

Removal of Reactive Dye Using a Magnetic Polymer Nanocomposite from Aqueous Solution

R. Haji Seyed Mohammad Shirazi¹, M. S. Miralinaghi², E. Moniri³, S. E. Rokni⁴

1. Assist. Prof., Dept. of Environmental Engineering, Tehran Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Assist. Prof., Dept. of Chemistry, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, Varamin, Iran
(Corresponding Author) m_miralinaghi@iauvaramin.ac.ir
3. Assoc. Prof., Dept. of Chemistry, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, Varamin, Iran
4. MSc Graduated of Environmental Engineering, Dept. of Environmental Engineering, Tehran Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

(Received Jan. 13, 2020 Accepted May 14, 2020)

To cite this article:

Haji Seyed Mohammad Shirazi, R., Miralinaghi, M. S., Moniri, E., Rokni, S. E. 2021. "Removal of reactive dye using a magnetic polymer nanocomposite from aqueous solution" Journal of Water and Wastewater, 31(7), 132-144. Doi: 10.22093/wwj.2020.215705.2976. (In Persian)

Abstract

Dye pollutants from numerous industries, due to the highly toxic and non-biodegradability, pose a great threat to the human health and environment. In this research, a magnetic nanocomposite modified with polyethyleneimine (PEI/MGO) was synthesized and used as an adsorbent for rapid, efficient and economic removal of reactive dye. Performance of PEI/MGO for the adsorption of reactive dye from aqueous solution was studied by adsorption method in a batch system. Surface properties of PEI/MGO adsorbent were identified by an FE-SEM technique. Adsorption of dye onto adsorbent was confirmed on the basis FTIR analysis. The adsorption experimental data were fitted by pseudo-first-order kinetic and pseudo-second-order kinetic models by linear regression analysis. Langmuir and Freundlich models were used to describe the adsorption equilibrium isotherms. The adsorption capacity was inversely correlated with the initial pH solution while it was directly correlated with the contact time, temperature, and initial concentration of dye. The percentage removal of dye using synthesized nanocomposite was more than $90\pm 3\%$ at pH=3, contact time of 45 min, and temperature of 328 °C. The adsorption process followed pseudo-second-order kinetic and the Freundlich isotherm models. The maximum adsorption capacity of PEI/MGO was 208.333 mg/g at 298 °C. Based on the results of the experiments, the synthesized adsorbent represents a significant potential for removal of reactive dye from aqueous solution.

Keywords: Nanocomposite, Dye Removal, Adsorption, Magnetic Separation, Linear Method.

مجله آب و فاضلاب، دوره 31، شماره 7، صفحه: 132-144

حذف رنگزای ری اکتیو با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی پلیمری از محلول آبی

رضا حاجی سید محمد شیرازی^۱، مهسا سادات میرعلینقی^۲، الهام منیری^۳، سید احسان رکنی^۴

۱- استادیار، گروه منابع آب، دانشکده محیطزیست، دانشگاه آزاد اسلامی،

واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۲- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد ورامین - پیشوا،

دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران

(نویسنده مسئول) m_miralinaghi@iauvaramin.ac.ir

۳- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی،

واحد ورامین - پیشوا، ورامین، ایران

۴- دانش آموخته مهندسی محیطزیست، دانشکده محیطزیست، واحد علوم و تحقیقات،

دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

پذیرش ۹۹/۲/۲۵

(دریافت ۹۸/۱۰/۲۳)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

حاجی سیدمحمد شیرازی، ر.، میرعلینقی، م. س.، منیری، ا.، رکنی، س. ا.، ۱۳۹۹، "حذف رنگزای ری اکتیو با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی پلیمری از محلول آبی" مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۷)، ۱۳۲-۱۴۴. Doi: 10.22093/wwj.2020.215705.2976

چکیده

آلاینده‌های رنگی حاصل از صنایع مختلف به دلیل سمی بودن و تجزیه‌ناپذیری تهدیدی جدی برای سلامت انسان و محیطزیست به‌شمار می‌روند. در این پژوهش، یک نانوکامپوزیت مغناطیسی اصلاح شده با پلی اتیلن ایمین (PEI/MGO) سنتز شد و به‌عنوان جاذب برای حذف سریع، مؤثر و اقتصادی یک رنگزای ری اکتیو از محلول آبی به‌کار رفت. کارایی PEI/MGO در حذف رنگزای ری اکتیو از محلول آبی به‌روش جذب سطحی در یک سامانه ناپیوسته بررسی شد. ویژگی‌های سطحی PEI/MGO با FESEM شناسایی شد. جذب رنگزا روی جاذب با طیف‌بینی FTIR تأیید شد. داده‌های تجربی جذب سطحی با مدل‌های سینتیکی شبه‌مرتبه اول و دوم به‌روش رگرسیون خطی برازش شد. مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ برای توصیف هم‌دمای‌های تعادلی جذب به‌کار برده شدند. ظرفیت جذب سطحی با pH ارتباط عکس و با زمان تماس، دما و غلظت اولیه رنگزا ارتباط مستقیم داشت. درصد حذف رنگزا با استفاده از نانوکامپوزیت سنتزی در pH برابر ۳، زمان تماس ۴۵ دقیقه، و دمای ۳۲۸ درجه سلسیوس بیش از ۹۰±۳ درصد بود. فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه‌مرتبه دوم و مدل هم‌دمای فروندلیچ پیروی کرد. حداکثر ظرفیت جذب سطحی PEI/MGO در دمای ۲۹۸ درجه سلسیوس، ۲۰۸/۳۳ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. بنابراین نتایج، جاذب سنتزی توانایی بالقوه مطلوبی برای حذف رنگزای ری اکتیو از محلول آبی دارد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، حذف رنگزا، جذب سطحی، جداسازی مغناطیسی، روش خطی

۱- مقدمه

رایج‌ترین آلاینده‌ها در پساب‌های صنعتی به‌شمار می‌روند که به شکل گسترده‌ای در صنایع مختلف مانند نساجی، کاغذسازی، آبکاری، چاپ، مواد غذایی و لوازم آرایشی بهداشتی استفاده

امروزه آلودگی محیطزیست به دلیل رهاسازی پیوسته پساب‌های صنعتی که حاوی آلاینده‌های به‌شدت سمی آلی و معدنی هستند، به یک نگرانی فزاینده در جهان تبدیل شده است. مواد رنگزا از

منحصر به فرد دویعدی و مساحت سطحی زیاد است. فراوانی گروه‌های عاملی آب‌دوست مانند گروه‌های اپوکسی، هیدروکسیل، کربونیل و کربوکسیل در GO پراکندگی مناسب آن را در آب و امکان انجام اصلاح بر روی آن را میسر می‌سازند. GO قادر است طیف وسیعی از مواد را از طریق جذب سطحی از محیط آبی جدا سازد (Hiew et al., 2018).

با این وجود، نانورقه‌های GO به دلیل بار الکتریکی منفی زیاد در محیط‌های آبی عملکرد ضعیف‌تری در جذب مواد رنگ‌زای آنیونی در مقایسه با رنگ‌زای کاتیونی دارند. تاکنون اصلاحات شیمیایی و فیزیکی متعددی روی ساختار GO برای بهبود کارایی آن در جذب مواد رنگ‌زای انجام شده است. با قراردادی ذرات مغناطیسی روی جاذب GO می‌توان فرایند جداسازی و بازیابی آن را تسهیل و تسریع کرد (Farooq and Jalees, 2020).

هرچند که در برخی موارد این اصلاح ممکن است به کاهش ظرفیت جذب آن منجر شود. راه غلبه بر این مشکل، اصلاح گرافن اکسید مغناطیسی^۲ با پلیمرهایی است که دارای گروه‌های عاملی متعدد مانند کربوکسیل و آمین هستند و قابلیت اتصال به آلاینده‌های دلخواه را دارند (Sahraei et al., 2016).

این پلیمرها می‌توانند از انباشتگی و تراکم MGO در محلول آبی نیز جلوگیری کنند. نتایج پژوهش‌های مختلف نشان دادند که پلیمرهایی مانند کیتوسان (Gul et al., 2016)، سلولز (Soleimani et al., 2018) و پلی وینیل الکل (Wang et al., 2017) و پلی آکرلیک اسید (Zhang et al., 2015) توانایی مطلوبی در اصلاح GO با هدف تهیه یک جاذب مؤثر بر حذف مواد آلاینده از محلول‌های آبی داشتند.

پلی اتیلن ایمین^۳ یک پلی آمین کاتیونی، انحلال‌پذیر در آب و زیست‌سازگار است که گروه‌های آمین فراوانی دارد. به دلیل حضور گروه‌های آمین روی زنجیرهای پلیمری PEI، این ماده می‌تواند در طیف وسیعی از pH بار الکتریکی مثبت داشته باشد و در نتیجه با نیروی جاذبه الکترواستاتیکی مواد رنگ‌زای آنیونی را به خود جذب کند. پیوند عرضی MGO با PEI موجب تقویت و استحکام ساختار آن می‌شود و ظرفیت آن برای جذب رنگ‌زای آنیونی را افزایش می‌دهد (Liu et al., 2019).

می‌شوند. مواد رنگ‌زا به دلیل سمیت زیاد، تجزیه‌ناپذیری زیستی و تجمع در اندام‌های گیاهان، جانوران و انسان‌ها، به عنوان یکی از خطرناک‌ترین انواع آلاینده‌ها محسوب می‌شوند (Chen et al., 2018). تخمین زده شده است که بیش از ۱۰۰۰۰ نوع مواد رنگ‌زا با مجموع حجم 7×10^5 مترمکعب در سال تولید می‌شوند و به مصارف صنعتی می‌رسند که ۵ تا ۱۰ درصد از آنها طی فرایند رنگ‌رزی دورریز شده و تقریباً به صورت مستقیم وارد فاضلاب می‌شوند (Yagub et al., 2014).

فاضلاب‌های حاوی مواد رنگ‌زا حتی با غلظت‌های خیلی کم می‌توانند باعث ایجاد رنگ شدید، افزایش مقدار اکسیژن خواهی، کاهش نفوذ نور و کاهش زلالی آب شوند. مسئله مهم‌تر آن است که بیشتر مواد رنگ‌زای دارای حلقه آروماتیک در مقابل نور و حرارت پایدار هستند و به راحتی قابل تجزیه زیستی نیستند، حتی این مواد می‌توانند سبب بروز ناهنجاری‌های ژنتیکی، سرطان و جهش‌زایی شوند و سلامت انسان‌ها و موجودات آبی را در معرض خطر جدی قرار دهند. بنابراین توسعه روش‌های مؤثر برای حذف مواد رنگ‌زا از فاضلاب قبل از رهاسازی یک موضوع بسیار مهم در حفظ محیط‌زیست به شمار می‌رود. تاکنون تکنیک‌های متعددی از قبیل لخته‌سازی، اکسایش پیشرفته، جذب سطحی، فرایندهای الکتروشیمیایی، فیلتر کردن غشایی و جذب بیولوژیکی برای تصفیه مواد رنگ‌زا توسعه یافته‌اند (Asgari et al., 2012). در این میان، جذب سطحی به دلیل سادگی، کارایی زیاد، هزینه کم، سهولت در بهره‌برداری و پایین بودن انرژی مورد نیاز، یکی از جذاب‌ترین روش‌ها است (Tanhaei et al., 2019).

مواد کربنی از دیرباز به عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی به کار رفته‌اند (Asgari et al., 2015). گرافن، جدیدترین عضو خانواده آلوتروپ‌های کربنی است که به دلیل قابلیت‌های ویژه توجه بسیاری از پژوهشگران در حوزه‌های پژوهشی مختلف را به خود جلب کرده است (Miralinaghi et al., 2016, Miralinaghi et al., 2019).

گرافن اکسید^۱ شکل اکسید یافته گرافن است و در مقایسه با سایر نانومواد کربن - بنیان زیست‌سازگاری قابل قبولی دارد. GO یک ماده احتمالاً بی‌خطر و نسبتاً ارزان است که دارای ساختار

² Magnetic Graphene Oxide (MGO)

³ Poly Ethylen Imine (PEI)

¹ Graphene Oxide (GO)

آهن (III) شش آبه و ۱/۲۵ گرم کلرید آهن (II) چهار آبه اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه همزن فراصوت با دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. پس از یکنواخت شدن، مخلوط به یک بالون ته‌گرد منتقل شد. سپس، مقدار ۱۵ میلی‌لیتر آمونیاک ۲۵ درصد به تدریج در شرایط رفلاکس با دمای ۸۰ درجه سلسیوس و هم زدن مداوم و سریع به محتویات بالون اضافه شد. پس از اتمام آمونیاک، رفلاکس ۶۰ دقیقه دیگر در همان دما ادامه یافت. در تمام مدت رفلاکس از گاز نیتروژن برای اکسیژن‌زدایی و اکننش استفاده شد. MGO تولیدی چندین بار با آب دوبار تقطیر و اتانول شسته و با میدان مغناطیسی حاصل از یک آهن‌ربای مکعبی شکل ۱/۴ تسلا جداسازی و در آن با دمای ۵۰ سلسیوس خشک شد (Zhang et al., 2015).

در مرحله دوم، برای عامل‌دار شدن MGO، ابتدا ۳ گرم PEI در ۵۰ میلی‌لیتر متانول کاملاً حل شد. به این محلول مقدار ۰/۵ گرم از MGO به تدریج در حمام فراصوت اضافه شد. سوسپانسیون حاصل سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. آنگاه، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۲ درصد (W/V) گلو تار آلدئید به تدریج در مدت ۳۰ دقیقه به آن اضافه شد. در نهایت، نانوکامپوزیت PEI/MGO با آهن‌ربا جداسازی و چندین بار با اتانول و آب دیونیزه شستشو داده شد تا مایع رویی شفاف شود. سپس در آن تحت خلأ با دمای ۵۰ درجه سلسیوس کاملاً خشک و در هاون چینی خرد شد و برای آزمایش‌های جذب سطحی به صورت پودر درآمد (Liu et al., 2019).

۲-۳- آزمایش‌های جذب سطحی

آزمایش‌های جذب سطحی به صورت ناپیوسته و با تغییر پارامترهای pH ۲/۲ تا ۹، زمان تماس ۵ تا ۱۲۰ دقیقه، دما ۲۹۸ تا ۳۲۸ درجه سلسیوس و غلظت اولیه رنگ‌زا ۵ تا ۱۸۰ میلی‌گرم در لیتر انجام شد. پس از تنظیم pH، به ۴۰ میلی‌لیتر محلول رنگ‌زا با غلظت مشخص در دمای ثابت، مقدار ۰/۰۱ گرم جاذب PEI/MGO افزوده و سوسپانسیون حاصل به وسیله تکاننده با دور ثابت هم زده شد. در فواصل زمانی مناسب محلول سانتریفوژ، جاذب جداسازی و غلظت‌های باقیمانده رنگ‌زا با خواندن مقدار جذب در طول موج بیشینه جذب رنگ ۵۹۲ نانومتر تعیین شد.

در این پژوهش، کارایی کامپوزیت PEI/MGO به عنوان جاذب برای حذف رنگ‌زای ری‌اکتیو آبی ۱۹ بررسی شد. رنگ‌زای RB 19 یکی از رنگ‌زاهای رایج در صنعت نساجی است و مانند بیشتر رنگ‌زاهای گروه آنتراکوئینونی سمی، سرطان‌زا، و جهش‌زا است. به علاوه، موجب بروز حساسیت، التهاب و سوزش پوست در انسان می‌شود. از این رو، گزینه مناسبی برای پژوهش‌هایی در حوزه تصفیه و جداسازی آلاینده‌های رنگی با مواد جاذب است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌های استفاده شده

تمام مواد استفاده شده در این پژوهش به استثنای رنگ‌زای RB 19 از شرکت سیگما^۱ خریداری شدند. رنگ‌زای RB 19 از یک شرکت رنگ محلی تهیه شد. همچنین در سنتز جاذب‌ها از آب دیونیزه و در آزمایش‌های جذب از آب دوبار تقطیر استفاده شد.

اندازه‌گیری جذب محلول‌های رنگ‌زای RB 19 با استفاده از طیف‌سنج فرابنفش مرئی تک پرتو (مدل DR 5000، شرکت هچ^۲، آمریکا) با سل کوارتز ۱۰ میلی‌لیتر انجام شد و پس از اسکن طول موج‌های مختلف در محدوده ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر، طول موج بیشینه جذب رنگ‌زا به دست آمد. ریخت‌شناسی سطح نانورقه‌های GO، شکل و اندازه تقریبی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت PEI/MGO با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان^۳ (مدل MIRA 3، شرکت تسکان^۴، چک) تعیین شد. اندازه‌گیری و تنظیم pH محلول‌ها با استفاده از pH متر (مدل HANNA-HI083141، ایتالیا) انجام شد.

۲-۲- سنتز گرافن اکسید مغناطیسی عامل‌دار شده با پلیمر PEI/MGO

در مرحله نخست، ۰/۵ گرم GO به ۱۲۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه و به مدت یک ساعت در دمای محیط در دستگاه همزن فراصوت قرار داده شد تا گرافن اکسید به خوبی در آب پخش شود. سپس با هدف القای خاصیت مغناطیسی، به آن ۲/۸ گرم کلرید

¹ Reactive Blue 19 (RB 19)

² Sigma

³ Hach

⁴ Field Emission Scanning Electron Microscopes (FE-SEM)

⁵ Tescan

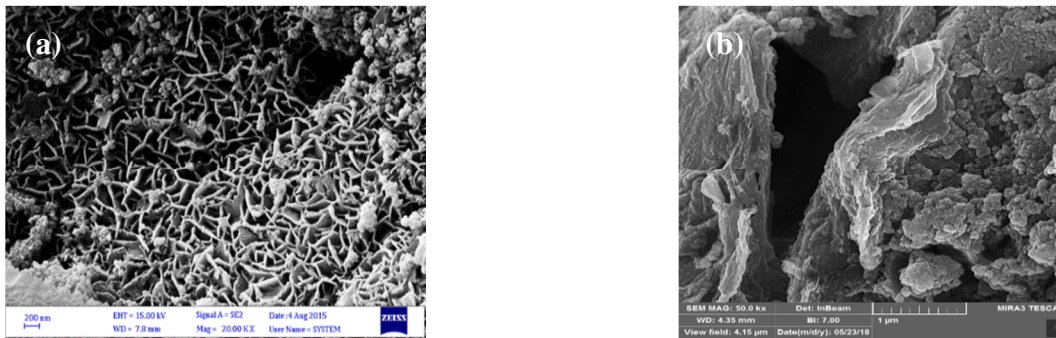


Fig. 1. FE-SEM of a) GO and b) PEI/MGO
شکل ۱- تصاویر FE-SEM (a) MGO و (b) PEI/MGO

۳-۲- طیف‌بینی تبدیل فوریه مادون قرمز^۱

وجود GO، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، و پلیمر PEI در کامپوزیت PEI/MGO با استفاده از FTIR تأیید شد. شکل ۲-ا طیف FTIR مربوط به PEI/MGO را نشان می‌دهد. ویژگی‌های متمایزکننده GO در طیف‌های FTIR ناشی از ارتعاشات کششی کربونیل C=O در 1618 cm^{-1} ، کششی C-OH در 1034 cm^{-1} و کششی C-O در 1260 cm^{-1} به شبکه اسکلتی کربن sp^2 و پیک قوی در 3410 cm^{-1} به ارتعاشات کششی O-H مربوط است. پیک‌های واقع در 1100 cm^{-1} و 1386 cm^{-1} متناظر با ارتعاشات کششی به ترتیب C-OH و C-O-C ماده GO است. پیک قوی در حدود 587 cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوندهای Fe-O در نانوذرات اکسید آهن نسبت داده می‌شود. پیک‌های شاخص PEI در 1045 ، 1465 ، 1565 و 3450 cm^{-1} مشاهده شدند که به ترتیب به ارتعاشات کششی C-N، خمشی CH_2 ، خمشی N-H و کششی N-H تعلق دارند. به علاوه، دو پیک قوی‌تر در 2865 و 2930 cm^{-1} به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن CH_2 پلیمر PEI در کامپوزیت PEI/MGO مربوط است.

به منظور تأیید جذب سطحی، طیف FTIR رنگ‌زا قبل و بعد از جذب روی جاذب PEI/MGO به ترتیب، در شکل ۲-ب و شکل ۲-ج مقایسه و تغییرات نوارهای متعلق به گروه‌های عاملی بررسی شد. همان گونه که شکل ۲-ج نشان می‌دهد، پس از برهم‌کنش میان PEI/MGO و رنگ‌زای آلی تغییرات قابل ملاحظه‌ای در طیف‌های

مقدار رنگ‌زای جذب شده به وسیله جاذب در لحظه t برحسب دقیقه، q_t برحسب میلی‌گرم بر گرم با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (1)$$

که در آن

C_0 غلظت اولیه رنگ‌زا برحسب میلی‌گرم در لیتر، C_t غلظت آن در لحظه t، V حجم محلول رنگ‌زا برحسب لیتر، و M جرم جاذب برحسب گرم است. هر آزمایش سه بار تکرار و میانگین مقدار به دست آمده با انحراف معیار ± 5 درصد محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تصاویر FE-SEM

مورفولوژی سطح کامپوزیت دو جزئی MGO و کامپوزیت سه جزئی PEI/MGO با FE-SEM بررسی شد. در شکل ۱-ا برای MGO مشاهده می‌شود که ذرات Fe_3O_4 با دانسیته نسبتاً زیاد روی لب‌ها و دیواره‌های صفحات پایه‌ای GO به صورت تقریباً یکنواخت پراکنده شده‌اند و میان ورقه‌های GO نفوذ کرده‌اند. ذرات Fe_3O_4 قابلیت بازیابی GO را در حضور میدان مغناطیسی خارجی پس از جذب آلاینده رنگی افزایش می‌دهند. در شکل ۱-ب MGO به صورت یکنواخت با پلیمر PEI پوشانده شده و توده‌هایی با شبکه متخلخل به هم پیوسته تشکیل دادند. کامپوزیت PEI/MGO دارای منافذ و خلل و فرج بسیار زیاد است (Liu et al., 2016).

¹ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

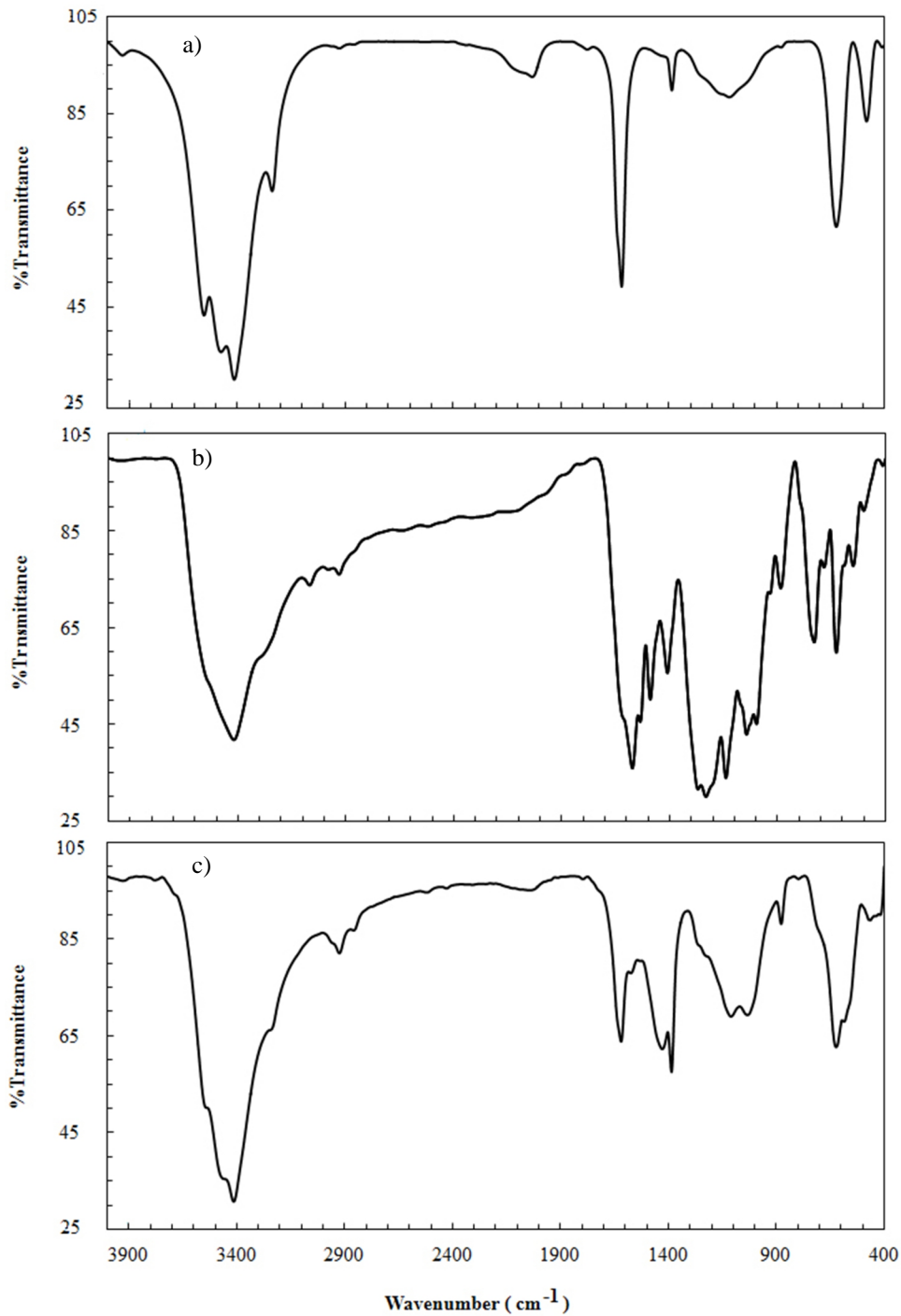


Fig. 2. FTIR spectra of a) PEI/MGO, b) RB 19 dye and c) dye loaded adsorption onto PEI/MGO
 شکل ۲- طیف IR (a) PEI/MGO، (b) رنگزای RB 19 و (c) رنگزای بارگذاری شده روی PEI/MGO

به علاوه پیک واقع در 1383 cm^{-1} در طیف FTIR جاذب PEI/MGO در شکل ۲-a که به ارتعاش کششی C-N متعلق بود، قوی تر شد و به عدد موجی بیش از 1386 cm^{-1} پس از جذب رنگ زا جابه جا شد. این امر نشان دهنده تجمع رنگزای آلی روی

FTIR به ویژه در نواحی 1000 تا 1600 cm^{-1} مشاهده شد. پیک های واقع در 1032 ، 1110 و 1619 cm^{-1} به ترتیب ناشی از ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه های S=O و حلقه آروماتیک بود که جذب رنگ زا به وسیله PEI/MGO را تأیید کرد.

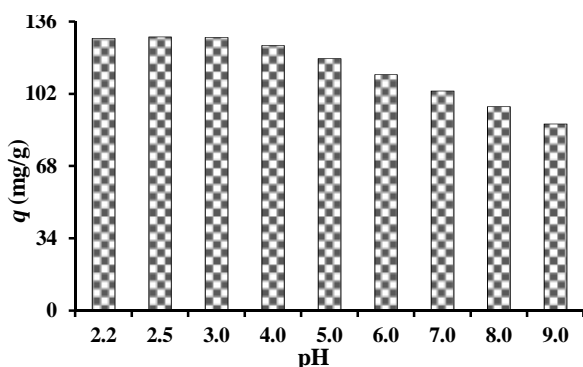


Fig. 3. Effect of pH on dye adsorption

شکل ۳- تأثیر pH بر جذب سطحی رنگ‌زا

نانوذرات Al_2O_3 (Baghapour et al., 2013) و کاکائندی و همکاران در کاربرد کامپوزیت کربن فعال دارای نانوذرات Fe_3O_4 برای حذف رنگ‌زای RB 5 (Kakavandi et al., 2013) اسیدی برابر ۳ را به‌عنوان بهترین pH در فرایند رنگ‌بری گزارش کردند.

۳-۴- اثر زمان تماس

زمان عامل مهمی در سرعت جذب رنگ‌زا به وسیله جاذب است. به‌منظور بررسی اثر زمان تماس بر فرایند جذب سطحی، آزمایش‌های جذب رنگ‌زای RB 19 با غلظت اولیه ۴۰ میلی‌گرم در لیتر در دمای ۲۹۸ درجه سلسیوس و در فواصل زمانی ۵ تا ۱۲۰ دقیقه انجام شد.

نتایج به‌دست آمده در شکل ۴ نشانگر آن است که جذب رنگ‌زا توسط PEI/MGO در ۴۵ دقیقه، نخست افزایش یافته و پس از آن تقریباً ثابت مانده است. ثابت ماندن ظرفیت جذب پس از رسیدن به تعادل ممکن است به‌دلیل پر شدن مکان‌های فعال روی جاذب و افزایش نیروی دافعه بین رنگ‌زای آنیونی جذب شده روی سطح جاذب و رنگ‌زای آنیونی باقیمانده در فاز توده‌ای محلول باشد (Homayonfard et al., 2018).

نتایج پژوهش منصف خوش حساب و احمدی نیز نشان دادند که با افزایش زمان تماس، ظرفیت جاذب (نانوذرات NiO) برای رنگ‌زای RB 19 افزایش می‌یابد و در ۶۰ دقیقه به بیشترین مقدار می‌رسد (Monsef Khoshhesab and Ahmadi, 2016). در این پژوهش با توجه به شکل ۳، بهترین زمان تماس برای جذب رنگ‌زا ۴۵ دقیقه در نظر گرفته شد.

سطح PEI/MGO بود. تغییر دیگر در پیک حدود 622 cm^{-1} متعلق به ارتعاش پیوند آهن-اکسیژن مشاهده شد که پس از جذب رنگ‌زا به 624 cm^{-1} انتقال یافت.

۳-۳- اثر pH محلول

pH محلول روی بار الکتریکی سطحی جاذب، تفکیک گروه‌های عاملی موجود در مکان‌های جذب، و مقدار یونش ماده جذب‌شونده بسیار مؤثر است، از این رو، مقدار pH یکی از مهمترین عوامل تأثیرگذار بر جذب سطحی آلاینده‌ها روی جاذب به‌شمار می‌رود. از آنجا که در pH های به‌شدت اسیدی (کمتر از ۲) و به‌شدت بازی (بیش از ۹) امکان تغییر ساختار رنگ‌زای RB 19 وجود دارد، در این پژوهش، محدوده ۲/۲ تا ۹ برای بررسی اثر pH بر جذب رنگ‌زا در نظر گرفته شد. شکل ۳ اثر pH بر جذب رنگ‌زا را با غلظت اولیه ۴۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه در دمای ۲۹۸ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۳ قابل مشاهده است، در pH برابر ۳ حداکثر ظرفیت جذب $148/63$ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد و با افزایش pH از ۳ تا ۹ ظرفیت جذب رنگ‌زا کاهش یافت.

شرایط اسیدی منجر به پروتونه شدن گروه‌های کربوکسیل، هیدروکسیل، و آمین موجود بر سطح PEI/MGO و در پی آن مثبت شدن سطح جاذب می‌شود. نیروی جاذبه الکتروستاتیکی میان جاذب کاتیونی و رنگ‌زای آنیونی کارایی جذب را افزایش می‌دهد. با افزایش pH از تعداد گروه‌های پروتونه شده PEI/MGO کاسته می‌شود و جاذبه الکتروستاتیکی میان جاذب و رنگ‌زا کاهش می‌یابد (Miralinaghi et al., 2015).

همچنین، یون‌های هیدروکسیل اضافی می‌توانند با رنگ‌زای آنیونی برای جذب رقابت کنند و مانع جذب کامل رنگ‌زا روی سطح جاذب شوند. نتیجه این عوامل، کاهش نسبتاً قابل‌ملاحظه کارایی جذب در شرایط قلیایی است. علاوه بر این، حلقه‌های آروماتیک در ساختار RB 19 می‌توانند با حلقه‌های آروماتیک متعدد GO برهم‌کنشی غیرکووالانسی از نوع انباشتگی $\pi-\pi$ داشته باشند. به‌منظور دستیابی به ظرفیت جذب بیشتر در آزمایش‌های بعدی، pH بهینه برابر با ۳ انتخاب شد. بقاپور و همکاران در حذف RB 19 با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده با

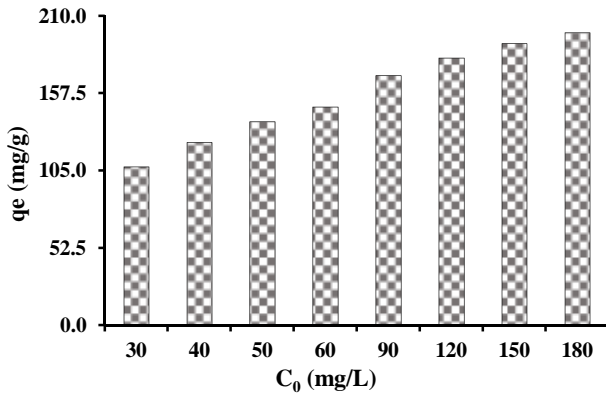


Fig. 6. Effect of initial concentration of dye on adsorption

شکل ۶- تأثیر غلظت اولیه رنگ‌زا بر جذب سطحی

ظرفیت جذب RB 19 از ۱۰۷ به ۱۹۹ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت. افزایش غلظت اولیه موجب افزایش نفوذ و توزیع آنیون‌های رنگ‌زا درون جاذب شد و مقاومت در برابر جذب را کاهش داد (Farzan and Miralinaghi, 2018). در نتیجه، مقدار RB 19 جذب شده روی یک واحد جرم از PEI/MGO افزایش یافت. منصف خوش حساب و احمدی نیز، هنگام بررسی اثر غلظت اولیه رنگ‌زای RB 19 روی ظرفیت جذب نانوذرات NiO روند مشابهی را مشاهده کردند (Monsef Khoshhesab and Ahmadi, 2016).

۳-۷- سینتیک جذب سطحی

برای بررسی سرعت فرایند جذب سطحی از مدل‌های سینتیکی شبه‌مرتبه اول (Lagergren, 1898) و مدل سینتیک شبه‌مرتبه دوم (Ho and McKay, 1999) برای برازش خطی با داده‌های تجربی جذب رنگ‌زای RB 19 روی PEI/MGO استفاده شد. معادله مدل خطی شبه‌مرتبه اول به صورت زیر است

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2)$$

که در آن

q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل برحسب میلی‌گرم بر گرم، مقدار ماده رنگ‌زای جذب شده در زمان t و k₁ ثابت سرعت شبه‌مرتبه اول (1/min) است.

معادله مدل خطی شبه‌مرتبه دوم به صورت زیر است

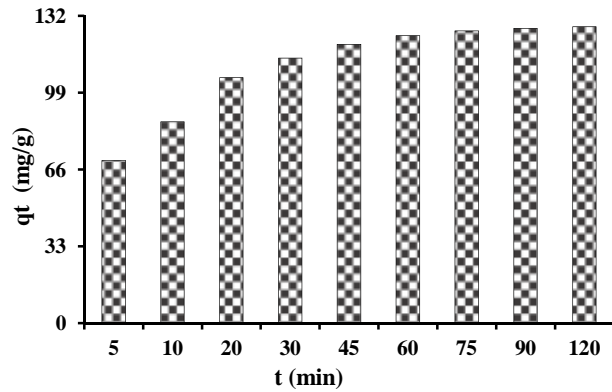


Fig. 4. Effect of contact time on dye adsorption

شکل ۴- تأثیر زمان تماس بر جذب سطحی رنگ‌زا

۳-۵- اثر دما

اثر دما بر درصد حذف رنگ‌زای RB 19 و ظرفیت جذب PEI/MGO در شکل ۵ نشان داده شده است. با افزایش دمای فرایند جذب سطحی از ۲۹۸ به ۳۲۸ درجه سلسیوس، درصد حذف رنگ‌زا از ۷۷ به ۹۱ درصد و ظرفیت جذب از ۱۲۴ به ۱۴۵ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت. به نظر می‌رسد که افزایش دما موجب بالا رفتن سرعت حرکت آنیون‌های رنگ‌زا در محلول و نیز افزایش نفوذ آنها به درون حفرات جاذب می‌شود.

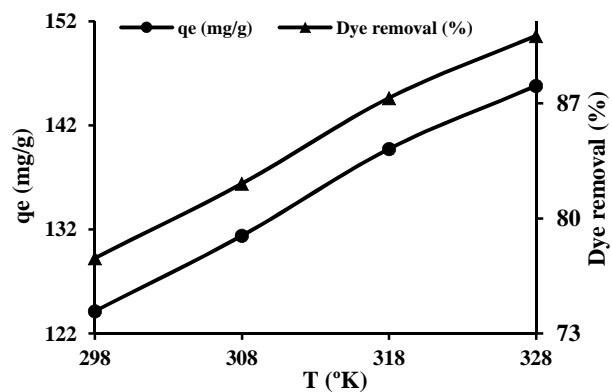


Fig. 5. Effect of temperature on percentage removal and adsorption of dye

شکل ۵- تأثیر دما بر درصد حذف و ظرفیت جذب سطحی رنگ‌زا

۳-۶- اثر غلظت اولیه محلول رنگ‌زا

ظرفیت PEI/MGO برای جذب رنگ‌زای RB 19 با غلظت‌های اولیه مختلف در شکل ۶ نمایش داده شده است. نتایج نشان داد با افزایش غلظت اولیه رنگ‌زا از ۳۰ به ۱۸۰ میلی‌گرم در لیتر،

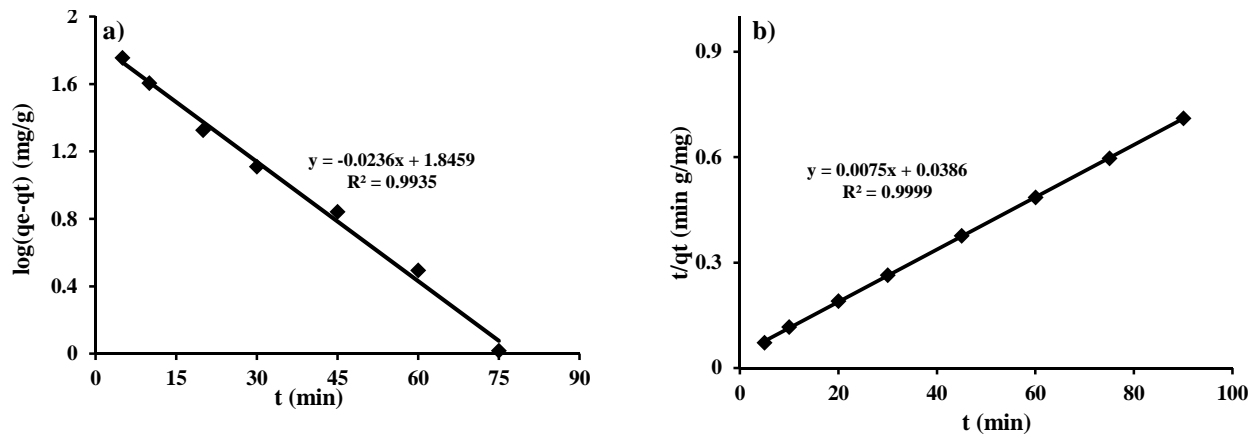


Fig. 7. Linear plots of kinetics models. a) pseudo-first-order and b) pseudo-second-order

شکل ۷- نمودارهای خطی مدل‌های سینتیکی (a) شبه مرتبه اول و (b) شبه مرتبه دوم

۳-۸- هم‌دمای جذب سطحی

مدل‌های هم‌دمای لانگمیر (Langmuir, 1918) و فروندلیچ (Freundlich, 1906) برای برازش خطی داده‌های تعادلی آزمایش و تعیین حداکثر ظرفیت جذب PEI/MGO به کار برده شدند. مدل لانگمیر بر مبنای جذب همگن و تک لایه‌ای جذب شونده با انرژی‌های یکسان روی مکان‌های فعال جذب در سطح جاذب است. معادله ریاضی این مدل چنین است

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

که در آن

K_L ثابت هم‌دمای لانگمیر برحسب لیتر بر میلی‌گرم، q_m حداکثر ظرفیت جذب جاذب برای ایجاد تک لایه برحسب میلی‌گرم بر گرم است.

یک ثابت بدون بعد که پارامتر تعادلی یا ضریب جداسازی، R_L نامیده می‌شود، برای بیان ویژگی اصلی هم‌دمای لانگمیر به کار می‌رود. R_L با معادله زیر توصیف می‌شود

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

که در آن

K_L ثابت تعادلی لانگمیر برحسب لیتر بر میلی‌گرم و C_0 بیشترین غلظت اولیه رنگ‌زا بر حسب میلی‌گرم در لیتر است. مقدار $0 < R_L < 1$ نشان‌دهنده مطلوب بودن فرایند جذب است.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

که در آن

k_2 ثابت سرعت تعادل شبه مرتبه دوم برحسب (g/mg min) است. با بررسی مقدار پارامترهای سینتیک جذب سطحی رنگ‌زای RB 19 روی PEI/MGO در جدول ۱ می‌توان نتیجه گرفت که نتایج سینتیکی مدل شبه مرتبه دوم انطباق بیشتری با داده‌های تجربی دارد. نمودارهای رسم شده مدل‌های خطی سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب در شکل‌های ۷-ا و ۷-ب این موضوع را تأیید می‌کنند. همچنین با توجه به جدول ۱ ظرفیت‌های جذب تعادلی محاسبه شده (q_e) بر مبنای مدل شبه مرتبه دوم ۱۳۳/۳۳ میلی‌گرم بر گرم بود که تطابق بیشتری با ظرفیت‌های جذب تعادلی تجربی دارد. بر اساس این نتایج، سینتیک جذب سطحی رنگ‌زای RB 19 روی PEI/MGO، از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کنند.

جدول ۱- پارامترهای مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم

Table 1. The parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models

Parameters	Kinetics models	Values
Pseudo-first order	k_1 (min ⁻¹)	0.0543
	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	70.129
	R^2	0.9935
Pseudo-second order	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.0015
	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	133.333
	R^2	0.9999

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های هم‌دمایی لانگمیر و فروندلیچ

Table 2. The parameters of Langmuir and Freundlich isotherm models

Parameters	Isotherm models	Values
Langmuir	q_m (mg g^{-1})	208.333
	K_L (L mg^{-1})	0.116
	R_L	0.046
	R^2	0.9982
Freundlich	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	87.45
	n	5.921
	R^2	0.9986

بر مبنای مدل لانگمیر، مقدار $166/7$ میلی‌گرم بر گرم برای ظرفیت جذب MgO در دمای 298 درجه سلسیوس حاصل شد (Nga et al., 2013).

در پژوهشی مقدار q_m برای جذب RB 19 در 301 درجه سلسیوس توسط یک جاذب ارزان قیمت حاصل از پسماندهای کشاورزی (کربن فعال شده بر پایه پوسته نارگیل)، $2/22$ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد (Abdulraheem et al., 2015).

در جدول ۳ حداکثر ظرفیت PEI/MGO برای جذب RB 19 با جاذب‌های دیگر مقایسه شده است. مقایسه نتایج، نشان‌دهنده ظرفیت زیاد کامپوزیت PEI/MGO سنتز شده برای جذب سطحی رنگ‌زا در مقایسه با دیگر جاذب‌ها است. به نظر می‌رسد که وجود گروه‌های آمین در زنجیره پلیمر PEI، گروه‌های کربوکسیل، هیپروکسیل و اپوکسی در نانوذرات GO همراه با نانوذرات اکسید آهن ظرفیت جذب و در نتیجه کارایی نانوکامپوزیت را نسبت به سایر جاذب‌ها افزایش داده است.

۳-۹- قابلیت استفاده مجدد از جاذب

به منظور ارزیابی قابلیت استفاده مجدد از PEI/MGO، شش چرخه جذب/واجذب با استفاده از اتانول به عنوان شوینده برای شستشوی جاذب اشباع‌شده از RB 19 انجام شد. بر اساس نتایج حاصل در شکل ۹ درصد حذف RB 19 پس از شش بار استفاده همچنان بیش از 80 درصد بود. بنابراین PEI/MGO، قابلیت بازیابی خوبی برای حذف مواد رنگ‌زا از آب دارد.

مدل فروندلیچ بر مبنای جذب ناهمگن و چند لایه‌ای جذب‌شونده روی سطح جاذب است. معادله ریاضی این به صورت زیر نوشته می‌شود

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

که در آن

K_F و n ثابت‌های وابسته به دمای فروندلیچ هستند. پارامتر n نشان‌دهنده ناهمگنی سطح است و K_F با ظرفیت جذب متناسب است. مقدار ثابت ناهمگنی سطح، n ، در مدل فروندلیچ برای جذب نامطلوب کمتر از یک است و برای جذب مطلوب در محدوده 1 تا 10 قرار دارد.

مقدار پارامترهای مدل‌های هم‌دمای و ضرایب هم‌بستگی در جدول ۲ آمده است. نمودارهای مدل‌های هم‌دمای در شکل ۸ نمایش داده شده‌اند. نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که ضریب هم‌بستگی برای مدل هم‌دمای فروندلیچ در مقایسه با مدل لانگمیر به یک نزدیکتر است. بنابراین داده‌های تعادلی جذب RB 19 از مدل فروندلیچ پیروی می‌کند. این امر نشان می‌دهد که جذب رنگ‌زای RB 19 در مکان‌های ناهمگن جاذب PEI/MGO به صورت چند لایه رخ می‌دهد و انرژی مکان‌های جذب متفاوت است. مقدار ثابت ناهمگنی سطح، n ، در مدل فروندلیچ بیش از یک است که بیانگر قدرت زیاد جذب میان جاذب و جذب‌شونده است (Farzan and Miralinaghi, 2018).

در این پژوهش، حداکثر ظرفیت جذب سطحی، q_m ، در دمای 298 درجه سلسیوس برابر با $208/333$ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد (جدول ۲). مقدار ضریب جداسازی R_L ، در مدل لانگمیر کمتر از $1/0$ است که جذب سطحی مطلوب را نشان می‌دهد (Ansari et al., 2019).

در پژوهش گک و همکاران، جذب RB 19 با استفاده از خاکستر کاه برنج بررسی شد و مقدار q_m ، $38/24$ میلی‌گرم بر گرم در دمای 298 درجه سلسیوس گزارش شد (Gök et al., 2010). Özcan et al., 2007) نگا و همکاران نیز نانوذرات اکسید منیزیم (MgO) را برای حذف رنگ‌زای فوق به‌کار بردند (Nga et al., 2013, Singh et al., 2016).

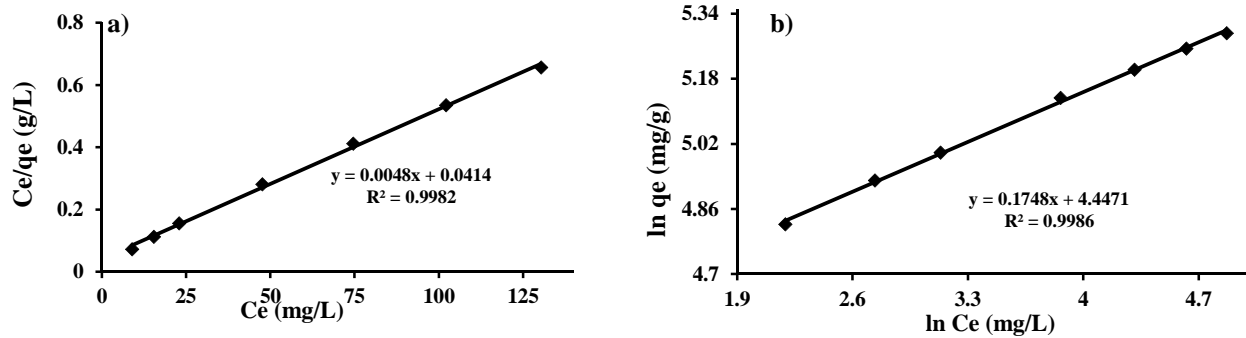


Fig. 8. Linear plots of isotherm models a) Langmuir and b) Freundlich

شکل ۸- نمودارهای خطی مدل‌های هم‌دمایی (a) لانگمیر و (b) فروندلیچ

ویژگی‌های سطحی آن با تکنیک FE-SEM بررسی شد. جذب رنگ‌زای روی جاذب با طیف‌بینی FTIR تأیید شد. بررسی کارایی جاذب سنتز شده برای حذف رنگ‌زای RB 19 از محلول آبی نشان داد که در شرایط بهینه pH برابر ۳ و زمان تماس ۴۵ دقیقه ظرفیت جذب به بیشترین مقدار می‌رسد.

داده‌های تجربی سینتیکی با مدل سینتیکی شبه‌مرتب دوم و داده‌های تجربی تعادلی با مدل هم‌دمای فروندلیچ مطابقت بیشتری داشتند. حداکثر ظرفیت جذب سطحی PEI/MGO، در دمای ۲۹۸ درجه سلسیوس، ۲۰۸/۳۳۳ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد که بسیار بیشتر از ظرفیت جذب کربن فعال تهیه شده از پوسته نارگیل ۲/۲۲ میلی‌گرم بر گرم بود.

علی‌رغم روش ساده سنتز PEI/MGO، هزینه مواد اولیه برای سنتز آن نسبتاً زیاد است. اما در نهایت، با توجه به محدودیت‌های فرایند جذب سطحی روی کربن فعال از جمله ظرفیت جذب پایین، مشکلات جداسازی، فعال‌سازی و احیای مجدد، می‌توان PEI/MGO را به عنوان یک جاذب مغناطیسی کارآمد با ظرفیت جذب زیاد، امکان جداسازی آسان و قابلیت بازیابی مطلوب برای حذف مؤثر مواد رنگ‌زا از محلول آبی مدنظر قرار داد.

۵- قدردانی

به این وسیله، از حمایت دانشگاه آزاد اسلامی واحدهای علوم- تحقیقات و ورامین-پیشوا در انجام این پژوهش قدردانی می‌شود.

References

Abdulraheem, G., Bala, S., Muhammad, S. & Abdullahi, M. 2015. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of CI Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 102, 265-273.

جدول ۳- مقایسه حداکثر ظرفیت جذب رنگ‌زا روی جاذب‌های مختلف

Table 3. The comparison of maximum adsorption capacities of dye onto different adsorbents

Adsorbent	q _m (mg g ⁻¹)	Reference
PEI/MGO	208.333	This research
Rice straw ash	38.24	(Gök et al., 2010)
Magnesium oxide particles	166.7	(Nga et al., 2013)
Coconut shell based activated carbon	2.22	Abdulraheem et al., 2015

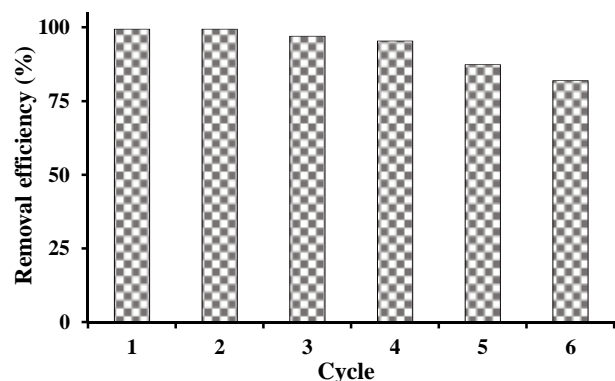


Fig. 9. The reusability of adsorbent

شکل ۹- قابلیت استفاده مجدد از جاذب

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت سه جزئی PEI/MGO سنتز شد و

- Ansari, H., Miralinaghi, M. & Azizinezhad, F. 2019. CoFe₂O₄/chitosan magnetic nanocomposite: synthesis, characterization and application for adsorption of acidic yellow dye from aqueous solutions. *Cellulose Chemistry and Technology*, 53, 191-204.
- Asgari, G., Dargahi, A. & Mobarakian, S. A. 2015. Equilibrium and synthetic equations for index removal of methylene blue using activated carbon from oak fruit bark. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 24, 172-187. (In Persian)
- Asgari, G., Hoseinzadeh, E., Taghavi, M., Jafari, J. & Sidmohammadi, A. 2012. Removal of reactive black 5 from aqueous solution using catalytic ozonation process with bone char. *Jundishapur Journal of Health Sciences*, 4, 21-30.
- Baghapour, M. A., Mahvi, A. H. & Pourfadakari, S. 2013. Thermodynamic analysis of reactive red 198 removal from synthetic wastewater by using multiwall carbon nanotubes. *Health Scope*, 2, 149-155.
- Chen, P., Cao, Z. F., Wang, S. & Zhong, H. 2018. In situ nano-silicate functionalized magnetic composites by (poly) dopamine to improve MB removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 552, 89-97.
- Farooq, M. U. & Jalees, M. I. 2020. Application of magnetic graphene oxide for water purification: heavy metals removal and disinfection. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101044.
- Farzan, M. & Miralinaghi, M. 2018. Optimization of removal efficiency of an anionic dye onto magnetic Fe₃O₄-activated carbon nanocomposite using artificial neural network. *Journal of Environmental Health Engineering*, 6, 42-66.
- Freundlich, H. 1906. Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chem*, 57, 1100-1107.
- Gök, Ö., Özcan, A. S. & Özcan, A. 2010. Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. *Applied Surface Science*, 256, 5439-5443.
- Gul, K., Sohni, S., Waqar, M., Ahmad, F., Norulaini, N. N. & Ak, M. O. 2016. Functionalization of magnetic chitosan with graphene oxide for removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 152, 520-531.
- Hiew, B. Y. Z., Lee, L. Y., Lee, X. J., Thangalazhy-Gopakumar, S., Gan, S., Lim, S. S., et al. 2018. Review on synthesis of 3D graphene-based configurations and their adsorption performance for hazardous water pollutants. *Process Safety and Environmental Protection*, 116, 262-286.
- Ho, Y. S. & McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- Homayonfard, A., Miralinaghi, M., Shirazi, R. H. S. M. & Moniri, E. 2018. Efficient removal of cadmium (II) ions from aqueous solution by CoFe₂O₄/chitosan and NiFe₂O₄/chitosan composites as adsorbents. *Water Science and Technology*, 78, 2297-2307.
- Kakavandi, B., Kalantary, R. R., Esrafilly, A., Jafari, A. J. & Azari, A. 2013. Isotherm, kinetic and thermodynamic of Reactive Blue 5 (RB5) dye adsorption using Fe₃O₄ nanoparticles and activated carbon magnetic composite. *Journal of Color Science and Technology*, 7, 237-248.
- Lagergren, S. K. 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.

- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Liu, H., Zhou, Y., Yang, Y., Zou, K., Wu, R., Xia, K., et al. 2019. Synthesis of polyethylenimine/graphene oxide for the adsorption of U (VI) from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 471, 88-95.
- Liu, Y., Xu, L., Liu, J., Liu, X., Chen, C., Li, G., et al. 2016. Graphene oxides cross-linked with hyperbranched polyethylenimines: preparation, characterization and their potential as recyclable and highly efficient adsorption materials for lead (II) ions. *Chemical Engineering Journal*, 285, 698-708.
- Miralinaghi, M., Moniri, E. & Farzan, M. 2015. Linear and non-linear regression analysis for the adsorption kinetics of reactive dye onto magnetic activated carbon. *Journal of Color Science and Technology*, 9, 225-238.
- Miralinaghi, M., Siri, T. & Moniri, E. 2016. Kinetic modeling of direct yellow dye adsorption onto graphene oxide. *Journal of Color Science and Technology*, 10, 1-11.
- Miralinaghi, P., Kashani, P., Moniri, E. & Miralinaghi, M. 2019. Non-linear kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies of 5-fluorouracil adsorption onto chitosan-functionalized graphene oxide. *Materials Research Express*, 6(6), 065305.
- Monsef Khoshhesab, Z. & Ahmadi, M. 2016. Removal of reactive blue 19 from aqueous solutions using NiO nanoparticles: equilibrium and kinetic studies. *Desalination and Water Treatment*, 57, 20037-20048.
- Nga, N. K., Hong, P. T. T., Dai Lam, T. & Huy, T. Q. 2013. A facile synthesis of nanostructured magnesium oxide particles for enhanced adsorption performance in Reactive Blue 19 removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 398, 210-216.
- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y. & Özcan, A. S. 2007. Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of Hazardous Materials*, 140, 173-179.
- Sahraei, R., Hemmati, K. & Ghaemy, M. 2016. Adsorptive removal of toxic metals and cationic dyes by magnetic adsorbent based on functionalized graphene oxide from water. *RSC Advances*, 6, 72487-72499.
- Singh, M., Dosanjh, H. S. & Singh, H. 2016. Surface modified spinel cobalt ferrite nanoparticles for cationic dye removal: kinetics and thermodynamics studies. *Journal of Water Process Engineering*, 11, 152-161.
- Soleimani, K., Tehrani, A. D. & Adeli, M. 2018. Bioconjugated graphene oxide hydrogel as an effective adsorbent for cationic dyes removal. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147, 34-42.
- Tanhaei, B., Ayati, A. & Sillanpää, M. 2019. Magnetic xanthate modified chitosan as an emerging adsorbent for cationic azo dyes removal: kinetic, thermodynamic and isothermal studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 121, 1126-1134.
- Wang, M., Cai, L., Jin, Q., Zhang, H., Fang, S., Qu, X., et al. 2017. One-pot composite synthesis of three-dimensional graphene oxide/poly (vinyl alcohol)/TiO₂ microspheres for organic dye removal. *Separation and Purification Technology*, 172, 217-226.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. & Ang, H. M. 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184.
- Zhang, J., Azam, M. S., Shi, C., Huang, J., Yan, B., Liu, Q., et al. 2015. Poly (acrylic acid) functionalized magnetic graphene oxide nanocomposite for removal of Methylene Blue. *RSC Advances*, 5, 32272-32282.