

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

فرشید قربانی^۱، هادی مولوی^۲، سمیه فتحی^۳، فاطمه پیری^۳

۱- عضو هیئت علمی گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان، سنندج (نویسنده مسئول) f.ghorbani@uok.ac.ir
 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

(دریافت ۹۴/۹/۱۷ پذیرش ۹۵/۲/۱۲)

چکیده

تخلیه پساب‌های رنگی به اکوسیستم‌های طبیعی خطرات جدی را برای محیط زیست و حیات آبی ایجاد نموده است. مالاشیت سبز یک رنگ بازی است که کاربردهای صنعتی بسیار گسترده به‌خصوص در صنعت آبی‌پرووری 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 نانو جاذب ترکیبی کلینوپتیلولایت-نانو ذرات آهن (Cl-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 Design Expert (7.0) طراحی شد و کارایی جذب به‌عنوان پاسخ به نرم‌افزار داده شد. مقادیر بهینه برای سه متغیر pH، دز جاذب و غلظت رنگ مالاشیت سبز به ترتیب برابر با ۵/۶، ۱/۴۳ گرم در لیتر و ۴۹/۲۱ میلی‌گرم در لیتر بوده است. تحت شرایط بهینه پارامترهای مؤثر در فرایند جذب، کارایی جذب بالایی (۵۷/۹۰ درصد) برای حذف رنگ MG به‌دست آمد. به‌علاوه میزان مطلوبیت در فرایند بهینه‌سازی ۹۶۳/۰ به‌دست آمد. بر اساس نتایج به‌دست آمده، جاذب Cl-nZVI می‌تواند یک گیرنده مناسب و ارزان قیمت برای جذب رنگ مالاشیت سبز از پساب صنایع نساجی و فعالیت آبی‌پرووری باشد.

واژه‌های کلیدی: مالاشیت سبز، جاذب مغناطیسی، بهینه‌سازی، روش سطح پاسخ

۱- مقدمه

غفونت‌ها و بیماری‌های آبی‌زیان بسیار مؤثر است و همچنین به‌دلیل ارزان و در دسترس بودن، کاربرد آن در آبی‌پرووری 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 جانداران مختلف و به‌خصوص پستانداران گزارش شده است (Culp et al. 1999; Srivastava et al. 2004). لذا به‌دلیل آثار مخرب محیط زیستی گسترده و تهدید سلامت پستانداران باید به مقادیر مصرفی بیش از حد مجاز مالاشیت سبز حساسیت ویژه‌ای داشت و همچنین درصد حذف آن از پساب‌های خروجی صنایع برآمد (Parshetti et al. 2006). تاکنون روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلفی برای حذف مالاشیت سبز و سایر ترکیبات آلی مضر از پساب‌ها به‌کار رفته است از جمله ته‌نشینی شیمیایی، استخراج با حلال، اسمز معکوس، رزین تبادل کاتیونی، جذب سطحی، شناورسازی و غیره (Kaushik & Malik 2009).

آلودگی اکوسیستم‌های آبی توسط رنگ‌ها یکی از مهم‌ترین مسائل در محیط زیست است که نیاز به تدبیر مؤثر و فوری دارد (Huang et al. 2011). امروزه رنگ‌ها در صنایع مختلف کاربردهای بسیار گسترده‌ای یافته‌اند 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 جهش‌زایی و ایجاد سرطان می‌شوند (Cheng et al. 2009). مالاشیت سبز^۱ یک رنگ کاتیونی سمی با ساختار شیمیایی تری فنیل متان است که عمده‌ترین مصرف این رنگ در ابتدا در صنایع رنگ‌رزی موادی مانند پشم، کف، چرم، کاغذ و غیره بوده است. از سال ۱۹۳۳ برای اولین بار در صنعت شایلات از این رنگ استفاده شد (Rahman et al. 2005). از آنجایی که این ماده در از بین بردن

¹ Malachite Green

مدل رگرسیون درجه دوم و اثر متقابل فاکتورها قابل برآورد 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 حفره‌ها 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 به‌منظور تثبیت نانو ذرات آهن استفاده شد و نانوکامپوزیت Cl-nZVI^۵ به‌عنوان جاذب طراحی شد. نانوکامپوزیت تولید شده با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی^۶، آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۷ و مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی^۸ مورد آنالیز قرار گرفت. همچنین بهینه کردن جذب رنگ مالا شیت سبز توسط جاذب Cl-nZVI در سیستم ناپیوسته به روش طراحی آماری RSM انجام شد. متغیرهای pH، غلظت رنگ و دز جاذب و اثرات مقابل آنها در ۲۰ سری آزمایش که توسط نرم‌افزار (Design Expert.7.0) به روش CCD طراحی شده بود، مورد بررسی قرار گرفتند و کارایی جذب^۹ (R) به‌عنوان پاسخ بهینه شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

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 (HCl)، هیدرو اکسید سدیم (NaOH)، کلرید آهن دو ظرفیتی (FeCl₂·4H₂O) و بروهیدرات سدیم (NaBH₄) بود که همگی از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه شدند. آگزالات مالا شیت سبز (MG) که

در این میان روش جذب سطحی به‌طور گسترده برای حذف آلاینده‌های غیر قابل تجزیه بیولوژیکی به‌خصوص رنگ‌ها به‌کار رفته است. از جمله جاذب‌هایی که برای حذف رنگ مالا شیت سبز به‌کار رفته است می‌توان کربن فعال، سیلیکاژل، زئولیت طبیعی، جلبک دریایی، کیتوسان، فیبر تنه نخل و غیره را نام برد (Rahman et al. 2005; Samiey & Toosi 2010; Wang & Ariyanto 2007; Bekci et al. 2008; Kameed & El-Khaiary 2008) نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (nZVI) به‌منظور استفاده در حائل‌های واکنش پذیر تراوا^۱ برای حذف آلاینده‌های زیست محیطی مواد مناسبی هستند (Blowes et al. 2000). در دهه‌های اخیر کاربرد این مواد برای حذف مواد آلاینده آلی، و یون‌های فلزات سنگین (Shu et al. 2010; Luo et al. 2013; Wang et al. 2014; Zhou et al. 2015) از محیط‌های آبی به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است.

با این حال، ذرات nZVI با توجه به داشتن انرژی سطحی بالا و برهمکنش مغناطیسی تمایل به کلوخه‌ای شدن^۲ دارند. به‌علاوه، ذرات nZVI به راحتی اکسید می‌شوند و واکنش‌پذیری و پایداری آنها کاهش می‌یابد (O'Carroll et al. 2013). لذا مطالعات زیادی تلاش نمودند که این مشکل را با استفاده از تثبیت nZVI با مواد مختلف حل نمایند. به‌عنوان نمونه می‌توان به مطالعه حذف رنگ‌های کاتیونی و آنیونی با استفاده از نانوذرات آهن تثبیت شده بر کلینوپتیلولایت، حذف پنتاکلروفلنل با استفاده از نانوذرات آهن تثبیت شده بر ماده معدنی ارگانوبنتونیت، حذف نیکل با استفاده از نانوذرات آهن تثبیت شده بر کائولینیت، حذف آرسنیک با استفاده از نانوذرات آهن تثبیت شده بر مونت موریلونیت، اشاره کرد (Nairat et al. 2015; Li et al. 2011; Wang et al. 2014b; Bhowmick et al. 2014)

از سوی دیگر، روش مطالعه سطح پاسخ^۳ مجموعه‌ای از روش‌های آماری و ریاضی است که برای مدل‌سازی و تجزیه و تحلیل مسائلی که در آن نتایج تحت تأثیر چندین متغیر قرار می‌گیرد، مؤثر است (Amini et al. 2009). طراحی ترکیبی مرکزی^۴ یکی از مهم‌ترین طراحی‌های روش RSM است که به‌طور کلی به پنج سطح برای هر فاکتور نیاز دارد (Naseri et al. 2.14). به کمک این طرح آماری تعداد آزمایش‌ها کاهش می‌یابد و کلیه ضرایب

⁵ Clinoptilolite- Nano Zero Valent Iron

⁶ Scanning Electron Micrograph (SEM)

⁷ Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)

⁸ Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

⁹ Removal Efficiency

¹ Permeable Reactive Barriers

² Agglomeration

³ Response Surface Methodology (RSM)

⁴ Central Composite Design (CCD)

شستشو داده شد تا مواد واکنش نیافته حذف شوند. پودر حاصل که همان نانوکامپوزیت Cl-nZVI بود به مدت 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. واکنش‌های جذب در ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتر و با حجم محلول رنگ ۱۰۰ میلی‌لیتر انجام شد و نمونه‌برداری در فاصله‌های زمانی ۰، ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ 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 ۶۲۰ nm تعیین شد. میزان کارایی جذب (R) با استفاده از معادله ۱ به دست آمد (Ghorbani et al. 2012)

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

که در آن

C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی رنگ در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر است.

۲-۵- طراحی آزمایش‌ها

وابستگی بازده جذب مالاشیت سبز از طریق ژئولیت‌ها 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

تحت عنوان Basic Green 4 نیز شناخته می‌شود از شرکت سیگما آلدردیج خریداری شد. فرمول شیمیایی آن $C_{23}H_{25}N_2 \cdot C_2H_2O_4 \cdot 0.5C_2H_2O_4$ با جرم مولکولی ۴۶۳/۵۰ گرم بر مول است که ساختار مولکولی آن در شکل ۱ نشان داده شده است. همچنین برای ساخت محلول‌های رنگ مالاشیت سبز با غلظت‌های مختلف از آب یون‌زدایی شده استفاده شد.

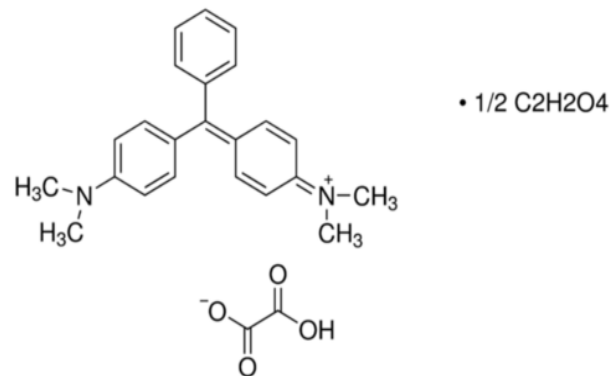


Fig. 1. Green malachite molecular structure

شکل ۱- ساختار مولکولی مالاشیت سبز

۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت Cl-nZVI

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 ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت آسیاب شده و از الک با مش ۷۰ عبور داده شد. پودر به دست آمده با استفاده از اسید کلردر یک یک مولار به مدت ۶ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس رفلکس 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 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ به ۲۵ میلی‌لیتر مخلوط آب و اتانول با نسبت ۴:۱ افزوده شد و سپس مقدار ۴/۵ گرم از کلینوپتیلولیت آماده‌سازی 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 میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده تهیه شد و سپس به صورت قطره قطره به مخلوط بالا افزوده شد و به مدت ۱۵ دقیقه به شدت مخلوط شد. ماده جامد به دست آمده فیلتر شد و سه مرتبه با اتانول ۹۶ درصد

¹ Sigma Aldrich

معادله ۴ به‌عنوان پیش طراحی آزمایش‌ها با استفاده از نرم افزار Design Expert به‌دست آمد

$$N = 2^n + 2 \times n + n_c \quad (4)$$

که در آن

N تعداد کل آزمایش‌های مورد نیاز، و n تعداد فاکتورها است.

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)

| Independent variables | Range and levels (coded) | | | | |
|--|--------------------------|-----|------|-----|--------|
| | +α | +1 | 0 | -1 | -α |
| pH (X_1) | 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

۳-۱- 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 ۲- a و b ساختار سطح کلینوپتیلولایت بدون اصلاح با نانو ذرات آهن به ترتیب با بزرگ‌نمایی‌های ۷۸۶۰ برابر و ۷۲۳۰۰ برابر نمایش داده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود این زئولیت دارای ذرات با اندازه‌ها و اشکال مختلف است که دارای یک سطح ناهموار و متخلخل هستند. تصویر SEM این کانی بیانگر خالص بودن ساختار کریستالی آن است. شکل ۲- c و d تصاویر مربوط به نانوکامپوزیت Cl-nZVI را به ترتیب با بزرگ‌نمایی‌های ۴۷۱۰۰ برابر و ۹۷۱۰۰ برابر نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با اندازه تقریبی ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر به صورت زنجیروار در سطح کلینوپتیلولایت تثبیت 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

مستقل pH در محدوده ۴ تا ۸ (X_1)، دز جاذب در بازه ۰/۱ تا ۲ گرم در لیتر (X_2) و غلظت رنگ در بازه ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر (X_3) تعیین شدند. مقادیر واقعی متغیرهای فرایند و حدود 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 مالا شیت سبز در ۳ سطح پایین (-۱)، متوسط (۰) و بالا (+۱) از طراحی آماری با استفاده از نرم‌افزار (Stat Ease.7.0, Design Expert (USA) و به روش مطالعه سطح پاسخ (RSM) و طراحی ترکیبی مرکزی (CCD) انجام شد. برای محاسبات آماری متغیر X_i به‌عنوان Z_i به‌صورت معادله ۲ کد گذاری شد

$$Z_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X_i} \quad (2)$$

که در آن

Z_i مقدار کد شده متغیر، X_i مقدار واقعی متغیر، X_0 مقدار واقعی X_i در نقطه مرکزی و ΔX_i 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)

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

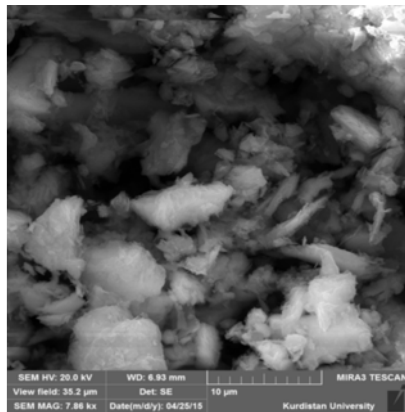
که در آن

Y پاسخ، i و j ضرایب خطی و درجه دوم، a_0 ضریب ثابت، a_i ضریب خطی، a_{ii} ضریب اثر متقابل و a_{ij} ضریب دو جمله‌ای است. ضرایب رگرسیون نیز برای محاسبات آماری و رسم نمودارها از مدل‌های رگرسیون مورد استفاده قرار گرفت.

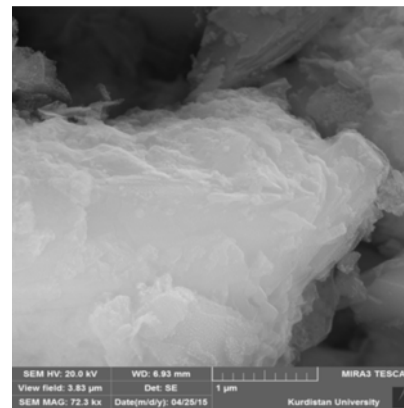
در طراحی آزمایش‌ها، مدل طرح فاکتوریل به‌روش CCD شامل 2^n نقطه عاملی، $2n$ نقطه محوری و n_c نقطه مرکزی می‌باشد که به‌طور گسترده برای بیان روابط بین متغیر و پاسخ استفاده می‌شود (Yongsheng et al. 2011). همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، آزمایش‌های اجرایی شامل ۸ نقطه عاملی، ۶ نقطه محوری و ۶ نقطه مرکزی و در مجموع ۲۰ اجرای آزمایش است که طبق

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)

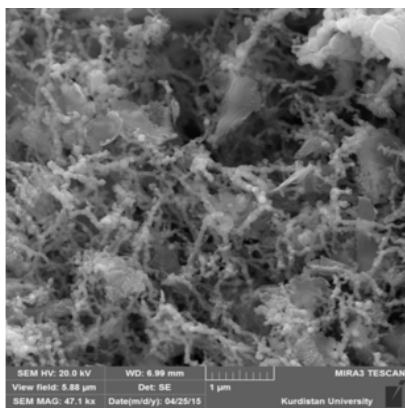
| Run number | Categorical levels | Independent values | | | | | | Response (Y) | |
|------------|--------------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|
| | | Real values | | | Coded values | | | Observed value | Predicated value |
| | | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₁ | X ₂ | X ₃ | | |
| 1 | Factorial points | 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 | | 8 | 2 | 10 | 1 | 1 | -1 | 0 | 5.50 |
| 5 | | 4 | 0.1 | 100 | -1 | -1 | 1 | 0 | 5.51 |
| 6 | | 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 | Axial points | 2.64 | 1.05 | 55 | - α | 0 | 0 | 0 | -1.13 |
| 10 | | 9.36 | 1.05 | 55 | + α | 0 | 0 | 0 | -14.44 |
| 11 | | 6 | 0.05 | 55 | 0 | + α | 0 | 60.15 | 39.10 |
| 12 | | 6 | 2.65 | 55 | 0 | + α | 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 | + α | 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 |



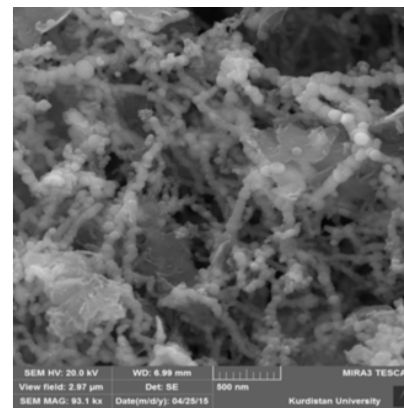
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2. Scanning Electron Microscopy (SEM) Images of Non-functionalized Zeolite Cleanopetiolit (A and B) and Zeolite Cleanopetiolit (C and D) functionalized by Fe nano-particles

شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای (a و b) زئولیت کلینوپتیلولیت بدون عامل، (c و d) زئولیت کلینوپتیلولیت عامل دار شده با نانو ذرات آهن

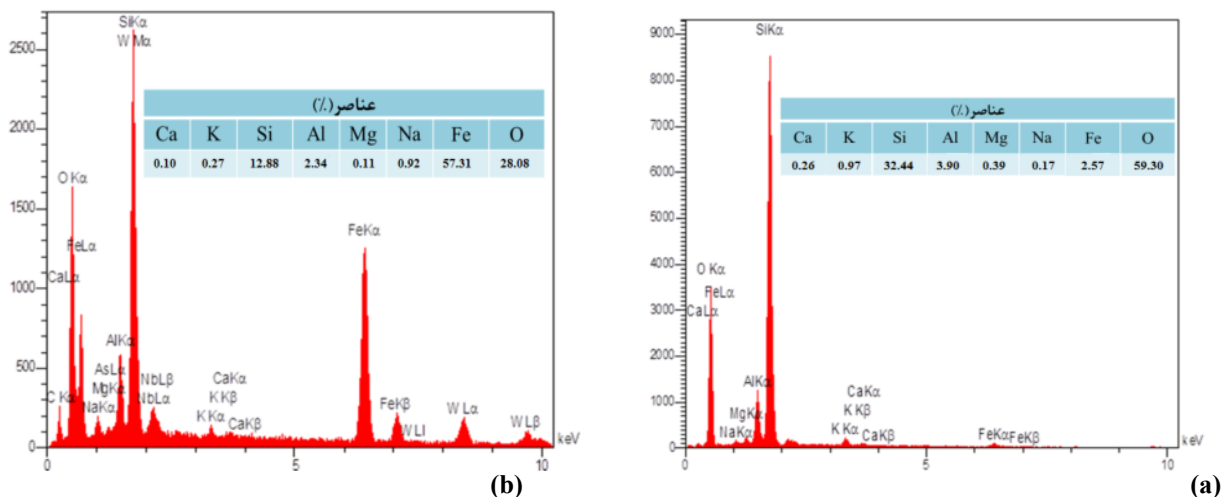


Fig. 3. EDX spectrum for: A) Zeolite Cleanopetilit, and B) Combined nano-absorbent Cl-nZVI
شکل ۳- طیف EDX برای (a) زئولیت کلینوپتیلولیت، (b) نانو جاذب ترکیبی Cl-nZVI

مغناطیسی به راحتی مغناطیده می‌شود و با قطع میدان سریعاً گشتاور مغناطیسی خود را از دست می‌دهند. به عبارتی این مواد دارای نیروی وادارندگی پایینی هستند. این مواد همچنین دارای اشباع مغناطیسی بالا M_s و گشتاور پسماند M_r پایین‌اند بنابراین حلقه پسماند ماهیت نرم جاذب و خاصیت فرومغناطیس از خود نشان می‌دهد. در سال ۲۰۱۳ در مطالعه‌ای مغناطش اشباع و پسماند مغناطی کلینوپتیلولایت اصلاح شده با $CoFe_2O_4$ را به ترتیب $11/31$ و $1/08 \text{ emu g}^{-1}$ به دست آمده است (Huang et al. 2013).

۲-۳- اعتبارسنجی مدل و آنالیز آماری

آنالیز واریانس Anova به منظور بررسی اثر انفرادی و متقابل هر متغیر بر فرایند جذب رنگ مالاشیت سبز به کار رفت و درجه اهمیت اثر هر متغیر از طریق این آزمون به دست آمد. با به کار بردن آنالیز رگرسیون چند متغیره بر داده‌های تجربی، ارتباط پاسخ (میزان کارایی جذب) و متغیرهای مورد بررسی با استفاده از معادله درجه دوم طبق رابطه ۵ به دست آمد

$$R = -190/90 + 68/92 * X_1 + 71/94 * X_2 + 0/17347 * X_3 - 5/78 * X_1 * X_2 + 0/061 * X_1 * X_3 - 0/13 * X_2 * X_3 - 5/68 * X_1^2 - 11/59 * X_2^2 - 0/033 * X_3^2 \quad (R^2 = 0/886) \quad (5)$$

کلینوپتیلولایت و نانو جاذب ترکیبی Cl-nZVI نشان داده شده است. در شکل ۳-a مشاهده می‌شود 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 (Hernandez et al. 2005).

در شکل ۳-b مشاهده می‌شود که پس از سنتز نانو جاذب ترکیبی Cl-nZVI مقدار آهن از $2/57$ درصد به $57/31$ درصد افزایش یافت که خود می‌تواند دلیلی بر حضور نانو ذرات آهن بر 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 پسماند به وسیله تجزیه و تحلیل آنالیز VSM محاسبه شد (Jiang et al. 2014). همانگونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش میدان مغناطیسی خارجی اعمال شده بر جاذب، مغناطیس افزایش می‌یابد و این خاصیت تا نقطه اشباع ادامه می‌یابد و با کاهش اندازه میدان، منحنی بازگشت روی منحنی رفت صورت نمی‌گیرد و وقتی این میدان به صفر می‌رسد یک پسماند مغناطیسی (به صورت حلقه) در جسم باقی می‌ماند. بر اساس نتایج به دست آمده مغناطیس اشباع (M_s) نمونه Cl-nZVI برابر $29/97 \text{ emu.g}^{-1}$ است. سطح زیر حلقه بیانگر انرژی مغناطیسی در واحد حجم ماده در چرخه مغناطیس است. مواد مغناطیس نرم با اعمال میدان

$F = 2/36$ دارای بیشترین اثر بر متغیر پاسخ (R) است و بعد از آن، pH محلول ($F = 1/53$ و $SS = 213/77$, $p = 0/2449$) و $p = 0/6676$ نسبت به دو متغیر دیگر دارای اثر کمتری بر پاسخ است. مقدار ضریب تبیین (R^2) برابر با $0/886$ است که نشان دهنده سازگاری بیش از ۸۸ درصد از داده‌های آزمایشی با داده‌های پیش‌بینی شده به وسیله مدل است. میزان عدم برازش در مقدار F برابر با $41/32$ است و مقدار p برابر با $0/0005$ عدم برازش را معنی‌دار نشان می‌دهد. یعنی فاصله بین مقادیر پیش‌بینی شده با مقادیر واقعی قابل توجه است که بیانگر برخی تغییرات سیستماتیک پیش‌بینی نشده در مدل فرضی است.

شکل ۵ رابطه و میزان همبستگی بین مقادیر پیش‌بینی شده با مقادیر واقعی حذف رنگ مالاویت سبز را نشان می‌دهد که توزیعی نسبتاً خطی است. مقادیر پیش‌بینی شده از رابطه ۵ و مقادیر واقعی از رابطه ۱ به دست آمد که ضریب تبیین آنها برابر با $0/886$ بود و بیانگر توافق نسبتاً خوب آنها در محدوده متغیرهای مورد بررسی می‌باشد. بیشترین میزان کارایی جذب رنگ مالاویت سبز بر اساس داده‌های تجربی $60/15$ درصد به دست آمد.

۳-۳- بررسی فرایند جذب در طول زمان

فرایند جذب رنگ مالاویت سبز در تمامی آزمایش‌های انجام شده در طول مدت ۱۲۰ دقیقه انجام شد و نمونه‌برداری در فاصله‌های

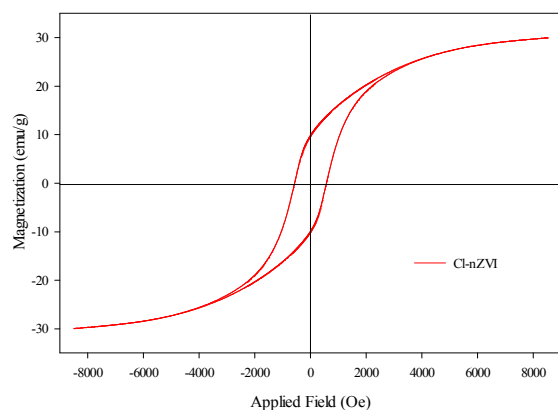


Fig. 4. Magnetization analysis of a vibratory sample of the combined nano-sorbent Cl-nZVI

شکل ۴- آنالیز مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی نانو جاذب ترکیبی Cl-Nzvi

اهمیت و نتایج هر پارامتر و اثر متقابل آنها با استفاده از مدل مربعات در قالب آنالیز واریانس در جدول ۳ نشان داده شده است. همبستگی هر متغیر با درصد جذب مالاویت سبز با مقدار F و p تعیین شد. مقدار بالای F و مقدار p کمتر از $0/05$ بیانگر معنی‌دار بودن مدل رگرسیون در سطح اطمینان ۹۵ درصد است. نتایج ارائه شده در جدول ۳ بیانگر این است که مدل رگرسیونی با مقدار $p = 0/0011$ و مقدار $F = 8/67$ از نظر آماری معنی‌دار است و مدل جهت طراحی فضایی مناسب است. همچنین مطالعات آنوا نشان داد که دز جاذب ($p < 0/1554$) و $SS = 330/75$

جدول ۳- نتایج آنالیز ANOVA در مدل مربعات سطح پاسخ برای کارایی جذب رنگ مالاویت سبز

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

| 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 ₃ | 27.42 | 1 | 27.42 | 0.20 | 0.6676 |
| X ₁ X ₂ | 966.86 | 1 | 966.86 | 6.90 | 0.0253 |
| X ₁ X ₃ | 241.71 | 1 | 241.71 | 1.73 | 0.2183 |
| X ₂ X 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 | | | |

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

در روش سطح پاسخ پلات‌های سه بعدی و طرح کانتور برای سه متغیر pH، دز جاذب و غلظت رنگ در شکل ۷ برای نشان دادن روند تغییرات جذب رنگ مالاشیت سبز به کار رفتند.

۳-۴-۱- اثر 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 می‌ماند اما در pH قلیایی ساختار و پایداری آن تغییر می‌کند و غلظت رنگ کاهش می‌یابد (Mall et al. 2005). این مسئله در طول انجام آزمایش‌ها با چشم غیر مسلح به خوبی دیده می‌شد. لذا برای انجام اصلاح این امر طول موج محلول رنگ در pH های قلیایی توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر اسکن شد تا طول موج جدید با حداکثر جذب شناسایی شود. بر اساس گزارش مطالعات مختلف، pH از فاکتورهای مهم و کنترل کننده جذب سطحی آلاینده‌ها در پساب محسوب می‌شود (Thirugn). شکل ۷-a اثر همزمان pH و دز جاذب و شکل ۷-b اثر همزمان pH و غلظت رنگ را نشان می‌دهد. همانطور که در هر دو نمودار دیده می‌شود با افزایش pH تا حدود ۵/۶ کارایی جذب (R) افزایش می‌یابد و پس از آن دوباره کاهش می‌یابد. در واقع در pH های اسیدی تعداد یون های 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 می‌شود که همین مسئله سبب کاهش دوباره جذب می‌شود. در مطالعه مشابهی مقدار pH بهینه برای جذب مالاشیت سبز بین ۵ تا ۷ گزارش شده است (Zhang et al. 2008). در بررسی اثر همزمان متغیرها در شکل های ۷-a و b دیده می‌شود که pH می‌تواند 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 می‌توان چنین گفت که مرکز خطوط کانتوری جایی است که بیشترین میزان کارایی جذب به دست آمده است. هرچه فاصله خطوط کانتور به هم نزدیک تر باشد یعنی شیب تغییرات نسبت به متغیر مورد بررسی بیشتر است و برعکس.

زمانی ۰، ۵، ۱۵، 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 ۰/۰۵ و ۱/۰۵ گرم در لیتر و غلظت رنگ های ۲۰ و ۵۵ میلی گرم در لیتر نشان داده شده است. همان گونه 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 رنگ های 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).

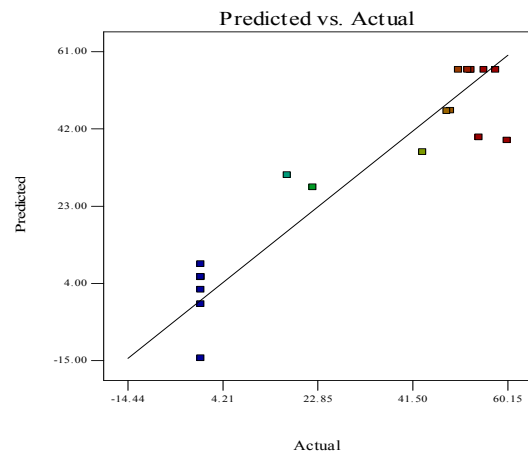


Fig. 5. Correlation between actual and predicted data of green Malachite color removal efficiency

شکل ۵- همبستگی بین داده‌های واقعی و پیش‌بینی شده در حذف رنگ مالاشیت سبز

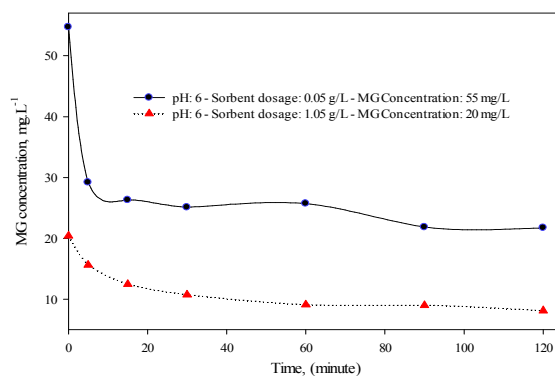


Fig. 6. Green Malachite adsorption trend over time

شکل ۶- روند جذب رنگ مالاشیت سبز در طول زمان جذب

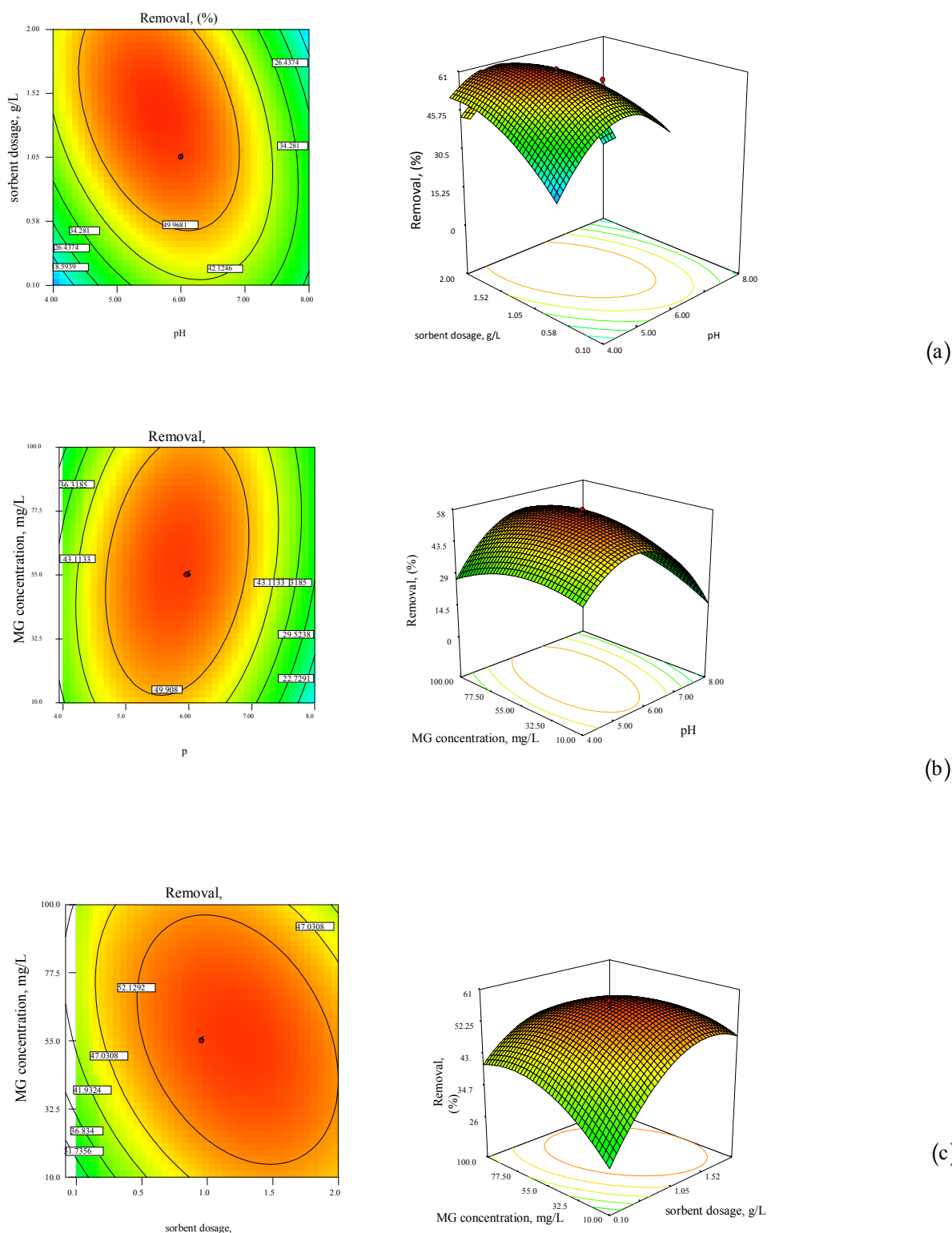


Fig. 7. 3-D and contour sketches used in the study of Cl-nZVI adsorption showing the mutual effects of: a) pH and sorbent dosage, b) pH and MG color concentration, and c) sorbent dosage and MG color concentration

شکل ۷- نمودارهای سه بعدی و طرح کانتور جهت بررسی میزان کارایی جذب Cl-nZVI برای نشان دادن اثر متقابل: (a) pH و دز جاذب، و (b)

غلظت رنگ MG (c) دز جاذب و غلظت رنگ MG

۳-۴-۲- اثر دز جاذب

رنگ این تغییرات متوقف شده و تا حدود کاهش نیز می‌یابد که می‌تواند بیانگر اشباع سایت‌های جذب باشد (Ajemba 2014).

۳-۵- بهینه‌سازی کارایی جذب با استفاده از توابع مطلوبیت

هدف اصلی این مطالعه پیدا کردن شرایط بهینه متغیرهای درگیر در فرایند به‌منظور به حداکثر رساندن کارایی جذب رنگ مالاشیت سبز از طریق مدل‌های ریاضی است. بهینه‌سازی متغیرهای 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 مطلوبیت به دست آمده از فرایند بهینه‌سازی نشان دهنده مدل تجربی و شرایط مورد نظر است و محدوده آن از صفر تا یک است که هرچه به یک نزدیک‌تر باشد نشان دهنده نزدیکی پاسخ به مقدار ایده‌آل و مناسب بودن فرایند بهینه‌سازی است. هدف از این بهینه‌سازی به حداکثر رساندن مقدار مطلوبیت با مقدار حداکثر کارایی جذب رنگ مالاشیت سبز بوده است. شرایط بهینه پیش‌بینی شده برای هر کدام از پارمترها در شکل ۸ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود

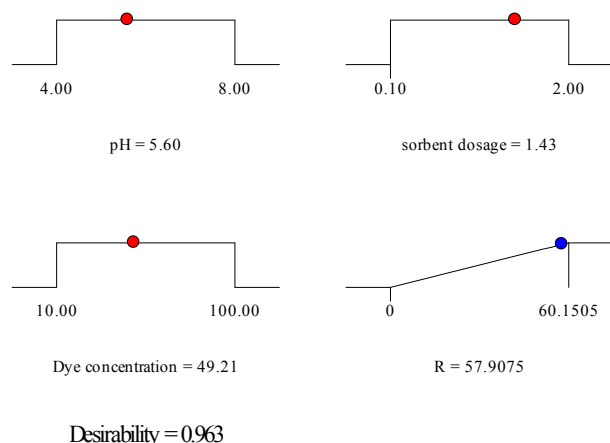


Fig. 8. Utility curve used for the numerical optimization of the four objectives of: initial solution pH, sorbent dosage, green Malchite initial concentration, and adsorption performance (R)

شکل ۸- منحنی‌های مطلوبیت برای بهینه‌سازی عددی چهار هدف اولیه محلول، دز جاذب، غلظت اولیه مالاشیت سبز و کارایی جذب (R)

با افزایش مقدار دز جاذب، سطح تماس و مکان‌های فعال اتصال افزایش می‌یابند. لذا حضور مکان‌های اتصال بیشتر تأمین‌کننده گروه‌های عاملی مؤثرتر است که در فرایند جذب مالاشیت سبز نقش مهمی ایفا می‌کنند. از این رو همان‌گونه که شکل ۷-a و c نشان می‌دهد با افزایش دز جاذب امکان برقراری پیوند بیشتری بین کاتیون‌های مالاشیت سبز با بارهای ناهمنام روی گروه‌های عاملی جاذب فراهم می‌شود. با افزایش تعداد این برخوردها میان مولکول‌های مالاشیت سبز با سطح جاذب موجبات افزایش جذب مالاشیت سبز از محلول آبی و افزایش بازده جذب آن فراهم می‌شود (Muralidhar et al. 2001; Parkodi & Kumar 2007). طبق نتایج آماری متغیر دز جاذب در اثرگذاری بر جذب رنگ مالاشیت سبز از دو متغیر دیگر معنی‌دارتر بود. این نتیجه در اثرگذاری آن بر دو متغیر pH و غلظت رنگ در نمودارهای سه بعدی و طرح کانتور می‌شود (شکل ۷).

۳-۴-۳- اثر غلظت اولیه رنگ مالاشیت سبز (MG)

شکل ۷-b و c اثر غلظت اولیه رنگ مالاشیت سبز بر کارایی جذب را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۷-b ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت رنگ تا حدود ۵۰ میلی‌گرم در لیتر کارایی جذب افزایش و پس از آن کاهش جزئی یافت. همچنین در بررسی اثر متقابل آن با pH دیده می‌شود که غلظت رنگ می‌تواند به صورت بسیار جزئی تحت تأثیر pH قرار گیرد و بیشترین شیب تغییرات را در pH های اسیدی و قلیایی داشته باشد. از طرف دیگر شکل ۷-c اثر غلظت اولیه رنگ مالاشیت سبز بر کارایی جذب را با تغییرات همزمان دز جاذب نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت رنگ تا حدود ۸۰ میلی‌گرم در لیتر کارایی جذب افزایش یافت و پس از آن کاهش جزئی داشت. در بررسی اثرات متقابل غلظت رنگ و دز جاذب دیده می‌شود 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 به دلیل افزایش نیروی محرکه انتقال جرم و اثر متقابل جاذب و جذب شونده با افزایش غلظت رنگ باشد. در واقع با افزایش غلظت رنگ میزان دسترسی به سایت‌های خالی جذب بیشتر می‌شود اما با افزایش بیشتر غلظت

بهینه برای سه متغیر pH، دز جاذب و غلظت رنگ به ترتیب برابر با ۵/۶، ۱/۴۳ گرم در لیتر و ۴۹/۲۱ میلی‌گرم در لیتر بوده است. نتایج آماری بیانگر معنی‌دار بودن و در نتیجه اثرگذارتر بودن متغیر دز جاذب نسبت به pH و غلظت رنگ می‌باشد. در شرایط بهینه متغیرها، کارایی جذب (R) برابر با ۵۷/۹۰ درصد به دست آمد و میزان مطلوبیت در فرایند بهینه‌سازی ۰/۹۶۳ به دست آمد. میزان ضریب تبیین بین مقادیر تجربی با مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل‌های ریاضی برابر با ۰/۸۸۷ به دست آمد که نشان دهنده مناسب بودن مدل و موفقیت روش RSM در بهینه‌سازی و پیش‌بینی فرایند جذب رنگ مالاشیت سبز تحت شرایط انتخاب شده برای متغیرهای مستقل مورد بررسی می‌باشد. بنابراین، جاذب CI-nZVI می‌تواند یک گزینه مناسب برای جذب رنگ مالاشیت سبز از محیط‌های آبی باشد.

۵- قدردانی

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

بیشینه راندمان حذف رنگ مالاشیت سبز توسط جاذب CI-nZVI، ۵۷/۹۰ درصد در شرایط pH برابر ۵/۶، دز جاذب ۱/۴۳ گرم در لیتر و غلظت رنگ ۴۹/۲۱ میلی‌گرم در لیتر با مقدار مطلوبیت ۰/۹۶۳ است.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه از کلینوپتیلولایت به عنوان بستری به منظور تثبیت نانوذرات آهن استفاده شد و نانوکامپوزیت CI-nZVI به عنوان جاذب طراحی و سنتز شد. آنالیزهای ساختاری انجام شده شامل SEM، EDX و VSM بیانگر سنتز موفقیت‌آمیز جاذب مورد نظر بود. اندازه نانوذرات آهن پوشش داده شده بر روی زئولیت در دامنه ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر به دست آمد. همچنین بهینه کردن جذب رنگ مالاشیت سبز توسط جاذب CI-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 بهینه‌سازی فرایند جذب رنگ مالاشیت سبز با جاذب CI-nZVI است. مقدار

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 NH₂-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 amino-polysaccharides", *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 low-cost 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/CoFe₂O₄ composites for removal of Sr²⁺ 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@SiO₂ 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 2-propanol", *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), 739-745.

- 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 kaolinite-supported 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.