# کاربرد روش سطح پاسخ جهت بهینهسازی حذف رنگ مالاشیت سبز با نانو جاذب Cl-nZVI

فرشيد قرباني ، هاديه مولوي ، سميه فتحي ، فاطمه پيري "

۱ – عضو هیئت علمی گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان، سنندج f.ghorbani@uok.ac.ir (نویسنده مسئول) ۲– دانشجوی کارشناسی ارشد رشته محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان، سنندج ۳– دانشجوی کارشناسی رشته محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان، سنندج

(دريافت ٩٤/٩/١٧ پذيرش ٩٥/٢/١٢)

# چکيده

تخلیه پسابهای رنگی به اکوسیستمهای طبیعی غطرات جدی را برای محیط زیست و حیات آبی ایجاد نموده است. مالاشیت سبز یک رنگ بازی است که کاربردهای صنعتی بسیار گسترده به خصوص در صنعت آبزی پروری در سطح دنیا دارد. در این پژوهش کاربرد طراحی ترکیبی مرکزی تحت روش سطح پاسخ در جذب رنگ مالاشیت سبز از محلولهای آبی با استفاده از نانوجاذب ترکیبی کلینوپتیلولایت- نانو ذرات آهن (CI-nZVI) بررسی شد. ساختار جاذب تولید شده با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی، آنالیز عنصری به روش تفرق اشعه ایکس و آنالیز تعیین ویژگیهای مغناطیسی توصیف شد. اثر پارامترهای مختلف شامل ph، غلظت اولیه رنگ و دز جاذب بر میزان کارایی جذب برای یافتن بهترین شرایط جذب مورد مطالعه قرار گرفت. در مجموع ۲۰ سری آزمایش توسط نرم افزار رنگ مالاشیت سبز به تریب برابر با ٥٦، ۱/٤٣ گرم در لیتر و ۲۰/۹۹ میلی گرم در لیتر بوده است. تحت شرایط بهینه پارامترهای موثر در فرایند جذب، کارایی جذب برای یافتن بهترین شرایط جذب مورد مطالعه قرار گرفت. در مجموع ۲۰ سری آزمایش توسط نرم افزار رنگ مالاشیت سبز به تر تیب برابر با ٥٦، ١/٤٣ گرم در لیتر و ۲۹/۲۱ میلی گرم در لیتر بوده است. تحت شرایط بهینه پارامترهای موثر در فرایند جذب، کارایی جذب بالایی (۹۷-۹۱ مردی ایرای حذف رنگ MG به دست آمد. به علوه می به در مالاسی تر در مور مین این فرایند جذب، کارایی جذب بالایی (۹۷-۹۱ مردی ایرای حذف رنگ MC به دست آمد. به مطاوی می در ایتر بوده است. در فرایند بهینه پارامترهای موثر در فرایند جذب، کارایی جذب بالایی (۹۷-۹۹ درصد) برای حذف رنگ MC به دست آمد. به علاوه میزان مطلوبیت در فرایند بهینه سازی سراز پساب صنایع نساجی و فعالیت آبزی پروری باشد.

**واژههای** *کلیدی***: مالاشیت سبز، جاذب مغناطیسی، بہینهسازی،** *ر***وش سطح پاسخ** 

#### ۱ – مقدمه

آلودگی اکوسیستمهای آبی توسط رنگها یکی از مهم ترین مسائل در محیط زیست است که نیاز به تدبیر مؤثر و فوری دارد (Huang et al. 2011). امروزه رنگها در صنایع مختلف کاربردهای بسیار گسترده ای یافته اند که همین مسئله سبب ورود (Culp & Beland 1996) یافته اند که همین مسئله سبب ورود فزاینده آنها به محیط زیست شده است (Culp & Beland 1996) بسیاری از رنگها برای جانوران و انسان سمی بوده و سبب مهش زایی و ایجاد سرطان می شوند (Cong et al. 2009). مالاشیت سبز <sup>1</sup> یک رنگ کاتیونی سمی با ساختار شیمیایی تری فنیل متان است که عمده ترین مصرف این رنگ در ابتدا در صنایع رنگرزی موادی مانند پشم، کنف، چرم، کاغذ و غیره بوده است. از سال ۱۹۳۳ برای اولین بار در صنعت شیلات از این رنگ استفاده شد (Rahman et al. 2005). از آنجایی که این ماده در از بین بردن

عفونتها و بیماریهای آبزیان بسیار مؤثر است و همچنین بهدلیل ارزان و در دسترس بودن، کاربرد آن در آبزی پروری در بسیاری از کشورها از جمله ایران گسترش یافت. اما از سوی دیگر اثرات مخرب زیادی همچون سرطانزایی، جهشزایی و ناهنجاریزایی ناشی از مصرف این رنگ در جاندارن مختلف و بهخصوص ناشی از مصرف این رنگ در جاندارن مختلف و به دصوص (Culp et al. 1999; Srivastava et است این است این این محتلف و به د

لذا به دلیل آثار مخرب محیط زیستی گسترده و تهدید سلامت پستانداران باید به مقادیر مصرفی بیش از حد مجاز مالاشیت سبز حساسیت ویژه ای داشت و همچنین درصدد حذف آن از پسابهای خروجی صنایع بر آمد (Parshetti et al. 2006). تاکنون روش های فیزیکی و شیمیایی مختلفی برای حذف مالاشیت سبز و سایر ترکیبات آلی مضر از پسابها به کار رفته است از جمله تهنشینی شیمیایی، استخراج با حلال، اسمز معکوس، رزین تبادل کاتیونی، جذب سطحی، شناورسازی و غیره (Malik 2009).

مجله آب و فاضلاب www.SID.ir

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Malachite Green

در این میان روش جذب سطحی به طور گسترده برای حذف آلاینده های غیرقابل تجزیه بیولوژیکی به خصوص رنگ ها به کار رفته است. از جمله جاذب هایی که برای حذف رنگ مالا شیت سبز به کار رفته است می توان کربن فعال، سیلیکاژل، زئولیت طبیعی، به کار رفته است می توان کربن فعال، سیلیکاژل، زئولیت طبیعی، جلبک دریایی، کیتوسان، فیبر تنه نخل و غیره را نام برد Rahman). جلبک دریایی، کیتوسان، فیبر تنه نخل و غیره را نام برد Rahman). و جلبک دریایی، کیتوسان، فیبر تنه نخل و غیره را نام برد و al. 2005; Samiey & Toosi 2010; Wang & Ariyanto 2007; Bekci et al. 2008; Kameed & El- Khaiary 2008) (و اکنش پذیر تر اوا <sup>۱</sup> برای حذف آلاینده های زیست محیطی مواد مناسبی هستند (Rais et al. 2000). در ده مهای اخیر کاربرد این مواد برای حذف مواد آلاینده آلی، و یون های فلزات سنگین (Shu et al. 2010; Luo et al. 2013; Wang et al. 2014; Zhou et al. 2015)

از محیطهای آبی به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. با این حال، ذرات NZVI با توجه به داشتن انرژی سطحی بالا و بر همکنش مغناطیسی تمایل به کلوخهای شدن دارند. به علاوه، ذارت NZVI به راحتی اکسید می شوند و واکنش پذیری و پایداری آنها کاهش می یابد (2013 et al. 2013). لذا مطالعات زیادی تلاش نمودند که این مشکل را با استفاده از تثبیت NZVI با مواد مختلف حل نمایند. به عنوان نمونه می توان به مطالعه حذف رنگهای کاتیونی و آنیونی با استفاده از نانوذرات آهن تثبیت شده بر کلینو پتیلولایت، حذف پنتاکلروفنل با استفاده از نانوذرات آهن تانوذرات آهن تثبیت شده بر کائولینیت، حذف آرسنیک با استفاده از نانوذرات آهن تثبیت شده بر مونتموریلونیت، اشاره کرد از نانوذرات آهن تثبیت شده بر مونتموریلونیت، اشاره کرد (Nairat et al. 2015; Li et al. 2011; Wang et al. 2014); Bhowmick et al. 2014);

از سوی دیگر، روش مطالع به سطح پاسخ<sup>۳</sup> مجموع به ای از روش های آماری و ریاضی است که برای مدل سازی و تجزیه و تحلیل مسائلی که در آن نتایج تحت تأثیر چندین متغیر قرار میگیرد، مؤثر است (Amini et al. 2009). طراحی ترکیبی مرکزی<sup>1</sup> یکی از مهم ترین طراحی های روش RSM است که به طور کلی به پنج سطح برای هر فاکتور نیاز دارد (Naseri et al. 2.14). به کمک این طرح آماری تعداد آزمایش ها کاهش می یابد و کلیه ضرایب

Permeable Reactive Barriers

مدل رگرسیون درجه دوم و اثر متقابل فاکتورها قابل بر آورد هستند. RSM بر اساس طراحی ترکیبی مرکزی در مطالعات مختلف محیط زیستی به کار رفته است از جمله بررسی اثر سمیت مواد، حذف رنگ و فلزات سنگین از پساب، گیاه پالایی، حذف نیترات، تولید اتانول، حذف اکسی آنیونها و غیره .Guo et al. 2015; Chatterjee et al. 2012; Ghaedi et al. 2015; Feng et al. 2009; Keranen et al. 2015; Skorupskaite et al. 2015; Cao et al. 2014; Wu et al. 2014)

کلینوپتیلولایت یک زئولیت طبیعی با ساختار شبکهای است که با داشتن حفر،ها و شیارهای متعدد امکان حرکت مولکولهای آب و ترکیبات محلول در ساختار خود را مهیا میکند. همچنین این زئولیت دارای سطح بسیار گسترده بوده و مقاومت بالایی از نظر فیزیکی، شیمیایی و حرارتی دارد (Nairat et al. 2015).

در این مطالعه از کلینوپتیلولایت بهعنوان بستری به منظور تثبیت نانو ذرات آهن استفاده شد و نانوکامپوزیت Cl-nZVI <sup>۵</sup>بهعنوان جاذب طراحی شد. نانوکامپوزیت تولید شده با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>3</sup>، آنالیز طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۷</sup>و مغناطیس سنجی نمونه ارتعاشی<sup>^</sup> مورد آنالیز قرار گرفت. همچنین بهینه کردن جذب رنگ مالاشیت سبز توسط جاذب Cl-nZVI در سیستم ناپیوسته به روش طراحی آماری RSM باذب مشد. متغیرهای Ht، غلظت رنگ و دز جاذب و اثرات مقابل آنها در ۲۰ سری آزمایش که توسط نیر مافرزار آنها در ۲۰ سری آزمایش که توسط نیر مافرزار بررسی قرار گرفتند و کارایی جذب<sup>۹</sup> (R) بهعنوان پاسخ بهینه شد.

۲ - مواد و روش ها
۲ - مواد شیمیایی مورد استفاده
۲ - ۱ - مواد شیمیایی مورد استفاده
۲ زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت از شرکت افرند توسکا تهیه شد
(محل استخراج آن معادن استان سمنان میباشد). مواد شیمیایی
مورد استفاده در این مطالعه شامل اسید هیدروکلریک (ICH).
هیدرو اکسید سدیم (NaOH)، کلریدآهن دو ظرفیتی
و بروهیدرات سدیم (NaOH) بود که همگی از
شرکت سیگما آلدریچ تهیه شدند. اگزالات مالاشیت سبز (MG) که

<sup>/</sup> Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)

دوره ۲۸ شماره ٤ سال ۱۳۹٦ www.SID.ir

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Agglomeration

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Response Surface Methodology (RSM)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Central Composite Design (CCD)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Clinoptilolite- Nano Zero Valent Iron

<sup>&</sup>lt;sup>o</sup> Scanning Electron Micrograph (SEM)

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup><sub>9</sub> Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Removal Efficiency

تحت عنوان Basic Green 4 نیز شناخته می شود از شرکت سیگما آلـــدریچ خریــداری شــد. فرمــول شــیمیایی آن C23H25N2·C2HO4·0.5C2H2O4 با جرم مولکولی ۴۶۳/۵۰ گرم بر مول است که ساختار مولکولی آن در شکل ۱ نشان داده شده است. همچنین برای ساخت محلول های رنگ مالاشیت سبز با غلظتهای مختلف از آب یون زدایی شده استفاده شد.



Cl-nZVI سنتز نانوکامیوزیت

در این مطالعه تولید نانوکامپوزیت Cl-nZVI طبق روش کاهش بروهیدرید در سال ۲۰۱۵ همراه با ایجاد تغییرات جزئی انجام شد (Nairit et al. 2015). ابتدا زئولیت طبیعی کلینو پتیلولیت آسیاب شده و از الک با مش ۷۰ عبور داده شد. پودر به دست آمده با استفاده از اسید کلردریک یک مولار به مدت ۶ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس رفلاکس شد. سپس چند مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد و پس از فیلتر کردن در دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت خشک شد. در مرحله دوم مقدار ۵/۳۴ گرم از ماده افزوده شد و سپس مقدار ۵/۴ گرم از کلینو پتیلولایت آماده سازی شده به آن افزوده و به مدت ۱۵ دقیقه کاملاً مخلوط شد. محلول بروهیدرات سدیم با اضافه کردن ۲/۵۴ گرم از این ماده به ۷۰ میلی سروهیدرات سدیم با اضافه کردن ۲۵ دقیقه به شدت مخلوط شد. مخلوط بالا افزوده شد و به مدت ۱۵ دقیقه به شدت مخلوط شد. مخلوط بالا افزوده شد و به مدت ۱۵ دقیقه به شدت مخلوط شد.

شستشو داده شد تا مواد واکنش نیافته حذف شوند. پودر حاصل که همان نانوکامپوزیت Cl-nZVI بود بهمدت ۶ ساعت در دمای ۹۰ درجه سلسیوس خشک شد و در یک ظرف تیره رنگ و دربسته در دسیکاتور تا زمان استفاده نگهداری شد.

۲-۳- تعیین ساختار و شناسایی ویژگیهای جاذب نانوکامپوزیت تولید شده با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و مغناطیسسنجی نمونه ارتعاشی (VSM) مورد آنالیز قرار گرفت.

۲-۴- آزمایشهای جذب سطحی

این مطالعه به صورت ناپیوسته با استفاده از رنگ مالاشیت سبز که یک رنگ کاتیونی است، انجام شد (Andersen et al. 2006). برای انجام مطالعه محلول ذخیره رنگ مالاشیت سبز با غلظت ۱۰۰۰ میلیگرم در لیتر تهیه شد. واکنش های جذب در ارلن های ۲۵۰ میلیگرم در لیتر تهیه شد. واکنش های جذب در ارلن های ۲۵۰ میلیگرم در لیتر تهیه شد. واکنش های جذب در ایران ما دقیقه صورت گرفت. نمونه تهیه شده با استفاده از آهنربای مغناطیسی خارج از محلول فیلتر شده و میزان جذب رنگ مالاشیت سبز با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر و با طول موج ۲۰ nm تعیین شد. میزان کارایی جذب (R) با استفاده از معادله ۱ به دست آمد (Ghorbani et al. 2012)

$$R(\%) = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100$$
 (1)

که در آن C<sub>i</sub> و C<sub>e</sub> به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی رنگ در محلول بـر حسب میلیگرم در لیتر است.

۲-۵- طراحی آزمایشها وابستگی بازده جذب مالاشیت سبز از طریق زئولیتها به غلظت اولیه مالاشیت سبز، pH اولیه محلول، زمان آزمایش و دز جاذب در گزارشهای پیشین تعیین شده است (Daneshvar et al. 2007). در این مطالعه برای رسیدن به بهترین شرایط جذب، سه متغیر

دوره ۲۸ شماره ۶ سال ۱۳۹٦

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Sigma Aldrich

مستقل pH در محدوده ۴ تـا ۸ (X<sub>1</sub>)، دز جـاذب در بـازه ۱/۰ تـا ۲ گرم در لیتر (X<sub>2</sub>) و غلظت رنگ در بـازه ۱۰ تـا ۱۰۰ میلیگرم در لیتر (X<sub>3</sub>) تعیین شـدند. مقـادیر واقعـی متغیرهـای فراینـد و حـدود تغییرات آنها بر اساس مطالعات پیشین تعیین شد Chatterjee et). al. 2012; Auta & Hameed 2011; Pavan et al. 2007)

جهت بررسی اثر همزمان متغیرهای محیطی بر بازده جذب زیستی مالاشیت سبز در ۳ سطح پایین (۱-)، متوسط (۰) و بالا Stat Ease.7.0, ) از طراحی آماری با استفاده از نرمافزار ( RSM) و Design Expert (USA و به روش مطالعه سطح پاسخ (RSM) و طراحی ترکیبی مرکزی (CCD) انجام شد. برای محاسبات آماری متغیر Xi به عنوان Zi به صورت معادله ۲ کد گذاری شد

$$Z_{i} = \frac{X_{i} - X_{0}}{\Delta X_{i}}$$
(Y)

که در آن

X<sub>i</sub> مقدار کد شده متغیر، X<sub>i</sub> مقدار واقعی متغیر، X<sub>0</sub> مقدار واقعی X<sub>i</sub> در نقطه مرکزی و ΔX<sub>i</sub> مقدار تغییر مرحلهای است. کارایی جذب (R) بهعنوان پارامتر مستقل (پاسخ) در نظر گرفته شد. برای بهدست آوردن یک رابطه کاربردی واقعی بین متغیر مستقل و پاسخ، از معادله چند جملهای درجه دوم (معادله ۳) استفاده شد که بتوان اثر متغیرها را بهصورت خطی، درجه دوم و متقابل تشریح کرد. و سپس کدگذاری مطابق جدول ۱ انجام شد. (۳)

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^{n} a_i X_i + \sum_{i=1}^{n} a_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{i=2}^{n} a_{ij} X_i X_j + e$$

که در آن

Y پاسخ، i و j ضرایب خطی و درجه دوم، a<sub>0</sub> ضریب ثابت، a<sub>i</sub> ضریب ثابت، a<sub>i</sub> ضریب خطی و درجه دوم، a<sub>0</sub> ضریب دو جملهای است. ضریب خطی، a<sub>ii</sub> ضریب اثر متقابل و a<sub>ij</sub> ضریب دو جملهای است. ضرایب رگرسیون نیز برای محاسبات آماری و رسم نمودارها از مدلهای رگرسیون مورد استفاده قرار گرفت.

در طراحی آزمایش ها، مدل طرح فاکتوریل به روش CCD شامل <sup>۳</sup> نقطه عاملی، ۲۱ نقطه محوری و n<sub>c</sub> نقطه مرکزی می باشد که بـهطور گسترده بـرای بیـان روابط بـین متغیـر و پاسـخ اسـتفاده مـیشـود (2011) Yongsheng et al. (2011). همانطور که در جـدول ۲ مشـاهده می شود، آزمایش های اجرایی شامل ۸ نقطه عاملی، ۶ نقطه محوری و ۶ نقطه مرکزی و در مجموع ۲۰ اجـرای آزمایش است کـه طبـق

$$N = 2^{n} + 2 \times n + n_{c} \tag{(f)}$$

**جدول ۱** – متغیرهای مستقل و مقادیر کد شده آنها برای طراحی ترکیبی مرکزی (CCD)

 Table 1. Independent variables and their coded values used in the Central Combined Design (CCD)

Independednet	Range and levels (coded)						
variables	+α	+1	0	-1	-α		
pH (X <sub>1</sub> )	2.64	4	6	8	9.36		
Sorbent dosage $(X_2)$ $(g/L)$	0.05	0.1	1.05	2	2.65		
As(v) concentration caption $(X_3)$ (mg/L)	5.00	10	55	100	130.68		

۳- نتایج و بحث

Cl-nZVI - تعیین خصوصیات نانو جاذب ترکیبی Cl-nZVI در شکل ۲ نتایج حاصل از بررسی مورفولوژی سطح جاذب، شکل و اندازه نانوذرات مغناطیسی در دو مقیاس متفاوت با آنالیز میکروسکوپ-الکترونی روبشی نشان داده شده است. در شکل a-۲ و b ساختار سطح کلینوپتیلولایت بدون اصلاح با نانو ذرات آهن بهترتیب با بزرگنمایی های ۷۸۶۰ برابر و ۷۲۳۰۰ برابر نمایش داده شده است. همانگونه که ملاحظه می شود این زئولیت دارای ذرات با اندازه ها و اشکال مختلف است که دارای یک سطح ناهموار و متخلخل هستند. تصویر SEM ایـن کـانی بیـانگر خـالص بودن ساختار کریستالی آن است. شکل ۲- c و d تصاویر مربوط به نانوکامپوزیت Cl-nZVI را به ترتیب با بزرگ نمایی های ۴۷۱۰۰ برابر و ۹۷۱۰۰ برابر نشان میدهد. همان طور که مشاهده می شود نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با اندازه تقریبی ۵۰ تـا ۱۰۰ نـانومتر بهصورت زنجيروار در سطح كلينو پتيلولايت تثبيت شدهاند و به نوعی مانع کلوخهای شدن آنها شده است. این نتایج با نتایج پژوهشی در سال ۲۰۱۵ کاملاً همخوانی دارد (Nairat et al.) 2015)

در شکل ۳ نتایج حاصل از آنالیز طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) برای تشخیص انواع مختلف عناصر تشکیل دهنده

						-		C	
P		Independent values					Response (Y)		
Run Categorical		Real values		Coded values		ues	Observed value	Duadiaated value	
number	icveis	X <sub>1</sub>	X2	X3	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Observed value	
1		4	0.1	10	1	-1	-1	0	2.37
2		8	0.1	10	1	-1	-1	0	5.45
3		4	2	10	-1	-1	-1	49	46.40
4	Factorical	8	2	10	1	1	-1	0	5.50
5	points	4	0.1	100	-1	-1	1	0	5.51
6	P · ····	8	0.1	100	1	-1	1	16.96	30.58
7		4	2	100	-1	1	1	21.99	27.55
8		8	2	100	1	1	1	0	8.65
9		2.64	1.05	55	-α	0	0	Ó	-1.13
10		9.36	1.05	55	$+\alpha$	0	0	0	-14.44
11	A	6	0.05	55	0	$+\alpha$	0	60.15	39.10
12	Axial points	6	2.65	55	0	$+\alpha$	0	43.54	36.21
13		6	1.05	5	0	0	-α	48.28	46.34
14		6	1.05	130.68	0	0	$+\alpha$	54.61	88.39
15		6	1.05	55	0	0	0	52.92	56.50
16		6	1.05	55	0	0	0	57.87	56.50
17	Central points	6	1.05	55	0	0	0	53.03	56.50
18		6	1.05	55	0	0	0	50.60	56.50
19		6	1.05	55	0	0	0	55.56	56.50
20		6	1.05	55	0	0	0	52.44	56 50

### Table 2. Ranges and levels of the test variables studied based on the Central Combined Design (CCD) **جدول ۲** - دامنه و سطح متغیرهای مورد بررسی در آزمایشها بر اساس طراحی ترکیبی مرکزی (CCD)



(c)

دوره ۲۸ شماره ۶ سال ۱۳۹۲



نانو ذرات آهن

مجله آب و فاضلاب ٨٣

www.SID.ir



**Fig. 3.** EDX spectrum for: A) Zeolit Cleanopetilolit, and B) Combined nano-absorbent Cl-nZVI Cl-nZVI درای (b) نانو جاذب ترکیبی Cl-nZVI برای (c) نانو جاذب ترکیبی (c) نانو جاذب ترکیبی (c) در تک کلینو پتیلولیت، b) در تک کلینو پتیلولیت، c) در تک کلینو پتیلو کلیت، c) در تک کلینو پتیلو کلیت در تک کلیت در تک کلیت در تک کلینو کلیت در تک کلیت در ت

کلینوپتیلولایت و نانوجاذب ترکیبی CI-nZVI نشان داده شده است. در شکل ۳-۵ مشاهده می شود که عناصر اصلی موجود در ساختار زئولیت کلینوپتیلولایت شامل اکسیژن، سیلیس، آلومینیوم و آهن است. که در این بین غلظت اکسیژن، سیلیس و آلومینیوم به ترتیب بیشترین مقدار را دارند که با ساختار شیمیایی گزارش شده برای زئولیت کلینوپتیلولایت کاملاً همخوانی دارد etrandez et al. 2005)

در شکل ۳-b مشاهده می شود که یس از سنتز نانو جاذب ترکیبی Cl-nZVI مقدار آهـن از ۲/۵۷ درصـد بـه ۵۷/۳۱ درصـد افزایش یافت که خود می تواند دلیلی بر حضور نانو ذرات آهـن بـر سطح جاذب باشد. یکی از مهمترین ویژگیهای این جاذب خاصیت مغناطیسی آن است که به وسیله دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) اندازهگیری شد. مقدار مغناطش و حلقه یسماند (Jiang et al. 2014). همانگونه که در شکل ۴ مشاهده می شود یا افزایش میدان مغناطیسی خارجی اعمال شده بر جاذب، مغناطیس افزایش می یابد و این خاصیت تا نقطه اشباع ادامه می یابد و با کاهش اندازه میدان، منحنی بازگشت روی منحنی رفت صورت نمیگیرد و وقتی این میدان به صفر میرسد یک پسماند مغناطیسی (بهصورت حلقه) در جسم باقی میماند. بر اساس نتایج بهدست آمده مغناطیس اشباع (Ms) نمونه Cl-nZVI برابر<sup>1</sup>-۲۹/۹۷ است. سطح زیر حلقه بیانگر انرژی مغناطیسی در واحد حجم ماده در چرخه مغناطیس است. مواد مغناطیس نرم با اعمال میدان

مغناطیسی به راحتی مغناطیده می شود و با قطع میدان سریعاً گشتاور مغناطیسی خود را از دست می دهند. به عبارتی این مواد دارای نیروی وادارندگی پایینی هستند. این مواد همچنین دارای اشباع مغناطیسی بالا Ms و گشتاور پسماند Mr پایین اند بنابراین حلقه پسماند ماهیت نرم جاذب و خاصیت فرومغناطیس از خود نشان می دهد. در سال ۲۰۱۳ در مطالعه ای مغناطش اشباع و پسماند مغناطی کلینو پتیلولایت اصلاح شده با CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> را به تر تیب (Huang et al. است آمده است . ایم 2013)

۳-۲- اعتبار سنجی مدل و آنالیز آماری

آنالیز واریانس Anova به منظور بررسی اثر انفرادی و متقابل هر متغیر بر فرایند جـذب رنـگ مالاشیت سـبز بـهکار رفت و درجـه اهمیت اثر هر متغیر از طریق این آزمون به دست آمد. با بهکار بـردن آنالیز رگرسیون چند متغیره بر داده های تجربی، ارتباط پاسخ (میزان کارایی جذب) و متغیرهای مورد بررسی با استفاده از معادلـه درجـه دوم طبق رابطه ۵ به دست آمد

$$\begin{split} & R = -19 \cdot /9 \cdot + \frac{9}{4} / 97 * X_1 + \frac{1}{9} / 97 * X_2 + \cdot /19779 * X_3 - \frac{3}{9} / 97 * X_1 * X_2 + \cdot / \cdot \frac{9}{9} * X_1 * X_3 - \cdot /17 * X_2 * X_3 - \frac{3}{9} / \frac{9}{4} \times X_1^2 - \frac{1}{10} / \frac{9}{4} \times X_2^2 - \cdot / \cdot \cdot 77 * X_3^2 (R^2 = \cdot / \lambda \Lambda \beta) \end{split}$$

دوره ۲۸ شماره ۶ سال ۱۳۹۲



شکل ۵ رابطه و میزان همبستگی بین مقادیر پیش بینی شده با مقادیر واقعی حذف رنگ مالاشیت سبز را نشان میدهد که توزیعی نسبتاً خطی است. مقادیر پیش بینی شده از رابطه ۵ و مقادیر واقعی از رابطه ۱ بهدست آمد که ضریب تبیین آنها برابر با ۰/۸۸۶ بود و بیانگر توافق نسبتاً خوب آنها در محدوده متغیرهای مورد بررسی می باشد. بیشترین میزان کارایی جذب رنگ مالاشیت سبز بر اساس دادههای تجربی ۶۰/۱۵ درصد بهدست آمد.

فرایند جذب رنگ مالاشیت سبز در تمامی آزمایش های انجام شده در طول مدت ۱۲۰ دقیقه انجام شد و نمونهبرداری در فاصلههای



Fig. 4. Magnetization analysis of a vibratory sample of the combined nano-sorbent Cl-nZVI شکل ۴- آنالیز مغناطیس سنجی نمونه ارتعاشی نانو جاذب ترکیبی



اهمیت و نتایج هر پارامتر و اثر متقابل آنها بـ اسـتفاده از مـدل مربعات در قالب آنالیز واریانس در جدول ۳ نشان داده شده است. همبستگی هر متغیر با درصد جذب مالاشیت سبز با مقدار F تعيين شد. مقدار بالاي F و مقدار p كمتر از ۰۵/۰ بيانگر معنى دار بودن مدل رگرسیون در سطح اطمینان ۹۵درصد است. نتایج ارائه شده در جدول ۳ بیانگر این است که مدل رگرسیونی با مقدار p = ۰/۰۰۱۱ و مقدار F=۸/۶۷ از نظر آماری معنی دار است رسی **۳-۳- بررسی فرایند جذب در طول زمان** و مدل جهت طراحی فضایی مناسب است. همچنین مطالعات آنوا نشان دادکه دز جاذب (SS = ۳۳۰/۷۵، p = < ۰/۱۵۵۴ و SS

جدول۳- نتایج آنالیز ANOVA در مدل مربعات سطح پاسخ برای کارایی جذب رنگ مالاشیت سبز

Table 3. Results of ANOVA analysis in t	he Square Surface Response	Model to determine the	efficiency of green
	Malachite color adsorption	n	

Term	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square	F-value	P-value
Model	10926.95	9	1214.11	8.67	0.0011
$X_1$	213.77	1	213.77	1.53	0.2449
$X_2$	330.75	1	330.75	2.36	0.1554
X <sub>3</sub>	27.42	1	27.42	0.20	0.6676
$X_1X_2$	966.86	1	966.86	6.90	0.0253
$X_1X_3$	241.71	1	241.71	1.73	0.2183
$X_2X_3$	241.71	1	241.71	1.73	0.2183
$X_{1}^{2}$	7565.47	1	7565.47	54.02	< 0.0001
$X_2^2$	997.99	1	997.99	7.13	0.0235
$X_{3}^{2}$	434.29	1	434.29	3.10	0.1087
Residual	1400.60	10	140.06		
Lack of Fit	1367.50	5	273.50	41.32	0.0005
Pure Error	33.09	5	6.62		
Cor Total	12327.55	19			

زمانی ۰، ۵، ۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه صورت گرفت تا روند تغییرات جذب با زمان مورد بررسی قرار گیرد. در شکل ۶ این روند تغییرات در دو آزمایش با شرایط PH برابر با ۶ و دزهای جاذب مختلف ۰۵/۰۵ و ۱/۰۵ گرم در لیتر و غلظت رنگهای ۲۰ و ۵۵ میلیگرم در لیتر نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه میشود در ۵ دقیقه نخست، بیشترین میزان جذب اتفاق افتاده است و پس از آن جذب به آرامی ادامه یافته و تا ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسیده است. در این زمینه در پژوهشی در سال ۲۰۱۵ حذف رنگهای متیل اورنژ و متیلن بلو با استفاده از جاذب مشابه نتایج یکسانی داشته است و دلیل جذب سریع، اندازه نانومتری زنجیره های نانو ذرات آهن تثبیت شده بر روی کلینوپتیلولایت اعلام شده است (Nairit et al. 2015)



Fig. 5. Correlation between actual and predicted data of green Malachite color removal efficiency

**شکل ۵**- همبستگی بین دادههای واقعی و پیش بینی شده در حذف رنگ مالاشیت سبز



۴-۳- بررسی اثر متقابل متغیرهای مستقل بر کارایی جـذب (R)

در روش سطح پاسخ پلاتهای سه بعدی و طرح کانتور بـرای سـه متغیر pH، دز جاذب و غلظـت رنـگ در شـکل ۷ بـرای نشـان دادن روند تغییرات جذب رنگ مالاشیت سبز بهکار رفتند.

## PH−۴−1−1° (pH

در این مطالعه مشخص شد که pH بر پایداری ساختار رنگ مالاشیت سبز و همچنین شدت رنگ آن مؤثر است. رنگ مالاشیت سبز در pH اسیدی و خنثی ثابت می ماند اما در pH قلیایی ساختار و پایداری آن تغییر میکند و غلظت رنگ کاهش می یابد (Mall et) (al. 2005) این مسئله در طول انجام آزمایش ها با چشم غیر مسلح بهخوبی دیده میشد. لذا برای انجام اصلاح این امر طول موج محلـول رنـگ در pHهـای قلیـایی توسـط دسـتگاه اسـپکتروفتومتر اسکن شد تا طول موج جدید با حداکثر جـذب شناسـایی شـود. بـر اساس گزارش مطالعات مختلف، pH از فاکتورهای مهم و کنترل کننده جـذب سـطحي آلاينـدهما در پسـاب محسـوب مـي شـود (Thirugn). شکل a-۷ اثر همزمان pH و دز جاذب و شکل V اثر همزمان pH و غلظت رنگ را نشان میدهد. همانطور که در هـر دو نمودار دید، می شود با افزایش pH تا حدود ۵/۶ کارایی جذب (R) افزایش می یابد و پس از آن دوباره کاهش می یابد. در واقع در pHهای اسیدی تعداد یونهای <sup>+</sup>H موجود در محیط افزایش یافته و با رنگ مالاشیت سبز که یک رنگ کاتیونی است رقابت میکنند. از طرف دیگر با افزایش pH به بیشتر از ۶ تغییر ساختار رنگ آغاز می شود که همین مسئله سبب کاهش دوباره جذب می شود. در مطالعه مشابهی مقدار pH بهینه برای جذب مالاشیت سبز بین ۵ تا ۷گزارش شده است (Zhang et al. 2008). در بررسی اثر همزمان متغیرها در شکلهای a-۷ و b دیده می شود که pH می تواند اثرات غلظت رنگ را تا حدودی تحت تأثیر قرار دهد و خود نیز تحت تأثیر دز جاذب قرار گیرد. در واقع در تفسیر نمودار طرح کانتور می توان چنین گفت که مرکز خطوط کانتوری جایی است که بیشترین میزان کارایی جذب بهدست آمده است. هرچه فاصله خطوط كانتور به هم نزديك تر باشد يعنى شيب تغييرات نسبت بـه متغیر مورد بررسی بیشتر است و برعکس.

> دوره ۲۸ شماره ۲ سال ۱۳۹۲ www.SID.ir



Fig. 7. 3-D and contour sketches used in the study of Cl-nZVI adsorption showing the mutual effects of: a) pH and<br/>sorbent dosage, b) pH and MG color concentration, and c) sorbent dosage and MG color concentrationو PH (b) منگل V - نمودارهای سه بعدی و طرح کانتور جهت بررسی میزان کارایی جذب Cl-nZVI برای نشان دادن اثر متقابل: a)

غلظت رنگ c،MG) دز جاذب و غلظت رنگ MG

۸۷ مجله آب و فاضالب

## دوره ۲۸ شماره ۶ سال ۱۳۹٦

#### ۳-۴-۲- اثر دز جاذب

با افزایش مقدار دز جاذب، سطح تماس و مکانهای فعال اتصال افزایش می یابند. لذا حضور مکانهای اتصال بیشتر تأمین کننده گروههای عاملی مؤثر تر است که در فرایند جذب مالاشیت سبز نقش مهمی ایفا میکنند. از این رو همان گونه که شکل ۷-۵ و نشان می دهد با افزایش دز جاذب امکان برقراری پیوند بیشتری بین کاتیونهای مالاشیت سبز با بارهای ناهمنام روی گروههای عاملی جاذب فراهم می شود. با افزایش تعداد این برخوردها میان مولکولهای مالاشیت سبز با سطح جاذب موجبات افزایش جذب می شود (Muralidhar et al. 2001; Parkodi & Kumar 2007). می شود (آثرگذاری بر جذب رنگ مالاشیت سبز از دو متغیر دیر معنی دار تر بود. این نتیجه در مالاشیت سبز از دو متغیر دیگر معنی دار تر بود. این نتیجه در اثرگذاری آن بر دو متغیر ایک و افزایش رنگ در نمودارهای سه مالاشیت میز از دو متغیر دیگر معنی دار تر بود. این نتیجه در اثرگذاری آن بر دو متغیر (شکل ۷).

۳-۴-۳- اثر غلظت اوليه رنگ مالاشيت سبز (MG) شکل b-V و c اثر غلظت اوليه رنگ مالاشيت سبز بر کارايي جـذب را نشان می دهد. همان گونه که در شکل b-V ملاحظ می شود با افزایش غلظت رنگ تا حدود ۵۰ میلی گرم در لیتر کارایی جذب افزایش و پس از آن کاهش جزئی یافت. همچنین در بررسی اثر متقابل آن با pH دیدہ می شود که غلظت رنگ می تواند به صورت بسیار جزئی تحت تأثیر pH قرار گیرد و بیشترین شیب تغییرات را در pHهای اسیدی و قلیایی داشته باشد. از طرف دیگر شکل c-۷ اثر غلظت اولیه رنگ مالاشیت سبز بر کارایی جذب را با تغییرات همزمان دز جاذب نشان میدهد. ملاحظه می شود با افزایش غلظت رنگ تا حدود ۸۰ میلیگرم در لیتر کارایی جـذب افـزایش یافـت و پس از آن کاهش جزئی داشت. در بررسی اثرات متقابل غلظت رنگ و دز جاذب دیده می شود که تغییرات جذب با تغییر غلظت رنگ به شدت تحت اثر متقابل دز جاذب قرار دارد. شیب تغییرات جذب در دزهای پایین جاذب و غلظت پایین رنگ بسیار بیشتر است. این روند تغییرات میتواند بهدلیل افزایش نیروی محركه انتقال جرم و اثر متقابل جاذب وجذب شونده با افزايش غلظت رنگ باشد. در واقع با افزایش غلظت رنگ میـزان دسترسـی به سایت های خالی جذب بیشتر می شود اما با افزایش بیشتر غلظت

رنگ این تغییرات متوقف شده و تا حدود کاهش نیـز مـییابـد کـه میتواند بیانگر اشباع سایتهای جذب باشد (Ajemba 2014).

۳-۵- بهینه سازی کارایی جذب با استفاده از توابع مطلوبیت هدف اصلی این مطالعه ییدا کردن شرایط بهینه متغیرهای درگیـر در فرايند بهمنظور به حداكثر رساندن كارايي جذب رنگ مالاشيت سبز از طریق مدل های ریاضی است. بهینه سازی متغیر های فرایند با استفاده از گزینه بهینهسازی عددی در نرمافزار انجام شد. به این صورت که هدف مطلوب برای هر متغیر و پاسخ از منو انتخاب شد. اهداف ممکن شامل حداکثر، حداقل، نشانه، در رنج، هیچ کدام (فقط برای پاسخ) و استفاده از یک مقدار مشخص (فقط برای متغیر) میباشد که در این مطالعه تمامی متغیرهای مستقل در رنج و کارایی جذب (پاسخ) حداکثر در نظر گرفته شد (Mourabet et al. 2014). مقدار مطلوبيت بهدست آمده از فرايند بهينهسازي نشان دهنده مدل تجربی و شرایط مورد نظر است و محدوده آن از صفر تا یک است که هرچه به یک نزدیک تر باشد نشان دهنده نزدیکی پاسخ به مقدار ایده آل و مناسب بودن فرایند بهینه سازی است. هدف از این بهینهسازی به حداکثر رساندن مقدار مطلوبیت با مقدار حداکثر كارايي جذب رنگ مالاشيت سبز بوده است. شرايط بهينه پيش بيني شده برای هر کدام از پارمترها در شکل ۸ ارائه شده است. همانطـور که مشاهده می شو د



Desirability = 0.963

Fig. 8. Utility curve used for the numerical optimization of the four objectives of: initial solution pH, sorbent dosage, green Malchite initial concentration, and adsorption performance (R)
pH منحنیهای مطلوبیت برای بهینه سازی عددی چهار هدف (R)
اولیه محلول، دز جاذب، غلظت اولیه مالاشیت سبز و کارایی جذب (R)

بیشینه راندمان حذف رنگ مالاشیت سبز توسط جاذب Cl-nZVI، ۵۷/۹۰ درصد در شرایط pH برابر ۵/۶، دز جاذب ۱/۴۳ گـرم در لیتر و غلظت رنگ ۴۹/۲۱ میلیگـرم در لیتر بـا مقـدار مطلوبیـت ۰/۹۶۳ است.

# ۴-نتیجهگیری

در این مطالعه از کلینوپتیلولایت به عنوان بستری به منظور تثبیت نانوذرات آهان استفاده شد و نانوکامپوزیت Cl-nZVI به عنوان جاذب طراحی و سنتز شد. آنالیزهای ساختاری انجام شده شامل EDX .SEM و VSM بیانگر سنتز موفقیت آمیز جاذب مورد نظر بود. اندازه نانوذرات آهن پوشش داده شده بر روی زئولیت در دامنه ماد تا ۱۰۰ نانومتر به دست آمد. همچنین بهینه کردن جاذب رنگ مالاشیت سبز توسط جاذب ICL-nZVI در سیستم ناپیوسته به روش طراحی آماری RSM انجام شد. متغیرهای PH. غلظت رنگ و دز جاذب و اثرات مقابل آنها که به روش CCD طراحی شده بود. مورد بررسی قرار گرفتند و کارایی جذب (R) به عنوان پاسخ بهینه شد. نتایج حاصل بیانگر کارایی مفید روش سطح پاسخ در بهینه سازی فرایند جذب رنگ مالاشیت سبز با جاذب CL-nZVI

بهینه برای سه متغیر PH، دز جاذب و غلظت رنگ بهترتیب برابر با ۸/۶، ۲/۴۳ گرم در لیتر و ۴۹/۲۱ میلیگرم در لیتر بوده است. نتایج آماری بیانگر معنی دار بودن و در نتیجه اثرگذارتر بودن متغیر دز جاذب نسبت به PH و غلظت رنگ می باشد. در شرایط بهینه متغیرها، کارایی جذب (R) برابر با ۵۷/۹۰ درصد به دست آمد و میزان مطلوبیت در فرایند بهینه سازی ۲۹۶۳، به دست آمد. میزان ضریب تبیین بین مقادیر تجربی با مقادیر پیش بینی شده تو سط مدل های ریاضی برابر با ۸۸۷ به دست آمد که نشان دهنده ماسب بودن مدل و موفقیت روش RSM در بهینه سازی و شده برای متغیرهای مستقل مورد بررسی می باشد. بنابراین، جاذب شده برای متغیرهای مستقل مورد بررسی می باشد. بنابراین، جاذب سبز از محیط های آبی باشد.

۵- قدردانی نویسندگان مقاله بر خود لازم میدانند از آقای مهندس هوشیار گویلیان مسئول محترم آزمایشگاه محیط زیست دانشگاه کردستان بهدلیل حمایتهای انجام شده تشکر نمایند.

#### References

- Ajemba, R. O., 2014, "Adsorption of malachite green from aqueous solution using activated ntezi clay: Optimization, isotherm and kinetic studies", *International Journal of Engineering*, 27(6), 839-854.
- Amini, M., Younesi, H. & Bahramifar, N., 2009, "Biosorption of nickel (II) from aqueous solution by Aspergillus niger: Response surface methodology and isotherm study", *Journal of Chemosphere*, 75(11), 1483-1491.
- Andersen, W. C., Turnipseed, S. B. & Roybal, J. E., 2006, "Quantitative and confirmatory analyses of malachite green and leucomalachite green residues in fish and shrimp", *Journal of Agricultural and Food*, 54(13), 4517-4523.
- Auta, M. & Hameed, B. H., 2011, "Optimized waste tea activated carbon for adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 29 dyes using response surface methodology", *Journal of Chemical Engineering*, 175, 233-243.
- Bekçi, Z., Özveri, C., Seki, Y. & Yurdakoç, K., 2008, "Sorption of malachite green on chitosan bead", *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 254-261.
- Bekçi, Z., Seki, Y. & Cavas, L., 2009, "Removal of malachite green by using an invasive marine alga Caulerpa racemosa var. cylindracea", *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1454-1460.
- Bhowmick, S., Chakraborty, S., Mondal, P., Van Renterghem, W., Van den Berghe, S., Roman-Ross, G., et al., 2014, "Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism", *Journal of Chemical Engineering*, 243, 14-23.

- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Benner, S. G., McRae, C. W. T., Bennett, T. A. & Puls, R. W., 2000, "Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers 1", *Journal of Contaminant Hydrology*, 45(1-2), 123-137.
- Cao, J., Wu, Y., Jin, Y., Yilihan, P. & Huang, W., 2014, "Response surface methodology approach for optimization of the removal of chromium(VI) by NH<sub>2</sub>-MCM-41", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(3), 860-868.
- Chatterjee, S., Kumar, A., Basu, S. & Dutta, S., 2012, "Application of response surface methodology for methylene blue dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent", *Journal of Chemical Engineering*, 181-182, 289-299.
- Cheng, R., Jiang, Z., Ou, S., Li, Y. & Xiang, B., 2009, "Investigation of acid black 1 adsorption onto aminopolysaccharides", *Journal of Polymer Bulletin*, 62(1), 69-77.
- Culp, S. J. & Beland, F. A., 1996, "Malachite green: A toxicological review", International Journal of Toxicology, 15(3), 219-238.
- Culp, S. J., Blankenship, L. R., Kusewitt, D. F., Doerge, D. R., Mulligan, L. T. & Beland, F. A., 1999, "Toxicity and metabolism of malachite green and leucomalachite green during short-term feeding to Fischer 344 rats and B6C3F1 mice", *Journal of Chemico-Biological Interactions*, 122(3), 153-170.
- Daneshvar, N., Khataee, A., Rasoulifard, M. & Pourhassan, M., 2007, "Biodegradation of dye solution containing malachite green: Optimization of effective parameters using Taguchi method", *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 214-219.
- Feng, R., Wei, C., Tu, S. & Sun, X., 2009, "Interactive effects of selenium and arsenic on their uptake by Pteris vittata L. under hydroponic conditions", *Journal of Environmental and Experimental Botany*, 65(2-3), 363-368.
- Ghaedi, A. M., Ghaedi, M., Vafaei, A., Iravani, N., Keshavarz, M., Rad, M., 2015, "Adsorption of copper (II) using modified activated carbon prepared from Pomegranate wood: Optimization by bee algorithm and response surface methodology", *Journal of Molecular Liquids*, 206, 195-206.
- Ghorbani, F., Sanati, A. M., Younesi, H. & Ghoreyshi, A. A., 2012, "The potential of date-palm leaf ash as lowcost adsorbent for the removal of Pb(II) Ion from aqueous solution", *International Journal of Engineering*, *Transactions B: Applications*, 25(4), 269-278.
- Guo, R., Xie, W. & Chen, J., 2015, "Assess the combined effects from two kinds of cephalosporins on green alga (chlorella pyrenoidosa) based on response surface methodology", *Journal Food and Chemical Toxicology*, 78, 116-121
- Hameed, B. H. & El-Khaiary, M. I., 2008, "Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies", *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 237-244.
- Hernández, M. A., Corona, L., González, A. I., Rojas, F., Lara, V. H. & Silva, F., 2005, "Quantitative study of the adsorption of aromatic hydrocarbons (Benzene, Toluene, and p-Xylene) on dealuminated clinoptilolites", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(9), 2908-2916.
- Huang, C. H., Chang, K. P., Ou, H. D., Chiang, Y. C. & Wang, C. F., 2011, "Adsorption of cationic dyes onto mesoporous silica", *Journal Microporous and Mesoporous Materials*, 141(1-3), 102-109.
- Huang, Y., Wang, W., Feng, Q. & Dong, F., 2013, "Preparation of magnetic clinoptilolite/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites for removal of Sr<sup>2+</sup> from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies", *Journal of Saudi Chemical Society*, 1, 1-9

- Jiang, Z., Xie, J., Jiang, D., Yan, Z., Jing, J. & Liu, D., 2014, "Enhanced adsorption of hydroxyl contained/anionic dyes on non functionalized Ni@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles: Kinetic and thermodynamic profile", *Journal of Applied Surface Science*, 292, 301-310.
- Kaushik, P. & Malik, A., 2009, "Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential", *Journal of Environment International*, 35(1), 127-141.
- Keränen, A., Leiviskä, T., Hormi, O. & Tanskanen, J., 2015, "Preparation of cationized pine sawdust for nitrate removal: Optimization of reaction conditions", *Journal of Environmental Management*, 160, 105-112.
- Li, Y., Zhang, Y., Li, J. & Zheng, X., 2011, "Enhanced removal of pentachlorophenol by a novel composite: Nanoscale zero valent iron immobilized on organobentonite", *Journal Environmental Pollution*, 159(12) 3744-3749.
- Luo, S., Qin, P., Shao, J., Peng, L., Zeng, Q. & Gu, J. D., 2013, "Synthesis of reactive nanoscale zero valent iron using rectorite supports and its application for Orange II removal", *Journal of Chemical Engineering*, 223, 1-7.
- Mall, I. D., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K. & Mishra, I. M., 2005, "Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses", *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 264(1-3), 17-28.
- Mourabet, M., El Rhilassi, A., El Boujaady, H., Bennani-Ziatni, M. & Taitai, A., 2014, "Use of response surface methodology for optimization of fluoride adsorption in an aqueous solution by Brushite", *Arabian Journal of Chemistry*, 1, 1-11.
- Muralidhar, R., Chirumamila, R., Marchant, R. & Nigam, P., 2001, "A response surface approach for the comparison of lipase production by candida cylindracea using two different carbon sources", *Journal of Biochemical Engineering*, 9(1), 17-23.
- Nairat, M., Shahwan, T., Eroğlu, A. E. & Fuchs, H., 2015, "Incorporation of iron nanoparticles into clinoptilolite and its application for the removal of cationic and anionic dyes", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1143-1151.
- Naseri, E., Reyhanitabar, A., Oustan, S., Heydari, A. A. & Alidokht, L., 2014, "Optimization arsenic immobilization in a sandy loam soil using iron-based amendments by response surface methodology", *Journal Geoderma*, 232-234, 547-555.
- O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H. & Kocur, C., 2013, "Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation", *Journal of Advances in Water Resources*, 51, 104-122.
- Parshetti, G., Kalme, S., Saratale, G. & Govindwar, S., 2006, "Biodegradation of malachite green by Kocuria rosea MTCC 1532", *Journal of Acta Chimica Slovenica*, 53(4), 492-498.
- Pavan, F. A., Gushikem, Y., Mazzocato, A. C., Dias, S. L. P. & Lima, E. C., 2007, "Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to methylene blue biosorption on yellow passion fruit and mandarin peels", *Journal of Dyes and Pigments*, 72(2), 256-266.
- Porkodi, K. & Kumar, K. V., 2007, "Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: Eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems", *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 311-327.
- Rahman, I. A., Saad, B., Shaidan, S. & Sya Rizal, E. S., 2005, "Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process", *Journal of Bioresource Technology*, 96(14), 1578-1583.
- Samiey, B. & Toosi, A. R., 2010, "Adsorption of malachite green on silica gel: Effects of NaCl, pH and 2propanol", *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), 739-745.

دوره ۲۸ شماره ۶ سال ۱۳۹٦

۹۱ هجله آب و فاضلاب

- Shu, H. Y., Chang, M. C., Chen, C. C. & Chen, P. E., 2010, "Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution", *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), 499-505.
- Skorupskaite, V., Makareviciene, V. & Levisauskas, D., 2015, "Optimization of mixotrophic cultivation of microalgae Chlorella sp. for biofuel production using response surface methodology", *Journal of Algal Research*, 7, 45-50.
- Srivastava, S., Gupta, A., Srivastava, P. & Abhinav, A., 2004, "Acute toxicity of malachite green to fingerlings of common carp, Cyprinus carpio", *J. Biol. Mem.*, 30(2), 120-121.
- Thirugnanasambandham, K., Sivakumar, V. & Maran, J. P., 2015, "Response surface modelling and optimization of treatment of meat industry wastewater using electrochemical treatment method", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 46, 160-167.
- Wang, C., Luo, H., Zhang, Z., Wu, Y., Zhang, J. & Chen, S., 2014a, "Removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites", *Journal of Hazardous Materials*, 268, 124-131.
- Wang, J., Liu, G., Zhou, C., Li, T. & Liu, J., 2014b, "Synthesis, characterization and aging study of kaolinitesupported zero-valent iron nanoparticles and its application for Ni(II) adsorption", *Journal of Materials Research Bulletin*, 60, 421-432.
- Wang, S. & Ariyanto, E., 2007, "Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(1), 25-31.
- Wu, Y., Jin, Y., Cao, J., Yilihan, P., Wen, Y. & Zhou, J., 2014, "Optimizing adsorption of arsenic(III) by NH2-MCM-41 using response surface methodology", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 2792-2800.
- Yongsheng, R., Jun, L. & Xiaoxiao, D., 2011, "Application of the central composite design and response surface methodology to remove arsenic from industrial phosphorus by oxidation", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89(3), 491-498.
- Zhang, J., Li, Y., Zhang, C. & Jing, Y., 2008, "Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from Arundo donax root", *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 774-782.

Zhou, X., Lv, B., Zhou, Z., Li, W. & Jing, G., 2015, "Evaluation of highly active nanoscale zero-valent iron coupled with ultrasound for chromium(VI) removal", *Journal of Chemical Engineering*, 281, 155-163.