

سنتز و کاربرد نانو رشته‌های منگنز دی اکسید برای حذف رنگزای کاتیونی از آب

رضا انصاری*[†]، نیلوفر محمودی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

فریبا استوار

گروه مهندسی محیط زیست، پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی، صندوق پستی ۴۱۶۳۵-۳۱۱۴ رشت، ایران

چکیده: در این پژوهش، نانورشته‌های منگنز دی اکسید (MnO_2) از طریق فرایند ساده اکسایش-کاهش شیمیایی تهیه شد. سپس کارایی نانو رشته‌های تهیه شده برای حذف رنگینه کاتیونی مالاشیت سبز (MG) از محلول‌های آبی در سامانه ناپیوسته و تعادلی مورد بررسی قرار گرفت. از فناوری‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) برای مطالعه ریخت‌شناسی سطح جاذب، استفاده شد. برای تعیین شرایط بهینه جذب رنگینه، اثر پارامترهای گوناگون مانند pH ، غلظت اولیه، زمان تماس، دما و مقدار جرم جاذب بر روی راندمان جذب بررسی شد. از معادله‌های فروندلیچ و لانگمویر برای رسم هم دماهای جذب و ارزیابی داده‌های تعادلی جذب و از معادله‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم برای مطالعه‌های سینتیکی استفاده شد. مطالعه ترمودینامیکی جذب رنگینه به وسیله نانو رشته‌های نشان می‌دهد که این فرایند گرماگیر، خودبه‌خودی و با افزایش بی‌نظمی همراه است. همچنین فرایند جذب از هم‌دمای لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. بیشینه ظرفیت جذب (q_m) جاذب منگنز دی اکسید با استفاده از هم‌دمای لانگمویر $280-275$ به دست آمد که بیانگر ظرفیت جذب بسیار خوب جاذب است. افزون بر مطالعه‌های جذب، مطالعه واجذب نیز انجام گرفت و نتیجه‌های به دست آمده نشان‌دهنده امکان بازیابی آسان جاذب با راندمان بالا و استفاده چندباره جاذب تهیه شده است.

واژه‌های کلیدی: نانو رشته‌های منگنز دی اکسید (IV) اکسید؛ سامانه ناپیوسته؛ جذب سطحی؛ رنگینه مالاشیت سبز.

KEYWORDS: Manganese dioxide nanofiber; Batch system; Adsorption; Malachite green dye.

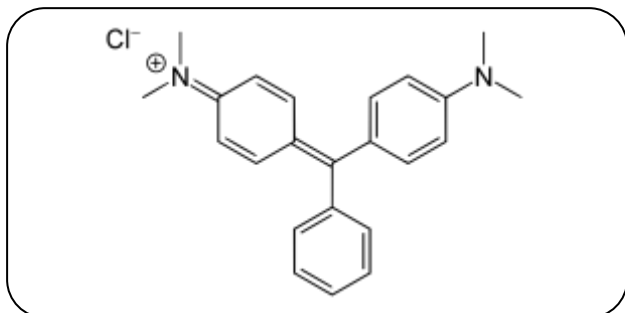
مقدمه

مقدارهای چشمگیری از ترکیب‌های آلی و سمی هستند؛ که از جمله این ترکیب‌ها، مواد رنگزای آلی را می‌توان نام برد [۱]. از آنجا که مواد رنگزا، به طور معمول دارای ساختار مولکولی آروماتیکی پیچیده‌ای هستند، به دلیل پایداری، قابلیت رؤیت و مقاومت در مقابل تجزیه‌پذیری، منبع مهم آلودگی آب به شمار می‌آیند و

از جمله صنایعی که گستردگی وسیعی در جهان و حتی در کشور ما دارند، صنایع رنگرزی و نساجی هستند. این صنایع از بزرگ‌ترین مصرف‌کنندگان آب به شمار می‌روند؛ به طوری که مقدار چشمگیری پساب در مرحله‌های گوناگون فرایند خود تولید می‌کنند. پساب بیش‌تر واحدهای رنگرزی و نساجی دارای

*عده دار مکاتبات

+E-mail: ransari271@guilan.ac.ir



شکل ۱- ساختار شیمیایی مالاشیت سبز.

این موردها هستند [۷، ۶]. فنون جذب سطحی با نانوذره‌ها و نانو رشته‌ها، به علت کارایی بالا در حذف آلاینده‌ها به تازگی، توجه بیشتری را جلب نموده‌اند. این فرایند، روشی مناسب در رنگبری بوده؛ از قابلیت احیا (بازیابی) آسان، هزینه راه اندازی پایین، ظرفیت جذب بالا، انعطاف‌پذیری و گزینش‌پذیری زیاد برخوردار است [۸]. افزون بر این، روش جذب سطحی نسبت به گونه‌های سمی حساس نمی‌باشد. به همین دلیل در این پژوهش، حذف رنگ مالاشیت سبز با استفاده از نانو رشته‌های منگنز دی‌اکسید و در نظر گرفتن پارامترهای موثر بر این فرایند، مورد مطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

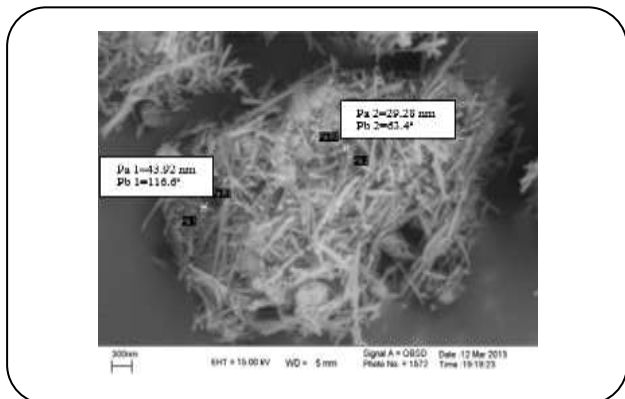
کلیه مواد شیمیایی مورد نیاز شامل منگنز (II) سولفات، پتاسیم پرمنگنات، سولفوریک اسید، هیدروکلریدریک اسید، سدیم هیدروکسید و ترکیب رنگی مالاشیت سبز از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. در تمام آزمایش‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده شد.

آماده سازی نانو رشته‌های منگنز دی‌اکسید

۱۰۰ میلی لیتر محلول آبی پتاسیم پرمنگنات ۰/۲۵ مولار به آرامی و قطره قطره به ۷۵ میلی لیتر محلول آبی ۰/۵ مولار منگنز (II) سولفات، توأم با هم‌زدن افزوده شد. سولفوریک اسید ۱ مولار نیز به منظور تنظیم pH محیط در حدود یک، به ظرف واکنش افزوده شد. پس از افزایش کامل پتاسیم پرمنگنات، مخلوط واکنش به مدت یک ساعت بیشتر در دمای محیط هم‌زده شد. سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس روی گرم‌کن مجهز به هم‌زن مغناطیسی، قرار گرفت. در مرحله پایانی، پس از دکانته نمودن مخلوط به دست آمده و خروج محلول اضافی، فرآورده تا بی‌رنگ شدن پساب زیر صافی، شستشو داده شد.

اثرهای زیان‌آوری بر سلامت موجودهای زنده دارند. مشکل زمانی برجسته‌تر می‌شود که براساس برآورد به‌دست آمده، سالانه حدود ۵۰۰۰۰ تن پساب دارای مواد رنگزا و رنگینه، به محیط تخلیه می‌شود [۲]. امروزه صنایع نساجی و رنگرزی از حدود ۱۰ هزار رنگ و رنگینه استفاده می‌کنند که تولید سالانه آن‌ها بالغ بر 7×10^5 تن بوده و حدود ۵۰٪ از آن‌ها رنگ‌های آلی هستند [۳]. از سویی مقدار چشمگیری از مواد رنگزا با شستشوی منسوجات وارد محیط زیست می‌شود. رنگ مالاشیت سبز از جمله رنگ‌های کاتیونی است که به طور گسترده‌ای از آن به عنوان رنگینه در رنگرزی پشم، ابریشم، نخ، چرم، کاغذ و آکرلیک استفاده می‌شود. مالاشیت سبز، یک رنگینه کاتیونی متعلق به دسته تری‌آریل‌متان‌ها بوده و نمک کلرید $[C_6H_5C(C_6H_4N(CH_3)_2)_2]Cl$ است. رنگ سبز شدید این کاتیون از نوار جذب قوی آن در طول موج ۶۲۱ nm ناشی می‌شود. این رنگینه از مواد آغاز کننده بنزآلدهید و دی متیل آنیلین به دست می‌آید که در شکل ۱ ساختار شیمیایی آن نشان داده شده است [۴].

همچنین مالاشیت سبز می‌تواند بر روی انگل‌های بیرونی تک یاخته‌ای آب شور و شیرین نیز مؤثر واقع شود. در واقع این ماده سمی به عنوان یک عامل ضد عفونی‌کننده در حمله باکتری، انگل و قارچ بوده که در استخرهای پرورش ماهی‌های سردابی مانند قزل آلا استفاده می‌شود [۵]. این ماده شیمیایی بر روی بافت ماهی باقی مانده و پس از پختن هم از بین نمی‌رود. در عین حال، این ماده شیمیایی خطرناک و سرطان‌زا، به مدت طولانی در منابع آبی باقی می‌ماند. اما امروزه بسیاری از کشورهای پیشرفته استفاده از این رنگینه را، به ویژه در صنعت آبی‌زی پروری، به دلیل وجود گروه‌های آمینی سرطان‌زا، ممنوع کرده‌اند [۴]. همچنین این رنگینه از فعالیت آنزیم‌هایی که در گلبول‌های قرمز و پلاسمای خون حضور دارند؛ جلوگیری کرده و موجب آسیب‌های کروموزومی می‌شود [۴]. با توجه به مقدارهای بالای مصرف آب در صنایع نساجی و تولید مقدارهای چشمگیری پساب‌های دارای رنگ‌های گوناگون، لزوم تصفیه چنین آلاینده‌هایی، امری اجتناب ناپذیر است. با توجه به تنوع مواد رنگی موجود در پساب‌ها و نیز گستره وسیع آن‌ها، روش‌های متفاوتی برای حذف آلاینده‌های موجود در پساب‌ها پیشنهاد شده است. روش‌های تجزیه زیستی هوازی و بی‌هوازی، اکسایش شیمیایی، اکسایش الکتروشیمیایی، اکسایش فتوشیمیایی، انعقاد و لخته‌سازی، تصفیه، تبادل یونی، جذب سطحی، شناورسازی ذره‌ها، تخریب زیستی و ازن زنی از جمله



شکل ۲- تصویرهای SEM نانو رشته‌های منگنز دی اکسید با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر.

پس از گذشت زمان t و همچنین V و m به ترتیب حجم محلول نمونه (L) و جرم جاذب (g) می‌باشند.

نتیجه‌ها و بحث

توصیف نانو جاذب سنتز شده با استفاده از SEM و XRD

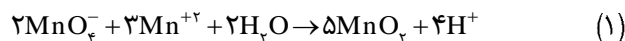
بررسی ریخت شناسی نانو جاذب MnO_2 با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

برای بررسی ریخت شناسی سطح نانو رشته‌های منگنز دی اکسید، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل LEO 1430VP استفاده شد. همان‌گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است؛ نمونه MnO_2 به صورت نانو رشته‌های MnO_2 است. همچنین این تصویرها نشان می‌دهد؛ که نمونه سنتز شده دارای روزهایی در اندازه‌های نانو بوده و سبب افزایش میزان جذب رنگینه‌ها در نمونه می‌شود. با توجه به شکل ۲، میانگین قطر نانو رشته‌ها به دست آمده بین ۲۹ تا ۴۹ نانومتر است.

مطالعه طیف XRD نانو جاذب MnO_2

برای شناسایی نانو رشته‌های منگنز دی اکسید ($MnO_2-\alpha$)، فناوری الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه Philips PW مدل ۱۸۴۰ در ولتاژ ۴۰ kV، سرعت اسکن ۰۲/min و زاویه تابش 2θ برابر ۷۰- درجه سلسیوس استفاده شد. الگوی پراش پرتو X نانو جاذب سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود، نمونه سنتز شده دارای بلورهای $MnO_2-\alpha$ است. پیک‌های علامت‌گذاری شده به تقریب با پیک‌های مرجع مطابقت دارند [۹].

پس از خشک کردن فرآورده در آون گرمایی (ایران خودساز مدل OD.53)، در دمای ۳۸۳ K، نانو رشته‌های منگنز دی اکسید با رنگ قهوه‌ای متمایل به سیاه به دست می‌آید. واکنش کلی تشکیل نانو رشته‌های منگنز دی اکسید در زیر نشان داده شده است [۹، ۱۰].



تهیه محلول رنگینه مالاشیت سبز

ابتدا محلول مالاشیت سبز با غلظت ۵۰۰ mg/L به عنوان محلول مادر تهیه شد. سایر محلول‌های رقیق‌تر با غلظت ۵ mg/L تا ۴۰۰ mg/L برای مطالعه‌های جذب از محلول مادر تهیه شدند.

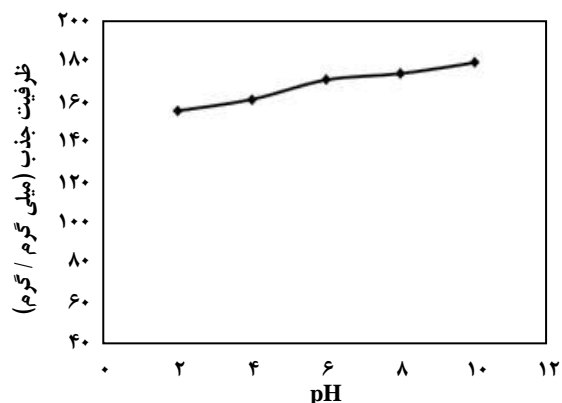
مطالعه‌های جذب

این پژوهش یک مطالعه تجربی - آزمایشگاهی بود که در سامانه ناپیوسته انجام گرفت. pH محلول‌ها با استفاده از دستگاه pH متر مدل ۸۲۷ Metrohm و به کمک محلول‌های رقیقی از هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید تنظیم شد. اثر پارامترهای گوناگون مانند pH (۱۰-۲)، غلظت اولیه رنگزای مالاشیت سبز (۲۵-۳۵۰ میلی گرم بر لیتر)، زمان تماس (۶۰-۵ دقیقه) و مقدار جرم جاذب (۲۵-۲۵۰ میلی گرم) مورد بررسی قرار گرفت. در مطالعه اثر هر کدام از پارامترها، محلول‌های مورد نظر به حجم معین ۱۰۰ میلی لیتر در pH مشخص و جرم جاذب معلوم توسط همزن مغناطیسی (فن آزما گستر مدل TMS2) با سرعت ۱۴۰ دور بر دقیقه، هم‌زده شدند و سرانجام، پس از صاف کردن محلول‌ها توسط سانتریفیوژ و ته نشینی نانو رشته‌های معلق در محیط و برداشتن از محلول باقیمانده از بالا، میزان جذب با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر پریکین المر مدل ۳۵ و منحنی واسنجی به دست آمده، اندازه گرفته شد. درصد حذف و ظرفیت جذب رنگزای مالاشیت سبز با استفاده از معادله‌های زیر به دست آمد [۱۱]:

$$\% \text{ Removal} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (3)$$

در این معادله‌ها، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت جذب نشده یا باقیمانده (mg/L) در لحظه t می‌باشد. در هنگام تعادل C_t به C_e و q_t به q_e تبدیل می‌شود. q_t میزان جذب (mg/g) رنگینه



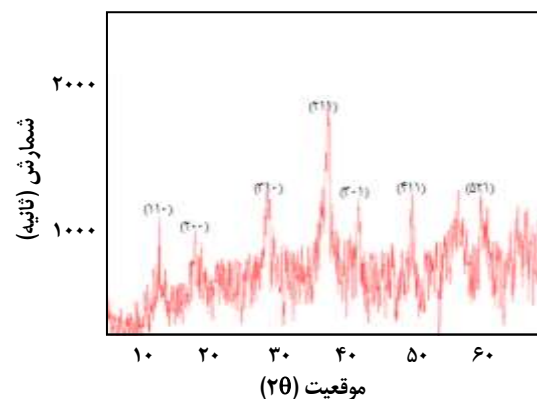
شکل ۴- اثر pH بر میزان جذب مالاشیت سبز با استفاده از نانو رشته‌های MnO₂ (غلظت اولیه: ۱۰۰ mg/L، مقدار جاذب: ۰٫۰۵ g، زمان تماس: ۶۰ دقیقه، pH=۲-۱۰).

به شدت قلیایی (۱۰ و بالاتر) به فرم بی‌رنگ خود طبق واکنش زیر (شکل ۵) تبدیل می‌شود. بنابراین برای جلوگیری از ایجاد خطا در نتیجه نهایی، مطالعه‌های بعدی جذب مالاشیت سبز در pH=۶ به عنوان pH بهینه انجام گرفت. همچنین، در بازه‌ی pH بین ۶ تا ۱۰، راندمان حذف تغییر محسوسی نمی‌کند.

اثر مقدار جرم جاذب در میزان جذب مالاشیت سبز

اثر مقدار جرم جاذب بر میزان جذب مالاشیت سبز، با تغییر مقدار جاذب از ۰٫۰۲۵ g تا ۰٫۲۵ g و افزودن آن‌ها به ۱۰۰ mL محلول ۱۰۰ mg/L رنگزای مالاشیت سبز (pH=۶)، در دمای اتاق بررسی شد. محلول‌ها به مدت ۶۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۱۴۰ rpm هم‌زده شدند و پس از سانتریفیوژ، میزان جذب و راندمان جذب محاسبه شد. نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۱ و نمودار شکل ۶ دیده شده است. در حقیقت مقدار جاذب پارامتر مهمی است که در فرایند جذب تأثیر بسزایی دارد، چرا که ظرفیت جذب جاذب را در یک غلظت اولیه مشخص جذب شونده در شرایط آزمایش تعیین می‌کند.

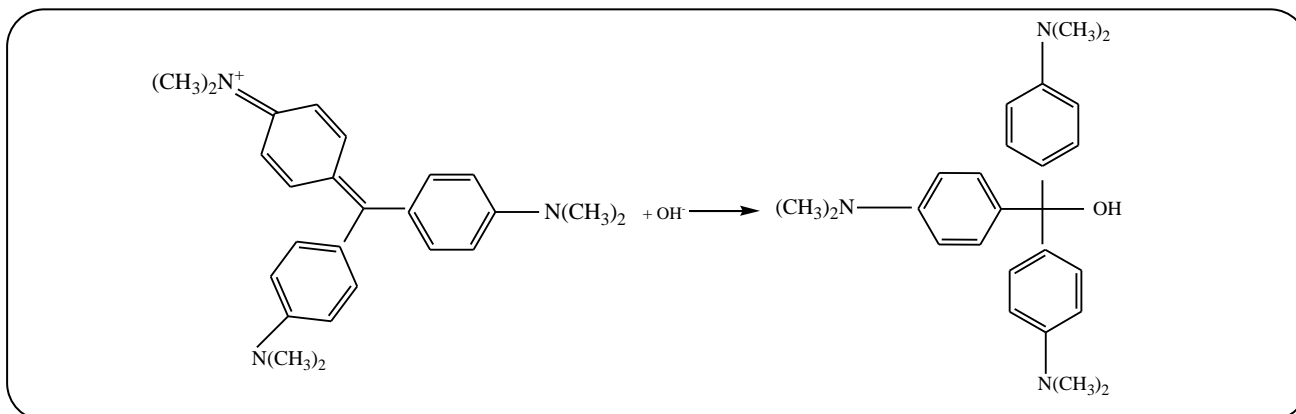
همان‌گونه که دیده می‌شود، ظرفیت جذب مالاشیت سبز با افزایش مقدار جاذب، کاهش می‌یابد. ظرفیت جذب، براساس میزان میلی‌گرم‌های رنگینه جذب شده در هر گرم جاذب می‌باشد. در حالت کلی، با افزایش میزان جاذب، به دلیل افزایش مساحت سطح و در دسترس بودن محل‌های جذبی زیاد در اثر افزایش مقدار جاذب، راندمان جذب افزایش یافته است. اما چون مقدار جرم آن در معادله، در مخرج کسر قرار دارد؛ هر چه مقدار جاذب



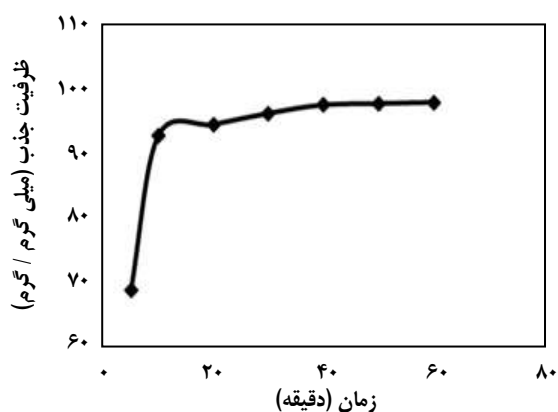
شکل ۳- الگوی پراش پرتو X نانو رشته‌های منگنز دی اکسید سنتز شده.

بررسی عامل‌های مؤثر در میزان جذب مالاشیت سبز با استفاده از نانو رشته‌های منگنز دی اکسید به روش ناپیوسته اثر pH

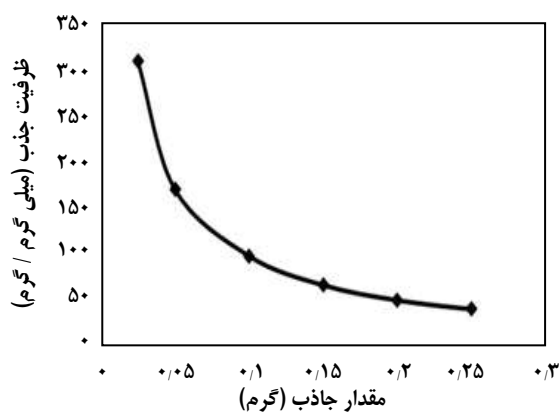
با توجه به اهمیت زیادی که عامل pH در فرایند جذبی بازی می‌کند، نخست بهینه کردن این پارامتر مهم انجام گرفت. در واقع pH آغازی محلول، بار سطحی جاذب و درجه یونش جذب شونده را تعیین می‌کند. همچنین یون‌های هیدروژن و هیدروکسیل به‌شدت جذب شده و بنابراین باعث می‌شود؛ جذب سایر یون‌ها نیز تحت تأثیر قرار گیرد [۱۲]. برای بررسی اثر pH، محلول‌هایی از رنگینه مالاشیت سبز با غلظت ۱۰۰ mg/L در pHهای ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ تهیه شد. برای تنظیم pH از محلول‌های هیدروکلریک اسید و سود رقیق استفاده شد. سپس جرم ۵۰ mg از نانو رشته‌های منگنز دی‌اکسید، به حجم‌های مساوی (۱۰۰ mL) از محلول مالاشیت سبز در pHهای گوناگون، اضافه شد و به مدت ۶۰ دقیقه در دمای اتاق (۲۹۸ K) توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۱۴۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد. پس از صاف کردن و جدا نمودن جاذب-های مورد استفاده، ۵ mL از محلول‌های باقیمانده به منظور اندازه‌گیری مقدار مالاشیت سبز جذب نشده مورد آنالیز قرار گرفت. نمودار مربوط به نتیجه‌های به‌دست آمده، در شکل ۴ نشان داده شده است. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان دهنده آن است که با افزایش pH، ظرفیت جذب جاذب برای جذب رنگینه کاتیونی مالاشیت سبز افزایش می‌یابد. البته همان‌گونه که دیده می‌شود؛ مقدار ظرفیت جذب در بازه‌ی pH بین ۶ تا ۱۰ تغییر چشمگیری نمی‌کند. شایان ذکر است که به‌طور کلی مواد طبیعی در محیط‌های اسیدی و قلیایی قوی ناپایدار هستند. مالاشیت سبز در pHهای



شکل ۵ - بیرنگ شدن رنگینه مالاشیت سبز در محیط قلیایی قوی ($\text{pH} \geq 10$) [۱۳].



شکل ۷ - اثر زمان تماس بر میزان جذب مالاشیت سبز با استفاده از نانو رشته‌های MnO_2 (غلظت اولیه: 100 mg/L ، مقدار جاذب: 0.1 g ، زمان تماس: $5-60$ دقیقه، $\text{pH}=6$)



شکل ۶ - اثر مقدار جاذب بر میزان جذب مالاشیت سبز با استفاده از نانو رشته‌های MnO_2 (غلظت اولیه: 100 mg/L ، مقدار جاذب: $0.25-0.1 \text{ g}$ ، زمان تماس: 60 دقیقه، $\text{pH}=6$)

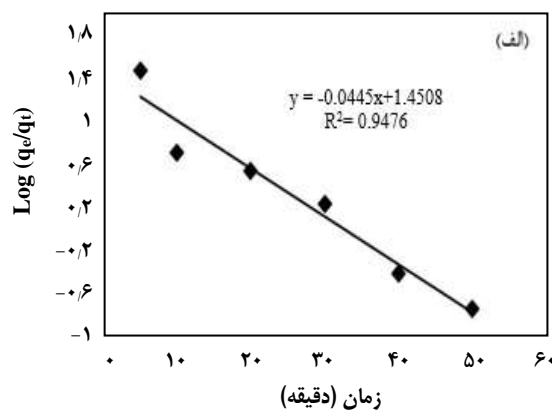
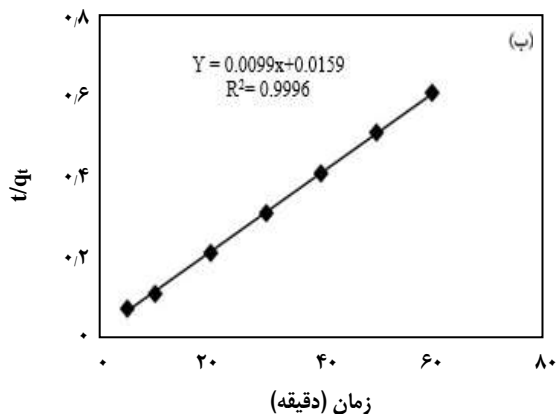
اثر زمان تماس بر میزان جذب رنگینه مالاشیت سبز

زمان تماس، کمترین زمان لازم برای رسیدن به یک غلظت ثابت در محلول زیر صافی یا همان غلظت تعادلی است. از آنجایی که پدیده جذب سطحی یک تعادل ترمودینامیکی در نظر گرفته می‌شود؛ در نتیجه فرایند جذب همواره در یک بازه زمانی به تعادل می‌رسد. با پیدا کردن زمان تماس بهینه برای یک جاذب، افزون بر غلظت تعادلی آنالیت، می‌توان به سینتیک فرایند جذب نیز پی برد. برای این منظور، مقادیرهای یکسانی از محلول مالاشیت سبز (100 mL) با غلظت 100 mg/L تهیه و در pH بهینه ۶ به هر کدام از آن‌ها 0.1 g جاذب افزوده شد و برای بازه زمانی ۵ الی ۶۰ دقیقه در همزن مغناطیسی هم زده شد. نتیجه‌های به دست آمده در نمودار شکل ۷ نشان داده شده است.

همان‌گونه که نتیجه‌ها نشان می‌دهد عمده جذب مالاشیت سبز در ۱۰ دقیقه نخست رخ می‌دهد که نشان دهنده جذب سریع جاذب

افزایش یابد؛ ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. در حقیقت، با افزایش مقدار جاذب تعدادی از محل‌های جذبی در طول فرایند جذب غیر اشباع باقی می‌مانند [۱۴] و همین عامل سبب کاهش ظرفیت جذب می‌شود. بنابراین برای حفظ ظرفیت جذب بالای جاذبها در جذب مالاشیت سبز، آزمایش‌ها با مقدار جاذب 0.1 g صورت گرفت.

گروه‌های عاملی در جاذب منگنز دی اکسید، یون‌های منگنز و اکسیژن موجود در نانو رشته یاد شده و با توجه به ساختار رنگینه مالاشیت سبز، گروه‌های عاملی ازت که عامل پیوند هیدروژنی هستند؛ می‌باشند. مکانیسم جذب را می‌توان امکان تشکیل کمپلکس بین رنگینه دی آزو از طریق ازت در ساختار رنگینه مالاشیت سبز با یون‌های منگنز موجود در نانو رشته و تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های آمینی در رنگینه و اکسیژن در نانو رشته‌های MnO_2 دانست.



شکل ۸ - بررسی معادله‌های سینتیکی، الف) منحنی $\log(q_e - q_t)$ بر حسب زمان برای جذب مالاشیت سبز (مدل شبه مرتبه اول)؛ ب) منحنی t/q_t بر حسب زمان برای جذب مالاشیت سبز (مدل شبه مرتبه دوم). (غلظت اولیه: 100 mg/L ، مقدار جاذب: 0.1 g ، $\text{pH}=6$.)

در این معادله‌ها K_1 ($1/\text{min}$) و K_2 ($\text{g}/\text{mg min}$) به ترتیب ثابت‌های سرعت شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم، q_e و q_t به ترتیب میزان رنگینه جذب شده (mg/g) در زمان (t) و در تعادل می‌باشد. نتیجه‌های به دست آمده در نمودارهای شکل ۸ و مقادیر پارامترهای دو معادله نیز در جدول ۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود؛ مقادیرهای q_{e2} به دست آمده از این مدل نیز با مقادیرهای تجربی ($q_{e(\text{exp})}$) برای جاذب MnO_2 همخوانی بیشتری دارد و تفاوت جزئی دیده شده، ممکن است به دلیل خطای آزمایشگاهی یا دستگاهی باشد؛ همچنین ضریب همبستگی جاذب استفاده شده برای مدل شبه مرتبه دوم بالاتر است. مقادیرهای ثابت سرعت شبه مرتبه دوم (K_2) در مورد این جاذب از (K_1) که از معادله شبه مرتبه اول به دست آمده؛ کوچک‌تر است که یک حالت دلخواه‌تر را نشان می‌دهد. سرانجام، با توجه به مطابقت زیاد مقدار ظرفیت جذب تجربی و ظرفیت جذب محاسبه شده با استفاده از معادله سینتیک شبه مرتبه دوم، می‌توان نتیجه گرفت؛ که فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و از آنجا که این مدل با این فرض آرایه شده و مکانیسم جذب از نوع جذب شیمیایی است، می‌توان گفت که بیش‌تر جذب مالاشیت سبز در سطح جاذب MnO_2 با واکنش‌های شیمیایی و تبادل یون اتفاق می‌افتد.

اثر تغییرهای غلظت اولیه مالاشیت سبز بر روی راندمان جذب

اثر غلظت اولیه مالاشیت سبز بر میزان جذب رنگینه با تهیه تعدادی محلول که در آن‌ها غلظت اولیه مالاشیت سبز بین

و سینتیک تند آن است. جذب سریع در آغاز زمان تماس به این دلیل است که مساحت سطح وسیعی و یا سطح‌های فعال بیش‌تری برای جذب رنگینه در دسترس است. در این مرحله جذب در اساس در سطح جاذب رخ می‌دهد. ولی پس از جذب سریع در آغاز، ظرفیت جاذب در سطح اشباع شده و فرایند جذب با انتقال از محل‌های بیرونی ذره‌های جاذب به محل‌های جذبی درونی کنترل می‌شود و این عامل، سبب کندتر شدن جذب می‌شود [۱۵]، به‌طوری که پس از ۶۰ دقیقه تغییر چشمگیری در میزان جذب رخ نمی‌دهد.

بررسی سینتیک فرایند جذب

سینتیک جذب از نظر آرایه اطلاعاتی در مورد چگونگی جذب و مکانیسم واکنش (مانند جذب شیمیایی، جذب کنترل شده با نفوذ و انتقال جرم)، همچنین توصیف سرعت حذف رنگینه از محلول‌های آبی دارای اهمیت است. سینتیک رنگینه کاتیونی مالاشیت سبز برای پی‌بردن به رفتار جذبی این رنگینه مورد مطالعه قرار گرفت [۱۶]. برای این منظور دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول لاگرگرن [۱۷] و شبه مرتبه دوم هو و مک کی [۱۸] برای ارزیابی داده‌ها استفاده شد:

معادله سینتیک شبه مرتبه اول

$$\log(q_e - q_t) = \log q_{e1} - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

معادله سینتیک شبه مرتبه دوم

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (5)$$

جدول ۱- مقادیرهای مربوط به پارامترهای معادله‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب مالاشیت سبز.

مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم			
q_{e1} (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	q_{e2} (mg/g)	k_2 (g/mg min)	q_e (exp) (mg/g)	R^2
۲۸٫۲۴	۰٫۱۰۲	۰٫۹۴۷۵	۱۰٫۱/۰۱	۰٫۱۰۰۶	۹۷٫۸۱	۰٫۹۹۹۶

به طور معمول به صورت هم‌دماهای جذبی بیان می‌شوند. به منظور بررسی الگوی جذب و ارزیابی داده‌های جذبی، هم‌دماهای جذبی لانگمویر و فروندلیچ مورد مطالعه قرار گرفت. مدل هم‌دماهای لانگمویر، جذب یکنواخت و تک لایه در سطح جاذب را نشان می‌دهد [۱۹]. شکل خطی رابطه لانگمویر (معادله (۵)) به صورت زیر است:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e} \quad (۶)$$

که در آن q_m بیشینه مقدار جذب که پوشش تک لایه بر روی جاذب (mg/g) را کامل می‌کند؛ و K_L ثابت لانگمویر (L/mg) است. q_m و K_L می‌توانند از رسم منحنی خطی $1/C_e$ در برابر $1/q_e$ محاسبه شوند. *هال* و دیگران بیان داشتند؛ که جذب دلخواه بر اساس هم‌دماهای لانگمویر می‌تواند با یک ثابت بدون واحد به نام فاکتور جداسازی یا پارامتر تعادلی R_L بیان شود [۲۰]:

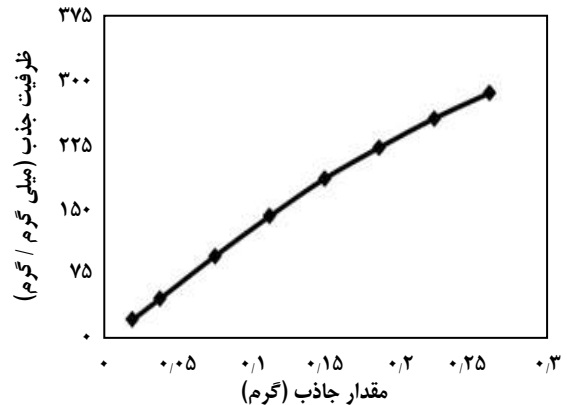
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (۷)$$

که در آن C_i بیشینه غلظت اولیه مالاشیت سبز (mg/L) است. مقادیرهای این پارامتر در اساس به ۴ دسته طبقه بندی می‌شود که نشانگر شکل هم‌دما است و در آن $R_L > 1$ فرایند جذبی ناخواسته، $R_L = 1$ خطی، $0 < R_L < 1$ مطلوب و $R_L = 0$ فرایند جذبی برگشت ناپذیر را نشان می‌دهند.

مدل فروندلیچ، جذب چندلایه روی جاذب را نشان می‌دهد. شکل خطی رابطه فروندلیچ (معادله (۷)) نیز به صورت زیر است:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (۸)$$

که در آن K_F و n ثابت‌های فروندلیچ بوده که مرتبط با ظرفیت جذب چند لایه و شدت جذب هستند. بزرگی ثابت فروندلیچ (n) معیاری از میزان دلخواه بودن جذب را نشان می‌دهد. مقادیرهای n بین ۱ تا ۱۰ نشان دهنده جذب دلخواه هستند [۲۱].



شکل ۹ - اثر غلظت اولیه بر میزان جذب مالاشیت سبز با استفاده از نانو رشته‌های MnO_2 . (غلظت اولیه: ۲۵-۳۵۰ mg/L، مقدار جاذب: ۰٫۱۰ g، زمان تماس: ۶۰ دقیقه، pH=۶)

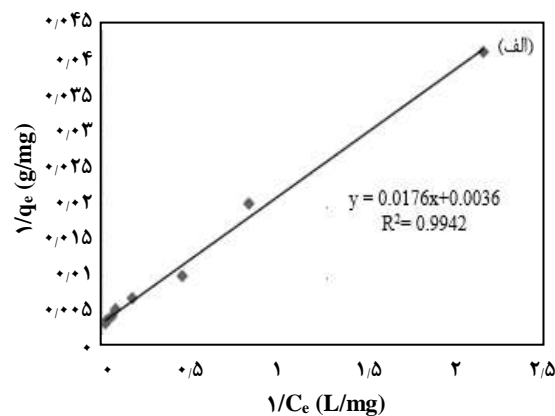
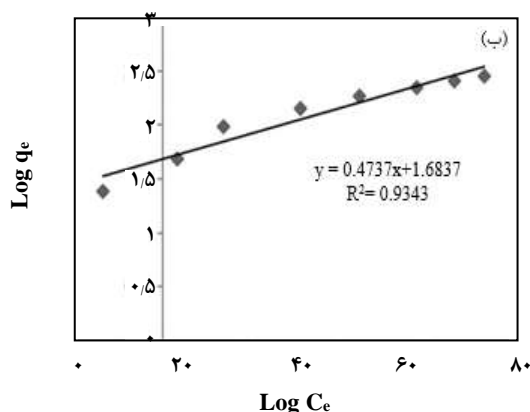
۲۵-۳۵۰ mg/L بود بررسی شد. به ۱۰۰ mL از هر کدام از این محلول‌ها، مقدار ۰٫۱۰ g از جاذب MnO_2 افزوده شد و به مدت ۶۰ دقیقه در دمای اتاق توسط همزن مغناطیسی (۱۴۰ rpm) هم‌زده شد. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۹ نمایش داده شده است. نتیجه‌ها بیانگر از آن است که با افزایش غلظت اولیه مالاشیت سبز، ظرفیت جذب رنگینه افزایش می‌یابد که به دلیل افزایش تعداد یون‌هایی است که برای جذب در محل‌های جذبی جاذب در رقابت هستند. غلظت رنگینه عامل مهمی برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم رنگینه بین محلول آبی و فاز جامد است [۱۵]. بنابراین با افزایش غلظت اولیه رنگینه، ظرفیت جذب بهبود یافته اما درصد جذب افت می‌کند. زیرا در این حالت محل‌های جذبی فعال جاذب به سرعت توسط رنگینه اشغال می‌شوند. به عبارت ساده‌تر، در غلظت‌های اولیه بالا مقدار رنگینه بیش‌تری در واحد گرم جاذب، جذب می‌شود؛ اما به دلیل محدود بودن محل‌های جذبی، صرفاً بخشی از مولکول‌های رنگینه جذب می‌شوند.

بررسی اثر غلظت اولیه مالاشیت سبز بر هم‌دماهای جذب

برای بررسی فرایند جذب به وجود یک رابطه کمی بین مقدار جذب شونده و سطح جاذب نیاز است. این رابطه‌های کمی

جدول ۲- مقادیرهای مربوط به ثابت‌های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب مالاشیت سبز.

ثابت های لانگمویر				ثابت های فروندلیچ		
q_m (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R_L	R^2	K_F	n	R^2
۲۷۷٫۷۸	۰٫۲۰۴۵	۰٫۱۴	۰٫۹۹۴۲	۴۸٫۲۷	۲٫۱۱	۰٫۹۳۴۳



شکل ۱۰- هم‌دماهای خطی الف) لانگمویر؛ ب) فروندلیچ برای جذب مالاشیت سبز. (غلظت اولیه: ۲۵-۳۵۰ mg/L، مقدار جاذب: ۱۰ g، زمان تماس: ۶۰ دقیقه، pH=۶)

پارامترهای اساسی به منظور مقایسه کارایی جاذب‌های استفاده شده در این پروژه است. همچنین دما اطلاعات مهمی در مورد ترمودینامیک فرایند جذب و تغییر آنتالپی استاندارد و آنتروپی استاندارد در اختیار می‌گذارد. بنابراین برای مطالعه تأثیر دما بر میزان جذب مالاشیت سبز، محلول‌هایی با حجم یکسان (۱۰۰ mL) و غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L در pH بهینه ۶ انتخاب شد و پس از افزودن ۰٫۰۵ گرم جاذب به مدت ۶۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی دارای حمام آب در دماهای ۲۹۸، ۳۰۸، ۳۱۸ و ۳۲۸ کلوین هم زده شدند. سپس درصد و ظرفیت جذب رنگینه مالاشیت سبز محاسبه شد که نتیجه‌های آن در شکل ۱۱ نشان داده شده است. افزایش ظرفیت جذب با افزایش دما را می‌توان به افزایش سرعت انتقال جرم و نفوذ بیشتر ذره‌ها و مولکول‌های رنگینه در دماهای بالاتر نسبت داد. همچنین افزایش دما، تحرک یون‌های بزرگ رنگینه را افزایش داده و موجب انبساط در ساختار درونی جاذب می‌شود و نتیجه آن است که مولکول‌های رنگینه بیش‌تری می‌توانند در محل‌های فعال جاذب نفوذ کنند [۲۹]. همچنین از داده‌ها می‌توان دریافت که جذب مالاشیت سبز با استفاده از نانو رشته‌های MnO_2 به دما وابسته بوده و نشان می‌دهد فرایند جذب در این جاذب گرماگیر است.

نمودار خطی هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ برای جذب مالاشیت سبز به ترتیب در شکل‌های ۱۰ الف) و ب) نمایش داده شده‌اند. همچنین مقادیر ثابت‌های مربوط به مدل‌های گفته شده همراه با ضریب همبستگی آن‌ها در جدول ۲ ارایه شده است.

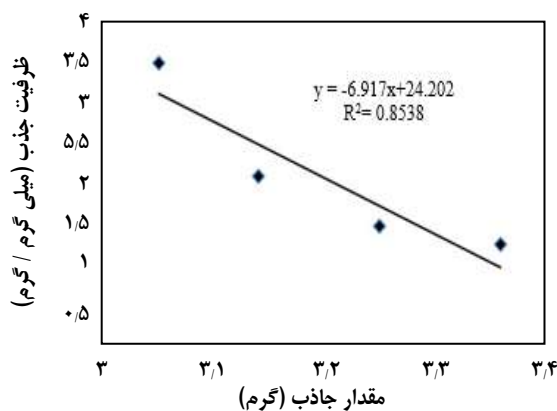
با توجه به هم‌دماهای خطی لانگمویر و فروندلیچ برای نانو رشته‌های منگنز دی اکسید در بالا و تفسیر میزان تبعیت از داده‌ها با استفاده از مقایسه خطی بودن نمودارهای به دست آمده از دو مدل بررسی شده، مشخص می‌شود؛ که جذب مورد مطالعه بیش‌تر از هم‌دمای لانگمویر پیروی می‌کند [۲۲]. بنابراین جذب رنگینه مالاشیت سبز روی این جاذب، به صورت همگن و تک لایه صورت می‌گیرد. مقادیرهای R_L و n برای این جاذب به ترتیب بین ۰ تا ۱ و ۱ تا ۱۰ است که نشان دهنده دلخواه بودن فرایند جذب است. همچنین با توجه به ظرفیت جذب به دست آمده از معادله لانگمویر، ظرفیت جذب جاذب استفاده شده در این پژوهش با عملکرد جاذب‌های گوناگون در حذف رنگینه مالاشیت سبز مقایسه و در جدول ۳ آورده شده است.

اثر دما بر میزان جذب مالاشیت سبز

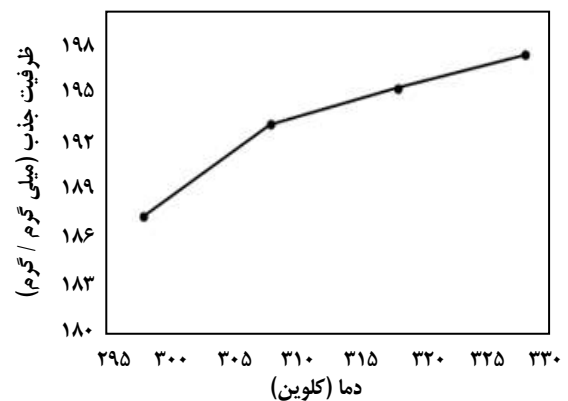
بررسی اثر دما بر میزان حذف رنگینه مالاشیت سبز در زمره

جدول ۳- مقایسه ظرفیت جذب بیشینه جاذب‌های گوناگون در جذب رنگینه مالاشیت سبز.

نام جاذب	q_m (mg/g)	مرجع
دانه گیاه Casuarina equisetifolia	۷۷٫۶۰	[۲۳]
نانوذرات Fe-Zn	۲۱٫۷۴	[۲۴]
خزه فضولات گیاهی اصلاح شده با HCl	۱۲۱٫۹۵	[۲۵]
نانو کامپوزیت مس پدید - مس اکسید	۱۳۶٫۶۷	[۲۶]
کربن فعال پوشش داده شده با Palygorskite	۶۶٫۶۹	[۲۷]
کیتوزان پوشش داده شده با بتونیت	۴۳۵٫۰۰	[۲۸]
نانوذرات منگنز دی اکسید	۲۷۷٫۷۸	در پژوهش حاضر



شکل ۱۲- منحنی $\ln K_c$ بر حسب $1/T$ برای جذب مالاشیت سبز. (غلظت اولیه: 100 mg/L ، مقدار جاذب: 0.25 g ، دما 298 K - 328 K)



شکل ۱۱- اثر دما بر میزان جذب مالاشیت سبز با استفاده از نانو رشته‌های MnO_2 . (غلظت اولیه: 100 mg/L ، مقدار جاذب: 0.5 g ، دما: 298 K - 328 K)

مساعد بودن عامل آنتروپی (ΔS°) است و باعث می‌شود؛ جذب در دمای بالا مساعدتر باشد. زیرا در فرایند جذب رنگینه مالاشیت سبز، آنتالپی استاندارد به عنوان یک عامل نامساعد عمل می‌کند، بنابراین کنترل فرایند جذب توسط عامل آنتالپی استاندارد صورت نمی‌گیرد. همچنین، مقدارهای به دست آمده در آن جدول نشان می‌دهد؛ که افزایش دما برای جذب این رنگینه مناسب بوده و فرایند جذب در دماهای بالاتر خودبه‌خودی‌تر است.

نتیجه گیری

در این پژوهش، هدف اصلی به‌کارگیری فناوری ساده و ارزان برای سنتز جاذب ارزان قیمت، دوست‌دار محیط زیست و پربازده در رنگبری بود و از نانو رشته‌های منگنز اکسید برای حذف رنگینه مالاشیت سبز که از آلاینده‌های مهم و جدی محیط زیست

بررسی پارامترهای ترمودینامیکی بر میزان جذب مالاشیت سبز در این بخش با استفاده از معادله وانتروف و رسم نمودار $\ln K_c$ در مقابل $1/T$ و محاسبه شیب و عرض از مبدا معادله به دست آمده، پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شد. نتیجه‌ها در شکل ۱۲ و جدول ۴ نشان داده شده است. در حقیقت ترمودینامیک فرایند جذب، اطلاعات وسیعی در زمینه تغییرهای آنتالپی استاندارد (ΔH°) و آنتروپی استاندارد (ΔS°) در اختیار می‌گذارد. همچنین از روی داده‌های ترمودینامیکی می‌توان به عامل انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°) دست یافت که میزان خود به خودی بودن فرایند جذب را نشان می‌دهد. هر چه مقدارهای عددی ΔG° منفی‌تر باشد؛ نشان می‌دهد که فرایند جذب خود به خودی‌تر است [۳۰]. از داده‌های جدول ۴ می‌توان نتیجه گرفت؛ عاملی که باعث منفی بودن ΔG° و خود به خودی بودن فرایند می‌شود؛

جدول ۴- مقادارهای مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب مالاشیت سبز با استفاده از نانو رشته‌های MnO_2 .

T (K)	K_c	ΔG° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔH° (KJ/mol)
+۵۷/۵۱	+۲۰۱/۲۱	-۲/۴۵	۲۹۸	۳/۴۷
		-۴/۴۰	۳۰۸	۴/۳۷
		-۶/۴۱	۳۱۸	۸/۰۴
		-۸/۴۲	۳۲۸	۳۲/۴۴

هم‌دمای جذب بیانگر این نکته بود که جاذب MnO_2 از هم‌دمای لانگمویر پیروی کرده و جذب رنگینه تک لایه و همگن است. بررسی‌های سینتیکی نیز گواه این نکته بود که سینتیک شبه مرتبه دوم، کنترل کننده سرعت فرایند است و از این رو برهمکنش‌های شیمیایی می‌تواند عامل جذب رنگینه باشد. سرانجام بررسی پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که تمامی جذب‌ها خود به خودی بوده و تغییرهای آنتالپی استاندارد و آنتروپی استاندارد آن‌ها مثبت است؛ که همین عامل موجب می‌شود که در دماهای بالا فرایند خودبه‌خودی‌تر باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱/۲۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۶/۶

محسوب می‌شود؛ در سامانه ناپیوسته استفاده شد. نتیجه‌ها نشان داد؛ که این جاذب از ظرفیت جذب بالایی در حذف رنگینه مالاشیت سبز برخوردار است. اثر پارامترهای مهمی همچون pH، غلظت اولیه رنگینه، مقدار جرم جاذب، زمان تماس و اثر دما در سامانه ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که ظرفیت جذب جاذب (میلی گرم جذب شونده بر واحد جرم جاذب) با افزایش غلظت اولیه و کاهش مقدار جاذب، افزایش می‌یابد. بررسی‌های زمان تماس نشان داد که سرعت جذب بسیار بالا بوده و عمده جذب در ۱۰ دقیقه نخست فرایند رخ می‌دهد. همچنین بررسی اثر دما نشان داد که با افزایش دما میزان جذب بیش‌تر می‌شود که گرماگیر بودن فرایند را نشان می‌دهد. بررسی مدل‌های

مراجع

- [1] Ledakowicz S., Gonera M., Optimization of Oxidants Dose for Combined Chemical and Biochemical Treatment of Textile Wastewater, *Water Research*, **31**: 41-57 (1999).
- [2] Hastie J., Bejan D., Teutli-Leon M., J. Bunce N., Electrochemical Methods for Degradation of Orange II (Sodium 4-(2-Hydroxy-1-naphthylazo) Benzenesulfonate), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45**: 84-98 (2006).
- [3] Zhu C., Wang L., Kong L., Yang X., Wang L., Zheng Sh., Chen F., MaiZhi F., Zong H., Photocatalytic Degradation of AZO Dyes by Supported TiO_2 +UV in Aqueous Solution, *Chemosphere*, **41**: 303-309 (2000).
- [4] Raducan A., Olteanu A., Puiu M., Oancea D., Influence of Surfactants on the Fading of Malachite Green, *Central European Journal of Chemistry*, **6**: 1895-1066 (2008).
- [5] Hamdaoui O., Chiha M., Naffrechoux E., Ultrasound-Assisted Removal of Malachite Green from Aqueous Solution by Dead Pine Needles, *Ultrason Sonochemistry*, **15**: 799-807 (2008).
- [6] Panizza M., Cerisola G., Removal of Organic Pollutants from Industrial Wastewater by Electrogenerated Fenton's Reagent, *Water Research*, **35**: 3987-3992 (2001).

- [7] Lin S.H., Peng C.F., [Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Method](#), *Water Research*, **28**: 277-282 (1994).
- [8] Anbia M., Asl-Hariria S., Ashrafizadehb S.N., [Adsorptive Removal of Anionic Dyes by Modified Nanoporous Silica SBA-3](#), *Applied Surface Science*, **256**: 3228-3233 (2010).
- [9] Pang S.C., Chin S.F., Ling Ch.Y., [Controlled Synthesis of Manganese Dioxide Nanostructures via a Facile Hydrothermal Route](#), *Journal of Nanomaterial*, **2012**: 1-7 (2012).
- [10] Xiao T.D., Strutt P.R., Benaissa M., Chen H., Kear B.H., [Synthesis of High Activate-Site Density Nanofibrous MnO₂-Base Materials with Enhanced Permeabilities](#), *Nanostructured Materials*, **10**: 1051-1061 (1998).
- [۱۱] عبدالشاهی نژاد، س.؛ برقی، س.م.؛ سیدی، م.؛ حذف کروم شش ظرفیتی توسط نانو ذره های فریت، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۴، ۲۹ تا ۳۷ (۱۳۹۴).
- [12] Suna D., Zhanga X., Wu Y., Liu X., [Adsorption of Anionic Dyes from Aqueous Solution on Fly Ash](#), *Journal of Hazardous. Materials*, **181**: 335-342 (2010).
- [13] Foletto E.L., Collazzo G.C., Mazutti M.A., Jahn S.L., [Adsorption of Textile Dye on Zinc Stannate Oxide: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamics Studies](#), *Separation Science and Technology*, **46**: 2510 (2011).
- [14] Sartape A.S., Mandhare A.M., Jadhav V.V., Raut P.D., Anuse M.A., Kolekar S.S., [Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Solution with Adsorption Technique Using Limonia Acidissima \(wood apple\) Shell as Low Cost Adsorbent](#), *Arabian Journal Chemistry*, [in press] (2013). doi:10.1016/j.arabjc.2013.12.019
- [15] Ahmad A., Rafatullah M., Sulaiman O., Ibrahim M.H., Hashim R., [Scavenging Behaviour of Meranti Sawdust in the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution](#), *Journal of Hazardous. Materials*, **170**: 357-365 (2009).
- [16] Santhi T., Manonmani S., Smitha T., [Kinetics and Isotherm Studies on Cationic Dyes Adsorption onto Annona Squamosa Seed Activated Carbon](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2**: 287-295 (2010).
- [17] Lagergren S., "About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances", Kung. Sven. Vetenskapsak. Handl, (1898).
- [18] McKay G., Ho Y.S., [Pseudo-Second order Model for Sorption Processes](#), *Process Biochem*, **34**: 451-465 (1999).
- [19] Santhi T., Manonmani S., Smitha T., [Removal of Malachite Green from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from the Epicarp of Ricinus Communis by Adsorption](#), *Journal of Hazardous Materials*, **179**: 178-186 (2010).
- [20] Mohan D., Singh K. ., Singh G., Kumar K., [Removal of Dyes from Wastewater Using Fly Ash, a Low-Cost Adsorbent](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41**: 3688-3695 (2002).

- [21] Shokrolahzade Tehrani A., Shadravan A., Kashefi Asl M., [Investigation of Kinetics and Isotherms of Boron Adsorption of Water Samples by Natural Clinoptilolite and Clinoptilolite Modified with Sulfuric Acid](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **35**(4): 21-32 (2016).
- [۲۲] فروتن، ع؛ خدادادی دربان، ا؛ صراف مأموری، ر؛ کیانی نیا، ی؛ رهنمای مقدم، ب؛ [بررسی ویژگی‌های جذب سطحی فلز نیکل با استفاده از سه جاذب nZVI، D-nZVI و کانی دیاتومه، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۴\(۳\): ۱ تا ۱۱ \(۱۳۹۴\).](#)
- [23] Dahri M. Kh., Rahimi Kooh M.R., Lim L., [Application of Casuarina Equisetifolia Needle for the Removal of Methylene Blue and Malachite Green Dyes from Aqueous Solution](#), *Alexandria Engineering. J.*, **54**: 1253-1263 (2015).
- [24] Gautam R.K., Rawat V., Banerjee S., Sanromanb M.A., Soni Sh., Singh S.K., Chattopadhyaya M.Ch., [Synthesis of Bimetallic Fe–Zn Nanoparticles and its Application Towards Adsorptive Removal of Carcinogenic Dye Malachite Green and Congo Red in Water](#), *Journal of Molecular Liquids*, **212**: 227–236 (2015).
- [25] Hemmati F., Norouzbeigi R., Sarbisheh F., Shayesteh H., [Malachite Green Removal Using Modified Sphagnum Peat Moss as a Low-Cost Biosorbent: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies](#), *Journal of Taiwan Institute Chemical Engineering*, **58**: 482-489 (2016).
- [26] Nekouei F., Noorizadeh H., Nekouei Sh., Asif M., Tyagi I., Agarwal Sh., Gupta V.K., [Removal of Malachite Green from Aqueous Solutions by Cuprous Iodide–Cupric Oxide Nano-Composite Loaded on Activated Carbon as a New Sorbent for Solid Phase Extraction: Isotherm, Kinetics and Thermodynamic Studies](#), *Journal of Molecular Liquids*, **213**: 360-368 (2015).
- [27] Zheng H., Qi J., Jiang R., Gao Y., Li X., [Adsorption of Malachite Green by Magnetic Litchi Pericarps: A Response Surface Methodology Investigation](#), *Journal of Environmental Management*, **162**: 232-239 (2015).
- [28] Ngah W., Ariff N., Hashim A., Hanafiah M., [Malachite Green Adsorption onto Chitosan Coated Bentonite Beads: Isotherms, Kinetics and Mechanism](#), *Clean – Soil, Air, Water*, **38**: 394–400 (2010).
- [29] Mane V.S., Mall I.D., Srivastava V.C., [Use of Bagasse Fly Ash as an Adsorbent for the Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution](#), *Dyes & Pigments*, **73**: 269-278 (2007).
- [۳۰] حمیدی، ع؛ خزاعلی، ا؛ خضعلی، ف؛ [مطالعه ترمودینامیک و هم دماهای جذب سطحی کادمیم \(II\) بر روی نانو ذره‌های روی اکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۴\(۴\): ۲۳ تا ۳۰ \(۱۳۹۴\).](#)