

کاربرد آزولای اصلاح شده با نانوذرات مگنتیت به عنوان جاذب جهت حذف ماده رنگزای بریلیانت آبی

شهاب شریعتی^۱، میثم بوستانی^۲، فاطمه شریعتی^{۳*}، سارا رهنما^۴

۱- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۳۳۵-۳۵۱۶

۲- کارشناس ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۳۳۵-۳۵۱۶

۳- استادیار، گروه محیط زیست، واحد لاهیجان، دانشگاه آزاد اسلامی، لاهیجان، ایران، صندوق پستی: ۱۶۱۶

۴- کارشناس ارشد، باشگاه پژوهشگران جوان واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۳۳۵-۳۵۱۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۷/۲۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۴۰۰/۴/۱۲

چکیده

آزولا امروزه به معضلی در زیستگاه‌های آبی تبدیل شده است. همچنین وجود رنگ‌ها در آب و پساب حاصل از صنایع باعث آلودگی آب‌ها می‌شود. در این تحقیق، کاربرد آزولای اصلاح شده با نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) به عنوان جاذب طبیعی در حذف رنگزای بریلیانت - آبی بررسی شد. اندازه و ساختار نانوذرات به وسیله SEM و FT-IR مورد بررسی قرار گرفت و اندازه ذرات کمتر از ۴۰ نانومتر گزارش شد. متغیرهای مؤثر بر حذف رنگ شامل pH محلول، قدرت یونی، وزن جاذب، زمان هم‌زدن و حجم محلول بهینه گردید. سینتیک جذب رنگزای بریلیانت - آبی بر روی آزولای اصلاح شده با نانوذرات مغناطیسی نشان داد از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند که نشان‌گر جذب شیمیایی رنگزای بریلیانت آبی بر روی نانوذرات مغناطیسی می‌باشد. بر اساس ایزوترم‌های جذبی، فرآیند جذب از ایزوترم جذبی فرنلدلیچ تبعیت می‌نماید. با استفاده از پودر آزولای اصلاح شده با نانوذرات مگنتیت، حذف رنگزای بریلیانت آبی با کارایی بالا و طی زمان بسیار کوتاهی انجام می‌گیرد که این مزیت‌ها امکان استفاده از این ذرات را در تصفیه محلول‌های حاوی رنگ میسر می‌سازد. واژه‌های کلیدی: آزولا، بریلیانت آبی، نانوذرات مگنتیت، جذب سطحی.

Application of Magnetite Nanoparticle Modified Azolla as an Adsorbent for Removal of Brilliant Blue Dye

Sh. Shariati¹, M. Bostani¹, F. Shariati^{2*}, S. Rahnema³

1- Department of Chemistry, Islamic Azad University, P. O. Box: 41335-3516, Rasht, Iran.

2- Department of Environment, Islamic Azad University, P. O. Box: 1616, Lahijan, Iran.

3- Young Researchers and Elite Club, Rasht Branch, Islamic Azad University, P. O. Box: 41335-3516, Rasht, Iran

Received: 07-04-2020

Accepted: 18-10-2020

Available online: 03-07-2021

Abstract

Nowadays, Azolla become a problem in aquatic habitats. Also, the existence of colors in the water and the effluent of industries cause water contamination. In this research, the application of surface modified Azolla with nanoparticles of magnetite (Fe_3O_4) as a natural sorbent has been studied in removal of brilliant blue dye. The size and structure of the nanoparticles were examined by SEM and FT-IR, and particle size was less than 40 nm. Dye removal parameters including solution pH, ionic strength, absorbent weight, stirring time and solution volume have been optimized. The kinetic of brilliant blue adsorption on surface modified Azolla by magnetic nanoparticles showed that it is followed pseudo-second-order kinetic which indicate the chemical adsorption of the dye on magnetite nanoparticle. Based on adsorption isotherms the process is coherent with Freundlich model. By using Azolla powder surface modified with magnetite nanoparticles, color removal is done in a very short time with high efficiency, which has the advantage of the application of these particles in treatment of wastewaters containing colored compounds J. Color Sci. Tech. 15(2021), 131-141©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Azolla, Brilliant blue, Magnetite nanoparticles, Surface adsorption.

۱- مقدمه

چشمگیری آن‌ها را از حالت توده ماده مجزا می‌کند [۲۷]. در بین انواع نانوذرات فلزی، نانوذرات مغناطیسی به دلیل جداسازی آسان با یک میدان مغناطیسی خارجی و ظرفیت بالای آن‌ها برای استفاده در زمینه‌های گوناگون مانند تولید مواد پیشرفته، پزشکی، شیوه‌های تشخیص، انرژی و تصفیه آب بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند [۲۸-۳۴]. از این‌رو در بین انواع نانوذرات مغناطیسی، نانوذرات آهن به ویژه نانوذرات سوپر پارامغناطیس Fe_3O_4 (مگنتیت) به دلیل فراوانی، ارزانی، عدم سمیت، واکنش سریع، انطباق‌پذیری زیستی خوب، عدم حفظ مغناطیس باقی‌مانده بعد از حذف میدان مغناطیسی خارجی و توانایی و بازدهی بالا در جذب آلاینده‌ها از آب‌های آلوده بیشتر مورد توجه بوده است [۳۵-۳۸].

آزولا نوعی سرخس با برگ‌های کوچک به رنگ سبز تیره یا قرمز قهوه‌ای با طول نهایتاً ۲٫۵ سانتی‌متر می‌باشد. این گیاه برای نخستین بار در سال ۱۸۷۳ میلادی شناسایی شد و تاکنون شش گونه از این گیاه در جهان به ثبت رسیده است. آزولا در هم‌زیستی با جلبک سبز - آبی آنابینا قابلیت جذب نیتروژن هوا را به دست می‌آورد که وظیفه تأمین مواد غذایی جلبک به عهده آزولا است و نیتروژن جذب‌شده به وسیله جلبک به شکل آمونیم به آزولا منتقل و از آن آمینواسید ساخته می‌شود. آزولا دارای خصوصیات منحصر به فرد بوده، به طوری که توانایی سازگاری آن با محیط بسیار اعجاب‌آور است و به راحتی و با سرعت زیاد با محیط مأنوس می‌شود. سرخس آزولا یکی از گونه‌های گیاهی وارداتی است که گونه فیلیکولوفیدس به ایران وارد شده است و در دهه اخیر اکثر مرداب‌ها، شالیزارها و برکه‌های شمال کشور را به سلطه خود درآورده است. مرکز اصلی این گونه امریکاست، ولی در استرالیا، نیوزیلند، انگلستان، آلمان، چک و اسلواکی و ژاپن نیز وجود دارد. این گیاه در برابر سرما مقاوم‌تر از سایر گونه‌هاست. ریشه‌های معلق آزولا، تمام و یا بیشتر املاح آب را جذب و صرف رشد و تکثیر خود می‌کند [۳۹].

در این تحقیق سنتز نانوکامپوزیت آزولای مغناطیسی و بررسی قابلیت این جاذب در حذف رنگزا بریلینت آبی از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار می‌گیرد. ایده استفاده از آزولا به عنوان جاذب، به دلیل قابلیت بالای آن در جذب، قیمت ارزان و فراوانی در تالاب‌های انزلی و سایر آبگیرها می‌باشد. طبق بررسی به عمل آمده تاکنون گزارشی در خصوص استفاده از نانوکامپوزیت آزولای مغناطیسی به عنوان جاذب جهت حذف رنگزا بریلینت آبی از نمونه‌های آبی منتشر نشده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

کلرید آهن (III) شش آبه ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 99.0%)، کلرید آهن (II) چهار آبه ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 99.7%) و آمونیاک (25% NH_4OH) همگی از شرکت مرک تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. آزولای جمع‌آوری‌شده از

امروزه آلودگی منابع آب یکی از مشکلات اساسی به شمار می‌رود. از انواع آلاینده‌ها می‌توان به فلزات سنگین، ترکیبات رنگی، ترکیب رادیواکتیو، ترکیبات آلی و غیرآلی اشاره نمود [۱]. از آنجایی که رنگ‌ها کاربردهای گسترده‌ای در صنایع گوناگون دارند، می‌توانند به عنوان آلاینده‌های اصلی در پساب‌های صنعتی به شمار آیند. کاهش فعالیت فتوسنتزی گیاهان آبی به دلیل کاهش نفوذ در آب‌های آلوده [۲]، افزایش اکسیژن‌خواهی زیست‌شیمیایی، تولید بوی نامطبوع و آزادکردن مواد سمی از معایب این آلاینده‌هاست [۳، ۴]. پساب‌های حاوی رنگ به سختی قابل تصفیه هستند، زیرا رنگ‌ها ترکیبات سرسخت و مقاوم در برابر هضم و پایدار در برابر معرف‌های اکسند هستند. امروزه متخصصان متوجه شده‌اند که جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های ارزان‌قیمت یک روش خوب و اقتصادی برای آلودگی‌زدایی پساب از ترکیبات رنگی است [۵، ۶]. جذب سطحی به‌وسیله نانوذرات فلزی یک فناوری سازگار با محیط زیست است که در سال‌های اخیر به عنوان عامل مؤثری برای از بین بردن آلودگی‌های زیستی پساب مورد بررسی قرار گرفته است [۷-۹]. مطالعات چندی در این زمینه انجام شده است شامل استفاده از نانوکامپوزیت پلی‌پیرول/کیتوسان/گرافن اکسید برای حذف رنگزا Ponceau 4R [۱۰]، حذف رنگزا اسید قرمز ۱۸ با ژئولیت طبیعی اصلاح‌شده [۱۱]، حذف رنگزا Ponceau 4R با نانوکامپوزیت مغناطیسی مزوپور کیت ۶ اصلاح‌شده با گروه آمین [۱۲]، حذف رنگزا اسید قرمز ۱۸ با کربن فعال حاصل از ساقه آفتابگردان اصلاح‌شده با ذرات آهن [۱۳]، حذف رنگ‌های قرمز آزو با نانولوله‌های کربن چندلایه و کربن فعال [۱۴]، حذف هم‌زمان چهار آلاینده رنگی با نانوکامپوزیت مغناطیسی مزوپور سیلیس کیت ۶ [۱۵]، حذف رنگدانه‌های کاتیونی با نانوکامپوزیت گرافن سه‌بعدی [۱۶]، حذف رنگزا زرد راکتیو با کربن مزوپور مغناطیسی نانو [۱۷]، حذف رنگزا سافرائین با نانوکامپوزیت مغناطیسی مزوپور سیلیکا SBA-3 دارای گروه عاملی سولفونیک اسید [۱۸]، حذف قرمز کنگو، متیلن آبی و یون $Cr(VI)$ با سرپنتین طبیعی [۱۹]، حذف متیل سبز با مزوپور مغناطیسی کیت ۶ دارای گروه عاملی سولفونیک اسید [۲۰]، جذب بلور بنفش و متیلن آبی با برگ‌های انجیر و آزولای اصلاح‌شده با نانوذرات آهن مغناطیسی [۲۱]، جذب مالاشیت گرین با جاذب‌های طبیعی اصلاح‌شده با نانوذرات مغناطیسی [۲۲]، حذف متیلن آبی با آزولای زنده و مرده همراه با نانوذرات آهن [۲۳]، جذب رنگزای ایندیگو با نانوالیاف مغناطیسی کیتوسان-اسید ایتاکونیک [۲۴] و حذف رنگزای اسید نارنجی ۷ با پر مرغ و کربن آن [۲۵].

نانوذرات مغناطیسی به ذراتی با ماهیت مستقل و با ابعاد بیشینه 100nm و دارای عناصر مغناطیسی گفته می‌شود [۲۶]. این ذرات دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بی‌ظیر هستند که به طور

پس از افزایش آخرین قطره، محلول به مدت ۱۰ دقیقه تحت همان شرایط هم زده شد. در نهایت رسوبات سیاه رنگ توسط آهن ربای مغناطیسی جمع آوری گردید و چهار بار با آب مقطر شستشو داده و در آن در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت خشک شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ریخت شناسی نانوکامپوزیت $Azolla@Fe_3O_4$ به

وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی

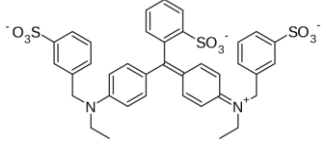
نانوکامپوزیت آزو لای مغناطیسی جهت تعیین ریخت شناسی، شکل و تخمین اندازه ذرات در ابعاد نانو توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (SEM) مورد بررسی و تجزیه قرار گرفتند که نتایج مطلوبی مشاهده گردید. شکل ۱، تصویر SEM مربوط به نانوکامپوزیت آزو لای مغناطیسی را نشان می دهد. همان طور که در تصویر مشخص است، ذرات مگنتیت از اندازه مناسبی برخوردارند. بر اساس تصویر به دست آمده متوسط اندازه ذرات کمتر از ۴۰ nm تخمین زده شده است.

۳-۲- شناسایی نانوساختار $Azolla@Fe_3O_4$ با طیف بینی زیر

قرمز با تبدیل فوریه

برای مطالعه دقیق تر ساختار نانوذرات آزو لای مغناطیسی سنتزی از روش طیف بینی زیر قرمز با تبدیل فوریه^۳ استفاده شد. طیف FT-IR نانوذرات سنتز شده در شکل ۲ ارائه شده است. در این تصویر نوار جذبی در 580 cm^{-1} مربوط به پیوند ارتعاشی کششی Fe-O، نوار جذبی در 1045 cm^{-1} مربوط به پیوند C-O، نوار جذبی موجود در 1400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی $(CH_2)_n$ و نوارهای جذبی 3163 cm^{-1} و 3396 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند O-H می باشند. با توجه به طیف زیر قرمز، نانوکامپوزیت آزو لای مغناطیسی به طور موفقیت آمیزی سنتز شده است.

جدول ۱: ویژگی های رنگزای بریلیانت آبی.

ساختار شیمیایی	
	
$C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$	فرمول مولکولی
۷۹۲٫۸۵	وزن مولکولی (گرم بر مول)
خانواده تری آریل متان	دسته بندی
۹-۴۵-۳۸۴۴	ثبت CAS
۴۲۰۹۰	شاخص رنگ ^۴

2- Scanning Electron Microscope

3- Fourier-Transform Infra Red spectroscopy (FT-IR)

4- Color index

تالاب انزلی، آب دوبار تقطیر، رنگزای بریلیانت آبی ($C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$)، الک با مش ۲۰ (معادل قطر منافذ $0.341\text{ }\mu\text{m}$ ، اینچ)، صافی با مش ۲۰۰ (معادل قطر منافذ $0.029\text{ }\mu\text{m}$ ، اینچ)، هاون عقیق، بالن سه دهانه پیرکس با حجم ۵۰۰ میلی لیتر، آهن ربای مغناطیسی با قدرت ۱٫۴ تسلا، دستگاه طیف سنج مرئی-فرابنفش (UV-Vis) دوپرتویی مدل 6300pc ساخت شرکت MAPADA (چین)، pH متر (EDT) مدل GP353 (انگلستان)، همزن مغناطیسی مدل L81 ساخت شرکت LABINCO (هلند)، ترازوی دیجیتال جهت توزین مواد با دقت 0.0001 گرم مدل FA2004B، آون ساخت کمپانی Memmert (آلمان)، دستگاه FT-IR از کمپانی Shimadzu مدل 8900 (ژاپن) استفاده شدند. مشخصات رنگزای بریلیانت آبی در جدول ۱ ذکر شده است.

۲-۲- روش کار

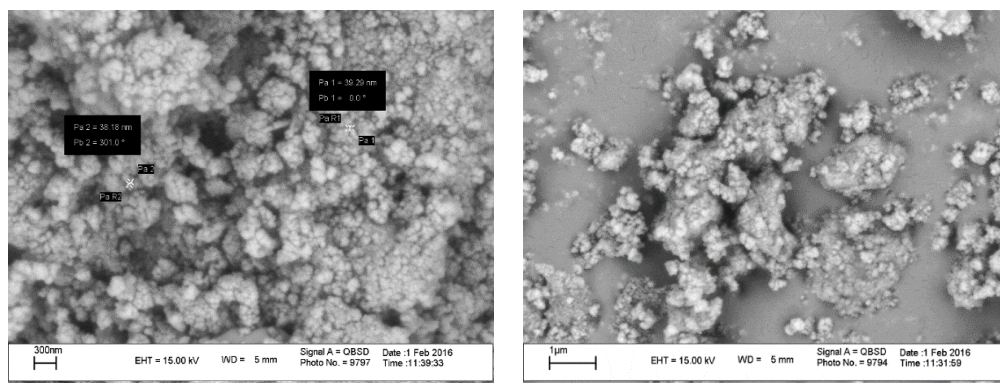
۲-۲-۱- تهیه پودر آزو لای

ابتدا سرخس آزو لای فیلیکولوئیدس^۱ از تالاب انزلی و شالیزارهای استان گیلان تهیه شد. پس از چندین مرحله غوطه وری در آب جهت پاک سازی، شستشوی آن دو بار با آب شهر و سه بار با آب مقطر انجام گردید تا از هر گونه آلودگی پاک گردد. برای تهیه پودر آزو لای، آزو لای پاک سازی شده پس از خشک شدن در دمای محیط، در آون در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک (یک شبانه روز) و سپس در هاون ساییده شد. پودر حاصل از الکی با مش ۲۰۰ عبور داده شد تا پودر یکنواختی با قطری کمتر از ۷۴ میکرون تهیه گردد. طی مراحل انجام گرفته، از سرخس سبزرنگ آزو لای توده پودری قهوه ای رنگ آن به دست آمد. برای اصلاح سطح این ذرات و ایجاد خاصیت مغناطیسی در آن ها جهت تسهیل در جداسازی، از نانوذرات مگنتیت به روش رسوب دهی شیمیایی استفاده شد.

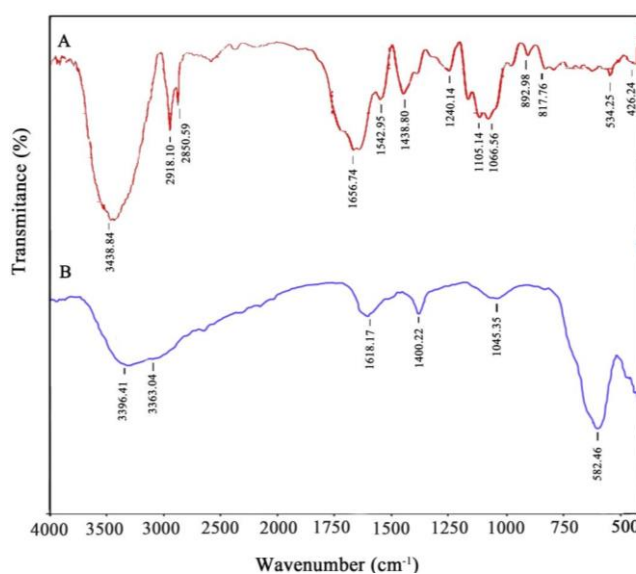
۲-۲-۲- سنتز پودر آزو لای مغناطیسی

نانوکامپوزیت آزو لای مغناطیسی به روش هم رسوبی شیمیایی و با پیش ماده های کلریدهای آهن (III) و (II) با نسبت مولی ۱:۲ سنتز شدند [۴۰]. ابتدا محلولی به حجم ۵۰ میلی لیتر از نمک های آهن در یک بالن حجم سنجی تهیه گردید و سپس به قیف دکانتور انتقال داده شد و به مدت ۲۰ دقیقه گاز نیتروژن به منظور خروج اکسیژن محلول و جلوگیری از فرآیند اکسایش در محلول دمیده شد. محلولی از آمونیاک با غلظت ۴٫۵ مولار تهیه و یک گرم پودر آزو لای به آن اضافه شد. محلول فوق به بالن سه دهانه انتقال داده و تحت گاز نیتروژن تا دمای ۸۰ درجه سانتی گراد گرم شد. سپس مخلوط نمک های آهن به صورت قطره قطره و تحت هم زدن شدید به وسیله همزن مکانیکی به محلول آمونیاک افزوده شد. افزایش قطره قطره مخلوط آهن منجر به کاهش قطر و توزیع اندازه نانوذرات می گردد.

1- Azolla filiculoides Lam



شکل ۱: تصویر SEM نانوکامپوزیت آزولای مغناطیسی سنتز شده.



شکل ۲: طیف FT-IR پودر آزولا (A) و نانوکامپوزیت آزولای مغناطیسی سنتزی (B).

۳-۳- آزمایش‌های جذب

به جهت بررسی عوامل مؤثر بر میزان حذف رنگزای بریلیانت آبی، به دست آوردن شرایط بهینه، صرفه‌جویی در وقت و هزینه و رسیدن به بالاترین کارایی حذف، از روش طراحی آزمایش تاگوچی^۱ استفاده گردید. هدف عمده از روش طراحی آزمایش تاگوچی تعیین اثرات اصلی هر یک از مشخصه‌ها، تعیین شرایط بهینه و تخمین نتایج در شرایط بهینه است. در این تحقیق تأثیر ۵ مشخصه pH (۵، ۴، ۳، ۲)، وزن جاذب (۰، ۰۰۵، ۰، ۰۰۵، ۰، ۰۸، ۰، ۱، ۰، ۱۵، ۰، ۲۰، ۰، ۳۰، ۰، ۴۰، ۰، ۵۰، ۰، ۶۰، ۰، ۷۰، ۰، ۸۰، ۰، ۹۰، ۱۰۰)، زمان تماس (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ دقیقه)، حجم نمونه (۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ میلی‌لیتر) در ۴ سطح، بر کارایی حذف و ظرفیت جذب نانوکامپوزیت آزولای مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفت. قدرت یونی محلول به عنوان معیاری از جاذبه و دافعه الکترواستاتیک ناشی از تعداد و بار یون‌های موجود در محلول مورد

بررسی قرار گرفت و برای این منظور از افزایش غلظت‌های مشخصی از نمک کلرید سدیم به درون محلول استفاده شد. از آرایه L16 برای انجام آزمایش‌ها استفاده شد و به جهت کم اثر نمودن خطاهای موجود از روش ترتیب تصادفی ۱۶ آزمایش استفاده شد. بر این اساس، توسط نرم‌افزار Minitab 18، ۱۶ آزمایش طراحی و به ترتیب تصادفی مشخص شده، آزمایش‌ها انجام گرفت.

در تمام آزمایش‌های بهینه‌سازی، غلظت محلول رنگ ثابت و برابر با ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شد و از یک مگنت و همزن مغناطیسی با سرعت هم‌زدن ثابت (۴۰۰ rpm) استفاده شد. pH محلول با استفاده از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم با غلظت‌های ۰،۱ و ۰،۰۱ مولار تنظیم گردید. پس از اتمام زمان واکنش، ظرف محلول بر روی آهنربای ۱،۴ تسلا قرار گرفت تا نانوذرات واکنش داده با رنگ‌تشنین شوند. سپس مایع رویی ظرف برداشته شد و غلظت باقی‌مانده رنگزای بریلیانت آبی با استفاده از دستگاه مرئی - فرابنفش

1- Taguchi method

آمین دار را بررسی نمودند، هم‌خوانی دارد [۱۵].

۳-۳-۳- اثر وزن جاذب بر میزان حذف رنگزای بریلیانت آبی
مقدار جاذب به دلیل ارتباط با ظرفیت جاذب نقش تعیین‌کننده در فرآیند جذب سطحی دارد و در بین مشخصه‌ها از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب، میزان جذب رنگ بر سطح نانوجاذب و حذف آن از محیط آبی افزایش می‌یابد که این پدیده را می‌توان به افزایش مکان‌های تماس جاذب و دسترسی بیشتر به مکان‌های جذب توسط مولکول‌های ماده رنگ‌زا نسبت داد. در وزن جاذب ۰,۰۸ گرم مقدار قابل توجهی از رنگزای بریلیانت آبی جذب شد، لذا وزن ۰,۰۸ گرم از جاذب به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید. این مقدار با یافته‌های سایر محققین در حذف رنگ با نانوذرات مغناطیسی از محلول‌های آبی هم‌خوانی دارد [۱۲، ۱۵، ۱۸، ۲۳].

۳-۳-۴- اثر قدرت یونی بر میزان حذف رنگزای بریلیانت آبی
تأثیر قدرت یونی بر کارایی حذف رنگ از طریق افزایش مقادیر مختلفی از سدیم کلراید به محلول‌های بریلیانت آبی با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت کلرید سدیم، میزان حذف رنگ کاهش می‌یابد. افزایش غلظت نمک باعث تشکیل یک لایه پوشاننده روی سطح نانوجاذب مغناطیسی شده و مانع برهم‌کنش الکترواستاتیک بین سطح جاذب با رنگ می‌شود. بعد از بررسی نتایج حاصل از قدرت یونی محلول نتیجه گرفته شد که قدرت یونی بهینه برای انجام این آزمایش برابر با صفر و بدون افزایش نمک می‌باشد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود در عدم حضور نمک کارایی حذف بهبود می‌یابد و این یافته با نتایج سایر محققین در خصوص حذف رنگ با نانوذرات مغناطیسی هم‌خوانی دارد [۱۲، ۱۵، ۲۰].

(UV-Vis) در طول موج بیشینه ۶۲۷ نانومتر تعیین گردید. کارایی جذب نانوذرات از رابطه ۱ به دست می‌آید.

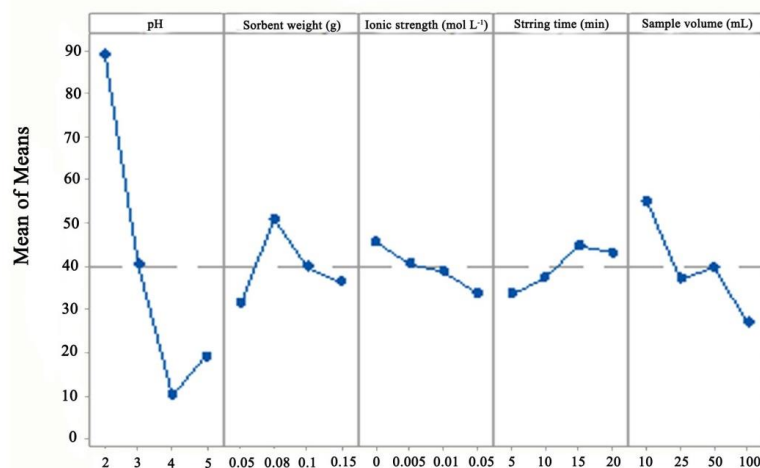
$$E = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

۳-۳-۱- نتایج حذف رنگزای بریلیانت آبی

پس از انجام آزمایش‌های بهینه‌سازی طبق طراحی انجام شده، محاسبات آماری انجام و میانگین اثرات اصلی هر فاکتور در سطوح مختلف توسط نرم‌افزار مینی‌تب (نسخه ۱۸) به دست آمد (شکل ۳). طبق نتایج آزمایش‌ها و محاسبات تحلیل آماری ANOVA شرایط بهینه وزن جاذب (۰,۰۸ گرم)، قدرت یونی (بدون افزایش نمک)، pH (۲)، حجم نمونه (۱۰ میلی‌لیتر) و زمان تماس (۱۵ دقیقه) به دست آمد.

۳-۳-۲- اثر pH بر میزان حذف رنگزای بریلیانت آبی

جذب رنگ بر سطح جاذب در محیط آبی کاملاً به pH محلول بستگی دارد. pH محلول روی بار سطحی جاذب اثر گذاشته و درجه یونیزاسیون رنگ را تغییر می‌دهد. در نتیجه، این مساله منجر به تغییر در سینتیک واکنش جذب و خصوصیات تعادلی بین جاذب و رنگزای بریلیانت آبی در فرآیند جذب سطحی می‌گردد. جذب سطحی گونه‌های مختلف آنیونی و کاتیونی بر روی چنین جاذب‌هایی، بر اساس رقابت در جذب سطحی یون‌های H^+ و OH^- با ماده جذب‌شونده تعریف می‌شود. در شکل ۳ مشاهده می‌گردد که در pHهای اسیدی به دلیل غلظت بالای یون H^+ درون محلول و جذب سطحی آن بر روی نانوکامپوزیت، گروه‌های فعال موجود در سطح نانوکامپوزیت پیشنهادی، جزئی بار مثبت پیدا می‌نماید و جهت اتصال رنگ آنیونی برلیانت بلو مستعدتر عمل می‌کنند. این نتایج با یافته‌های مطالعه شریعتی و همکاران که جذب هم‌زمان بریلیانت آبی با سه رنگ دیگر بر سطح نانوکامپوزیت مغناطیسی مزوپور کیت -۶



شکل ۳: منحنی‌های میانگین اثرات اصلی هر مشخصه در سطوح مختلف بر میزان کارایی حذف رنگزای بریلیانت آبی.

قابل بیان است که از طریق داده‌های تجربی محاسبه می‌شود [۴۱]. روابط ۲ تا ۴ به ترتیب بیانگر سینتیک شبه‌مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون‌ذره‌ای می‌باشند.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (2)$$

q_e مقدار ماده رنگزای جذب‌شده در حالت تعادل (mg g^{-1})، q_t مقدار ماده رنگزای جذب شده در زمان t (mg g^{-1}) و K_1 ثابت سرعت سینتیکی مرتبه اول (min^{-1}) می‌باشد.

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

q_e مقدار ماده رنگزای جذب شده در حالت تعادل (mg g^{-1})، q_t مقدار ماده رنگزای جذب شده در زمان t (mg g^{-1}) و K_2 ثابت سرعت سینتیکی مرتبه دوم ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) می‌باشد.

$$q_t = k_p t^2 + C \quad (4)$$

q_t مقدار ماده جذب شده (mg g^{-1}) در زمان t ، K_p ثابت سرعت برای نفوذ درون‌ذره‌ای ($\text{mg g}^{-1/2} \text{min}^{-1/2}$) و C ثابتی است که به ضخامت لایه مرزی بستگی دارد و از روی عرض از مبدأ q_t برحسب $t^{1/2}$ قابل محاسبه می‌باشد. چنانچه رسم منحنی q_t برحسب $t^{1/2}$ منجر به ایجاد خط مستقیمی شود، در آن صورت می‌توان گفت فرآیند جذب تحت کنترل نفوذ درون‌ذره‌ای است. چنانچه نتایج منجر به ایجاد چندین خط شوند، در این صورت دو یا چند مرحله، فرآیند جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهند.

برای تعیین سینتیک فرآیند جذب رنگ، آزمایش‌ها و محاسبات در دو غلظت ۱۰ و 100 mg l^{-1} انجام شد. آزمایش‌های سینتیک در غلظت‌های ۱۰ و 100 mg l^{-1} به این صورت انجام گرفت که میزان جذب نمونه در شرایط بهینه در زمان‌های ۳۰ ثانیه و ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۵، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه اندازه‌گیری شد. نتایج محاسبات نشان داد که فرآیند جذب در هر دو غلظت از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند که بیان‌گر غالب بودن فرآیند سازوکار جذب شیمیایی می‌باشد. شکل ۴ (A تا F) به ترتیب نشان‌دهنده نمودارهای سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون‌ذره‌ای برای دو غلظت ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. نتایج حاصل از سینتیک شبه مرتبه دوم در دو غلظت ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در جدول ۲ نشان داده شده است.

۳-۵- بررسی ایزوترم‌های جذبی

رابطه تعادلی بین مقدار ماده‌ی جذب شده بر سطح جاذب و غلظت تعادلی آن در محلول در دمای ثابت با ایزوترم‌های جذبی بیان می‌شود.

۳-۳-۵- زمان تماس جاذب با محلول بر میزان حذف رنگزا بر بیلیان آب

بر اساس داده‌های جذبی، بالاترین میزان حذف در زمان تماس ۱۵ دقیقه مشاهده می‌گردد که بیانگر سرعت بالای حذف رنگزای بر بیلیان آب به وسیله جاذب می‌باشد. هم‌چنین با افزایش زمان تماس، نه تنها افزایش در میزان حذف مشاهده نشد، بلکه به دلیل واجذب نسبی رنگ در محیط آبی تا حدودی افزایش در جذب قرائت شده محلول باقی‌مانده و در نتیجه کاهش حذف مشاهده گردید. بنابراین زمان تماس بهینه جهت حذف، ۱۵ دقیقه در نظر گرفته شد. این مقدار با نتایج ذکر شده در برخی مقالات هم‌خوانی دارد [۱۲، ۱۷، ۱۸، ۴۰].

۳-۳-۶- اثر حجم نمونه بر میزان حذف رنگزا بر بیلیان آب

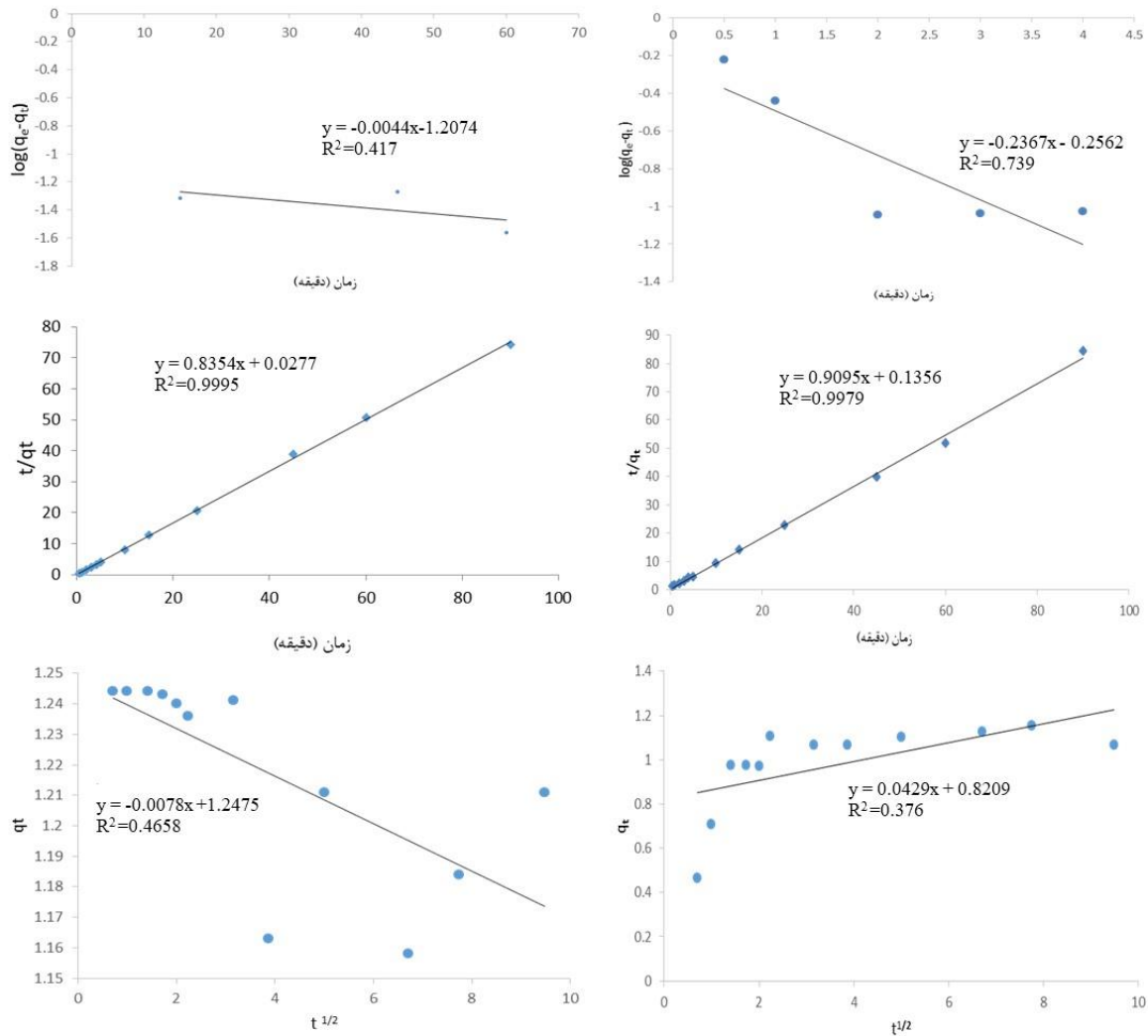
اثر حجم نمونه به عنوان یکی از عوامل مؤثر بر کارایی حذف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش حجم نمونه از ۱۰ میلی‌لیتر به ۱۰۰ میلی‌لیتر، درصد حذف کاهش می‌یابد (شکل ۳). همان‌طور که مشاهده می‌شود در حجم‌های کمتر به دلیل فضای کمتر برای حرکت ذرات، امکان برخورد رنگ با جاذب پیشنهادی بیشتر می‌شود و کارایی حذف افزایش می‌یابد. لذا حجم ۱۰ میلی‌لیتر به عنوان حجم بهینه برای مراحل بعدی انتخاب شد. موضوع کاهش در کارایی حذف با افزایش حجم نمونه با یافته‌های سایر محققین هم‌خوانی دارد [۱۸، ۴۰].

۳-۴- مطالعات سینتیکی جذب رنگزا بر بیلیان آب

به منظور بررسی عوامل مؤثر بر سرعت فرآیند جذب، مطالعه سینتیک فرآیند ضروری است. در این تحقیق، مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون‌ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفتند. مدل سینتیکی شبه مرتبه اول نشان می‌دهد که نفوذ درون یک لایه مرزی اتفاق می‌افتد و بر مبنای ظرفیت جاذب می‌باشد که در آن تغییرات در مقدار جذب با زمان، متناسب با تعداد مکان‌های اشغال نشده در سطح جاذب است [۴۱]. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مکانیسم غالب کنترل‌کننده در فرآیند جذب سطحی بوده و بر مبنای جذب فاز جامد می‌باشد که در آن سرعت اشغال مکان‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد مکان‌های اشغال نشده است. هم‌چنین بیان می‌کند که جذب شیمیایی مرحله کندکننده فرآیند جذب سطحی است [۴۱]. برای بررسی سازوکار سینتیک جذب از نفوذ درون‌ذره‌ای استفاده می‌شود. فرآیند کمی جذب ممکن است، توسط یک یا چندین مرحله شامل نفوذ خارجی یا نفوذ در فیلم، نفوذ درون منافذ، نفوذ به سطح و جذب روی سطح منافذ و یا ترکیبی از آن‌ها کنترل شود. در محلولی که سریعاً هم‌زده می‌شود، انتقال جرم از طریق نفوذ توسط یک ضریب نفوذ ظاهری

جدول ۲: نتایج سینتیک شبه مرتبه دوم در غلظت های ۱۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر

R ²	سینتیک شبه مرتبه دوم		غلظت
	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	
۰,۹۹۹۵	۲۵,۲۵	۱,۱۹۷	۱۰ mg l ⁻¹
۰,۹۹۷۹	۶,۱۳۴	۱,۰۹۹	۱۰۰ mg l ⁻¹



شکل ۴: منحنی سینتیک شبه مرتبه اول مربوط به غلظت های ۱۰ mg l⁻¹ (A) و ۱۰۰ mg l⁻¹ (B)، منحنی سینتیک شبه مرتبه دوم مربوط به غلظت های ۱۰۰ mg l⁻¹ (C) و ۱۰۰ mg l⁻¹ (D)، منحنی سینتیک درون ذره ای مربوط به غلظت های ۱۰ mg l⁻¹ (E) و ۱۰۰ mg l⁻¹ (F).

مغناطیسی تحت شرایط بهینه و در غلظت های ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ mg l⁻¹ انجام شد و دو مدل ایزوترمی فروندلیچ و لانگمویر مورد مطالعه قرار گرفت.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (۵)$$

$$\log q_e = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (۶)$$

در مدل جذبی لانگمویر (رابطه ۵) فرض بر این است که جذب به صورت تک لایه در سطح آزاد جاذب اتفاق می افتد و جاذب ظرفیت محدودی برای جذب دارد و ساختار سطح همگن و یکنواخت است و در آن مکان های جذبی با هم برابرند. در مدل فروندلیچ (رابطه ۶)، فرض بر این است که جذب به صورت چند لایه در سطح جاذب اتفاق می افتد و این مدل برای سطوح ناهمگن به کار می رود. مطالعات ایزوترم های جذبی رنگزای بریلیانت آبی با استفاده از نانوجاذب آزو لای

دستگاه طیف‌سنج مرئی - فرابنفش اندازه‌گیری شد و میزان درصد حذف برای هر نمونه با استفاده از رابطه درجه‌بندی تعیین شد. برای هر نمونه، ۵ بار آزمایش تکرار شد. نتایج کارآیی حذف رنگزای بریلیانت آبی در سه نمونه حقیقی به صورت آب شهر رشت: 96.6 ± 0.4 ، آب رودخانه زرجوب: 92.6 ± 0.2 و آب چاه بندر انزلی: 96.6 ± 0.4 به دست آمد که بیانگر قابلیت جاذب سنتزی در حذف مؤثر رنگ از نمونه‌های آب می‌باشد.

برای مشخص شدن دفعاتی که می‌توان از جاذب بدون افت محسوس در کارآیی آن استفاده نمود، آزمایش‌هایی در شرایط بهینه انجام شد. بعد از انجام هر آزمایش، جاذب با هیدروکسید سدیم و آب مقطر شسته شد تا واجذب رنگ صورت پذیرد و جاذب دوباره مورد استفاده قرار گرفت. با انجام این آزمایش مشاهده گردید که می‌توان بدون افت محسوس در کارآیی بیش از ۲۰ بار از جاذب سنتز شده با کارآیی حذف بالای ۹۵٪ استفاده نمود.

در جدول ۴ نتایج حاصل از مقایسه کارآیی جاذب سنتز شده با سایر جاذب‌های مغناطیسی مورد استفاده جهت حذف برخی از رنگزاهای بریلیانت از لحاظ مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی مقایسه شده است. مشاهده می‌شود که جاذب پیشنهادی از ظرفیت جذبی قابل قبولی در قیاس با جاذب‌های مورد استفاده برای سایر رنگزاهای بریلیانت برخوردار است. همچنین مطابق جدول ۴ در اکثر مطالعات انجام شده، داده‌های جذبی از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کنند.

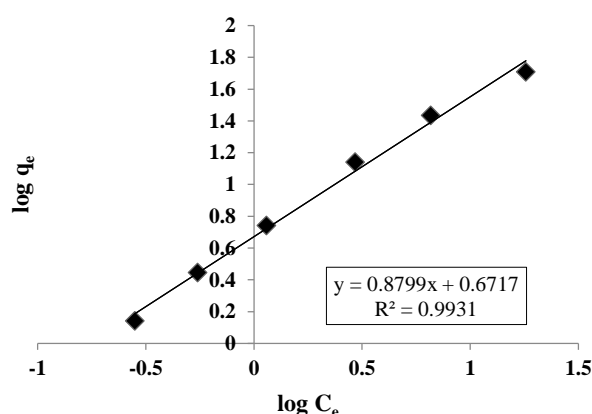
در این رابطه‌ها، q_e مقدار رنگ جذب شده به ازای گرم جاذب در زمان تعادل C_e ، $(mg\ g^{-1})$ ، غلظت تعادلی رنگ در محلول K_L ، $(mg\ l^{-1})$ ، ثابت لانگمویر $(l\ mg^{-1})$ و q_{max} ظرفیت اشباع نظری جذب تک لایه $(mg\ g^{-1})$ است. مقادیر K_L و q_{max} از شکل خطی رابطه لانگمویر با رسم نمودار C_e/q_e در مقابل C_e محاسبه می‌شوند. نتایج محاسبات (جدول ۳)، حاکی از تبعیت بهتر داده‌های جذبی از مدل ایزوترمی فروندلیچ می‌باشد (شکل ۵). با توجه به ضریب همبستگی بالای مدل، به نظر می‌رسد جذب رنگ به صورت چند لایه در سطح جاذب با سطوح انرژی نامتجانس و ناهمگن اتفاق می‌افتد. n در رابطه فروندلیچ (رابطه ۶)، معیاری از ماهیت و قدرت فرآیند جذب و توزیع مکان‌های فعال می‌باشد. چنانچه مقدار n بین ۱ تا ۱۰ باشد، بیانگر مطلوب بودن فرآیند جذب و رابطه غیرخطی بین غلظت محلول و میزان جذب است. هرچقدر مقدار $1/n$ به صفر نزدیک‌تر باشد، سطح جاذب ناهمگن‌تر است. مقدار $n > 1$ در این تحقیق دلالت بر مساعد بودن فرآیند جذب بر سطح جاذب ناهمگن دارد.

۳-۶ نتایج مربوط به آنالیز نمونه‌های حقیقی و بازیابی نانوذرات آزولای مغناطیسی

در آزمایش نمونه‌های حقیقی، میزان حذف رنگ در شرایط بهینه در نمونه‌های حقیقی که شامل آب چاه، آب شهر و آب رودخانه بود، بررسی شد. به این صورت که میزان جذب رنگ توسط جاذب با

جدول ۳: نتایج ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر.

مدل لانگمویر			مدل فروندلیچ			متغیرها
q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	K_L	R^2	n	K_F ($l\ g^{-1}$)	R^2	
۱۱۴٫۹	۰٫۰۴۵	۰٫۹۹۱۵	۱٫۱۳۶	۴٫۶۹۵	۰٫۹۹۳۱	مقادیر



شکل ۵: منحنی مدل ایزوترمی فروندلیچ.

جدول ۴: مقایسه مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی جاذب پیشنهادی با برخی از جاذب‌های مغناطیسی مورد استفاده برای حذف رنگزاهای بریلیانت.

مرجع	Q_{max} (mg g ⁻¹)	مدل ایزوترمی	مدل سینتیکی	رنگزا	نوع جاذب
[۴۲]	۱۶,۷۱	لانگمویر	ایلوویج	بریلیانت بنفش	RHI
[۴۲]	۶۱,۴۱	فروندلیچ	ایلوویج	بریلیانت بنفش	RHT
[۴۳]	۳۴,۶۰	لانگمویر	سینتیک شبه مرتبه دوم	بریلیانت آبی	CSWS
[۴۳]	۷۲,۹۹	لانگمویر	سینتیک شبه مرتبه دوم	بریلیانت آبی	ASWS
[۴۳]	۱۰۹,۸	لانگمویر	سینتیک شبه مرتبه دوم	بریلیانت آبی	Activated carbon
[۴۴]	۲۳۸,۱	فروندلیچ	سینتیک شبه مرتبه دوم	بریلیانت سبز	ZnO
[۴۵]	۲۳,۸۱	لانگمویر	سینتیک شبه مرتبه دوم	بریلیانت سبز	Poly(AN-co-VP)/Zeolite
[۴۶]	۱۰۳	لانگمویر	سینتیک شبه مرتبه دوم	بریلیانت نارنجی	Chitosan nanoparticles
[۴۷]	۲۰۰	لانگمویر	سینتیک شبه مرتبه دوم	راکتیو آبی ۵	Activated carbon -Fe ₃ O ₄
[۴۸]	-	لانگمویر	سینتیک شبه مرتبه دوم	متیلن آبی	Activated carbon prepared from oak fruit
تحقیق حاضر	۱۱۴,۹	فروندلیچ	سینتیک شبه مرتبه دوم	بریلیانت آبی	Azolla@Fe ₃ O ₄

۴- نتیجه گیری

بودن آزو لای به عنوان جاذب است تا حدی که در برخی استان‌های شمالی به عنوان معضل زیست‌محیطی در تالاب‌ها و آب‌گیرها محسوب می‌شود. فراوانی سرخس آزو لای، سهولت مغناطیسی کردن آن در آزمایشگاه و قابلیت استفاده مجدد از جاذب تهیه شده برای حداقل ۲۰ بار استفاده مکرر بدون افت محسوس در کارایی جاذب، تاییدی بر کاهش هزینه‌های جاذب پیشنهادی می‌باشد. مطالعات ایزوترمی تاییدی بر جذب چندلایه در سطوح ناهمگن جاذب می‌باشد و مطالعات سینتیکی جذب شیمیایی بر سطح جاذب را به اثبات رسانید.

تشکر و قدردانی

مولفین مقاله از حوزه معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت به جهت حمایت از این پژوهش قدردانی می‌نمایند.

در این تحقیق، از روشی ساده و موثر برای حذف رنگزا برلیانت آبی از محلول‌های آبی توسط پودر آزو لای اصلاح شده با نانوذرات مگنتیت استفاده شد. آزو لای از محیط طبیعی جمع‌آوری و در سطح آن به روش رسوبدهی شیمیایی، نانوذرات مگنتیت نشانده شد و مراحل تایید ساختار انجام گرفت. طی سنتز شیمیایی ذرات مگنتیت با اندازه‌ای کمتر از ۴۰ نانومتر بر سطح پودر اصلاح شده آزو لای تشکیل شد تا نانوکامپوزیت آزو لای مغناطیسی تشکیل گردد. نتایج به دست آمده از این تحقیق حاکی از آن است که استفاده از پودر آزو لای اصلاح شده با نانوذرات مگنتیت (Azolla@Fe₃O₄) به عنوان جاذب طبیعی روشی موثر برای حذف رنگزای بریلیانت آبی از ترکیبات آبی است. مزیت اصلی این کار ارزان بودن، طبیعی بودن و در دسترس

۵- مراجع

1. M. Faraji, Y. Yamini, A. Saleh, M. Rezaee, M. Ghambarian, R. Hassani, A nanoparticles-based solid phase extraction procedure followed by flow injection inductively coupled plasma optical emission spectrometry to determine some heavy metal ions in water sample. *Anal. Chim. Acta.* 659(2010), 172-177.
2. S. Chen, J. Zhang, C. Zhang, Q. Yue, Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption carbon derived from Phragmites. *Desalination.* 252 (2010), 149-156.
3. M. Ali, T R. Srekrishnam, Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents, A review of Advances in environmental research. *Struct. Chem.* 5(2001), 175-196.
4. D. Pokhrel, T. Virraghavan, Treatment of pulp and paper mill wastewater, a review of science of the total environment. *Pol. J. Chem.* 4,(2004), 37-58.
5. N. Kannam, M. Sundaram, Kinetic and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons a comparative study. *Dyes Pigm.* 51(2001), 25-40.
6. A. Afkhami, R. Moosavi, Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 174(2010), 398-403.
7. JH. Chen, YJ. Wang, YX. Cui, SQ. Wang, YC. Chen,

- Adsorption and desorption of Cu (II), Zn (II), Pb (II), and Cd (II) on the soils amended with nanoscale hydroxyapatite. *Environ. Prog. Sustain.* 29(2010), 233-241.
۸. ن. م. محمودی، مروری بر رنگ‌بری پساب‌های رنگی به‌وسیله جذب سطحی. *مجله علمی مطالعات در دنیای رنگ.* (۱۳۹۲)، ۳، ۶۲-۵۱.
۹. ط. پورصابری، م. حسنی سعدی، جداسازی مغناطیس مواد رنگزا از محیط آبی. *مجله علمی مطالعات در دنیای رنگ.* (۱۳۹۰)، ۱، ۴۰-۳۳.
10. N. A. Salahuddin, H. A. EL-Daly, R. G. El Sharkawy, B. T. Nasr, Synthesis and efficacy of PPy/CS/GO nanocomposites for adsorption of ponceau 4R dye. *Polym.* 146(2018), 291-303.
11. N. Mirzaei, H. R. Ghaffari, K. Sharafi, A. Velayati, Modified natural zeolite using ammonium quaternary based material for Acid red 18 removal from aqueous solution. *J. Environ. Chem. Eng.* 5(2017), 3151-3160.
12. M. Sojoudi, Sh. Shariati, M. Khabazipour, Amine functionalized Kit-6 mesoporous magnetite nanocomposite as an efficient adsorbent for removal of ponceau 4R dye from aqueous solutions. *Anal. Bioanal. Chem. Res.* 3(2016), 287-298.
13. A. Namazi Zoweram, M. Majlesi, M. R. Masoudinejad, Remove food dye (Acid Red 18) by using activated carbon of sunflower stalk modified with Iron nanoparticles Fe₃O₄ from aqueous solutions. *Int. J. Adv. Biotechnol. Res.* 7(2016), 289-297.
14. G. Max Dias Ferreira, G. Max Dias Ferreira, M. C. Hespanhol, and et al, Adsorption of red azo dyes on multi-walled carbon nanotubes and activated carbon: A thermodynamic study. *Colloid. Surface. A.* 529(2017), 531-540.
15. Sh. Shariati, A. Chinevari, M. Ghorbani, Simultaneous removal of four dye pollutants in mixture using amine functionalized Kit-6 silica mesoporous magnetic nanocomposite. *Silicon.* 12(2020), 1865-1878.
16. R. Nasiri, N. Arsalani, Synthesis and application of 3D graphene nanocomposite for the removal of cationic dyes from aqueous solutions: Response surface methodology design. *J. Clean. Prod.* 190(2018), 63-71.
17. S. Toutouchi, Sh. Shariati, K. Mahanpoor, Synthesis of nano-sized magnetite mesoporous carbon for removal of Reactive Yellow dye from aqueous solutions. *Appl. Organomet. Chem.* 33 (9)(2019), e5046.
18. S. M. Seyed Danesh, H. Faghihian, Sh. Shariati, Sulfonic Acid Functionalized SBA-3 Silica Mesoporous Magnetite Nanocomposite for Safranin O Dye Removal. *Silicon.* 11(4)(2019), 1817-1827.
19. M. Shaban, M. R. Abukhadraa, A. Aslam Parwaz Khan, B. M. Jibali, Removal of Congo red, methylene blue and Cr(VI) ions from water using natural serpentine. *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.* 82(2018), 102-116.
20. S. M. Seyed Danesh, H. Faghihian, Sh. Shariati, Sulfonic acid functionalized magnetite nanoporous-Kit-6 for removal of Methyl Green from aqueous solutions. *J. Nano R.* 52(2018), 54-70.
21. R. Rakhshae, Coupling Fe 0 nano particles with living and dead *Azolla filiculoides* to improve removal of methylene blue from aqueous solution. *Appl. Surf. Sci.* 356(2015), 780-790.
22. Besharati N, Alizadeh N. Adsorption of malachite green dye on different natural absorbents modified with magnetite nanoparticles. *J. Nanoanalysis.* 5(3)(2018), 143-155.
23. N. Alizadeh, S. Shariati, N. Besharati, Adsorption of Crystal Violet and Methylene Blue on *Azolla* and Fig leaves modified with magnetite iron oxide nanoparticles. *Int. J. Environ. Res.* 11(2017), 197-206.
۲۴. ر. شهاب زاده دابانلو، ش. شهسواری، ع. وزیری یزدی، ع. ا. سیف کردی، جذب سطحی ماده رنگزای ایندیگو با استفاده از نانو الیاف مغناطیسی کیتوسان-اسید ایتاکونیک و بررسی سینتیک و ایزوترم جذب آن. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ.* (۱۳۹۹)، ۱۴، ۱۲۸-۱۱۷.
۲۵. م. باقری، ح. نظریور نجف‌آبادی، مطالعات ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک حذف ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ با استفاده از پر مرغ و کربن آن. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ.* (۱۳۹۹)، ۱۴، ۱۴۱-۱۲۹.
26. SG. Kwon, Y. Piao, J. Park, S. Angappane, Y. Jo, NM. Hwang, JG. Park, T. Hyeon, Kinetics of monodisperse iron oxide nanocrystal formation by Heating-up process. *J. Am. Chem. Soc.* 129(2007), 12571-12584.
27. T. Osaka, T. Matsunaga, T. Nakanishi, A. Arakaki, D. Niwa, H. Iida, Synthesis of magnetic nanoparticles and their application to bioassays. *Anal. Bioanal. Chem.* 384(2006), 593-600.
28. SR. Kanel, B. Manning, L. Charlet, H. Choi, Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero - valent iron. *J. Environ. Sci. Technol.* 39(2005), 1291-1298.
29. AH. Lu, EL. Salabas, F. Schüth, Magnetic nanoparticles synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46(2007), 1222-44.
30. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, LV. Elst, Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Acc. Chem. Res.* 108(2008), 2064-110.
31. M. Cao, J. Wang, Z. Li, W. Ge, T. Yue, R. Li, Food related applications of magnetic iron oxide nanoparticles: Enzyme immobilization, protein purification, and food analysis. *Trends Food Sci. Tech.* 27(2012), 47-56.
32. M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee, Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. *J. Iran. Chem. Soc.* 7(2017), 1-37.
33. Sh. Shariati, M. Faraji, Y. Yamini, A. A. Rajabi, Fe₃O₄ magnetic nanoparticles modified with sodium dodecyl sulfate for removal of Safranin O dye from aqueous solutions. *Desalination.* 270(2011), 160-165.
34. XS. Li, GT. Zhu, YB. Luo, BF. Yuan, YQ. Feng, Synthesis and applications of functionalized magnetic materials in sample preparation. *TRAC- Trend. Anal. Chem.* 45 (2013), 233-247.
35. A. Van Amerongen, D. Barug, M. Lauwaars, Rapid methods for biological and chemical contaminants in food and feed. Wageningen: Wageningen Academic Publishers. (2005), 19-29.
36. M. Franzreb, M. Siemann-Herzberg, TJ. Hobley, ORT. Thomas, Protein purification using magnetic adsorbent particles. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 70(2006), 505-16.
37. I. Safarik, M. Safarikova, Magnetic techniques for the isolation and purification of proteins and peptides. *Biomagn. Res. Technol.* 2(2004), 1-17.
38. U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang, Y. Xia, Super paramagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications. *Adv. Mater.* 199(2007), 33-60.
39. H. Kaur, Biomass production of *Azolla pinnata* in contaminate soils. Department of botany. S. D college Barnala. 7(2000), 101-148.
40. S. Rahnama, Sh. Shariati, F. Divsar, Synthesis and

- functionalized magnetite titanium dioxide nanocomposite for removal of Acid fuchsine dye. *Comb. Chem. High Throughput Screening*. 21(2018), 583-593.
41. J. Zeldowitsch, Uber den mechanismus der katalytischen oxidation von CO and MnO₂. *Acta Physico Chim*. 1(1934), 364-449.
42. G. Correa Riberiro, D. Araujo Silva, C. Santos, A. Pires Vieira, CW. Brito Bezerra, A. Atsushi Tanaka, SA. Abreu Santana, Removal of Remazol brilliant violet textile dye by adsorption using rice hulls. *Polimeros*. 27 (1)(2017). doi: 10.1590/0104-1428.2386.
43. D. Ozclmen, T. Salan, Removal of reactive dye remazol brilliant blue from aqueous solutions by using anaerobically digested sewage sludge based adsorbents. *Chem. Ind. Chem. Eng*. 22(2016), 167-179.
44. N. Kataria, VK. Garg, Removal of Congo red and brilliant green dye from aqueous solution using flower shaped ZnO nanoparticles. *J. Environ. Chem. Eng*. 5(2017), 5420-5428.
45. M. Tanjol, N. Kavak, G. Torgut, Synthesis of poly(An-co-VP)/Zeolite composite and Its application for the removal of brilliant green by adsorption process: kinetics, isotherms, and experimental design. *Adv. Poly. Tech*. (2019), doi:10.1155/2019/8482975.
46. CY. Chen, JC. Chang, AH. Chen, Competitive biosorption of azo dyes from aqueous solution on the template crosslinked-chitosan nanoparticles. *J. Hazard. Mater*. 185(2011), 430-441.
۴۷. ب. کاکاوندی، ر. رضایی کلانتری، ع. اسرافیلی، ا. جنیدی جعفری، ع. آذری، ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب رنگزای راکتیو آبی ۵ با استفاده از کامپوزیت کربن فعال و نانوذرات Fe₃O₄. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*، ۷(۱۳۹۲)، ۲۴۸-۲۳۷.
48. A. Seidmohammadi, Gh. Asgari, A. Dargahi, M. Leili, Y. Vaziri, B. Hayati, A. A. Shekarchi, A. Mobarakian, A. Bagheri, S. B. Nazari Khanghah, A. Keshavarzpour, A comparative study for the removal of methylene blue dye from aqueous solution by novel activated carbon based adsorbents. *Prog. Color Colorants Coat*. 12(2019), 133-144.