Tarbiat Modares University

Journal of
Applied Research in Chemical-Polymer Engineering

journal homepage: www.arcpe.modares.ac.ir

Research Paper

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

Iman Khonsha *

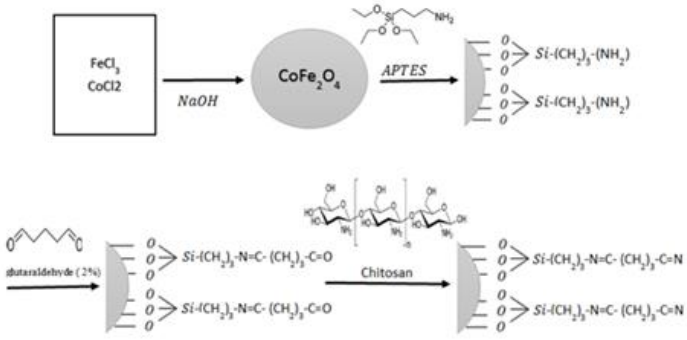
Department of Chemical Engineering, Shi.C., Islamic Azad University, Shiraz, Iran

ARTICLE INFO

Received 2025-12-15
Revised 2025-01-08
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 ($CoFe_2O_4$) 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 – ORCID: 0000-0002-1752-0104

Copyright@ 2025, The Authors. This open-access article is published under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License which permits Share (copy and redistribute the material in any medium or format) and Adapt (remix, transform, and build upon the material) under the Attribution-NonCommercial terms.

نشریه پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی–پلیمر

آدرس صفحه: www.arcpe.modares.ac.ir

مقاله تحقیقاتی

تعیین سینتیک جذب مونواتیلن‌گلیکول در نمونه پساب به‌وسیله نانوجاذب مغناطیسی عامل‌دار

ایمان خنشا *

گروه مهندسی شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: سنتز و تعیین خصوصیات نانوجاذب مغناطیسی عامل‌دار (کبالت- تری‌آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی سیلان- کیتوزان) ، بهینه‌سازی و مدل‌سازی شرایط جذب و تعیین سینتیک حذف مونواتیلن‌گلیکول از نمونه پساب

روش تحقیق: در این تحقیق به‌منظور حذف ماده آلاینده منواتیلن‌گلیکول (Mono Ethylen Glycol, MEG) از پساب، از نانوجاذب مغناطیسی عامل‌دار استفاده شده است. این جاذب از طریق اتصال کیتوزان بر روی سطح نانو ذره مغناطیسی فریت کبالت $CoFe_2O_4$ و از طریق حد واسط تری آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (Aminopropyl Triethoxysilane, APTES) سنتز شد. کیتوزان به‌دلیل داشتن گروه‌های عاملی آمینو و هیدروکسیل، توانایی بالایی در جذب آلاینده‌های آلی مانند منواتیلن‌گلیکول دارد. همچنین استفاده از کیتوزان باعث افزایش سطح تماس و درنتیجه افزایش ظرفیت جاذب می‌شود. خاصیت مغناطیسی فریت‌کبالت 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 ازطریق چرخه‌ی جذب و دفع تعیین گردید.

نتایج اصلی: مقدار pH بهینه جذب گلیکول از نمونه پساب توسط نانوجاذب مغناطیسی عامل‌دار برابر ۶ و مدت‌زمان 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 نشان‌دهنده 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. باتوجه 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 سنتزشده با این مدل بیشترین انطباق را دارد.

کلیدواژه‌ها

سینتیک

جذب

مونواتیلن‌گلیکول

نانوجاذب مغناطیسی عامل‌دار

پساب

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۴/۰۹/۲۴

بازنگری: ۱۴۰۴/۱۰/۱۸

پذیرش: ۱۴۰۴/۱۰/۲۸

دسترس آنلاین: ۱۴۰۵/۰۲/۱۹

ISSN: 2588-5316

Online ISSN: 2588-5324

* نویسنده مسئول: iman.khonsha@iau.ac.ir – ORCID: 0000-0002-1752-0104

کپی‌رایت © ۲۰۲۵، نویسندگان. این مقاله به صورت دسترسی آزاد منتشر شده و تحت مجوز بین‌المللی Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 قرار دارد. بر اساس این مجوز، شما می‌توانید این مطلب را در هر قالب و رسانه‌ای کپی، بازنشر و بازآفرینی کنید و یا آن را ویرایش و بازسازی نمایید، به شرط آنکه نام نویسنده را ذکر کرده و از آن برای مقاصد غیرتجاری استفاده کنید.

۱ مقدمه

تخلیه پساب‌های آلاینده صنعتی شامل گلیکول در منابع آبی به‌طورکلی 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 غشاها به‌طور گسترده‌ای مورداستفاده قرار می‌گیرند. بسیاری از جاذب‌های مغناطیسی مانند Fe_3O_4 و $CoFe_2O_4$ در ازبین‌بردن برخی آلاینده‌ها ازجمله فلزات سنگین، رنگ، فلزات از محلول‌های آبی و پادزیست ها استفاده می‌شود [۴و۵و۶]. 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 موردتوجه تحقیقاتی فراوانی قرار گرفته است [۷و۸]. جداسازی این نوع آلاینده به کمک عملیات جذب در مقایسه با فناوری‌های دیگر باتوجه‌به هزینه کم، بازده بالا، سادگی عملیاتی و عدم تولید فرآورده‌های جانبی مضر، امکان حذف آسان و سریع را میسر 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 [۱۱و 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 مورداستفاده قرار گرفته است [۱۳و ۱۴]. کیتوزان آب‌گریز، سازگار با محیط زیست، غیرسمی و تخریب‌پذیر در محیط‌زیست است. باتوجه‌به 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 مورداستفاده قرار گیرد[۱۵و ۱۶]. از آن‌جا که مونواتیلن‌گلیکول با فرمول مولکولی $C_2H_6O_2$ ترکیبی آلی است، بنابراین می‌تواند از جاذب عامل‌دارشده با کیتوزان برای جذب MEG استفاده کرد. اتصال کیتوزان با $CoFe_2O_4$ علاوه بر جداسازی آلاینده موردنظر از پساب، باعث افزایش پایداری در محلول‌های اسیدی با ظرفیت جذب بالا شده، همچنین می‌تواند با بهبودبخشیدن خواص مکانیکی و شیمیایی، امکان جداکردن راحت از محلول بعد از عمل جذب توسط میدان مغناطیسی را تسهیل کند [۱۷و 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 حل‌کردن 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 منواتیلن‌گلیکول 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 درنتیجه افزایش ظرفیت جاذب 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 هم‌دماهای جذب جاذب سنتز شده، در مقاله‌ای مجزا اخیراً توسط نویسنده مورد بررسی قرار گرفته است[۲۲].

۲ بخش تجربی

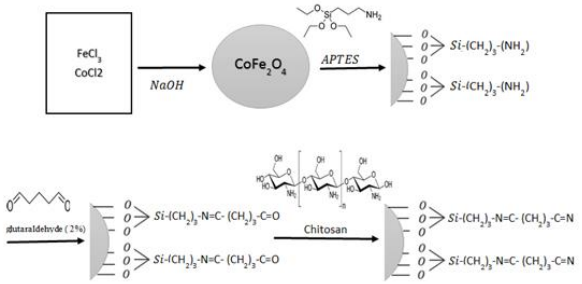
۲-۱ مواد و دستگاه‌ها

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

شدند. همچنین در تمامی آزمایش‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده شد.
به‌منظور 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 سنتزشده با ۱۵۰ میلی‌گرم پتاسیم بروماید مخلوط و فشرده شده است. دستگاه تحلیل مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) با مشخصات فنی دستگاه VSM LBKFB حداکثر میدان اعمالی ۱/۴ تسلا در شکاف هوای ۱۰ میلی‌متر برای بررسی خصوصیات مغناطیسی نانوذرات استفاده شد. به‌منظور تعیین مقدار ترکیبات آلی حاضر در نانوذرات سنتزشده از تحلیل وزن‌سنجی حرارتی (TGA) استفاده شد. مطالعات مورفولوژی و اندازه نانوذرات به‌وسیله دستگاه FE-SEM شرکت ZEISS آلمان مدل SIGMA VP صورت گرفت.

۲-۲ سنتز جاذب

ابتدا ۲/۷ گرم از نمک تری‌کلریدآهن ($FeCl_3$-$6H_2O$)، ۱/۹ گرم دی‌کلریدآهن ($FeCl_2$-$4H_2O$) و ۰/۸ گرم استات‌کبالت ($Co(CH_3COO)_2$* 4 H_2O) را در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر داخل بالن سه‌دهانه حل کرده، در شرایط فشار اتمسفر و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد بر روی گرم‌کن-همزن مغناطیسی قرار داده شد. سرعت همزن مغناطیسی را تاحدامکان و تا جایی که محلول با تعادل به‌هم بخورد زیاد کرده، پس از ۳۰ دقیقه از گذشت زمان واکنش، pH محلول واکنش را به کمک سدیم‌هیدروکسید به‌آرامی به ۱۰ رسانیده، سپس با گذشت ۲ ساعت و با کامل‌شدن واکنش، نانوذرات سنتزشده را ابتدا ۳ بار با آب مقطر و یک‌بار با استون شستشو داده، در آون ۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۴۸ ساعت خشک می‌کنند.
سپس مقدار ۲ گرم از نانوذرات سنتزشده را در ۱۰۰ میلی‌لیتر متانول ۹۰٪ تحت فراصوت به‌مدت ۳۰ دقیقه اضافه کرده، سپس مقدار ۲۰۰ میکرولیتر APTES به محلول اضافه کرده، به کمک همزن ۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد محلول همزده می‌شود، آنگاه نانوذرات باقی‌مانده به‌وسیله آهن‌ربا جدا و سه مرتبه با استون شستشو داده شده، در دمای محیط به‌مدت ۴۸ ساعت و در فشار خلأ خشک می‌شود تا نانوذره $CoFe_2O_4$-APTES با شاخه‌های NH_2 بر روی سطح به‌دست آید؛ به‌منظور اتصال APTES با کیتوزان، ۲ گرم از نانوذره به‌دست آمده را به ۱۰۰ میلی‌لیتر گلوتارآلدئید(2% Glutaraldehyde) تحت فراصوت اضافه کرده، بعد از گذشت ۳۰ دقیقه با آب مقطر شستشو داده می‌شود. مقدار ۰/۱۲ گرم کیتوزان با وزن مولکولی بالا را در ۵۰ میلی‌لیتر محلول استیک‌اسید ۱ درصد حل کرده، نانوذره سنتز شده را به آن اضافه کرده، سرعت چرخش محلول را در دور rpm ۸۰۰ تنظیم کرده، پس از گذشت ۱۰ دقیقه از زمان واکنش و درحالی‌که محلول کاملاً همگن شده است با استفاده از محلول سدیم‌هیدروکسید ۰/۱ مولار pH محلول را بر روی ۷ تنظیم کرده سپس رسوب سیاه‌رنگ باقی‌مانده که درواقع شبکه اتصال‌یافته از کیتوزان و نانوذرات و APTES است چندین بار با آب مقطر شستشو داده، سپس در آون ۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۴۸ ساعت خشک می‌شود. طرحواره ساختار شیمیایی جاذب و مراحل سنتز در شکل ۱ نشان داده شده است.



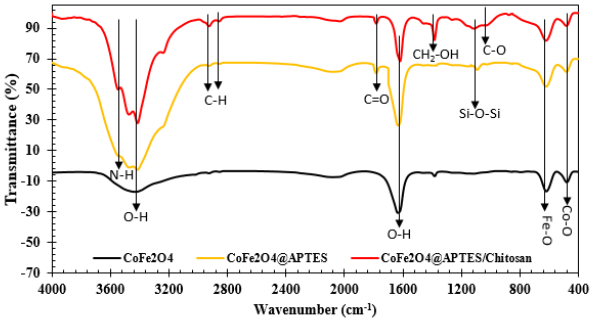
شکل ۱ طرحواره ساختار شیمیایی و مراحل سنتز نانوجاذب
Figure 1 Schematic of the chemical structure and synthesis steps of the nanosorbent

۳ بحث و نتایج

۳-۱ تأیید سنتز و تعیین خصوصیات جاذب

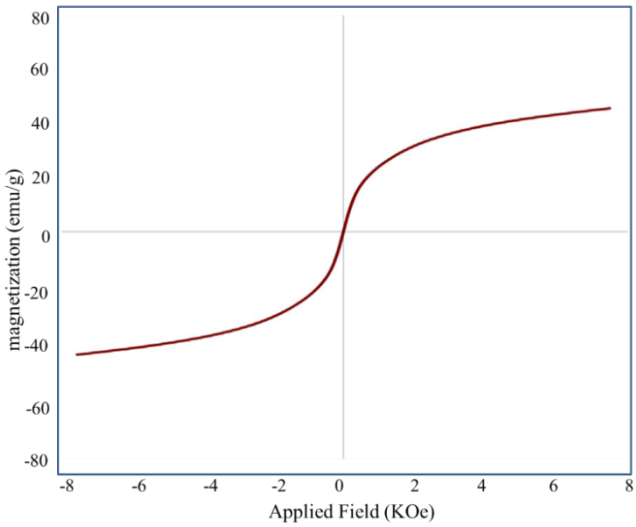
طیف‌های مغناطیسی FT-IR کبالت قبل و بعد از اصلاح سطحی توسط کیتوزان برای بررسی پیوندهای تشکیل‌شده در این نمونه‌ها در شکل ۲ نشان داده شده‌است. مطابق شکل در طیف‌های مربوط ارتعاش کششی و ارتعاش خمشی پیوندهای O-H مربوط به آب جذب‌سطحی شده نمونه‌ها به‌ترتیب در عدد موج‌های $3416\ cm^{-1}$ و $1632\ cm^{-1}$ قله جذبی نشان داده است [۲۳ و ۲۴]. همچنین قله‌های قابل‌مشاهده در عدد موج‌های $477\ cm^{-1}$ و $617\ cm^{-1}$ به‌ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای Co-O (در ساختار هشت وجهی) و Fe-O (در ساختار چهار وجهی) است [۲۵و ۲۶]. وجود این قله‌ها در طیف هر سه نمونه موید وجود ساختار $CoFe_2O_4$ در این نمونه‌ها است. پس از اصلاح سطحی $CoFe_2O_4$ توسط APTES و Glutaraldehyde ارتعاش کششی پیوندهای N-H، C=O و Si-O-Si به‌ترتیب در عدد موج‌های cm^{-1} ۳۵۲۳، $1785\ cm^{-1}$ و $1093\ cm^{-1}$ قله جذبی نشان داده است [۲۷و ۲۸]. همچنین قله‌های قابل‌مشاهده در عدد موج‌های $2856\ cm^{-1}$ و $2926\ cm^{-1}$ به‌ترتیب مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای C-H است[۲۹]. وجود این قله‌ها موید بر اصلاح سطحی موفقیت‌آمیز ذرات توسط حد واسطهای APTES و Glutaraldehyde است. با اضافه‌کردن کیتوزان به سامانه، قله‌های جدید در طیف پدیدار شده که در ادامه به بررسی این قله‌ها پرداخته شده‌است. قله تیز قابل‌مشاهده در عدد موج $1386\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای CH_2-OH است [۳۰]. همچنین قله پهن واقع‌شده در عدد موج $1114\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-O است [۳۱]؛ بنابراین پدیدارشدن 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 سنتزشده از طریق نمودار VSM در شکل ۳ نشان داده شده است. باتوجه‌به 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 برگشت‌پذیر، بدون بازدارندگی مغناطیسی و فاقد مغناطش پسماند است که این مطلب موید رفتار سوپرپارامغناطیسی نانوذرات سنتزشده است.
در شکل ۴ پایداری حرارتی نانوذرات سنتز شده با استفاده از آزمون TGA آمده است. باتوجه‌به شستشوی نانوذرات که هم توسط آب مقطر و هم استون

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.



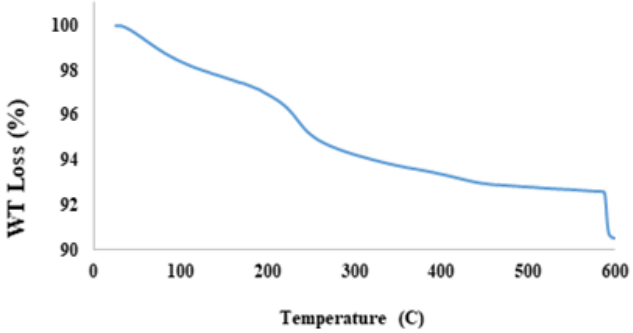
شکل ۲ طیف‌های مغناطیسی FT-IR کبالت قبل و بعد از اصلاح سطحی توسط کیتوزان

Figure2 Magnetic FT-IR spectra of cobalt before and after surface modification by chitosan



شکل ۳ نمودار VSM نانوذرات $CoFe_2O_4$@chitosan/APTS

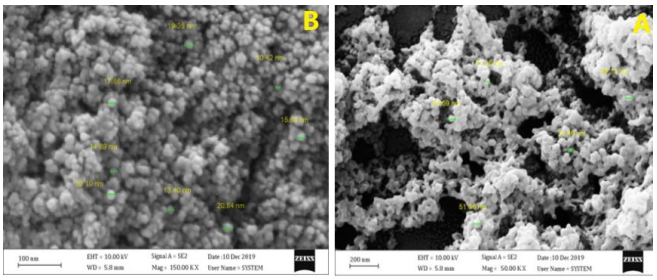
Figure3 VSM diagram of $CoFe_2O_4$@chitosan/APTS nanoparticles



شکل ۴ نمودار TGA نانوذره اصلاح‌شده $CoFe_2O_4$

Figure4 TGA diagram of modified $CoFe_2O_4$ nanoparticles

در شکل ۵ تصویر SEM و مورفولوژی فریت‌کبالت (A) و جاذب بعد از عامل‌دارشدن $CoFe_2O_4$@chitosan/APTES (B) نشان داده شده است. باتوجه‌به شکل ۵- B اندازه نانوذرات پوشش‌دارشده عمدتاً زیر ۵۰ نانومتر است. تصویر SEM نانوذرات پوشش‌دار شده با کیتوزان را در حضور APTES نشان می‌دهد که نانوذرات به‌صورت منظم و یکنواخت‌تر پوشش‌دار شده‌اند و بیشتر به‌صورت کروی و در مواقعی به‌صورت کمپلکس‌های خوشه انگور با پوشش کیتوزان قرار گرفته‌اند. اندازه نانوذرات پوشش‌دار شده عمدتاً زیر ۳۰ نانومتر بوده، بعد از پوشش‌دارشدن اندازه کوچک‌تری دارند.



شکل ۵ تصویر میکروسکوپی جاذب بخش A: فریت کبالت- بخش B: $CoFe_2O_4$@chitosan/APTES

Figure 5 SEM image of the adsorbent part A : $CoFe_2O_4$- part B: $CoFe_2O_4$@chitosan/APTES

۳-۲ بهینه‌سازی

بیشترین مقدار بازیابی گلیکول با اضافه‌کردن ۰/۰۱ گرم از نانوذره $CoFe_2O_4$@chitosan/APTES در ۱۵ میلی‌لیتر از محلول با غلظت ۲۰ ppm در مقادیر مختلف pH از ۳ تا ۸ برای پیداکردن pH بهینه (توسط مجیک بافر) و به روش ناپیوسته مورد ارزیابی قرار گرفت و سپس نانوذره توسط آهن‌ربا 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 به‌دست‌آوردن مقدار گلیکول جذب‌شده روی جاذب و میزان بازدهی از معادلات موازنه جرمی (۱) و (۲) روی جاذب استفاده می‌شود[۳۲].

$$q_e = (C_0 - C_e)\frac{V}{W} \qquad (۱)$$

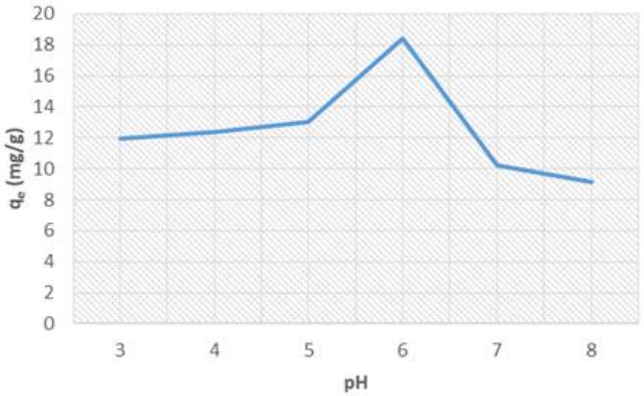
$$\eta_a = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \qquad (۲)$$

در رابطه (۱) q_e (mg/g) بیانگر مقدار گلیکول روی جاذب در حالت تعادل و رابطه (۲) η_a بیانگر درصد بازدهی جذب، C_0 و C_e (mg/L) به‌ترتیب غلظت گلیکول در محلول در حالت اولیه و تعادل، V (L) حجم محلول و W(g) جرم جاذب استفاده‌شده است. مدل‌سازی مقدار ماده جذب‌شده در غلظت تعادلی محلول در دمای ثابت، توسط سینتیک واکنش به‌منظور ارزیابی رفتار جنبشی بررسی شد.

۳-۲-۱ 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_0 برابر با ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، V برابر با ۱۵ میلی‌لیتر و W برابر با ۰/۰۱ گرم در معادله ۱ مقادیر مختلف q_e در pHهای مختلف محاسبه شد. همان‌طور که

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

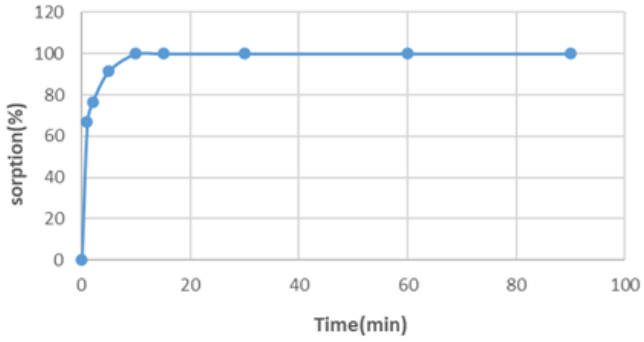


شکل ۶ بررسی pH بهینه جذب گلیکول

Figure6 Investigation of the optimal pH of glycol adsorption

۳-۲-۲ بهینه‌سازی زمان تماس

به‌منظور 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 میلی‌لیتر از محلول گلیکول با غلظت ppm ۲۰ 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 جداکردن جاذب از محلول از طریق آهن‌ربای 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 دردسترس‌بودن مکان‌های جاذب برای گلیکول است.



شکل ۷ سینتیک جذب گلیکول بر روی نانوجاذب مغناطیسی

Figure7 Kinetics of glycol adsorption on magnetic nanosorbent

۳-۲-۳ 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 بازدهی دفع η_d توسط معادله ۳ مشخص شد.

$$\eta_d = \frac{C_d}{C_e} \times 100\% \quad (۳)$$

در رابطه ۳ η_d بیانگر درصد بازدهی دفع، C_d و C_e (mg/L) به‌ترتیب غلظت گلیکول در محلول بعد از احیا و مقدار گلیکول جذب‌شده است. بدین‌منظور مقدار ۰/۰۱ گرم از نانوجاذب در ۱۵ میلی‌لیتر از محلول گلیکول با غلظت ppm ۲۰ در زمان و pH بهینه اضافه شد، سپس نانوذره توسط آهن‌ربا جدا شده، به‌مدت 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 مورداستفاده 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 به‌دست آمد. در مرحله نهم و دهم ظرفیت جذب جاذب احیاشده به‌ترتیب به ۱۵ و ۲۱ درصد کاهش یافت که نشان‌دهنده قابلیت بازیابی بالای جاذب است.

۳-۳ مدل‌سازی سینتیک جذب

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

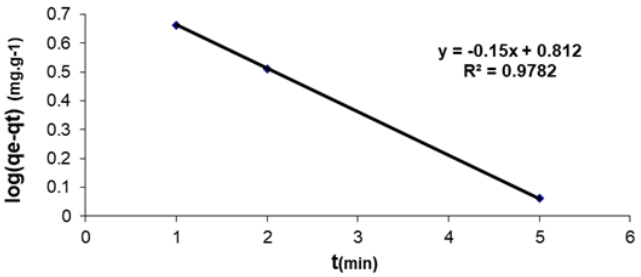
۳-۳-۱ مدل شبه‌مرتبه اول

در این مدل فرض شده که سرعت اشغال مکان‌های جذب، متناسب با تعداد مکان‌های اشغال‌نشده است که به‌وسیله معادله ۴ بیان می‌شود. در رابطه ۴ q_t (mg/g) مقدار ماده جذب‌شده در زمان t است. با انتگرال‌گیری از معادله ۵ (مدل شبه‌مرتبه 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 q_e= ۶/۴۸۶۳ از مطابقت با عرض از مبدأ و مقدار k_1=۰/۳۴۵۴۵ از مطابقت با شیب خط تعیین شد که در جدول ۱ آمده‌است.

$$q_t = (C_0 - C_t)\frac{V}{W} \quad (۴)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (۵)$$

$$ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t \quad (۶)$$



شکل ۸ مدل شبه مرتبه اول برای جذب گلیکول بر روی نانوجاذب مغناطیسی

Figure8 Pseudo-first-order model for glycol adsorption on magnetic nanosorbent

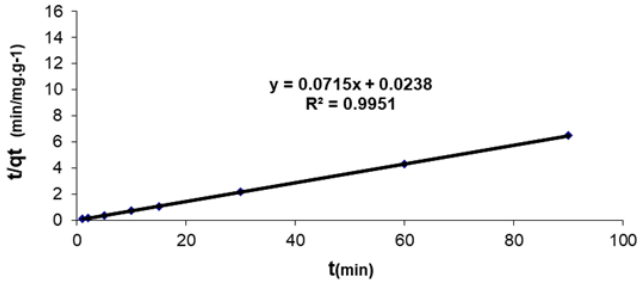
۳-۳-۲ مدل شبه‌مرتبه دوم

در مدل شبه‌مرتبه دوم، فرض می‌شود که سرعت اشغال مکان‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد مکان‌های اشغال‌نشده است که به‌وسیله معادله ۷

بیان می‌شود. با انتگرال‌گیری از معادله ۷ و اعمال شرایط زمانی، معادله ۸ نتیجه می‌شود[۳۴]. در این رابطه k2 ثابت سرعت واکنش (g/mg.min) است. در شکل ۹ از طریق ترسیم معادله ۸ مقدار q_e=۱۳/۹۸۶ $mg.g^{-1}$ از مطابقت با شیب خط و مقدار k_2=۰/۲۱۴۸ از مطابقت با عرض از مبدأ تعیین شد که در جدول ۱ درج شده‌است.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (۷)$$

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_t}t \quad (۸)$$



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

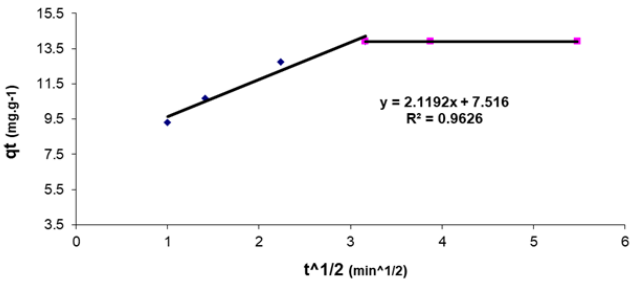
Figure9 Pseudo-second-order model for glycol adsorption on magnetic nanosorbent

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 جذب‌شده نسبت به جاذب نفوذ می‌کند و به‌وسیله معادله ۹ بیان می‌شود[۳۳]. در این رابطه k_3 ثابت سرعت واکنش($mg/g.min^{0.5}$) و c عرض از مبدأ است.

$$q_{e=k_3 t^{1/2}+c} \quad (۹)$$

از طریق ترسیم نتایج q_t بر حسب مجذور زمان، نمودار مربوط به مدل نفوذ بین مولکولی برای جذب گلیکول طبق شکل ۱۰ ترسیم شد و با مطابقت معادله به‌دست آمده از شکل با معادله (۹)، مقدار k_3= ۲/۱۱۹۲ از مطابقت با شیب نمودار به دست می‌آید که در جدول ۱ بیان شده است.



شکل ۱۰ مدل نفوذ بین‌مولکولی 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.

باتوجه‌به جدول ۱ بالاترین مقدار ضریب تصحیح مربوط به مدل شبه مرتبه دوم R^2 برابر۰/۹۹۵۱است؛ بنابراین می‌توان پی برد که جذب گلیکول بر روی جاذب سنتزشده مدل شبه‌مرتبه دوم بیشترین انطباق را دارد. تطابق مناسب داده‌های تجربی جذب مونواتیلن گلیکول با مدل سینتیک شبه‌مرتبه دوم نشان می‌دهد که مرحله کنترل‌کننده سرعت جذب، برهم‌کنش‌های 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^2 (correlation coefficient)
pseudo-second-order	k_1 =0.34545 (min^{-1})	0.9782
Pseudo-second-order	k_2 =0.2148 ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	0.9951
Intra-particle diffusion	k_3 = 2.1192($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$)	0.9626

۴ نتیجه‌گیری

در این تحقیق به‌منظور حذف آلاینده مونواتیلن‌گلیکول (MEG) از پساب، از نانوجاذب مغناطیسی عامل‌دار استفاده شد. این جاذب از اتصال کیتوزان بر روی سطح نانوذره مغناطیسی فریت‌کبالت $CoFe_2O_4$ و از طریق حد واسط تری‌آمینوپروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان (APTES) سنتز شد. کیتوزان آب‌گریز، سازگار با محیط‌زیست، غیرسمی و تخریب‌پذیر در محیط و با سطح تماس بالا است. کیتوزان به‌دلیل داشتن گروه‌های عاملی آمینو و هیدروکسیل، توانایی بالایی در جذب آلاینده‌های آلی مانند مونواتیلن‌گلیکول دارد. خصوصیات جاذب سنتزشده، از روش‌های طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، آزمون مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM)، تحلیل وزن‌سنجی 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 موردنظر به تعادل ظاهری جذب رسید. این زمان کوتاه جذب بیانگر دردسترس‌بودن مکان‌های جاذب برای گلیکول است. تغییر ظرفیت جذب پس از ۸ مرحله چرخه جذب و دفع، کمتر از ۱۰ درصد به‌دست آمد. در مرحله نهم و دهم ظرفیت جذب جاذب احیاشده به‌ترتیب 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 بین‌مولکولی بررسی شد که ثوابت آن‌ها به‌ترتیب برابر (min^{-1}) ۰/۳۴۵۴۵، ($g.mg^{-1}.min^{-1}$) ۰/۲۱۴۸ و ($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$) ۲/۱۱۹۲ است. باتوجه‌به بالاتر بودن ضریب تصحیح در مدل شبه مرتبه دوم R^2برابر ۰/۹۹۵۱می‌توان پی برد که جذب گلیکول بر روی جاذب سنتزشده با این مدل بیشترین انطباق را دارد. تطابق مناسب داده‌های تجربی جذب مونواتیلن‌گلیکول با مدل سینتیک شبه‌مرتبه دوم نشان می‌دهد که مرحله کنترل‌کننده سرعت جذب، برهم‌کنش‌های سطحی شیمیایی بین MEG و گروه‌های عاملی فعال کیتوزان است، نه صرفاً انتقال جرم یا نفوذ فیزیکی.

مراجع

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_3O_4@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 $CoFe_2O_4$/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 ($CoFe_2O_4$) 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., Kombaiah 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., Nagabhushana 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_3O_4 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_3O_4@APTES nanoparticles, *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 γ-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/$CoFe_2O_4$ 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 $CoFe_2O_4$@SiO_2 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 $CoFe_2O_4$@SiO_2 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.