ۰/۲۱۴۸ و (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1/2</sup>) ۲/۱۱۹۲ است. باتوجه به بالاتر بودن ضریب تصحیح در مدل شبه مرتبه دوم R<sup>2</sup> برابر ۰/۹۹۵۱ می‌توان پی برد که جذب گلیکول بر روی جاذب سنتز شده با این مدل بیشترین انطباق را دارد. تطابق مناسب داده‌های تجربی جذب مونواتیلن گلیکول با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که مرحله کنترل کننده سرعت جذب، برهم کنش‌های سطحی شیمیایی بین MEG و گروه‌های عاملی فعال کیتوزان است، نه صرفاً انتقال جرم یا نفوذ فیزیکی.

بیان می‌شود. با انتگرال‌گیری از معادله ۷ و اعمال شرایط زمانی، معادله ۸ نتیجه می‌شود [۳۴]. در این رابطه k<sub>2</sub> ثابت سرعت واکنش (g/mg.min) است. در شکل ۹ از طریق ترسیم معادله ۸ مقدار k<sub>2</sub> = ۰/۲۱۴۸ از q<sub>e</sub> = ۱۳/۹۸۶ mg.g<sup>-1</sup> مطابقت با شیب خط و مقدار k<sub>2</sub> = ۰/۲۱۴۸ از مطابقت با عرض از مبدأ تعیین شد که در جدول ۱ درج شده است.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$



شکل ۹ مدل شبه مرتبه دوم برای جذب گلیکول بر روی نانوجاذب مغناطیسی

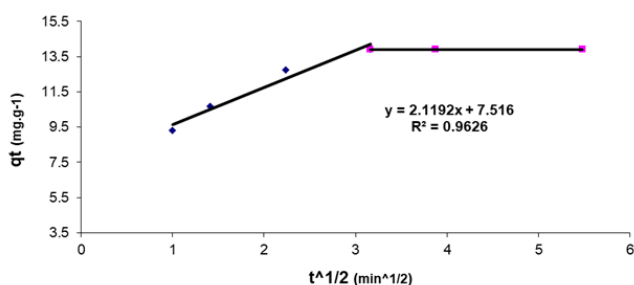
Figure9 Pseudo-second-order model for glycol adsorption on magnetic nanosorbent

#### ۳-۳-۳ مدل نفوذ بین مولکولی

مدل نفوذ بین (درون) مولکولی، فرایندهای جذبی را بیان می‌کند که سرعت جذب وابسته به سرعتی است که در آن ماده جذب شده نسبت به جاذب نفوذ می‌کند و به وسیله معادله ۹ بیان می‌شود [۳۳]. در این رابطه k<sub>3</sub> ثابت سرعت واکنش (mg/g.min<sup>0.5</sup>) و c عرض از مبدأ است.

$$q_e = k_3 t^{1/2} + c \quad (9)$$

از طریق ترسیم نتایج q<sub>t</sub> بر حسب مجذور زمان، نمودار مربوط به مدل نفوذ بین مولکولی برای جذب گلیکول طبق شکل ۱۰ ترسیم شد و با مطابقت معادله به دست آمده از شکل با معادله (۹)، مقدار k<sub>3</sub> = ۲/۱۱۹۲ از مطابقت با شیب نمودار به دست می‌آید که در جدول ۱ بیان شده است.



شکل ۱۰ مدل نفوذ بین مولکولی برای جذب یون گلیکول بر روی نانوجاذب

مغناطیسی

Figure10 Intra-particle diffusion model for glycol ion adsorption on magnetic nanosorbent

در جدول ۱ ثوابت سرعت و ضرایب تصحیح سه مدل سینتیک جذب فوق بیان شده است.

باتوجه به جدول ۱ بالاترین مقدار ضریب تصحیح مربوط به مدل شبه مرتبه دوم R<sup>2</sup> برابر ۰/۹۹۵۱ است؛ بنابراین می‌توان پی برد که جذب گلیکول بر روی جاذب سنتز شده مدل شبه مرتبه دوم بیشترین انطباق را دارد. تطابق

- Colloid and Polymer Science*, 292, 627–633, 2014.
20. Sypabekova M., Hagemann A., Rho D., Kim S., 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) deposition methods on oxide surfaces in solution and vapor phases for biosensing applications, *Biosensors*, 13, 36, 2023.
  21. Rahman I.A., Jafarzadeh M., Sipaut C.S., Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (APTES), *Ceramics International*, 35, 1883–1888, 2009.
  22. Khonsha I., Sharif M., Removal of monoethylene glycol from industrial wastewater using magnetic chitosan bioadsorbent, *International Journal of Polymer Science*, 2025, 7531808, 2025.
  23. Javidparvar A.A., Naderi R., Ramezanzadeh B., L-cysteine reduced/functionalized graphene oxide as a smart nanocarrier of sustainable cerium ions for epoxy coating anticorrosion properties improvement, *Journal of Hazardous Materials*, 389, 122135, 2020.
  24. Singh M., Yadav B.C., Ranjan A., Kaur M., Gupta S.K., Synthesis and characterization of perovskite barium titanate thin film and its application as LPG sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241, 1170–1178, 2017.
  25. Teng Y., Liu Z., Yao K., Song W., Sun Y., Wang H., Preparation of attapulgite/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic composites for efficient adsorption of tannic acid from aqueous solution, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16, 22187, 2019.
  26. Mushtaq M.W., Imran M., Bashir S., Kanwal F., Mitu L., Synthesis, structural and biological studies of cobalt ferrite nanoparticles, *Bulgarian Chemical Communications*, 48, 565–570, 2016.
  27. Xia K., Guo Y., Shao Q., Zan Q., Bai R., Removal of mercury(II) by EDTA-functionalized magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanomaterial with core-shell structure, *Nanomaterials*, 9, 1532, 2019.
  28. Ren C., Ding X., Fu H., Meng C., Li W., Yang H., Preparation of amino-functionalized CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> magnetic nanocomposites for potential application in absorbing heavy metal ions, *RSC Advances*, 6, 72479–72486, 2016.
  29. Javidparvar A.A., Naderi R., Ramezanzadeh B., Bahlakeh G., Graphene oxide as a pH-sensitive carrier for targeted delivery of eco-friendly corrosion inhibitors in chloride solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 72, 196–213, 2019.
  30. Yasmeen S., Kabiraz M., Saha B., Qadir M., Gafur M., Masum S., Chromium(VI) ions removal from tannery effluent using chitosan-microcrystalline cellulose composite as adsorbent, *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 10, 1–14, 2016.
  31. Yadav M., Ahmad S., Montmorillonite/graphene oxide/chitosan composite: Synthesis, characterization and properties, *International Journal of Biological Macromolecules*, 79, 923–933, 2015.
  32. Khonsha I., et al., Removal of hexavalent chromium in industrial wastewater using poly[allylamine-(N,N-dimethylacrylamide)] grafted onto magnetic nanoparticles, *Advances in Polymer Technology*, 36, 371–377, 2017.
  33. Khonsha I., et al., Determination of kinetic models for adsorbing chromium(VI) onto functionalized magnetic nanoparticles, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 8, 18–27, 2016.
  34. Meymane Jahromi H., Khonsha I., Tryptophan-modified magnetic graphene oxide for adsorption of copper(II) cation, *Chemical Research & Nanomaterials*, 1, 47–55, 2022.
  1. Evans W., David E., Biodegradation of mono-, di- and triethylene glycols in river waters under controlled laboratory conditions, *Water Research*, 8, 97–100, 1974.
  2. Esmaeili A., Loghmani K., Removal of monoethylene glycol from gas field wastewater using *Aspergillus tubingensis* and a new bioreactor, *Waste and Biomass Valorization*, 7, 151–156, 2016.
  3. Devold H., Oil and gas production handbook: An introduction to oil and gas production, transport, refining and petrochemical industry, *Lulu Press*, 2013.
  4. Mthombeni N.H., Onyango M.S., Aoyi O., Adsorption of hexavalent chromium onto magnetic natural zeolite-polymer composite, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 50, 242–251, 2015.
  5. Yu Y., Yu L., Shih K., Chen J.P., Yttrium-doped iron oxide magnetic adsorbent for enhancement in arsenic removal and ease in separation after applications, *Journal of Colloid and Interface Science*, 521, 252–260, 2018.
  6. Bai B., Xu X., Li C., Xing J., Wang H., Suo Y., Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@chitosan carbon microbeads: Removal of doxycycline from aqueous solutions through a fixed bed via sequential adsorption and heterogeneous Fenton-like regeneration, *Journal of Nanomaterials*, 2018, 1–14, 2018.
  7. Yin W.Z., Hao S., Cao H.Q., Solvothermal synthesis of magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO nanocomposites for highly efficient dye removal in wastewater, *RSC Advances*, 7, 4062–4069, 2017.
  8. Rani B.J., Ravina M., Saravanakumar B., Ravi G., Ganesh V., Ravichandran S., Yuvakkumar R., Ferrimagnetism in cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 14, 84–91, 2018.
  9. Leal T.W., Lourenço L.A., Scheibe A.S., Souza S.M.A.G.U., Souza A.A.U., Textile wastewater treatment using low-cost adsorbent aiming the water reuse in dyeing process, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 2705–2712, 2018.
  10. Vijaya J.J., Jayaprakash N., Kaviyarasu K., Kombaiiah K., Kennedy L.J., Ramalingam R.J., Al-Lohedan H.A., Mohammed M.A.V., Green synthesis of Ag nanoparticles using tamarind fruit extract for antibacterial studies, *Journal of Photochemistry and Photobiology B*, 169, 178–185, 2017.
  11. Tran D.N.H., Kabiri S., Losic D., A green approach for the reduction of graphene oxide nanosheets using non-aromatic amino acids, *Carbon*, 76, 193–202, 2014.
  12. Suresh D., Udayabhanu, Pavan Kumar M.A., Nagabhusana H., Sharma S.C., Cinnamon supported facile green reduction of graphene oxide, its dye elimination and antioxidant activities, *Materials Letters*, 151, 93–95, 2015.
  13. Stemmer C., Beau-Faller M., Pencreac'h E., Guerin E., Schneider A., Jaqmin D., Use of magnetic beads for plasma cell-free DNA extraction: Toward automation of plasma DNA analysis for molecular diagnostics, *Clinical Chemistry*, 49, 1953–1955, 2003.
  14. Lulu F., Chuannan L., Xiangjun L., Fuguang L., Huamin Q., Min S., Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue, *Journal of Hazardous Materials*, 215–216, 272–279, 2012.
  15. Ngah W.S.W., Ghani S.A., Kamari A., Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads, *Bioresource Technology*, 96, 443–450, 2005.
  16. Chang Y.C., Chen D.H., Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 283, 446–451, 2005.
  17. Zhou Z., Lin S., Yue T., Lee T.C., Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles, *Journal of Food Engineering*, 126, 133–141, 2014.
  18. Rinaudo M., Chitin and chitosan: Properties and applications, *Progress in Polymer Science*, 31, 603–632, 2006.
  19. Nikje M.M.A., Moghaddam S.T., Noruzian M., Nejad M.A.F., Shabani K., Haghshenas M., Shakhesi S., Preparation and characterization of flexible polyurethane foam nanocomposites reinforced by magnetic core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@APTES nanoparticles,