

بهینه‌سازی جذب مالاشیت گرین بر روی نانو جاذب NH₂-SBA-15 با نرم‌افزار Qualitek-4 به روش طرح آزمایش تاگوچی: مطالعه ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک

ارغوان میراحسنی^۱ علیرضا بدیعی^۲ افسانه شهبازی^۳
هستی هاشمی‌نژاد^۴ مجید سرتاج^۴

(دریافت ۹۱/۷/۲ پذیرش ۹۲/۳/۲۸)

چکیده

در این تحقیق، ابتدا سیلیکای نانو متخلخل SBA-15 سنتز و سپس به وسیله گروه‌های عاملی آمینی، با روش پس‌سازستزی عامل‌دار شد. ساختار مواد ساخته شده به وسیله آنالیزهای XRD، جذب و وا جذب نیتروژن و FTIR شناسایی شدند. میزان جذب رنگ کاتیونی مالاشیت گرین بر روی SBA-15 عامل‌دار شده، تحت شرایط مختلف pH (۵، ۶، ۷)، دز جاذب (۰/۵، ۰/۳، ۰/۱ گرم در لیتر)، غلظت اولیه محلول (۳۰۰، ۲۵۰، ۲۰۰، ۱۵۰، ۱۰۰، ۵۰ میلی‌گرم در لیتر) و دما (۳۰، ۲۰، ۱۰ درجه سلسیوس) مورد مطالعه قرار گرفت و تأثیر هر یک از عوامل بر روی میزان جذب بررسی شد. بیشینه ظرفیت جذب در شرایط بهینه (pH برابر ۷؛ دز جاذب برابر ۰/۳ گرم در لیتر، غلظت رنگ برابر ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، دما ۳۰ درجه سلسیوس) که در آن حذف رنگ به‌طور کامل (۱۰۰ درصد) اتفاق افتاد برابر ۳۳۳ میلی‌گرم در گرم به‌دست آمد. عوامل مؤثر بر جذب با نرم‌افزار Qualitek-4 به روش تاگوچی بهینه‌سازی شد و سپس ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک فرایند جذب، در شرایط بهینه بررسی شد. نتایج نشان داد که جذب مالاشیت گرین به‌صورت چند لایه‌ای بر روی سطح جاذب اتفاق افتاده است و ایزوترم جذب از مدل فروندلیچ پیروی می‌کند. بیشینه ظرفیت جذب در حدود ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر برآورد شد. سینتیک جذب نسبتاً سریع و از نوع شبه درجه دوم و فرایند جذب از نوع گرماگیر و خودبخودی ($\Delta G < 0$) بود. در این مطالعه SBA-15 عامل‌دار شده، ظرفیت جذب بسیار زیادی را برای جذب رنگ کاتیونی نشان داد. لذا با قطعیت می‌توان اظهار داشت که SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های آمینی، جاذب بسیار مؤثری در حذف رنگ کاتیونی مالاشیت گرین از بساب است.

واژه‌های کلیدی: SBA-15 عامل‌دار شده، جذب، مالاشیت گرین

Optimization of the Adsorption of Malachite Green on the NH₂-SBA-15 Nano-adsorbent Using the Taguchi Method by Qualitek-4 Software An Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Study

A. MirAhsani¹ A.R. Badiiei² A. Shahbazi³
H. Hasheminejad⁴ M. Sartaj⁴

(Received Sep. 23, 2012 Accepted June 18, 2013)

Abstract

SBA-15 nanoporous silica was prepared and functionalized with propylamine groups via post-synthesis grafting to develop efficient adsorbents of dyes in wastewater. The materials thus prepared were then characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption, and FTIR. Adsorption of a cationic dye, malachite green, on functionalized SBA-15 was investigated under various conditions of pH (5, 6, and 7), temperature (10, 20, and 30 °C), adsorbent dosage (0.1, 0.3, and 0.5 g/L), and dye concentration (50, 100, 150, 200, 250, 300 mg/L). Maximum equilibrium adsorption capacity to achieve maximum removal percentage (R%=100%) in optimum conditions (dye concentration=100 mg/L, pH=7, adsorbent dosage= 0.3 g/L) was estimated at 333 mg/g. The Taguchi method was used to optimize the adsorption performances of the materials, and then the isotherm, kinetic, and

1. M.Sc. of Civil and Environmental Eng., Isfahan University of Tech., Isfahan
2. Assoc. Prof., School of Chemistry, College of Sciences, Tehran University, Tehran (Corresponding Author) (+98 21) 61112614
abadiei@kahyam.ut.ac.ir
3. Assisit. Prof., Environmental Sciences Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran
4. Asist. Prof., Dept. of Civil Eng., Isfahan University of Tech., Isfahan

۱- کارشناس ارشد عمران، محیط زیست، دانشگاه صنعتی اصفهان
۲- دانشیار، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران (نویسنده مسئول)
abadiei@kahyam.ut.ac.ir (۰۲۱) ۶۱۱۱۲۶۱۴
۳- استادیار، پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران
۴- استادیار، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی اصفهان

thermodynamic properties were analyzed under the optimum conditions. The results showed that the overall process was fast and its kinetics was well-fitted by pseudo-second-order kinetic model. The experimental data agreed well with Freundlich model. Therefore, the maximum amount of multilayer dye adsorbed was estimated as 500 mg/g. Based on the results obtained, this process may be regarded as an endothermic one with a negative ΔG , which shows the process is also spontaneous. Finally, the results indicate that the silica-based nanoporous organic-inorganic hybrid material can be a promising sorbent for the removal of malachite green from aquatic solutions.

Keywords: Functionalized SBA-15, Adsorption, Malachite Green.

۱- مقدمه

امروزه بسیاری از اکوسیستم‌ها به وسیله فعالیت‌های انسانی دچار آسیب و تخریب شده‌اند و این موضوع همواره مورد توجه متخصصان محیط زیست در دنیا بوده است. آلودگی اکوسیستم‌های آبی به رنگ‌ها، یکی از اصلی‌ترین معضلات محیط زیستی قرن حاضر است که نیازمند ارائه راه حل‌های فوری و مؤثر در جهت حذف این آلاینده است [۱]. اثرات سمی رنگ‌ها بر سلول‌های زنده زمانی اتفاق می‌افتد که آن‌ها به‌طور انتخابی با مولکول‌های زیستی مانند گلو تایتون، سیستئین و هوموسیستئین واکنش می‌دهند و در اصلاح با آن‌ها ایجاد پیوند می‌نمایند، که نتیجه آن، اختلال در سنتز پروتئین‌ها، اختلال در فعالیت آنزیم‌ها و اختلال در سوخت و ساز سلول‌ها است. انواع مختلف رنگ‌ها را می‌توان در سه دسته کلی تقسیم‌بندی نمود که شامل رنگ‌های کاتیونی، آنیونی و خنثی است [۱-۴].

در سال‌های اخیر، توسعه فناوری‌های نوین جذبی مانند استفاده از نانو مواد در تصفیه پساب‌ها، رشد چشمگیری داشته است. کشف و سنتز مواد نانو متخلخل بر پایه سیلیس مانند SBA-15 و MCM-41 که اصطلاحاً مواد سیلیکای نانو متخلخل نامیده می‌شوند، به‌عنوان جاذب‌هایی با سطح مؤثر بسیار زیاد برای جذب رنگ‌ها از پساب، نقطه عطفی در تصفیه پساب‌های صنعتی بوده است [۵-۹]. مواد سیلیکای نانو متخلخل نه تنها از نظر زیستی سازگار با محیط زیست هستند، بلکه به دلیل مساحت سطح زیاد، ساختارهای نانو حفره‌ای منظم و مقاومت زیاد هیدروترمالی، کارایی بالایی به‌عنوان جاذب دارند [۷، ۱۰، ۱۱، ۱۲ و ۱۳].

بر اساس مطالعات انجام شده بر روی مواد سیلیکای نانو متخلخل اصلاح شده و نشده، مشخص شده است که کارایی مواد سیلیکای نانو متخلخل اصلاح شده به‌عنوان جاذب، بسیار بالاتر از مواد اصلاح نشده است [۱۴]. مالاشیت گرین^۱ از جمله رنگ‌های کاتیونی سمی است که می‌تواند منجر به بیماری‌های پوستی و دراز مدت سرطان‌های پوستی شود [۱۷-۱۵]. نتایج تحقیق تیان و همکاران در سال ۲۰۱۱ با جذب مالاشیت گرین بر روی سه نوع ماده نانو متخلخل کربنی، نشان داد که با افزایش سطح ویژه و حجم

حفرات این مواد، میزان جذب بهبود می‌یابد [۱۸]. از جمله گروه‌های آلی به‌کار رفته در اصلاح شیمیایی سطح مواد سیلیکای نانو متخلخل می‌توان به گروه‌های آمینی، کربوکسیلیکی، سولفونیک و غیره اشاره نمود [۱۲]. طیف وسیعی از رنگ‌های کاتیونی، توانایی جذب روی مزوپورهای سیلیکاتی عامل‌دار شده با گروه‌های آمینی را دارند. جی یونگ جو و همکاران در سال ۲۰۰۸، یک جاذب مزوپوری سیلیکایی را با پلی دیالی دی متیل آمونیوم (PDDA) عامل‌دار و سپس میزان جذب ۹ رنگ آنیونی، کاتیونی و خنثی را بر روی آن بررسی نمودند. نتایج این تحقیق نشان داد که از میان این سه نوع رنگ، رنگ‌های آنیونی بیشترین میزان جذب را دارا بودند زیرا سطح جاذب دارای بار مثبت بوده و تمایل بیشتری برای جذب رنگ‌هایی با بار منفی دارد [۷]. کای هو و همکاران، با استفاده از MCM-41 عامل‌دار شده، موفق به جذب رنگ‌های متیلن بلو^۲ و اسید آبی^۳ شدند. آنها در این فرایند با نشان دادن عامل آمینی ($-NH_2$)، توانستند مقدار قابل توجهی از اسید آبی ۲۵ را جذب نمایند. همچنین با قرار دادن عامل کربوکسیلیکی ($-COOH$) بر روی MCM-41 مقدار مؤثری از متیلن بلو را جذب نمودند. ژنو دنگ لی و همکاران در سال ۲۰۱۰ میزان جذب مالاشیت گرین بر روی مزوپور سیلیکایی MCM-41 و MCM-41 عامل‌دار شده را بررسی کردند. در این تحقیق آنها MCM-41 را با تری متیل کلرو سیلان (TMSCL) عامل‌دار کردند و در نهایت به این نتیجه دست یافتند که میزان جذب مالاشیت گرین بر روی MCM-41 عامل‌دار شده چشمگیرتر از MCM-41 اصلاح نشده است، زیرا زمانی که سطح مزوپور عامل‌دار شد، بر هم کنش‌های خارجی صحیح تری را به دنبال داشت که منجر به افزایش قدرت جذب شد [۱۴].

هر چند در سال‌های اخیر مطالعاتی در زمینه حذف رنگ‌های شیمیایی با استفاده از مواد سیلیکای نانو متخلخل صورت گرفته است، اما تاکنون مطالعه‌ای در زمینه طراحی آزمایش‌های جذب به‌منظور بهینه نمودن فرایند جذب رنگ‌ها بر روی جاذب‌های سیلیکای نانو متخلخل در تصفیه پساب‌های صنعتی انجام نشده است. در این مطالعه ابتدا سیلیکای نانو متخلخل SBA-15 سنتز شد و شیمی سطح آن با گروه‌های آلی پروپیل آمین اصلاح شد. سپس

² Methylene Blue

³ Acid blue 25

¹ Malachite Green

آزمایش‌های جذب به منظور شناخت مهم‌ترین پارامترهای اثر گذار بر فرایند جذب به وسیله برنامه Qualitek و طبق مدل تاگوچی طراحی و انجام شد. در ادامه با مطالعه کامل ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب، کارایی جاذب ارزیابی شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- سنتز سیلیکای نانو متخلخل SBA-15 عامل دار شده

در این تحقیق، سنتز SBA-15 از طریق تشکیل کریستال مایع به روش هیدروترمال طبق روش بهینه شده بدیعی و همکاران در سال ۲۰۱۱ در شرایط اسیدی انجام شد. در این روش سورفکتانت پلورونیک P123 (۴ گرم) در اسید کلریدریک غلیظ (۲۰ میلی لیتر) و آب مقطر (۱۰۴ گرم) کاملاً حل شد. پس از این که مخلوط کاملاً همگن شد، منبع سیلیسی تتراتیل ارتو سیلیکا به آن اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰ درجه سلسیوس در شرایط سکون قرار داده شد. ماده به دست آمده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت تکلیس شد. در پایان ماده سیلیکای نانو متخلخل SBA-15 جمع‌آوری شد.

به منظور اصلاح شیمیایی سطح SBA-15 با گروه آلی پروپیل آمین^۱، ۵ گرم SBA-15 به ۱۵۰ میلی لیتر تولوئن خشک اضافه و در شرایط رفلکس قرار داده شد. سپس ۵/۵ میلی لیتر از APTES به مخلوط اضافه و به مدت ۲۴ ساعت رفلکس شد. مخلوط پس از سرد شدن، صاف شد. نانو جاذب به دست آمده، NH₂-SBA-15 بود.

۲-۲- شناسایی نانو جاذب سنتز شده

ساختار کریستالی SBA-15 و سیلیکای نانو متخلخل عامل دار شده با استفاده از آنالیز پرتو ایکس کم زاویه به وسیله دستگاه هولند فیلیپس^۲ تعیین شد. آنالیز جذب-واجذب نیتروژن با استفاده از دستگاه ولتامتریک محصول ژاپن^۳ انجام و مساحت سطح مؤثر ماده (S_{BET}, m²/g)، حجم حفرات (V_{total}, cm³/g) و اندازه قطر حفرات (D_{BH}, nm) به دست آمد. طیف سنجی مادون قرمز^۴ به منظور شناسایی گروه‌های عاملی و شیمی سطح سیلیکای نانو متخلخل با استفاده از دستگاه بروکر محصول کشور انگلستان^۵ انجام شد.

۲-۳- رنگ کاتیونی مالاشیت گرین

مالاشیت گرین با جرم مولکولی ۳۶۵ گرم بر مول یک رنگ آلی و

کاتیونی است که در صنایع شیمیایی و آبی‌پرووری مورد استفاده است. سرطان‌زا بودن این رنگ سبب ممنوعیت استفاده از آن در بسیاری از کشورهای توسعه یافته شده است [۱۹]. در این تحقیق با انجام مطالعات اولیه مشخص شد که pH بر پایداری ساختار رنگ مالاشیت گرین مؤثر است. به این منظور ابتدا رنگی با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد و سپس pH آن در محدوده ۵ تا ۱۰ با استفاده از اسید و باز تنظیم شد. سپس غلظت رنگ مالاشیت گرین با استفاده از روش اسپکتروسکوپی به وسیله دستگاه ری لایت^۶ در طول موج ۶۲۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. با استفاده از نتایج این بخش، مطالعات جذبی در محدوده‌ای از pH که در آن، ساختار رنگ مالاشیت گرین پایدار مانده است انجام شد.

۲-۴- کاربرد مدل تاگوچی در بهینه‌سازی جذب مالاشیت

گرین با استفاده از نرم‌افزار Qualitek-4

از مزایای طراحی آزمایش جذب با استفاده از نرم‌افزار Qualitek، انجام حداقل تعداد آزمایش به منظور بررسی و تعیین اثرات پارامترهای مختلف به طور هم زمان بر میزان جذب است که نه تنها منجر به صرفه‌جویی در وقت و هزینه می‌شود، بلکه می‌توان به کمک آن به طور آماری، اثرات متقابل چندین پارامتر را ارزیابی نمود [۲۰]. در این مطالعه ابتدا طرح آزمایش‌های جذب با استفاده از روش تاگوچی^۷ طراحی شد. طرح تاگوچی در این نوع آزمایش‌ها بر مبنای آرایه‌های اورتوگونال توسعه یافته‌اند. چهار متغیر دز جاذب، غلظت رنگ، دما و pH به عنوان پارامترهای اثر گذار بر فرایند جذب در سه سطح در نظر گرفته شدند. جدول ۱ مقادیر سطوح تغییر هر پارامتر را در طرح تاگوچی نشان می‌دهد. با استفاده از طراحی انجام شده، اثر ترکیبی هر چهار متغیر به طور هم زمان بر ظرفیت جذب تعادلی (Q_e) و درصد جذب هر فلز (R%) که در این طراحی به عنوان پاسخ از آن‌ها یاد خواهد شد، مورد بررسی و مدل‌سازی قرار گرفت.

۲-۵- بررسی پارامترهای مؤثر بر جذب مالاشیت گرین در

سیستم ناپیوسته

به منظور بررسی اثر دز جاذب بر میزان و ظرفیت جذب، مقادیر مختلفی از NH₂-SBA-15 (۰/۵، ۰/۳، ۰/۲، ۰/۱ گرم در لیتر) به پساب ساختگی مالاشیت گرین با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر اضافه شد. پس از به تعادل رسیدن فرایند جذب، غلظت رنگ در محلول صاف شده اندازه‌گیری و پارامترهای ظرفیت جذب تعادلی و درصد جذب محاسبه شد. اثر pH بر میزان جذب رنگ در محدوده

¹ (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES)

² Philips X'pert MPD diffractometer, Holland

³ BELsorp-mini II volumetric adsorption analyzer, Japan

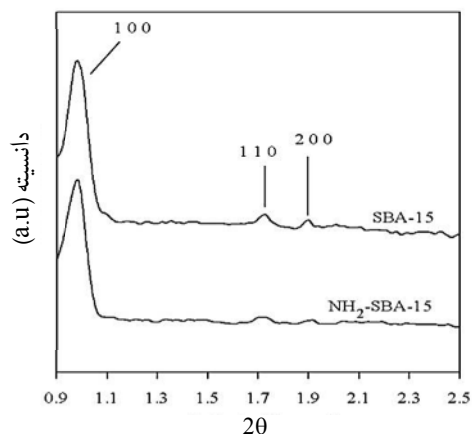
⁴ FTIR

⁵ Bruker Vector 22 infrared spectrophotometer, UK

⁶ Rayleigh-UV1800 V/VIS

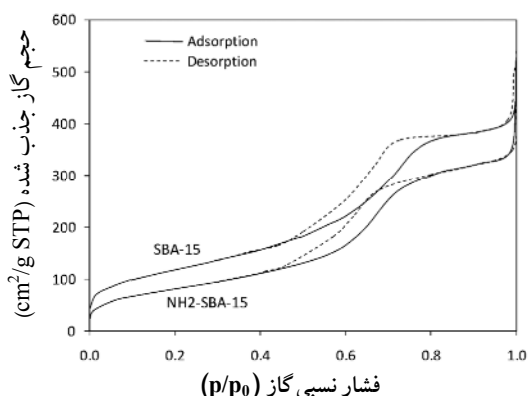
⁷ Taguchi

۲۰۰ است. مشاهده سه پیک مذکور بیانگر ساختار مزوپوری دو بعدی هگزاگونالولی (شش وجهی) SBA-15 است که البته پس از عامل دار نمودن سطح SBA-15، این ساختار کریستالی حفظ شده است [۲۱]. بنابراین عامل دار نمودن سطح SBA-15 با موفقیت انجام و ساختار کریستالی مزوپور محفوظ مانده است.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس برای SBA-15 و NH₂-SBA-15

نتایج آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن برای جاذب سنتز شده به همراه SBA-15 عامل دار نشده در شکل ۲ آورده شده است. طبق طبقه بندی آیوپاک، شکل ایزوترم هر دو نمونه از نوع IV و مربوط به ساختارهای متخلخل با اندازه حفرات بین ۲ تا ۳۰ نانومتر است [۲۲]. همچنین حلقه پسماند ایجاد شده از نوع H1 و بیانگر ساختار متخلخل مزوپوری است. ویژگی‌های فیزیکی بافت SBA-15 و مزوپور عامل دار شده در جدول ۲ خلاصه شده است. با توجه به جدول ۲، با قرار گرفتن گروه‌های آمینی روی سطح SBA-15، سطح، حجم و قطر حفره‌ها کاهش یافت که تأیید کننده پوشیده شدن سطح داخلی نانو حفره‌ها با گروه‌های آمین است [۱۰].



شکل ۲- آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن برای SBA-15 و NH₂-SBA-15

جدول ۱- پارامترهای مؤثر بر جذب در طراحی آزمایش‌ها به روش تاگوچی

پارامترها	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
دز (g/L)	۰/۱	۰/۳	۰/۵
غلظت (mg/L)	۵۰	۱۰۰	۱۵۰
pH	۵	۶	۷
دما (°C)	۱۰	۲۰	۳۰

۴ تا ۷ مورد بررسی قرار گرفت. ایزوترم جذب با بررسی اثر غلظت اولیه در محدوده غلظت ۵۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر با دز جاذب ۰/۳ گرم در لیتر در pH برابر ۷ مطالعه شد.

همچنین مطالعه سینتیک و ترمودینامیک فرایند جذب از طریق انجام آزمایش جذب در شرایط بهینه (pH برابر ۷، دز جاذب برابر ۰/۳ گرم در لیتر و غلظت رنگ برابر ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) انجام شد. تنظیم دمای آب با دقت ±۰/۱ با استفاده از "حمام آب سیرکوله یخچالدار" در دامنه دمای ۱۰ تا ۴۰ درجه سلسیوس صورت گرفت.

لازم به ذکر است در پایان هر آزمایش، میزان رنگ جذب شده بر حسب میلی‌گرم بر روی سطح یک گرم جاذب (Q_e) و همچنین درصد جذب رنگ ($R\%$) برای هر نمونه به ترتیب طبق روابط ۱ و ۲ محاسبه شد

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

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که در آن

C_0 غلظت اولیه محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت تعادلی محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و W جرم جاذب بر حسب گرم است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی و تعیین ویژگی‌های جاذب سنتز شده

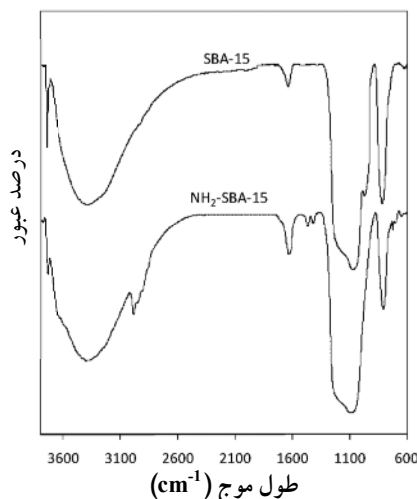
نتایج الگوی پراش اشعه ایکس برای SBA-15 و جاذب سنتز شده (NH₂-SBA-15) در شکل ۱ نشان داده شده است. شدیدترین پیک در $2\theta = 0/99$ مشاهده شد که مربوط به پراش اشعه ایکس از صفحه کریستالی ۱۰۰ و بیانگر ساختار نانو متخلخلی است. همچنین حضور دو پیک دیگر با شدت کم در $2\theta = 1/71$ و $2\theta = 1/88$ به ترتیب مربوط به پراش اشعه ایکس از صفحات کریستالی ۱۱۰ و

¹ Refrigerated Circulating Water Bath

جدول ۲- مساحت سطح، حجم و قطر حفره‌ها در SBA-15 و جاذب NH₂-SBA-15

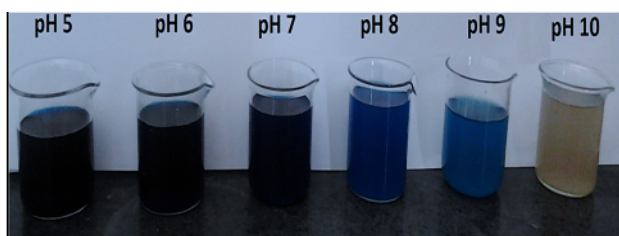
حجم حفره (cm ³ /g)	قطر حفره (nm)	مساحت سطح (m ² /g)	مزوپور
۱/۳	۵/۹	۴۸۱	SBA-15
۱/۰	۳/۶	۳۵۶	NH ₂ -SBA-15

نتایج طیف بینی FTIR جاذب سنتز شده به همراه SBA-15 عامل دار نشده در شکل ۳ نشان داده شده است. در هر دو نمونه پیک مشاهده شده در ۸۱۱ و ۱۰۶۸ یک بر سانتی‌متر به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند Si-O-Si در شبکه به هم فشرده سیلیکاتی است. مشاهده پیک در ناحیه ۳۷۴۵ یک بر سانتی‌متر مربوط به حضور گروه‌های سیلانولی (Si-OH) روی سطح SBA-15 است. سه پیک توضیح داده شده، از پیک‌های شاخص در سیلیکای نانو متخلخل SBA-15 هستند که در نمونه سنتز شده به طور کاملاً مشخص است [۲۳]. در شکل ۳ (NH₂-SBA-15)، باند جذب شده در ۱۵۷۰ یک بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاشات خمشی گروه آمین قرار گرفته روی سطح مزوپور است که تا حدی با پیک ۱۶۳۰ یک بر سانتی‌متر که مربوط به ارتعاشات خمشی پیوند O-H در مولکول‌های آب جذب شده روی سطح SBA-15 است، همپوشانی یافته است. همچنین پیک مشاهده شده در ۲۸۵۴ و ۲۹۵۸ یک بر سانتی‌متر در جاذب سنتز شده مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H در گروه پروپیل است. با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز FTIR می‌توان اظهار نمود که گروه آمینی مورد نظر با موفقیت روی سطح نانو حفرات SBA-15 قرار گرفته است.



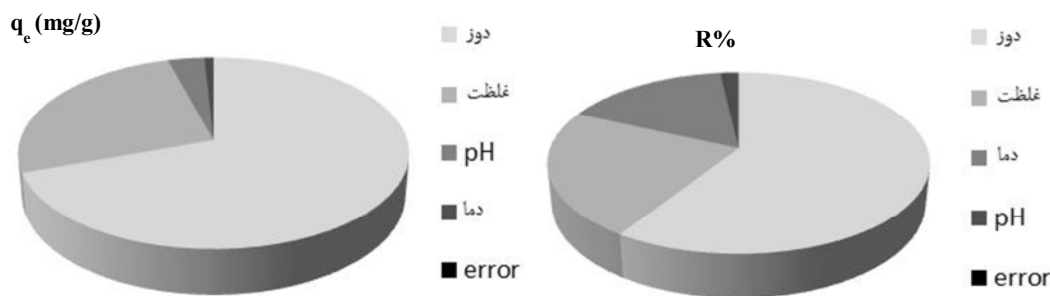
شکل ۳- طیف بینی FTIR برای SBA-15 و NH₂-SBA-15

۲-۳- بررسی اثر pH بر پایداری رنگ مالاشیت گرین
نتایج اثر افزایش pH بر پایداری ساختار رنگ مالاشیت گرین در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به نتایج شکل ۴، تنها در pHهای خنثی و اسیدی، رنگ مالاشیت گرین ثابت ماند. در pHهای بیشتر از ۷، به سبب ناپایداری و تغییر ساختار مالاشیت گرین به لکومالاشیت گرین، غلظت رنگ به شدت کاهش یافت. به طوری که رنگ محلول در pHهای ۸ و ۹ از سبز بسیار تیره به سبز-آبی و در pH برابر ۱۰ به قهوه‌ای روشن تبدیل شد. کاهش غلظت رنگ مالاشیت گرین در pHهای بالاتر از ۷ به دلیل تغییر ساختار شیمیایی رنگ است نه به خاطر جذب توسط جاذب، لذا در این مطالعه به منظور جلوگیری از خطا، محدوده مناسب pH به منظور مطالعات جذبی مالاشیت گرین بر روی NH₂-SBA-15، ۴ تا ۷ در نظر گرفته شد.

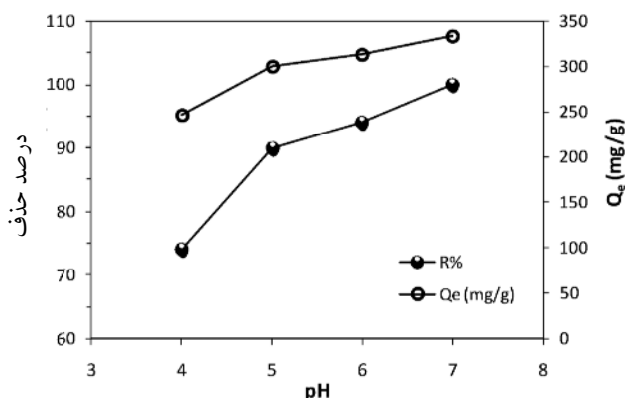


شکل ۴- اثر pH بر پایداری رنگ مالاشیت گرین (۱۰۰ mg/L)

۳-۳- بهینه‌سازی شرایط جذب مالاشیت گرین بر سطح NH₂-SBA-15
بررسی اثر متقابل پارامترهای موثر بر ظرفیت و درصد جذب مالاشیت گرین بر روی نانو ماده NH₂-SBA-15 با استفاده از نرم افزار Qualitek در شکل ۵ آورده شده است. مقادیر Q_e و R% برای هر یک از نه آزمایش طراحی شده با استفاده از نرم افزار محاسبه و میزان اثر پارامترهای مورد بررسی، یک بار برای ظرفیت جذب (Q_e) و بار دیگر برای درصد جذب (R%) بهینه شد. مطابق شکل ۵، سهم اثرگذاری پارامترها به منظور دستیابی به بیشینه ظرفیت جذب تعادلی به ترتیب شامل دز جاذب < غلظت محلول اولیه < pH < دما به دست آمد. همچنین سهم اثرگذاری این پارامترها به منظور دستیابی به بیشینه درصد جذب به ترتیب شامل دز جاذب < غلظت محلول اولیه < دما < pH به دست آمد. هدف نهایی در بهینه‌سازی فرایند جذب، دسترسی به شرایطی است که در آن هر دو تابع هدف (پاسخ) یعنی درصد جذب و ظرفیت جذب تعادلی به بیشینه مقدار خود برسد، لذا با توجه به داده‌های به دست آمده یک بار با در نظر گرفتن توابع هدف (Q_e و R%) به طور جداگانه و بار دیگر با در نظر گرفتن توابع هدف به طور همزمان، مقادیر بهینه مطابق جدول ۳ برآورد شد.



شکل ۵- سهم اثر گذاری پارامترهای pH، دز جاذب، غلظت رنگ و دما بر ظرفیت جذب تعادلی (Q_e) و درصد جذب ($R\%$)



شکل ۶- تأثیر pH بر ظرفیت جذب تعادلی (Q_e) و درصد جذب ($R\%$) ملاشیت گرین روی NH₂-SBA-15

جاذب، تعداد سایت‌های آزاد برای جذب افزایش می‌یابد، تا جایی که تمام مولکول‌های رنگ، جذب سایت‌های فعال بر روی سطح جاذب می‌شود و افزایش بیشتر دز جاذب (با ثابت ماندن غلظت رنگ) و در نتیجه افزایش بیشتر سطوح آزاد، سبب خالی ماندن آن شده و به کار گرفته نمی‌شود. به همین خاطر درصد جذب، ثابت مانده و ظرفیت جذب تعادلی (Q_e) کاهش می‌یابد. هوآنگ و همکاران در سال ۲۰۱۱ نیز با جذب رنگ کاتیونی بر روی SBA-15 نیز به نتایج مشابهی دست یافتند [۱]. طبق نتایج مقدار بهینه دوز جاذب برابر ۰/۳ گرم در لیتر تخمین زده شد که درصد جذب رنگ در حدود ۹۹/۹۸ درصد ($Q_e=333 \text{ mg/g}$) را نشان داد.

جدول ۴- اثر دز جاذب بر میزان جذب ملاشیت گرین بر سطح NH₂-SBA-15

دز جاذب (g/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	R%
۰/۱	۳۵/۰۱	۶۵۰	۶۴/۹۹
۰/۲	۲۰/۸۱	۳۹۶	۷۹/۱۹
۰/۳	۰/۰۳	۳۳۳	۹۹/۹۷
۰/۵	۰/۰۲	۲۰۰	۹۹/۹۸

جدول ۳- مقادیر بهینه بر حسب Q_e و $R\%$

دز جاذب (g/L)	غلظت رنگ (mg/L)	pH	دما (°C)	بهینه‌سازی
۰/۱	۱۵۰	۷	۳۰	Q_e
۰/۵	۵۰	۵	۱۰	$R\%$
۰/۳	۱۰۰	۷	۳۰	Q_e و $R\%$

۳-۴- بررسی اثر pH بر فرایند جذب

با تغییر pH اولیه پساب ساختگی، اثر این پارامتر روی میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶). طبق نتایج با افزایش pH از ۴ به ۷، میزان جذب از ۷۴ به ۱۰۰ درصد افزایش یافت. در pHهای اسیدی، حضور یون‌های هیدروژن در رقابت با رنگ کاتیونی ملاشیت گرین برای اشغال سایت‌های جذبی قرار گرفته و در نتیجه میزان جذب در pHهای اسیدی کاهش یافت. همچنین در pHهای اسیدی احتمال پروتونه و غیر فعال شدن گروه‌های آمینی برای جذب رنگ وجود دارد [۲۳]. لذا pH برابر ۷ به عنوان pH بهینه انتخاب شد و مطالعات جذبی در این pH انجام شد. با توجه به اینکه pH استاندارد پساب‌ها نیز ۷ است، اجرایی کردن مطالعه حاضر در مقیاس تجاری و صنعتی، از نظر اقتصادی بسیار مناسب و مقرون به صرفه است.

۳-۵- بررسی اثر دز جاذب بر فرایند جذب

تأثیر دز جاذب بر فرایند جذب ملاشیت گرین بر روی NH₂-SBA-15 در جدول ۴، نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش دز جاذب از ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر به ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر، میزان جذب رنگ نیز از ۶۴/۹ به ۹۹/۹ درصد بهبود یافت، در حالی که میزان جذب در واحد جرم جاذب از ۶۵۰ میلی‌گرم در گرم به ۲۰۰ میلی‌گرم در گرم کاهش یافت. زیرا با افزایش دز

۳-۶- ایزوترم جذب

ایزوترم فرایند جذب مالاشیت گرین بر روی NH₂-SBA-15 در شرایط بهینه (دز جاذب ۳/۰ گرم در لیتر، دمای ۳۰ درجه سلسیوس، غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر ۷) در شکل ۷ نشان داده شده است. به منظور بررسی ایزوترم جذب، داده‌های تجربی با مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ مدل‌سازی شدند (روابط ۳ و ۴)

$$\frac{1}{Q_e} = \left(\frac{1}{Q_{Max}K_L}\right)\left(\frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{Q_{Max}} \quad (3)$$

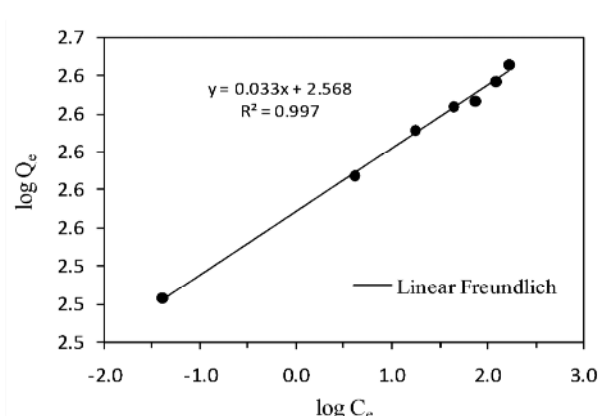
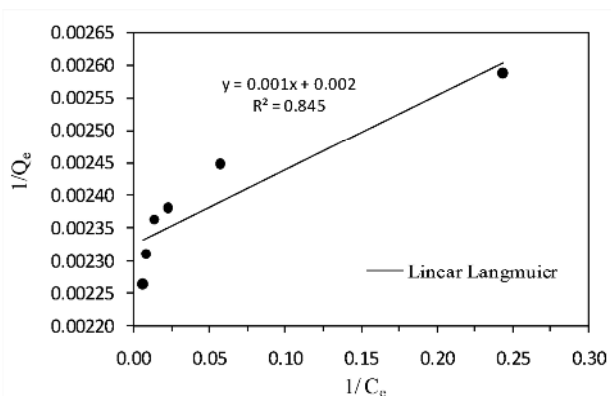
$$\log Q_e = \frac{1}{n_F} \log C_e + \log K_F \quad (4)$$

که در آن

Q_e ظرفیت جذبی جاذب در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی رنگ بر حسب میلی‌گرم در لیتر، Q_{Max} بیشینه ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، K_L ثابت تعادلی جذب لانگمیر بر حسب لیتر بر میلی‌گرم و K_F و n_F ثابت فروندلیچ است.

مدل ایزوترمی لانگمیر بر مبنای جذب تک لایه‌ای بر روی سطح جاذب، پایه‌گذاری شده است، به این ترتیب که فرایند جذب بر روی سطح جاذب در تمامی جهات به صورت همگن رخ می‌دهد و نقطه اشباع، جایی است که دیگر امکان رخ دادن هیچ گونه جذبی وجود نداشته باشد. در حالی که مدل ایزوترمی فروندلیچ سیستمی ناهمگن در فرایند جذب را بیان می‌کند. برازش دو مدل ذکر شده بر داده‌های تجربی در شکل ۷ آورده شده است. با توجه به جدول ۵،

مقایسه بین ضرایب رگرسیون به دست آمده برای دو مدل ایزوترمی نشان داد که مدل فروندلیچ برازش بهتری بر داده‌های تجربی دارد (R²_L = ۰/۸۴۵۲، R²_F = ۰/۹۹۷) مقادیر محاسبه شده برای n_F و K_F نیز به ترتیب برابر ۳۰/۲۱ و (mg/g)*(g/m³)^{-1/n_F} ۳۷۰/۱۷ گزارش شدند. لذا جذب مالاشیت گرین بر روی NH₂-SBA-15 به صورت جذب چند لایه‌ای اتفاق افتاده است [۱۱]. بیشینه ظرفیت جذبی جاذب سنتز شده ۴۴۱/۹ میلی‌گرم بر گرم (۱/۲ میلی‌مول بر گرم) برآورد شد. از مقایسه ظرفیت جذبی SBA-15 عامل‌دار نشده برای جذب رنگ کاتیونی که در سایر تحقیقات در حدود ۰/۱۵ میلی‌مول بر گرم بوده است با ظرفیت جذبی SBA-15 عامل‌دار شده در این تحقیق (۱/۲ میلی‌مول بر گرم) به خوبی مشخص است که اصلاح سطح به طور چشمگیری بر ظرفیت جذبی و کارایی جاذب مؤثر است [۱]. با مقایسه نتایج تحقیق حاضر با مطالعه وانگ و همکاران در سال ۲۰۰۶، این ظرفیت برای مزوپوره‌های ریز حفره مانند خانواده MCM که بدون اعمال اصلاح سطح در فرایند جذب به کار گرفته شده‌اند، به مراتب کمتر از ظرفیت جذبی SBA-15 عامل‌دار نشده و در حدود ۰/۰۰۳ میلی‌مول بر گرم بوده است [۲۴]. تحقیق دیگر در زمینه جذب رنگ کاتیونی با MCM عامل‌دار نشده، نتایج مشابهی را ارائه داده است [۶]. علت اصلی برتری کارایی SBA-15 عامل‌دار نشده نسبت به خانواده MCM، بزرگ‌تر بودن ابعاد حفره‌ها در SBA-15 و وجود میکروکانال‌های ارتباطی بین کانال‌های اصلی است که سبب افزایش و بهبود انتقال جرم می‌شود [۱۰].



شکل ۷- مدل‌سازی ایزوترم جذب مالاشیت گرین بر روی NH₂-SBA-15 در شرایط بهینه

جدول ۵- پارامترهای ایزوترمی فرایند جذب مالاشیت گرین بر سطح NH₂-SBA-15

مدل لانگمیر			مدل فروندلیچ		
Q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	K _F (mg ^{(n-1)/n} g ⁻¹ l ⁻¹)	n _F	R ²
۵۰۰	۲	۰/۸۴۵	۳۶۹/۸۲	۳۰/۳	۰/۹۹۷

۷-۳- سینتیک جذب

به منظور مدل سازی سینتیک جذب، داده های تجربی اثر زمان بر جذب با مدل های سینتیکی شبه درجه اول (رابطه ۵) و شبه درجه دوم (رابطه ۶) مدل سازی شدند. برازش این دو مدل بر داده ها در شکل ۸ آورده شده است.

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (5)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \left(\frac{1}{Q_e}\right)t \quad (6)$$

که در آن

Q_e ظرفیت جذبی جاذب در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی رنگ بر حسب میلی لیتر، t زمان بر حسب دقیقه و k_1 و k_2 ثابت سرعت فرایند جذب بر حسب یک بر دقیقه و گرم بر میلی گرم بر دقیقه است.

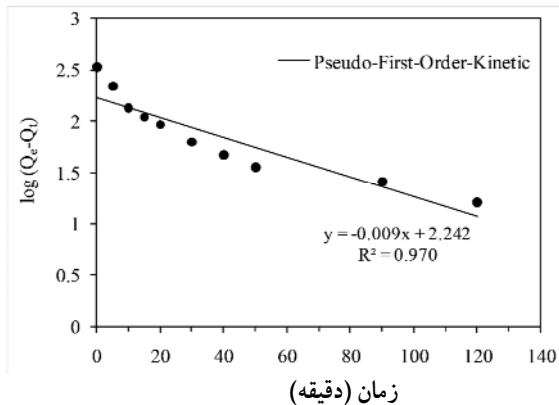
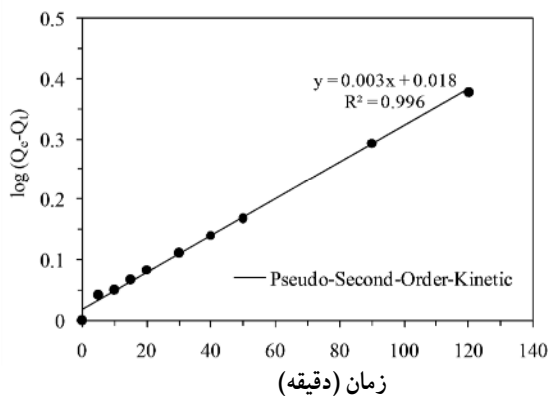
با توجه به اینکه ضریب رگرسیون مدل سینتیکی شبه درجه دوم بیش از ۹۹ درصد به دست آمد، لذا سرعت فرایند جذب مالا شیت گرین بر روی $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی نموده است (جدول ۶). طبق مدل سینتیکی شبه درجه دوم، پارامترهای Q_e و k_2 به ترتیب برابر $333/4$ میلی گرم بر گرم و $0/0005$ گرم بر میلی گرم بر دقیقه برآورد شدند که بسیار مشابه مقادیر تجربی به دست آمده از مطالعه ایزوترم است. تحقیقات مشابه دیگر که به جذب رنگ بر روی ترکیبات مزوپوری پرداخته اند،

نشان داده اند که سرعت فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می نماید [۱ و ۶]. نتایج تحقیق وو و همکاران در سال ۲۰۱۲ نشان داد که سرعت جذب رنگ کاتیونی بر روی MCM-41 از مدل شبه درجه دوم پیروی نموده و حدود $0/006$ گرم بر میلی گرم بر دقیقه بوده است. در این مدل هر چند فرایند جذب در مراحل ابتدایی به دلیل آزاد بودن سایت های جذبی بر روی سطح مزوپور به سرعت صورت گرفته است، اما پس از پیشرفت فرایند جذب، با اشغال سایت های جذبی، سایت های خالی برای جذب رنگ بر روی سطح جاذب کاهش یافته و در نتیجه سرعت جذب به دلیل نفوذ مولکول های رنگ به درون حفره ها و تلاش برای اشغال سایت های جذبی درون حفره ها کاهش می یابد؛ لذا فرایند جذب رنگ از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی نموده است [۸ و ۲۵].

۸-۳- ترمودینامیک جذب

به منظور مطالعه دقیق تأثیر دما بر میزان جذب و تعیین گرمازا و یا گرماگیر بودن فرایند جذب مالا شیت گرین بر روی سطح $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ ، مطالعات ترمودینامیکی در شرایط دز جاذب $0/3$ گرم در لیتر، pH برابر ۷، غلظت اولیه 140 میلی گرم در لیتر و در چهار دمای متفاوت 10 ، 20 ، 30 ، 40 درجه سلسیوس انجام شد (شکل ۹). پارامترهای ترمودینامیکی از رسم منحنی وان هوف (منحنی $\ln(Q_e/C_e)$ در مقابل $1/T$) محاسبه شد (رابطه ۷).

$$\ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (7)$$



شکل ۸- سینتیک فرایند جذب مالا شیت گرین منطبق شده بر روی $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ در شرایط بهینه

جدول ۶- پارامترهای سینتیکی فرایند جذب مالا شیت گرین بر سطح $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$

مدل سینتیکی شبه درجه اول			مدل سینتیکی شبه درجه دوم		
k_1 (min^{-1})	Q_e (mg/g)	R^2	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	Q_e (mg/g)	R^2
$0/007$	$1/04$	$0/97$	$0/0005$	333	$0/996$

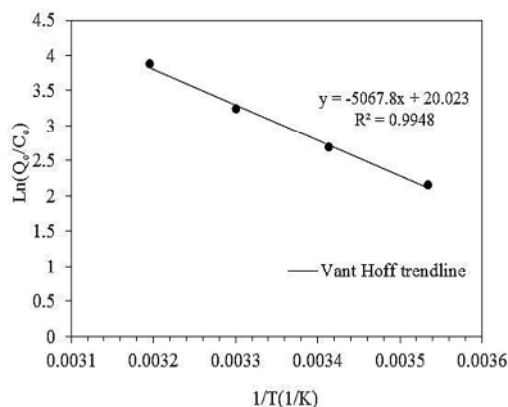
عبارت است از بر همکنش های الکترواستاتیکی، پیوند هیدروژنی بین مولکول های آب و سطح و بین رنگ و سطح [۵]. بر همکنش های الکترواستاتیکی به دلیل تضاد بار سطح NH₂-SBA-15 و مولکول های مالاشیت گرین است. در واکنش های گرماگیر، اگر دما افزایش یابد، مقدار TΔS (عامل مساعد) نیز افزایش یافته و TΔS به عنوان عامل مساعد واکنش را پیش می برد. همچنین از آنجایی که مقدار تغییرات آنتالپی عددی مثبت است، پس واکنش مورد نظر گرماگیر است و این بدان معناست که برای جذب مالاشیت گرین بر سطح NH₂-SBA-15 با افزایش دما، میزان جذب نیز افزایش می یابد [۲۶]. یکی از دلایل افزایش کارایی جذب با افزایش دما (گرماگیر بودن فرایند جذب)، جذب انرژی به منظور دهیدراته شده مولکول های رنگ و همچنین شکسته شدن پیوندهای هیدروژنی احتمالی بین مولکول های آب و سطح جذب و افزایش سایت های فعال سطح است [۲۵].

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه جذب مالاشیت گرین بر روی سیلیکای نانو متخلخل NH₂-SBA-15 مطالعه شد. نتایج نشان داد که جاذب NH₂-SBA-15 قابلیت جذب بالایی برای حذف رنگ کاتیونی مالاشیت گرین از پساب دارد که این امر می تواند به دلیل بر همکنش یون های مثبت رنگ کاتیونی و بار منفی موجود بر روی سطح جاذب باشد. در این مطالعه، درصد جذب مالاشیت گرین بر روی NH₂-SBA-15 با بهینه کردن پارامترهای جذب، از ۴۸/۴۱ به ۹۹/۹۸ درصد بهبود یافت. ایزوترم جذب از مدل فروندلیچ پیروی می کند که نشانگر مدل جذب چند لایه ای است. سینتیک فرایند جذب نیز از مرتبه دوم پیروی نمود. در ابتدا به دلیل وجود سایت های جذبی فعال بر روی سطح نانو جاذب و مولکول های رنگ جذب نشده فراوان، سرعت فرایند جذب زیاد بود و در طول زمان با پر شدن منافذ، سرعت جذب کاهش یافت. همچنین ترمودینامیک فرایند نشان داد که این واکنش یک واکنش گرماگیر و خود به خودی است، پس با افزایش دمای سیستم می توان به بهبود فرایند جذب کمک کرد. با توجه به نتایج تحقیق حاضر، می توان اظهار داشت که نانو جاذب NH₂-SBA-15، ظرفیت جذب چشمگیری برای جذب رنگ کاتیونی مالاشیت گرین داشته و کاربرد آن در تصفیه پساب های حاوی این رنگ پیشنهاد می شود.

مقادیر ΔS و ΔH به ترتیب از روی ثابت و شیب منحنی وان هوف به دست آمد که در آن R ثابت گازها برابر ۸/۳۱۴ J/K·mol، ΔH آنتالپی فرایند بر حسب ΔS و kJ/mol آنتروپی فرایند بر حسب J/K·mol است. همچنین انرژی آزاد گیبس (ΔG) با استفاده از رابطه ۸ محاسبه شد. مقادیر پارامترهای ترمودینامیک در جدول ۷ آورده شده است.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$



شکل ۹- ترمودینامیک فرایند جذب مالاشیت گرین منطبق شده بر روی NH₂-SBA-15 در شرایط بهینه

جدول ۷- پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب مالاشیت گرین بر سطح NH₂-SBA-15

ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/K mol)	ΔG (kJ/mol)	دما
۴۲/۱۳	۱۶۶/۴۵	-۴/۴۸	۱۰
-	-	-۶/۱۴	۲۰
-	-	-۷/۸۱	۳۰
-	-	-۹/۴۷	۴۰

طبق نتایج، مقادیر ΔG، منفی به دست آمد (بین ۴- تا ۹-) که نشانگر خود به خودی بودن فرایند جذب است. فرایند جذب از نوع گرماگیر (ΔH=۴۲ kJ/mol; ΔS=۱۶۶ J/K mol) بود. لذا از طرفی واکنش با افزایش آنتروپی همراه است، عامل آنتالپی نامساعد و عامل آنتروپی مساعد است، پس عامل تعیین کننده عاملی است که مقدار آن بیشتر باشد. نتایج تحقیق مسینا و همکاران در سال ۲۰۰۶ نشان داد که بزرگی آنتالپی می تواند به دلیل تنوع نوع و تعداد برهمکنش های بین ماده جذب شونده و جاذب باشد که

۵- مراجع

- Huang, C.-H., Chang, K.-P., Ou, H. D., Chiang, Y. C., and Wang, C.F. (2011). "Adsorption of cationic dyes onto mesoporous silica." *Microporous and Mesoporous Materials*, 141(1-3), 102-109.
- Chakraborty, S., Lpurkit, U.K., Dasgupta, S., and Basu, Y.K. (2003). "Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD." *Separation and Purification Technology*, 31(2), 141-151.

3. Singh, K.P., Mohan, D., Sinha, S., Tandon, G. S., and Gosh, F. (2006). "Color removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42(9), 1965-1976.
4. Crini, G. (2006). "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review." *Bioresour Technol.*, 97(9), 1061-1085.
5. Messina, P.V., and Schulz, P.C. (2006). "Adsorption of reactive dyes on titania-silica mesoporous materials." *J. of Colloid and Interface Science*, 299(1), 305-320.
6. Wu, X., Hui, K. N., Hui, K.S., Lee, S.K., Lhou, W., Chen, R., Hwang, D. H., Cho, Y.T. R., and Son, Y. G. (2012). "Adsorption of basic yellow 87 from aqueous solution onto two different mesoporous adsorbents." *J. Chemical Engineering Journal*, 180, 91-98.
7. Joo, J.B., Park, J., and Yi, J. (2009). "Preparation of polyelectrolyte-functionalized mesoporous silicas for the selective adsorption of anionic dye in an aqueous solution." *J. of Hazardous Materials*, 168(1), 102-107.
8. Fu, X., Chen, X., Wang, J., and Liu, J. (2011). "Fabrication of carboxylic functionalized superparamagnetic mesoporous silica microspheres and their application for removal basic dye pollutants from water." *Microporous and Mesoporous Materials*, 139(1-3), 8-15.
9. Xu, R., Jia, M., Zhang, Y., and Li, F. (2012). "Sorption of malachite green on vinyl-modified mesoporous poly(acrylic acid)/SiO₂ composite nanofiber membranes." *Microporous and Mesoporous Materials*, 149(1), 111-118.
10. Shahbazi, A., Younesi, H., and Badiei, A. (2011). "Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column." *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 505-518.
11. Wang, J., Zheng, S., Liu, J., and Xu, Zh. (2010). "Tannic acid adsorption on amino-functionalized magnetic mesoporous silica." *Chemical Engineering Journal*, 165(1), 10-16.
12. Ho, K.Y., McKay, G., and Yeung, K.L. (2003). "Selective adsorbents from ordered mesoporous Silica." *Langmuir*, 19(7), 3019-3024.
13. Zanjanchi, M.A., Ebrahimian, A., and Alimohammadi, Z. (2007). "A spectroscopic study on the adsorption of cationic dyes into mesoporous AIMCM-41 materials." *Optical Materials*, 29(7), 794-800.
14. Li, X.-D., Zhai, Q.-Z., and Zou, M.-Q. (2010). "Optical properties of (nanometer MCM-41)-(malachite green) composite materials." *Applied Surface Science*, 257(3), 1134-1140.
15. Srivastava, S., Sinha, R., and Roy, D. (2004). "Toxicological effects of malachite green." *Aquatic Toxicology*, 66(3), 319-329.
16. Alderman, D.J. (1985). "Malachite green: A review." *J. of Fish Diseases*, 8(3), 289-298.
17. Mittal, A. (2006). "Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using hen feathers." *J. of Hazardous Materials*, 133(1-3), 196-202.
18. Tian, Y., Liu, P., Wang, X., and Lin, H. (2011). "Adsorption of malachite green from aqueous solutions onto ordered mesoporous carbons." *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1263-1269.
19. Andersen, W.C., Turnipseed, S.B., and Roybal, J.E. (2006). "Quantitative and confirmatory analyses of malachite green and leucomalachite green residues in fish and shrimp." *J. of Agricultural and Food Chemistry*, 54(13), 4517-4523.
20. Pourjavadi, A., Ayyari, M., and Amini-Fazl, M.S. (2008). "Taguchi optimized synthesis of collagen-g-poly(acrylic acid)/kaolin composite superabsorbent hydrogel." *European Polymer Journal*, 44(4), 1209-1216.
21. Badiei, A., Goldoos, H., and Ziarani, G.M. (2011). "A novel method for preparation of 8-hydroxyquinoline functionalized mesoporous silica: Aluminum complexes and photoluminescence studies." *Applied Surface Science*, 257(11), 4912-4918.
22. IUPAC. (2008). <<http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac>> (May 2013).
23. Chong, M.A.S., and Zhao, X.S. (2003). "Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials." *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(46), 12650-12657.
24. Wang, S., and Li, H. (2006). "Structure directed reversible adsorption of organic dye on mesoporous silica in aqueous solution." *Microporous and Mesoporous Materials*, 97(1), 21-26.
25. Shahbazi, A., Younesi, H., and Badiei, A. (2012). "Batch and fixed-bed column adsorption of Cu (II), Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution onto functionalised SBA-15 mesoporous silica." *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 91(4), 739-750.
26. Bulut, E., Özacar, M., and Şengil, İ.A. (2008). "Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design." *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 234-246.