

Optimization of Malachite Green Adsorption from Aqueous Solution Using Magnetic Composite Spirulina/Chitosan

P. S. Mousavi¹, M. Emtiazjoo², A. Kazemi³

1. MSc. Student., Dept. of Marine Biology, Faculty of Marine Science and Technology, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Assoc. Prof., Dept. of Marine Biology, Faculty of Marine Science and Technology, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
(Corresponding Author) m_emtiazjoo@iau-tnb.ac.ir
3. Assist. prof., Dept. of Environmental Science and Engineering, Faculty of Agriculture and Environment, Arak University, Arak, Iran

(Received Dec. 10, 2021 Accepted Aug. 24, 2022)

To cite this article:

Mousavi, P. S., Emtiazjoo, M., Kazemi, A. 2023. "Optimization of malachite green adsorption from aqueous solution using magnetic composite spirulina/chitosan" Journal of Water and Wastewater, 33(5), 95-108.
Doi: 10.22093/wwj.2022.319076.3208. (In Persian)

Abstract

The presence of organic dyes in wastewater is one of the special concerns in the environment. Therefore, the treatment of wastewater that contains dyes has great importance for the environment. The use of magnetic adsorbents is a new and highly efficient method to remove dyes from water environments. In the structure of the adsorbent, *Spirulina algae* powder was made into a biopolymer called chitosan. The synthesized adsorbent was characterized by XRD, VSM and FTIR analysis. In order to optimize the process, experimental design software and surface response method were used in the central composite design. The influencing parameters in the adsorption process including solution pH, adsorbent dose, contact time and initial concentration of malachite green dye were investigated. The results of the analysis of variance showed that the effects of the independent variables pH, dose, initial concentration, and time, as well as the square effects of the variables pH, dose, initial concentration, and time, the interaction between pH and initial concentration, the pH to reaction time, the initial concentration to time, and the interaction between dose and time in the model, were significant, as was the pH parameter of the solution, which had the greatest effect among the operating parameters. Freundlich isotherm model was also more capable of describing the equilibrium behavior of the adsorption process. Magnetic composite Spirulina/chitosan was able to remove more than 99% of malachite green from aqueous solution under pH conditions=6.75, adsorbent dose=230 mg/L, initial dye concentration 4 mg/L and time 90 minutes.

Keywords: Wastewater Treatment, Nano Absorbent, Spirulina Algae, Chitosan, Malachite Green.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۵، صفحه: ۹۵-۱۰۸

بهینه‌سازی فرایند جذب مالاشیت سبز از محیط‌های آبی با استفاده از کامپوزیت مغناطیسی اسپیرولینا/کیتوزان

پگاه سادات موسوی^۱، مژگان امتیازجو^۲، علی کاظمی^۳

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه بیوتکنولوژی دریا، دانشکده علوم و فنون دریایی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
 ۲- دانشیار، گروه بیوتکنولوژی دریا، دانشکده علوم و فنون دریایی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
 (نویسنده مسئول) m_emtyazjoo@iau-tnb.ac.ir
 ۳- استادیار، گروه علوم و مهندسی محیط‌زیست، دانشکده کشاورزی و محیط‌زیست، دانشگاه اراک، اراک، ایران

(دریافت ۱۴۰۰/۹/۱۹ پذیرش ۱۴۰۱/۶/۲)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

موسوی، پ. س.، امتیازجو، م. کاظمی، ع.، ۱۴۰۱، "بهینه‌سازی فرایند جذب مالاشیت سبز از محیط‌های آبی با استفاده از کامپوزیت مغناطیسی اسپیرولینا/کیتوزان" مجله آب و فاضلاب، ۳۳(۵)، ۹۵-۱۰۸. Doi: 10.22093/wwj.2022.319076.3208

چکیده

حضور مواد رنگ‌زای آلی در پساب‌ها یکی از نگرانی‌های ویژه در محیط‌زیست به‌شمار می‌رود. از این‌رو تصفیه پساب‌های حاوی مواد رنگ‌زا برای محیط‌زیست، اهمیت زیادی دارد. استفاده از جاذب‌های مغناطیسی روشی نوین و همچنین با کارایی زیاد برای حذف مواد رنگ‌زا از محیط‌های آبی است. در این پژوهش، به‌منظور حذف مالاشیت سبز از جاذبی سبز که در ساختار آن پودر جلبک اسپیرولینا که با بیوپلیمر طبیعی کیتوزان عامل‌دار شده است، استفاده شد. جاذب سنتز شده با آنالیزهای XRD، VSM و FTIR مشخصه‌یابی شد. به‌منظور بهینه‌سازی فرایند از نرم‌افزار طراحی آزمایش‌ها و روش پاسخ سطحی در طرح مرکب مرکزی استفاده شد. پارامترهای تأثیرگذار در فرایند جذب شامل pH محلول، دوز جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه رنگ مالاشیت سبز بررسی شد. نتایج آنالیز واریانس داده‌ها نشان داد که اثرات متغیرهای مستقل pH، دوز جاذب، غلظت اولیه، زمان انجام واکنش و همچنین اثرات مجذور متغیرهای pH، دوز جاذب، غلظت اولیه و زمان، برهم‌کنش بین فاکتورهای pH به غلظت اولیه، pH اولیه به زمان واکنش، برهم‌کنش غلظت اولیه به زمان و همچنین برهم‌کنش بین دوز جاذب و زمان در مدل معنی‌دار هستند و همچنین پارامتر pH محلول، بیشترین تأثیر را پارامترهای عملیاتی دارد. همچنین مدل هم‌دمای فروندلیچ به‌منظور توصیف رفتار تعادلی فرایند جذب توانایی بیشتری دارد. کامپوزیت مغناطیسی اسپیرولینا/کیتوزان قادر به حذف بیش از ۹۹ درصد مالاشیت سبز از محلول آبی تحت شرایط pH معادل ۶/۷۵، دوز جاذب برابر با ۲۳۰ mg/L، غلظت اولیه رنگ ۴ میلی‌گرم در لیتر و زمان ۹۰ دقیقه بود.

واژه‌های کلیدی: تصفیه پساب، نانوجاذب، جلبک اسپیرولینا، کیتوزان، مالاشیت سبز

۱- مقدمه

رنگ‌ها مواد آلی هستند که ساختار پیچیده دارند. این مواد غالباً سمی، دارای خصوصیات سرطان‌زایی، جهش‌زایی، تجزیه بیولوژیکی کم یا غیرقابل تجزیه بیولوژیک و یکی از مهم‌ترین و اصلی‌ترین آلاینده‌های فاضلاب بسیاری از صنایع از جمله صنایع نساجی هستند (Sharafi et al., 2018, Dos Santos et al., 2007).

سالانه در جهان حدود ۱ میلیون تن رنگ تولید می‌شود که طبق تخمین زده شده ۷۰۰ هزار تن آن مصرف می‌شود (Hernández-Zamora and Martínez-Jerónimo, 2019). این رنگ‌ها در صنایع مختلف و متعددی شامل تولید مواد آرایشی، چرم، کاغذ و صنایع نساجی مصرف می‌شوند. استفاده از این مواد و ترکیبات در فرایندهای صنایع مختلف باعث تولید میزان زیادی از پساب‌ها و فاضلاب‌های رنگی می‌شود که تصفیه مؤثر و کارآمد آنها جزو الزامات محیط‌زیستی است (Dos Santos et al., 2007, Shokoohi et al., 2018).

در بین آلاینده‌های رنگی مختلف، مالا شیت که یک رنگ کاتیونی است به‌طور گسترده در صنعت رنگ‌رزی، استفاده می‌شود و همچنین از مالا شیت سبز در صنعت شیلات به‌عنوان یک ماده ضدقارچ و میکروب برای کنترل انگل و بیماری‌های ماهیان به‌کار گرفته می‌شود (Gupta et al., 2004, Murthy et al., 2019). رنگ مالا شیت سبز، سمیت و همچنین تجمع بیولوژیکی در بافت‌ها دارد (Jindal and Sinha, 2019)، همچنین تجزیه زیستی این نوع رنگ با توجه به ساختار آروماتیک آن، در محیط‌زیست به‌کندی انجام می‌شود (Aghel et al., 2016).

از این رو، حذف مالا شیت سبز از پساب خروجی سیستم‌های پرورش ماهی و یا فاضلاب صنایع نساجی، کاغذسازی و صنایع آکریلیک، به‌منظور پیشگیری از تأثیر نامطلوب آن بر موجودات آبی، ضروری به نظر می‌رسد. در حال حاضر با استفاده از روش‌های فیزیکوشیمیایی مانند ترسیب شیمیایی، رزین تبادل یونی، جداسازی غشایی، ازوناسیون، فتواکسیداسیون، انعقاد الکتریکی، شناورسازی کف، اسمز معکوس^۱، تبادل یونی، لخته‌سازی و جذب سطحی می‌توان مواد آلی به‌ویژه رنگ‌ها را از پساب صنایع

مختلف حذف کرد (Mashkooor and Nasar, 2019, Parshetti et al., 2006, Kousha et al., 2015).

در سال‌های اخیر استفاده از جاذب‌های کم‌هزینه به‌منظور حذف رنگ از محیط‌های آبی بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است، اما به‌دلیل ظرفیت جذب کم، بسیاری از این جاذب‌ها نتوانسته‌اند انتظارات را برآورده کنند. به همین دلیل در پژوهش‌های جدید، تمرکز بر روی توسعه جاذب‌های مؤثرتر، با دسترس بودن آسان، ساختار خاص، پایداری شیمیایی و ظرفیت جذب زیاد و همچنین سازگار با محیط‌زیست حاوی بیوپلیمرهای طبیعی بوده است (Arumugam et al., 2019, Shafeeyan et al., 2010).

میراحسنی و همکاران در سال ۱۳۹۳ به بررسی و بهینه‌سازی حذف مالا شیت سبز بر روی نانوجاذب NH₂-SBA-15 پرداختند. نتایج آنها نشان داد که بیشینه ظرفیت جذب در شرایط بهینه pH برابر ۷، دوز جاذب برابر ۳ گرم در لیتر، غلظت رنگ برابر ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، دما ۳۰ درجه سلسیوس است که در آن حذف رنگ به‌طور کامل (۱۰۰ درصد) اتفاق افتاد برابر ۳۳۳ میلی‌گرم در گرم به‌دست آمد (Mirahsani et al., 2015).

بنایی و همکاران در سال ۱۳۹۸ به بررسی تجزیه نوری و حذف مالا شیت سبز از آب با استفاده از نانوفتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم پرداختند. نتایج آنها نشان داد که بهترین نرخ تجزیه نوری مالا شیت سبز، در غلظت ۳/۵ میلی‌گرم در لیتر مالا شیت سبز، pH برابر ۹ و ۲/۶ میلی‌گرم نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم مشاهده شد. اگرچه با افزایش نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، کارایی و نرخ حذف مالا شیت سبز افزایش می‌یابد، اما افزایش بیشتر فتوکاتالیست تأثیری در افزایش کارایی تجزیه نوری ندارد. با افزایش pH نرخ تشکیل رادیکال OH افزایش می‌یابد که این امر نه تنها زمینه را برای تولید رادیکال‌های آزاد دیگر فراهم می‌کند، بلکه با تغییر بار الکتریکی سطح جاذبه الکترواستاتیک بین نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و کاتیون‌های مالا شیت سبز را نیز افزایش می‌دهد. افزایش غلظت اولیه مالا شیت سبز سبب کاهش کارایی و نرخ حذف مالا شیت سبز می‌شود (Banaee et al., 2019).

کوشا و همکاران در سال ۱۳۹۳، به بهینه‌سازی جذب زیستی مالا شیت سبز از محلول‌های آبی با استفاده از ریزجلبک‌های سبز *Scenedesmus* پرداختند. در این پژوهش، از ریزجلبک‌های سبز

¹ Reverse Osmosis (RO)



طیف مادون قرمز^۶ در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ ثبت شد. همچنین برای انجام آنالیز XRD از دستگاه (Philips Xpert MPD diffractometer) ساخت کشور هلند و مجهز به آند کبالت استفاده شد. برای بررسی خواص مغناطیسی جاذب سنتز از دستگاه مغناطیس سنج مدل Meghnatis Daghigh Kavir Co., Kashan, Iran استفاده شد.

۲-۱-۲- سنتز کامپوزیت مغناطیسی اسپیرولینا/کیتوزان

پودر جلبک اسپیرولینا کاملاً خشک شده با روش هم‌رسوبی مغناطیسی شدند (Kazemi et al., 2019). در این روش ابتدا ۵۰۰ میلی‌گرم پودر جلبک اسپیرولینا در ۳۰۰ میلی‌لیتر آب یون زدایی شده مخلوط و در حمام فراصوت (۴۰ KHz، ۲۰۰ W) به مدت ۱۵ دقیقه پراکنده و لایه‌لایه شدند. به سوسپانسون به دست آمده ۵۴۰ میلی‌گرم معادل ۲ میلی‌مول کلرید آهن (III) ۶ آب و ۱۹۸ میلی‌گرم معادل ۱ میلی‌مول کلرید آهن (II) ۴ آب در حالت هم‌زدن به وسیله مگنت استیرر اضافه شد. سپس ۲۵ میلی‌لیتر از آمونیاک ۲۵ درصد به آرامی و در حالت قطره‌قطره در طی زمان حدود ۳۰ دقیقه در حضور گاز نیتروژن در دمای محیط برابر با ۲۵ درجه سلسیوس به مخلوط افزوده شد. بعد از اضافه کردن آمونیاک، دمای محلول به حدود ۹۰ درجه سلسیوس افزایش رسانده شد و به مدت ۶ ساعت در این دما در حضور گاز نیتروژن تحت شرایط رفلکس قرار گرفت. محصول تهیه شده در این مرحله ۵ بار به‌طور متوالی با آب یون زدایی شده و اتانول ۹۶ درصد شسته شد تا pH آب شستشو به محدوده خنثی حدود ۷ رسید و در نهایت پودر جلبک اسپیرولینا مغناطیسی سنتز شده با استفاده از آن در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

۲-۱-۳- سنتز کامپوزیت پودر جلبک اسپیرولینا مغناطیسی عامل‌دار شده با کیتوزان

به این منظور، ۳۰۰ میلی‌گرم پودر جلبک اسپیرولینا مغناطیسی با ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول کیتوزان که از حل کردن ۵۰۰ میلی‌گرم کیتوزان در ۵۰۰ میلی‌لیتر اسید استیک ۲ درصد تهیه شده،

برای *Chlorella vulgaris* و *quadricauda* بهینه‌سازی شرایط در جذب مالاشیت سبز استفاده شد و تأثیر هم‌زمان ۴ فاکتور اصلی غلظت اولیه مالاشیت سبز، pH اولیه محلول، وزن زی‌توده جلبک‌ها و مدت زمان انجام آزمایش بر بازده حذف مالاشیت سبز ارزیابی شد. نتایج آنها نشان داد که بازده حذف مالاشیت سبز همواره با کاهش غلظت اولیه مالاشیت سبز، افزایش pH محلول، زی‌توده جلبک‌ها و مدت زمان انجام آزمایش افزایش می‌یابد. ظرفیت جذب زیستی *C.vulgaris* و *S.quadricauda* به ترتیب ۵۷/۱۷ و ۶۸/۴۹ میلی‌گرم بر گرم اندازه‌گیری شد (Kousha et al., 2014) از این رو در این پژوهش، به‌منظور حذف مالاشیت سبز از پودر جلبک اسپیرولینا که با بیوپلیمر طبیعی کیتوزان عامل‌دار شده است، استفاده شد. جاذب سنتز شده با آنالیزهای FTIR^۱، XRD^۲ و VSM^۳ مشخصه‌یابی و شناسایی شد. در این پژوهش، به‌منظور بهینه‌سازی فرایند از نرم‌افزار طراحی آزمایش‌ها و روش پاسخ سطحی در طرح مرکب مرکزی^۴ استفاده شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱-۲- مواد و تجهیزات

کلیه مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش از شرکت مرک^۵ آلمان تهیه شدند و دارای درجه خلوص Analytical Grade هستند. این مواد شامل کلرید آهن ۶ آب ۹۹ درصد (FeCl₃.6H₂O)، کلرید آهن ۴ آب ۹۹ درصد (FeCl₂.4H₂O)، آمونیاک ۲۵ درصد، اسید کلریدریک ۳۷ درصد (HCl)، اسید استیک ۹۹ درصد، اتانول ۹۶ درصد، سدیم هیدروکسید، مالاشیت سبز ۹۹ درصد (C₂₃H₂₅ClN₂) بود.

۲-۱-۱- مشخصه‌یابی جاذب سنتز شده

به‌منظور شناسایی و تأیید گروه‌های عاملی ایجاد شده بر روی کامپوزیت پودر جلبک اسپیرولینا مغناطیسی عامل‌دار شده با کیتوزان و به‌منظور بررسی و شناسایی ساختار شیمیایی آنها از دستگاه آنالیز FTIR شرکت Nicolet مدل IR100 استفاده شد.

¹ Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)

² X-Ray Diffraction (XRD)

³ Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

⁴ Central Composite Design (CCD)

⁵ Merck

⁶ Infrared Spectroscopy (IR)



جدول ۱- محدوده آزمایشات و سطوح متغیرهای مستقل

Table 1. Range of experiments and levels of independent variables

Independent variables	Range and level				
	+ α	+1	0	-1	- α
pH (A)	8	6.75	5.5	4.25	3
Dose (B)	300	237	175	112	50
Initial concentration (C)	10	8	6	4	2
Time (D)	120	93.75	67.5	41.25	15

مقدار F-values و احتمال صحت نتایج با $\text{prob} > F$ تعیین شدند (Aghel et al., 2017).

هم‌بستگی برای متغیر وابسته با عنوان مربع رگرسیون (R^2) یا ضریب تبیین محاسبه شد. به‌منظور بهینه‌سازی فرایند، مدلی در نرم‌افزار DOE نسخه ۷ برای کلیه متغیرهای وابسته و مستقل در شرایط بهینه در کنار هم انتخاب شد. اهداف مطلوب برای محدوده بهینه آزمایش‌ها برای pH، دوز جذب، غلظت اولیه مالا شیت سبز و زمان در کل دامنه تغییراتشان و درصد حذف مالا شیت سبز در حداکثر مقدار تنظیم شد تا بیشترین میزان جذب به دست آید.

به‌علاوه به‌منظور آنالیز فرایند جذب، بررسی هم‌دهماهای جذب ضروری است. چون یکی از مهمترین قسمت‌های شناخت خواص سطحی، میل جذب و همچنین ارزیابی ظرفیت جذب جاذب است (Hadavifar et al., 2016). در این پژوهش، از هم‌دهماهای لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. هم‌دهماهای جذب دارای پارامترهای ثابتی هستند که بر خصوصیات و تمایل جاذب دلالت دارند. در مدل هم‌دهمای لانگمیر که بیشترین مقدار ظرفیت جذب را تعیین می‌کند، پارامتر q_m به بیشترین یون‌های جذب شده با اشباع کامل جاذب نسبت داده می‌شود و b ضریبی است که بر تمایل بین جاذب و ماده جذب شده اشاره دارد و مقدار زیاد آن میل ترکیبی برای آلاینده را نشان می‌دهد. هم‌دهمای لانگمیر نشانگر جذب تک‌لایه‌ای، یکنواخت و با حذف اثرات متقابل مولکول‌های جذب شده است.

معادله هم‌دهمای فروندلیچ با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع غیریکنواختی از گرمای جذب در روی سطح به دست می‌آید. معادله هم‌دهمای فروندلیچ بر پایه داده‌های تجربی در طبیعت است و برای جذب سطوح ناهمگن یا سطوحی با مکان‌های جذب با انرژی متفاوت قابل‌ارائه است. به‌طوری که k_f به‌عنوان یک سنجش نسبی

مخلوط شد. سپس سوسپانسون تهیه شده به مدت حدود ۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت با دستگاه التراسونیک قرار گرفت و در ادامه به مدت ۶۰ دقیقه با دور زیاد هم زده شد. سپس pH سوسپانسون با آمونیاک ۲ درصد به بیش از ۱۱ رسانده شد و به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سلسیوس حرارت داده و هم زده شد. سپس ۱ میلی‌لیتر گلو تاردهید به‌منظور پیوستن کیتوزان بر سطح پودر جلبک مغناطیسی اضافه شد و به مدت ۶۰ دقیقه هم زده شد. سپس پودر جاذب سیاه سنتز شده با اسید استیک و آب مقطر چندین بار شستشو داده شد و در نهایت به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد (Arumugam et al., 2019).

۲-۱-۴- طراحی آزمایش‌های جذب مالا شیت سبز با استفاده از برنامه و Design expert

از مزایای طراحی آزمایش‌ها با برنامه آماری Design expert این است که با انجام کمترین تعداد لازم آزمایش می‌توان اثرات پارامترهای مختلف را به صورت هم‌زمان بر میزان جذب بررسی کرد، همچنین با استفاده از این نرم‌افزار نه تنها در هزینه و وقت صرفه‌جویی می‌شود، بلکه می‌توان اثرات متقابل پارامترها را نیز به‌طور هم‌زمان ارزیابی کرد (Montgomery, 2001).

طراحی بر اساس CCD به‌عنوان زیر بخش روش پاسخ سطحی^۱ در نرم‌افزار طراحی آزمایش‌ها انجام شد. متغیرهای موردنظر در این پژوهش شامل pH، دوز جذب، غلظت اولیه مالا شیت سبز و زمان انجام واکنش بود (جدول ۱). با استفاده از طراحی انجام شده اثر ترکیبی هر چهار متغیر به‌طور هم‌زمان بر درصد حذف مالا شیت سبز که در این طراحی به‌عنوان پاسخ از آن یاد شده است، بررسی شد. معنی‌داری و میزان تأثیرگذاری هر متغیر مستقل با استفاده از

¹Response Surface Methodology (RSM)



از ظرفیت جذب و n دیگر ثابت فروندلیچ است که بیانگر شدت جذب سطحی است (Kazemi et al., 2019). همچنین به منظور تعیین حداکثر ظرفیت جذب تعادلی (q_m) در هر آزمایش جذب از معادله ۱ استفاده شد. منظور از ظرفیت جذب تعادلی، مقدار فلز جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان تعادل (تعادل بین فاز جامد و مایع) است

که در آنها C_e و C_0 به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی آلاینده (mg/L)، V حجم محلول آلاینده (l) و W مقدار جاذب (g) استفاده شده است (Hadavifar et al., 2016).

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

نتایج طیف سنجی XRD در شکل ۲ نشان داده شده است. طیف A مربوط به اسپیرولینای مغناطیسی و طیف B اسپیرولینای مغناطیسی/کیتوزان است. موقعیت پیک های مشخصه Fe_3O_4 در مقادار ۱۸/۵۲، ۳۰/۲۸، ۳۵/۵، ۴۳/۱، ۵۳/۵، ۵۷/۱ و ۶۲/۶=۲۰ قرار دارند (Wang et al., 2012) که همگی در طیف A کاملاً قابل مشاهده هستند. در طیف B علاوه بر پیک های شاخص Fe_3O_4 در ناحیه ۲۰/۵=۲۰ نیز یک پیک شاخص قرار دارد که مربوط به کیتوزان است. کم شدن ارتفاع پیک های مربوط به آهن در طیف B تثبیت شدن کیتوزان بر روی سطح کامپوزیت را نشان می دهد (Qu et al., 2021).

شکل ۳ نشان دهنده آنالیز VSM ذرات A: اسپیرولینا مغناطیسی، B: اسپیرولینای مغناطیسی/کیتوزان است که نشان می دهد ذرات سنتز شده، قدرت مغناطیسی مناسبی دارند. کاهش قدرت مغناطیسی ذرات اسپیرولینای مغناطیسی از ۱۸ emu در طیف A به ۱۲ emu در طیف B نشان دهنده تثبیت ذرات کیتوزان بر روی ذرات مغناطیسی بوده و سنتز صحیح ماده را اثبات می کند (Qu et al., 2021).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خصوصیات کامپوزیت سنتز شده

شکل ۱ طیف FTIR کامپوزیت سنتز شده از جلبک اسپیرولینا را نشان می دهد. در این شکل، طیف A مربوط به جلبک اسپیرولینا، طیف B اسپیرولینای مغناطیسی و طیف C اسپیرولینای مغناطیسی اصلاح شده با کیتوزان است. اولین پیک شاخص که در ناحیه 590 cm^{-1} مشخص است مربوط به ارتعاش کششی O-Fe-O است (Salih and Faraj, 2017) پیک شاخص بعدی که در ناحیه 1080 cm^{-1} بوده ناشی از ارتعاشات کششی مربوط به پیوند C-O-C از گروه اپوکسی است که نشان می دهد گروه های عاملی حاوی اکسیژن در سطح وجود دارد

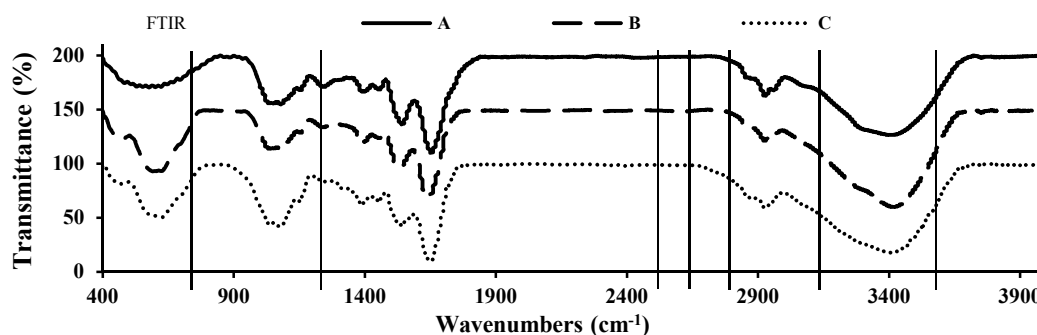


Fig. 1. FTIR spectroscopy of synthesized adsorbents: A) Spirulina, B) Magnetic Spirulina, C) Magnetic Spirulina / chitosan

شکل ۱- طیف بینی FTIR جاذب های سنتز شده: (A) اسپیرولینا، (B) اسپیرولینای مغناطیسی، (C) اسپیرولینای مغناطیسی/کیتوزان



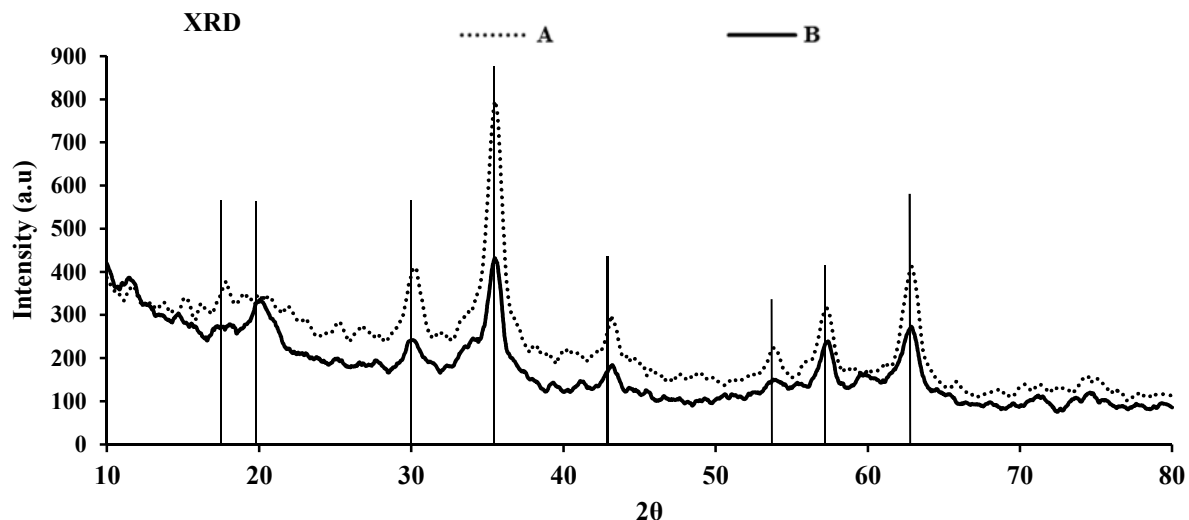


Fig. 2. XRD spectroscopy of synthesized adsorbents: A) Magnetic Spirulina and B) Magnetic Spirulina/chitosan

شکل ۲- طیف بینی XRD جاذب‌های سنتز شده: (A) اسپیرولینای مغناطیسی و (B) اسپیرولینای مغناطیسی/کیتوزان

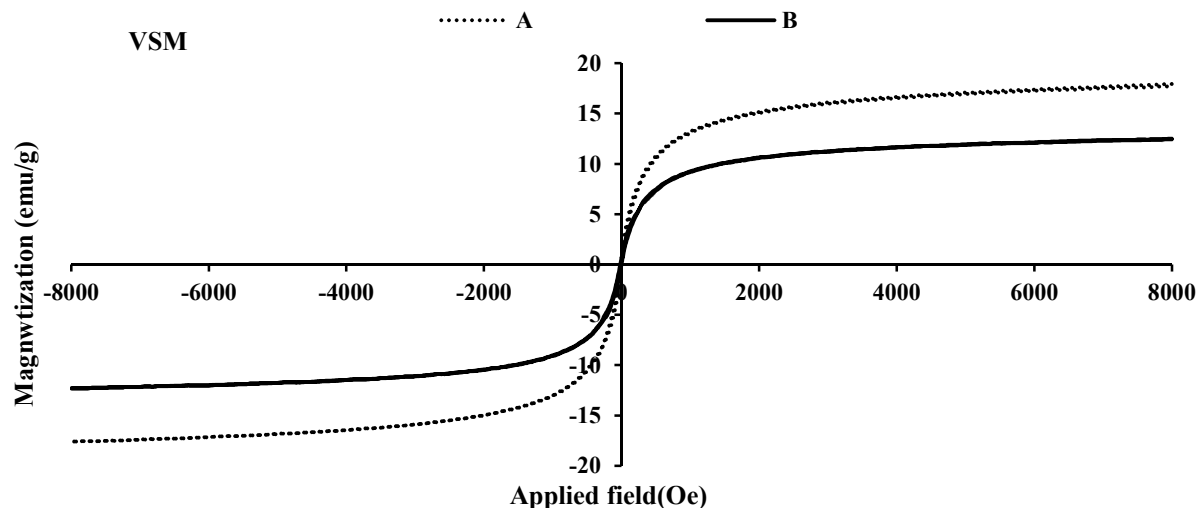


Fig. 3. VSM spectra of synthesized composites: A) Magnetic Spirulina and B) Magnetic Spirulina/chitosan

شکل ۳- طیف VSM کامپوزیت‌های سنتز شده: (A) اسپیرولینای مغناطیسی و (B) اسپیرولینای مغناطیسی/کیتوزان

شده با استفاده از نرم‌افزار Design expert و با تکنیک برازش مدل به‌دست آمد که به‌طور مناسبی با داده‌های تجربی به‌دست آمده هماهنگی داشت. روش پاسخ سطحی و آنالیز واریانس ANOVA برای مدل استفاده شد و نتایج برای متغیر وابسته در جدول ۳ خلاصه شده است. در این پژوهش، مقدار ارزش تعیین شده برای این ضریب برای متغیر وابسته ۹۹/۰ به‌دست آمد که نشان‌دهنده آن است که معادلات رگرسیونی از نظر آماری معنی‌دار هستند و تنها کمتر از ۱ درصد از کل آنالیز واریانس‌ها از نظر مدل معنی‌دار نبوده

۲-۳- نتایج حاصل از فرایند جذب مالا شیت سبز

طراح آزمایش‌ها بر اساس CCD و همچنین پاسخ‌های پیش‌بینی شده و پاسخ‌های واقعی حاصل از انجام آزمایش‌ها در جدول ۱ آمده است. داده‌های حاصل از جذب مالا شیت سبز با استفاده از کامپوزیت اسپیرولینای مغناطیسی/کیتوزان در جدول ۲ نشان داده شده است. رابطه بین ۵ متغیر pH، دوز جاذب، غلظت اولیه مالا شیت سبز و زمان انجام واکنش با درصد حذف مالا شیت سبز با استفاده از روش پاسخ سطحی تجزیه و تحلیل شد. مقدار پیش‌بینی



جدول ۲- طراحی آزمایشات با روش پاسخ سطحی

Table 2. Design of experiments with surface response method

Run	Real values				Malachite green removal percentage	
	A (pH)	B (Dose)	C (Initial conc)	D (Time)	Actual	Predicted
1	4.25	237.5	8	41.25	26.66	28.60
2	6.75	237.5	4	93.75	69.57	67.99
3	5.5	175	6	15	50.65	53.49
4	6.75	112.5	8	41.25	67.92	70.01
5	5.5	175	6	67.5	39.53	40.08
6	5.5	175	6	120	5.56	3.98
7	4.25	237.5	4	41.25	79.70	80.74
8	3	175	6	67.5	70.57	68.25
9	6.75	112.5	4	93.75	90.71	91.62
10	6.75	237.5	8	41.25	71.17	70.01
11	6.75	237.5	8	93.75	44.84	45.54
12	5.5	175	6	67.5	20.31	22.38
13	4.25	237.5	8	93.75	16.00	14.60
14	4.25	112.5	4	41.25	13.92	14.09
15	8	175	6	67.5	72.26	70.01
16	4.25	112.5	8	41.25	70.70	70.01
17	5.5	50	6	67.5	75.16	73.41
18	5.5	175	6	67.5	69.33	70.01
19	5.5	175	6	67.5	85.30	88.45
20	5.5	300	6	67.5	51.95	50.00
21	5.5	175	6	67.5	71.11	71.25
22	6.75	237.5	4	41.25	22.57	23.08
23	6.75	112.5	8	93.75	25.76	26.68
24	4.25	237.5	4	93.75	68.67	70.01
25	5.5	175	10	67.5	4.85	4.67
26	4.25	112.5	4	93.75	72.09	70.00
27	5.5	175	6	67.5	67.39	65.30
28	4.25	112.5	8	93.75	26.66	28.60
29	6.75	112.5	4	41.25	69.57	67.99
30	5.5	175	2	67.5	50.65	53.49

جدول ۳- نتایج حاصل از آزمون آنالیز واریانس درصد جذب مالاخیت سبز

Table 3. Results of analysis of variance of Malachite green absorption percentage

Response	Source	Sum of squares	df	Average of squares	F-value	P-value, prob > F
Dye removal percentage	Model	17978.25	14	16.1284	23.216	<0001.0
	Residual	71.27	12	94.5		
	Lack of fit	57.80	7	26.8	07.3	1179.0
	Pure error	13.47	5	69.2		
	Tottal	18049.51	26			



سبز توسط کامپوزیت مغناطیسی اسپرولینا/کیتوزان نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشخص است با افزایش زمان انجام واکنش، pH محلول، دوز جاذب و همچنین کاهش غلظت اولیه مالا شیت سبز درصد حذف مالا شیت سبز افزایش یافت به نحوی که جذب بیش از ۹۹ درصد مالا شیت سبز در شرایط pH برابر با ۶/۷۵، دوز جاذب برابر با ۲۳۷/۵ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت اولیه مالا شیت سبز ۴ میلی‌گرم در لیتر در زمان ۹۲ دقیقه به دست آمد که با نتایجی که آرومگام و همکاران در سال ۲۰۱۹ به دست آوردند، هم‌خوانی دارد (Arumugam et al., 2019).

۳-۳- آزمایش‌های هم‌دمای جذب

به منظور بررسی هم‌دمای جذب جاذب و برآورد ماکسیمم جذب آلاینده داده‌های جذب تعادلی با استفاده از مدل‌های هم‌دمای ارزیابی شدند. هم‌دمای جذب از رسم منحنی غلظت تعادلی آلاینده در مقابل ظرفیت جذب به دست آمد. در شکل ۵ برآزش مدل‌های هم‌دمای خطی لانگمیر و فروندلیچ بر داده‌های جذب با جاذب بیان شده نشان داده شده است. پارامترهای مهم هم‌دمای جذب لانگمیر و فروندلیچ در جدول ۴ قابل مشاهده است. برای رنگ مالا شیت سبز با اعمال مقایسه بین ضریب تعیین (R^2)، مدل فروندلیچ با ضریب تعیین ۰/۹۰۲۹، میزان بیشتری داشته که با پژوهشی که مال و همکاران در سال ۲۰۰۵ انجام دادند مطابقت دارد (Mall et al., 2005). این نتیجه نشان داد جذب چند لایه روی سطح ناهمگن جاذب انجام شده است. به عبارت دیگر جذب مالا شیت سبز روی یک مکان جذبی، تأثیر متقابل بین جاذب و آلاینده سبب می‌شود نیروی محرکه‌ای برای رنگ دیگر روی این سایت ایجاد شود. این مطلب بیانگر همگن بودن سطح جاذب است.

نتایج به دست آمده در این پژوهش مطابق با جذب مالا شیت سبز توسط جلبک آب شور در پژوهش بکی و همکاران است. آنها گزارش کردند که با افزایش زمان در آغاز واکنش، به سرعت کارایی جذب افزایش می‌یابد، به طوری که تقریباً مقدار عمده مالا شیت سبز در ۱۲۰ دقیقه اول از شروع آزمایش، بر روی جلبک جذب شد و پس از آن با گذشت زمان تا ۴۰۰ دقیقه، بقیه جذب ادامه یافت، تا به مقدار حداکثر جذب مالا شیت سبز در زمان تعادل جذب توسط زی توده جلبکی دست یابد (Bekçi et al., 2009).

و قابل تشریح نیستند. تعیین مقدار ضریب تبیین پیش‌بینی شده $Pred.R^2 = 0/97$ ، ارتباط قابل قبول و منطقی با مقدار تجربی تعیین شده برای ضریب تبیین تطابق یافته $Adj. R^2 = 99/0$ دارد. همچنین به موازات این نتایج مقدار بسیار کم ضریب واریانس (CV) در حد ۶۲/۴ درصد برای متغیرهای وابسته نشان می‌دهد دقت اندازه‌گیری‌ها و قابلیت اطمینان آزمایش‌های انجام شده بسیار زیاد است. کم بودن مقدار PRESS و SD که به ترتیب ۵۹/۵۶۹ و ۴۴/۲ بودند بیانگر کارایی مدل برازش یافته بر داده‌های تجربی است. معنی دار بودن هر ضریب با مقدار F-value و P-value تعیین شده است. با توجه به مقدار P-value، از میان متغیرهای مستقل در این پژوهش، متغیرهای A، B، C، D، AC، AD، CD، BD، A^2 ، B^2 و C^2 ، D² معنی دار بوده و متغیرهای AB، BC معنی دار نبود ($P > 0/05$). و به منظور ساده کردن مدل، این متغیرها حذف شدند. پس از تجزیه و تحلیل رگرسیون چندگانه مدل، نتایج نشان داد که مدل رگرسیون برای جذب مالا شیت سبز با مؤلفه‌های کدگذاری شده به صورت زیر است

(۲)

$$Y = 70.01 + 23.43A + 14.83B - 10.55C + 6.92D + 0.19AB - 2.18AC + 1.61AD - 0.93BC + 6.72BD - 3.56CD - 4.79A^2 - 6.56B^2 - 6.45C^2 + 2.95D^2$$

که در آن

A متغیر pH، B متغیر دوز جاذب، C متغیر غلظت اولیه مالا شیت سبز و D متغیر زمان واکنش است.

با توجه به معادله رگرسیونی مدل، متغیرهای معنی دار شامل (از بیشترین به کمترین معنی داری)، pH < دوز جاذب < غلظت اولیه < مجذور دوز جاذب < مجذور غلظت اولیه مالا شیت سبز < زمان واکنش < اثر متقابل بین دوز جاذب و زمان واکنش < مجذور pH < اثر متقابل بین غلظت اولیه مالا شیت و زمان واکنش < مجذور زمان واکنش و pH < اثر متقابل بین pH و غلظت اولیه مالا شیت سبز < اثر متقابل بین غلظت pH و زمان واکنش < اثر متقابل بین دوز جاذب و غلظت اولیه مالا شیت سبز < اثر متقابل بین pH و دوز جاذب هستند.

در شکل ۴ تأثیر پارامترهای pH محلول، دوز جاذب، غلظت اولیه مالا شیت سبز و زمان انجام واکنش بر میزان جذب مالا شیت



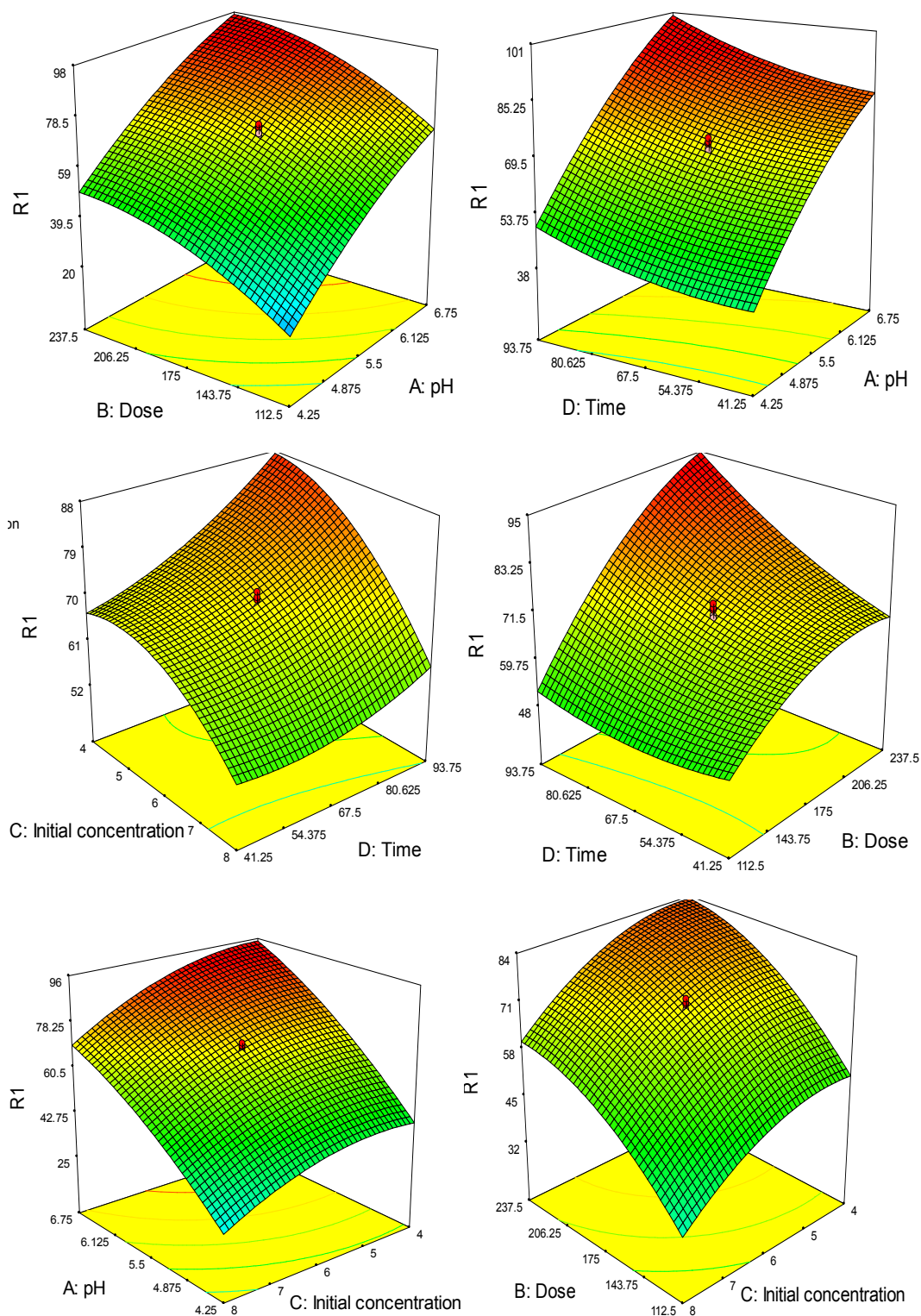


Fig. 4. Effect of operational parameters of pH, adsorbent dose, initial concentration of malachite green and reaction time on the adsorption rate of malachite green by Spirulina/chitosan magnetic composite

شکل ۴- تأثیر پارامترهای عملیاتی pH، دوز جاذب، غلظت اولیه مالاشریت سبز و زمان انجام واکنش بر میزان جذب مالاشریت سبز توسط کامپوزیت مغناطیسی اسپیرولینا/کیتوزان



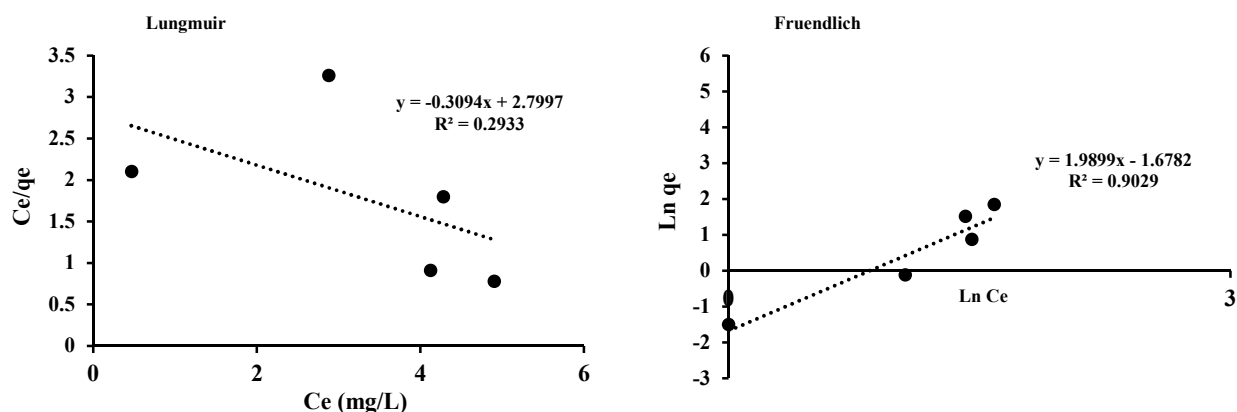


Fig. 5. Evaluation of linear adsorption of malachite green using Langmuir and Freundlich isotherm models

شکل ۵- ارزیابی جذب خطی رنگ مالاشریت سبز با استفاده از مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ

جدول ۴- پارامترهای محاسبه شده مدل‌های خطی لانگمیر، فروندلیچ، برای جذب مالاشریت سبز بر روی جاذب اسپیرولینا/کیتوزان مغناطیسی

Table 4. Calculated parameters of Langmuir-Freundlich linear models for adsorption of malachite green on Spirulina/chitosan magnetic adsorbent

Adsorption isotherm	Parameter	Value	
		Malachite green	Malachite green
Langmuir	qm(mg/g)	3.232	0.2933
	b(l.mg)	0.0018	
Freundlich	Kf	5.36	0.9029
	n	0.05	

اول جذب با سرعت زیاد بین مولکول‌های مالاشریت سبز و سطح خارجی زی توده متصل می‌شود. مولکول‌های رنگی مالاشریت سبز برای نفوذ به درون زی توده، باید از یک طرف بر نیروی دافعه مولکول‌های رنگی جذب شده بر سطح جلبک غلبه کرده و از سوی دیگر بر ممانعت‌های فضایی پدید آمده برای حرکت مولکول مالاشریت سبز برای نفوذ و اتصال به درون ساختار جاذب چیره شوند، بنابراین یک شکست در منحنی سرعت واکنش جذب رخ می‌دهد که بیانگر ورود فرایند جذب به مرحله کند دوم واکنش جذب مالاشریت سبز است (Gupta, 2009, Crini et al., 2007, Mehta and Gaur, 2005) این فرایند نسبت به مرحله اول بیشتر زمان بر است و تا رسیدن به زمان تعادل، یعنی ۹۰ دقیقه، ادامه می‌یابد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پارامترهای مؤثر در فرایند جذب مالاشریت سبز از محلول‌های آبی به‌منظور بهینه‌سازی فرایند جذب بررسی شد و

همچنین در پژوهشی که بر روی جذب مالاشریت سبز از محلول آبی با استفاده از جلبک سبز فیتوفورا انجام شد، مشخص شد که قسمت عمده جذب در ۶۰ دقیقه اول به مقدار ۷۵ تا ۸۵ درصد رخ می‌دهد و در زمان باقیمانده تا انتهای فرایند، بقیه مقدار مالاشریت سبز در مدت ۱ تا ۲ ساعت تا رسیدن به زمان تعادل جذب می‌شود (Kumar et al., 2006).

مکانیسم جذب مالاشریت سبز پیچیده‌تر از یک جذب تک‌لایه بر سطح زی توده^۱ جلبک است. به‌طوری که مولکول‌های رنگی مالاشریت سبز پس از اینکه تمامی مکان‌های سطحی را اشغال کردند، برای اتصال به جایگاه‌های درونی‌تر به داخل جاذب نفوذ می‌کنند. در نتیجه اثرات متقابل بین آنها با جایگاه درونی‌تر و سطحی انجام می‌شود، اما در این مرحله، انتشار مولکول‌های مالاشریت سبز به داخل زی توده جلبکی برای اتصال با مکان‌های اتصال درونی بسیار کندتر و سخت‌تر از انتشاری است که در مرحله

¹ Biomass



خاصیت مغناطیسی مناسبی به منظور جداسازی پس از اتمام فرایند دارد که همه اینها تأییدکننده صحیح بودن مراحل سنتز هستند. همچنین از نقاط قوت این جاذب می‌توان به ارزان بودن و امکان تولید انبوه آن اشاره کرد ولی باید روی افزایش ظرفیت جاذب آلاینده آن بررسی‌های بیشتری انجام شود. در مجموع نتایج پژوهش نشان داد که کامپوزیت ساخته شده توانایی مناسبی برای تصفیه آبهای آلوده به مالاشیت سبز دارد. از این رو پیشنهاد می‌شود کامپوزیت ساخته شده برای جاذب سایر آلاینده‌های رایج مانند فلزات سنگین نیز استفاده شود.

۵- قدردانی

نویسندگان مراتب قدردانی خود را از آزمایشگاه آروین زیست پویا برای فراهم کردن امکانات علمی و آزمایشگاهی اعلام می‌کنند.

شرایط بهینه برای حذف این آلاینده تعیین شد. به منظور دستیابی به میزان جذب مناسب تأثیرگذارترین عوامل بر فرایند (pH، غلظت کامپوزیت، غلظت اولیه مالاشیت سبز و مدت زمان واکنش) بررسی شد. نتایج حاصل نشان داد که در فرایند جذب مالاشیت سبز توسط کامپوزیت اسپیرولینای مغناطیسی/کیتوزان بیشترین تأثیر مربوط به پارامتر pH و در مرحله بعد متعلق به دوز جاذب است. همچنین کم‌اثرترین پارامتر بررسی شده نیز برهم‌کنش بین pH و غلظت کامپوزیت بود. مقدار بهینه هر پارامتر برای فرایند جذب به ترتیب pH معادل ۶/۷۵، دوز جاذب ۲۳۰ میلی‌گرم، غلظت اولیه ۴ میلی‌گرم مالاشیت سبز و در نهایت زمان واکنش ۹۰ دقیقه به دست آمد. همچنین در این پژوهش کامپوزیت اسپیرولینای مغناطیسی/کیتوزان سنتز شد و با تکنیک‌های مختلف شامل XRD و VSM بررسی شد. آنالیزهای مختلف انجام شده نشان دادند که پیوندهای شیمیایی به خوبی برقرار شده و نمونه،

References

- Aghel, S., Bahramifar, N. & Younesi, H. 2016. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive black B using core-shell TiO₂-coated magnetic nanoparticle, Fe₃O₄@ SiO₂@ TiO₂. *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, 3, 253-259.
- Aghel, S., Bahramifar, N. & Younesi, H. 2017. Optimizing the removal of reactive yellow 147 using magnetic photocatalyst Fe₃O₄@ SiO₂@ TiO₂ by response surface methodology in central composite design. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 27(149), 167-180. (In Persian)
- Arumugam, T., Krishnamoorthy, P., Rajagopalan, N., Nanthini, S. & Vasudevan, D. 2019. Removal of malachite green from aqueous solutions using a modified chitosan composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 128, 655-664.
- Banaee, M., Zeidi, A. & Rezaei, M. 2019. Photo degradation and removal of malachite green from water, using nano Titanium dioxide photo catalyst. *Journal of Environmental Science and Technology*, 21, 42-54. (In Persian)
- 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, 1454-1460.
- Crini, G., Peindy, H. N., Gimbert, F. & Robert, C. 2007. Removal of CI basic green 4 (malachite green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*, 53, 97-110.
- Dos Santos, A. B., Cervantes, F. J. & Van Lier, J. B. 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, 98, 2369-2385.
- Gupta, V. 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *Journal of Environmental Management*, 90, 2313-2342.



- Gupta, V., Mittal, A., Krishnan, L. & Gajbe, V. 2004. Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash. *Separation and Purification Technology*, 40(1), 87-96.
- Hadavifar, M., Bahramifar, N., Younesi, H., Rastakhiz, M., Li, Q., Yu, J., et al. 2016. Removal of mercury (II) and cadmium (II) ions from synthetic wastewater by a newly synthesized amino and thiolated multi-walled carbon nanotubes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 67, 397-405.
- Hawezy, H. J. S., Sdiq, K. H., Qadr, V. A., Anwer, S. S. & Salih, S. J. 2020. Biosynthesis of magnetite-nanoparticles using microalgae (*Spirulina sp.* and *Spirogyra sp.*). *Plant Archives*, 20(2), 1023-1027.
- Hernández-Zamora, M. & Martínez-Jerónimo, F. 2019. Congo red dye diversely affects organisms of different trophic levels: a comparative study with microalgae, cladocerans and zebrafish embryos. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 11743-11755.
- Jindal, R. & Sinha, R. 2019. Malachite green induced ultrastructural corneal lesions in *Cyprinus carpio* and its amelioration using *Emblica officinalis*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 102, 377-384.
- Kazemi, A., Bahramifar, N., Heydari, A. & Olsen, S. I. 2019. Synthesis and sustainable assessment of thiol-functionalization of magnetic graphene oxide and superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ for Hg(II) removal from aqueous solution and petrochemical wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 95, 78-93.
- Kousha, M., Farhadian, O., Dorafshan, S. & Mahboobi Soofiani, N. 2014. Optimization of malachite green biosorption by green microalgae from aqueous solutions. *Journal of Environmental Studies*, 40(1), 163-176. (In Persian)
- Kousha, M., Farhadian, O., Dorafshan, S. & Mahboobi Soofiyani, N. 2015. Investigation of the kinetics and nature of malachite green biosorption by green microalgae. *Journal of Water and Wastewater*, 26(3), 37-50. (In Persian)
- Kumar, K. V., Ramamurthi, V. & Sivanesan, S. 2006. Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora sp.*, a fresh water algae. *Dyes and Pigments*, 69, 102-107.
- 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. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 264, 17-28.
- Mashkoor, F. & Nasar, A. 2019. Preparation, characterization and adsorption studies of the chemically modified *Luffa aegyptica* peel as a potential adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 274, 315-327.
- Mehta, S. & Gaur, J. 2005. Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25, 113-152.
- Mirahsani, A., Badiei, A., Shahbazi, A., Hasheminejad, H. & Sartaj, M. 2015. Optimization of the adsorption of malachite green on the NH_2 -SBA-15 nano-adsorbent using the Taguchi method by Qualitek-4 software an isotherm, kinetic and thermodynamic study. *Journal of Water and Wastewater*, 25(6), 10-19. (In Persian)
- Montgomery, D. C. 2001. *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley & Sons. Inc., New York, USA.



- Murthy, T. K., Gowrishankar, B., Prabha, M. C., Kruthi, M. & Krishna, R. H. 2019. Studies on batch adsorptive removal of malachite green from synthetic wastewater using acid treated coffee husk: equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Microchemical Journal*, 146, 192-201.
- Parshetti, G., Kalme, S., Saratale, G. & Govindwar, S. 2006. Biodegradation of malachite green by *Kocuria rosea* MTCC 1532. *Acta Chimica Slovenica*, 53(4), 492-498.
- Qu, S., Chen, C., Guo, M., Jiang, W., Lu, J., Yi, W., et al. 2021. Microwave-assisted in-situ transesterification of *Spirulina platensis* to biodiesel using PEG/MgO/ZSM-5 magnetic catalyst. *Journal of Cleaner Production*, 311, 127490.
- Salih, S. J. & Faraj, R. H. 2017. Potential of pistachio-hard shell based thiosemicarbazone-acetophenone for Pb^{2+} metal sorption: kinetic studies, isotherms modeling and optimization. *Journal of Zankoy Sulaimani, Part A*, 133-148.
- Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Houshmand, A. & Shamiri, A. 2010. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(2), 143-151.
- Shameran, J., Sewgil, S. & Awara, K. S. 2019. Biosynthesis of silver nanoparticles extracted using *Proteus*. *Journal of Engineering Science*, 6(2), C1-C5.
- Sharafi, K., Dargahi, A., Azizi, N., Amini, J., Ghayebzadeh, M., Rezai, Z., et al. 2018. Investigating the effect of Nitric acid (with different normalities) on the efficiency of scoria in malachite removal from aquatic environments: determination of model, isotherms and reaction kinetics. *Journal of Environmental Science and Technology*, 20(3), 45-62. (In Persian)
- Shokoohi, R., Dargahi, A., Amiri, R. & Ghavami, Z. 2018. Evaluation of $US/S_2O_8^{2-}$ compulative process performance in the removal of Erythrosine B dye from aqueous solution. *Journal of Advances in Environmental Health Research*, 6(1), 1-8.
- Wang, R., Wang, X., Xi, X., Hu, R. & Jiang, G. 2012. Preparation and photocatalytic activity of magnetic $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ composites. *Advances in Materials Science and Engineering*, 409379, 1-8.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

