

Removal of Acid Black 1 from Aqueous Solutions Using Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles

Mehdi Fazlzadeh¹,
Hossein Abdoallahzadeh²,
Rasoul Khosravi³,
Babak Alizadeh²

¹ Lecturer, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

² MSc Student in Environmental Health Engineering, Student Research Committee, School of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

³ Phd Student in Environmental Health Engineering, Social Determinants of Health Research Center, School of Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

(Received January 19, 2015 ; Accepted July 31, 2016)

Abstract

Background and purpose: The aim of this study was to investigate the efficiency of Fe₃O₄ nanoparticles synthesized by the chemical co-precipitation method for removal of black acid 1 from aquatic solutions.

Materials and methods: In an experimental study, the Fe₃O₄ nanoparticle was synthesized by the chemical co-precipitation method using Fe⁺² and Fe⁺³ solution in the presence of N₂. The effect of different parameters including initial pH, adsorbent dose, contact time, initial dye concentration, temperature, and EC and also intervening variables such as nitrate, sulfate, fluoride, chloride and hardness were investigated. In addition, equilibrium data was fitted into Langmuir and Freundlich isotherm model, and pseudo-second order and pseudo-first order kinetic models.

Results: We found that the adsorption capacities of nanoparticle increased when pH and adsorbent dose decreased. But the removal efficiency decreased by increase in temperature and dye concentration. Also intervening variables (nitrate, sulfate, fluoride, chloride, and hardness) were found to have low effect on decreasing the color absorption capacity by Fe₃O₄ nanoparticles. The removal of dye using Fe₃O₄ nanoparticle complies with Freundlich isotherm model (R²= 0.991). Also, the equilibrium adsorption data fitted with pseudo-second order kinetic (R²= 0.992).

Conclusion: This study showed that the Fe₃O₄ nanoparticle is highly capable of removing black acid 1 dye from aqueous solutions in low contact time. Therefore, the Fe₃O₄ nanoparticle can be considered as an effective adsorbent in dye removal.

Keywords: acid black 1, adsorption process, aqueous solution, isotherm, Fe₃O₄

بررسی حذف رنگ اسید بلاک از محلول های آبی با استفاده از نانوذرات مگنتیت

مهدی فضل زاده^۱

حسین عبدالله زاده^۲

رسول خسروی^۳

بابک علیزاده^۲

چکیده

سابقه و هدف: این مطالعه با هدف بررسی حذف رنگزای اسید بلاک ۱ از محلول های آبی توسط نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده به روش هم رسوبی شیمیایی انجام گرفت.

مواد و روش ها: در این مطالعه تجربی نانو ذره Fe_3O_4 به روش هم رسوبی شیمیایی با استفاده از محلول آهن ۲ و ۳ ظرفیتی در حضور گاز نیتروژن سنتز شد. هم چنین اثر pH اولیه محلول، دوز جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه آلاینده، دما، غلظت نمک و مداخله گرهای مثل نیترات، سولفات، فلوراید، کلرور و سختی روی حذف رنگزای اسید بلاک ۱ مورد بررسی قرار گرفت. هم چنین تبعیت فرایند جذب از ایزوترم های فروندلیخ و لانگمویر و سینتیک های درجه اول و دوم کاذب مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: نتایج نشان داد که با کاهش pH اولیه محلول و دوز جاذب، ظرفیت جذب نانوذره افزایش، اما با افزایش دما و افزایش غلظت رنگ، کارایی حذف کاهش می یابد. بالاترین کارایی حذف برای غلظت اولیه ۲۵ میلی گرم در لیتر در pH برابر با ۲، زمان واکنش ۶۰ دقیقه و دوز نانو ذره گرم در لیتر ۹۸ درصد بدست آمد. هم چنین مداخله گرهای نیترات، سولفات، فلوراید، کلرور و سختی تاثیر بسیار کمی در کاهش ظرفیت جذب رنگ توسط نانو ذره Fe_3O_4 از خودشان نشان دادند. حذف رنگ با استفاده از نانو ذره Fe_3O_4 از ایزوترم فروندلیخ ($R^2=0/991$) و هم چنین سینتیک جذب از درجه دوم کاذب ($R^2=0/992$) تبعیت می کند.

استنتاج: نتایج نشان داد که نانو ذره Fe_3O_4 سنتز شده به طور قابل ملاحظه ای قادر به حذف رنگزای اسید بلاک ۱ در مدت زمان کم از محلول های آبی می باشد. بنابراین به عنوان یک جاذب موثر می تواند جهت حذف مواد رنگی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: اسیدبلاک ۱، فرایند جذب، ایزوترم، نانوذرات Fe_3O_4

مقدمه

رنگ های مصنوعی بدلیل مقرون به صرفه بودن می گیرد، که اکثر این رنگ ها در برابر فرایندهای به طور فزاینده ای در صنایع نساجی مورد استفاده قرار مختلف تصفیه و نور خورشید پایدار و مقاوم هستند.

مؤلف مسئول: بابک علیزاده - اردبیل: خیابان دانشگاه، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط E-mail: bo.alizadeh@gmail.com

۱. مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

۳. دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی موثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۲۹ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۴/۱۱/۴ تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۵/۱۰

تقریباً ۱۰۰۰۰ نوع ماده رنگ صنعتی در صنایع تولید و دفع می گردند. سالانه در سراسر جهان 7×10^8 کیلوگرم رنگ تولید می شود که ۱۰ تا ۲۰ درصد از این مقدرات در نتیجه عملیات رنگرزی وارد پساب این صنایع می گردد (۱). فاضلاب صنایع نساجی نه فقط به خاطر ظاهر رنگی، بلکه به خاطر اینکه بسیاری از رنگ های آزو و محصولات تجزیه آن ها سمی و یا موتاژن هستند، برای محیط زیست نامطلوب شناخته می شوند (۲). تخلیه فاضلاب های رنگی ناشی از صنایع در آب های پذیرنده، منجر به بروز پدیده اوتریفیکاسیون و تداخل در اکولوژی آب های پذیرنده می گردد. هم چنین حضور مقدار ناچیز رنگ در آب، شفافیت و غلظت اکسیژن محلول آب را کاهش داده و در نتیجه حیات آبی محیط های پذیرنده را مورد تهدید قرار می دهد (۲). با در نظر گرفتن استانداردهای موجود جهت تخلیه پساب به داخل آب های پذیرنده و با توجه به مشکلاتی که در کاربرد روش های متداول جهت جداسازی رنگ وجود دارد، انتخاب روش مناسب که بتواند کارایی بالایی در حذف رنگ داشته باشد ضروری به نظر می رسد (۳). تاکنون روش های مختلفی از جمله روش های بیولوژیک، فرآیندهای غشایی، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و سایر روش ها برای تصفیه این گونه پساب ها مورد استفاده قرار گرفته است. اکثر مطالعاتی که در زمینه حذف رنگ صورت گرفته بر پایه فرایندهای اکسیداسون پیشرفته می باشد که علی رغم درصد بالای حذف رنگ در این فرآیندها، تشکیل محصولات جانبی و هزینه آن ها یک معضل محسوب می گردد (۱، ۴). در بین روش های مختلف، جذب به عنوان یک فرایند موثر برای حذف رنگ از فاضلاب های رنگی مورد استفاده قرار گرفته است (۵-۱۱). معمولاً فرآیند جذب سطحی روی کربن فعال انجام می گیرد، که دارای ظرفیت و سطح جذب بالا می باشد ولی گران قیمت بوده و کاربرد آن نیاز به نیروی متخصص دارد (۶). در سال های اخیر نانو ذرات مغناطیسی به خاطر اقتصادی و خاصیت

مغناطیسی آن ها که اجازه بازیافت آسان از بستر را ممکن می سازد به عنوان ترکیبات غالب برای فناوری های پاک سازی محیط زیست شناخته می شوند (۷). در بین انواع نانوذره های استفاده شده، نانوذره های مغناطیسی شامل آهن صفر ظرفیتی، مگنتیت Fe_3O_4 ، مگمیت γFe_2O_3 به طور گسترده در استفاده های مهندسی برای حذف آلاینده های آب و محیط زیست استفاده شده است (۱۱). از دلایل کاربرد وسیع نانو ذرات در جذب سطحی می توان به سطح ویژه بالا، مکان های فعال بیش تر، راندمان جذب بالا، واکنش پذیری زیاد و توانایی نانو ذرات در پراکنده شدن در محلول آبی اشاره کرد (۵). ماده نانو معمولاً واکنش پذیری و توانایی جذب بالاتری را نسبت به اندازه معمولی همان ماده نشان می دهد. نسبت سطح به جرم بالای نانوذرات، به شدت ظرفیت های جذب مواد جاذب را افزایش می دهد (۸). در بین این نانو ذرات، نانو ذرات آهن به دلیل فراوانی، ارزانی، غیر سمی بودن، واکنش سریع و توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده ها و هم چنین حذف فلزات سنگین از آب های آلوده بیش تر مورد توجه بوده است. فاکتورهای اصلی تاثیرگذار در جذب سطحی شامل اختلاط، اسیدیته، درجه حرارت، اندازه ذرات (سطح ویژه)، ویژگی های ساختاری جاذب، مقدار جاذب، غلظت اولیه یون فلزی، زمان تماس و حضور یون های رقیب است (۹، ۱۰). بنابراین هدف از انجام این تحقیق سنتز نانوذرات مگنتیت Fe_3O_4 به روش هم رسوبی شیمیایی و کاربرد آن برای حذف رنگزای اسید بلاک ۱ از محلول های آبی و تعیین تاثیر یون های مداخله گر موجود در محیط های آبی بر کارایی آن می باشد.

مواد و روش ها

این مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی و در آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اردبیل انجام گرفت.

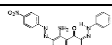
سرعت هم زدن تنظیم شد. پس از زمان تماس مورد نظر، نمونه از روی شیکر برداشته شد و از کاغذ صافی ۰/۲ میکرون عبور داده شد. نمونه صاف شده جهت سنجش مقدار رنگزای اسید بلاک ۱ باقی مانده، مورد استفاده قرار گرفت. مهم ترین متغیرهای مورد بررسی در این آزمایش، pH اولیه محلول با دامنه ۱۱-۲ (۱۱ و ۹-۸-۶-۴-۲)، دوز نانو ذره ۰/۲-۱/۲ گرم در لیتر (۱/۲-۱-۰/۸-۰/۶-۰/۴-۰/۲)، زمان واکنش ۶۰-۱ دقیقه (۶۰ و ۴۵-۳۰-۲۰-۱۵-۱۰-۵)، غلظت اولیه رنگ ۳۰۰-۲۵ میلی گرم در لیتر (۳۰۰ و ۲۰۰-۱۵۰-۱۰۰-۵۰-۲۵) و تاثیر مداخله گرها به خصوص سولفات، نیترات، فلوراید، کلراید، سختی و غلظت نمک بوده است. برای اطمینان از تکرار نتایج، هر مرحله از آزمایش دو بار تکرار و میانگین نتایج گزارش شد. هم چنین بعد از محاسبه غلظت نهایی برای محاسبه کارایی حذف نانو ذره از رابطه (۱) و ظرفیت جذب آن از رابطه (۲) استفاده شد (۱۳).

$$E_a = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (2)$$

که در آن، E_a کارایی حذف، q مقدار یون جذب شده بر حسب میلی گرم در گرم، C_0 و C_t غلظت های اولیه و ثانویه محلول رنگی بر حسب میلی گرم در لیتر، m جرم جاذب بر حسب گرم و V حجم محلول بر حسب لیتر است.

جدول شماره ۱: مشخصات فیزیکی و شیمیایی رنگ اسید بلاک ۱ (۱۴، ۱۵).

مشخصات	ساختار شیمیایی	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی	گروه بندی
رنگ آرزو		$C_{22}H_{14}Na_2O_6S_2$	۶۱۶/۴۹g/mol	اسید بلاک ۱

مطالعات ایزوترم و سینتیک

به منظور بیان رفتار جذب رنگزای اسید بلاک ۱، داده های حاصل در مرحله آزمایش تعادل جذب روی متداولترین مدل ها که لانگمویر و فروندلیچ می باشند،

سنتز نانوذرات Fe_3O_4

نانوذرات مگنتیت Fe_3O_4 به روش هم رسوبی شیمیایی سنتز شد. در این روش ابتدا درون یک بالن ته گرد در اتمسفری از گاز نیتروژن مقدار ۵/۴ گرم $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و ۲/۷۸ گرم $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (به نسبت وزنی دو به یک) در حجم ۱۰۰ میلی لیتر آب بدون یون مخلوط گردید. سپس محلول آمونیاکی ۲۵ درصد به صورت قطره قطره تا رسیدن pH محلول به ۹ روی شیکر به محلول اضافه شد و در نهایت رسوب سیاه رنگی که حاوی نانو ذرات مگنتیت می باشد، تشکیل گردید. رسوب تشکیل شده را به مدت ۳۰ دقیقه همزده و تا دمای ۸۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد. سپس سریعاً سه بار با آب دیونیزه شسته و در نهایت دو بار با اتانول شستشو داده شد (۱۲). بعد از شستشو با آب دیونیزه و اتانول، رسوب سیاه رنگی که حاوی نانو ذرات مگنتیت می باشد توسط آهن ربا از محلول جداسازی شد و در یک محیط حاوی گاز نیتروژن تا موقع استفاده نگه داری گردید.

آزمایش های جذب

تمام آزمایش های جذب این تحقیق به صورت ناپوسته در ارلن هایی به حجم ۲۵۰ میلی لیتر روی شیکر با دور ۱۵۰ دور در دقیقه (ساخت شرکت daihan کره مدل ms-mp8) انجام گرفت. برای تهیه غلظت های مختلف رنگزای اسید بلاک ۱، از پودر خالص این رنگ که از شرکت الوان رنگ همدان تهیه شده بود، استفاده شد. مشخصات رنگ مورد استفاده در جدول شماره ۱ آورده شده است. برای انجام آزمایش ها ابتدا ۲۰۰ میلی لیتر نمونه با غلظت مشخص توسط استوانه مدرج برداشته شد و داخل ارلن ریخته شد. در صورت نیاز به تنظیم pH، با استفاده از اسید سولفوریک و سود یک دهم نرمال، pH محلول تنظیم شد. سپس دوز مشخصی از نانوذره وزن شد و به نمونه داخل ارلن اضافه گردید و به سرعت روی شیکر گذاشته شد و

یافته ها

خصوصیات نانوذرات تولیدی

در تصویر شماره ۱ تصویر SEM نانوذرات سنتز شده قبل و بعد از استفاده برای جذب رنگزای اسید بلاک ۱ نشان داده شده است. طیف مادون قرمز FT-IR نانوذرات مگنتیت قبل و بعد از استفاده برای جذب رنگزای اسید بلاک ۱ نیز در شکل شماره ۲ و هم چنین آنالیز XRD بر روی نانو ذرات سنتز شده در تصویر شماره ۳ نشان داده شده است. تصاویر SEM نانو ذره Fe_3O_4 سنتز شده نشان می دهد که قطر نانوذره های سنتز شده حدود ۳۹ الی ۴۵ نانومتر هستند. توزیع ذرات و مرفولوژی سطح به صورت نامنظم بوده و سطوح نسبتاً تیز و ناهمواری مشاهده می گردد (۲۱). با توجه به نگاره های تصویر شماره ۱ (ب) که نشان دهنده سطح جاذب بعد از استفاده است، مشاهده می شود که سطوح تیز نانوذرات با رنگ پوشیده شده و سطوح ملایمی را ایجاد کرده است.

نتایج حاصل از FTIR برای نانوذره سنتز شده Fe_3O_4 در فرکانس $4000-400\text{ cm}^{-1}$ همان گونه که تصویر شماره (۲-الف) مشخص می باشد نشانگر حضور تعدادی از گروه های عاملی فعال در سطوح جاذب می باشد. با توجه به نمودار پیک های اطراف $3389/52\text{ cm}^{-1}$ ، $1624/90\text{ cm}^{-1}$ و $1044/92\text{ cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی N-H (آمیدها)، C=C (آلکان ها) و O-C (اترها) می باشد (۲۲). هم چنین طیف مادون قرمز در طول موج های پایین (700 cm^{-1}) پیوندهای Fe-O را نشان می دهد (۱۶). بنابراین پیک $582/91\text{ cm}^{-1}$ و $436/39\text{ cm}^{-1}$ مربوط به Fe-O می باشد (۲۳). چنانچه در نمودار FTIR نانوذره استفاده شده بعد از جذب رنگ مشاهده می شود در جایگاه های گروه های عاملی تغییرات قابل ملاحظه ای مشاهده نمی شود که نشان دهنده حفظ ساختار کریستالی نانوذره می باشد. برای تایید حضور نانوذره سنتز شده Fe_3O_4 و هم چنین بیان ساختار کریستالی آن از الگوی پراش اشعه

مورد آزمایش قرار گرفته است. برای ارزیابی سرعت انتقال جرم رنگزا روی نانوذره، سینتیک جذب بر اساس داده های حاصل از مرحله آزمایش تعادل از دو مدل درجه اول کاذب و درجه دوم کاذب استفاده گردید که روابط مربوطه در جدول شماره ۲ مشخص گردیده است (۱۷-۱۴).

جدول شماره ۲: روابط مورد استفاده برای تعیین ایزوترم و سینتیک جذب (۱۸)

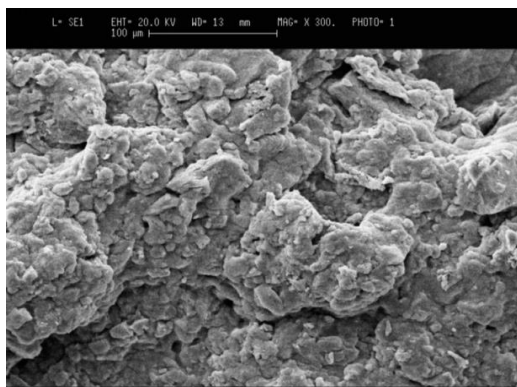
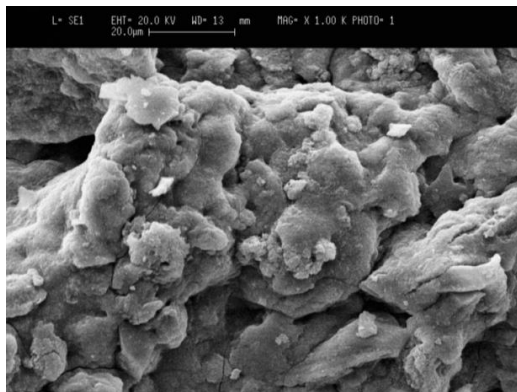
مدل	معادله	معادله خطی
سینتیک درجه یک کاذب	$q_t = q_e [1 - \exp(-K_1 t)]$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$
سینتیک درجه دو کاذب	$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}$
ایزوترم لانگمیر	$q_e = \frac{q_m K_1 C_e}{1 + K_1 C_e}$	$\frac{q_e}{C_e} = \left(\frac{1}{K_1 q_m} \right) + \left(\frac{q_e}{q_m} \right)$
ایزوترم فروندلیچ	$q_e = K_f (C_e)^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_f + n^{-1} \ln C_e$

روش های آنالیز

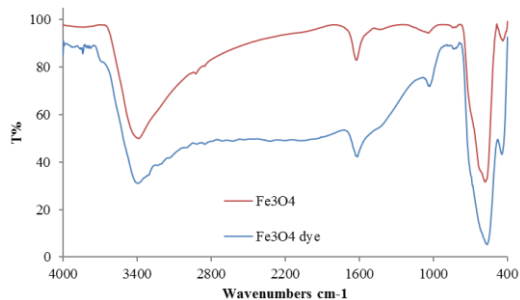
در این آزمایش برای سنجش مقدار رنگزای اسید بلاک ۱ از روش اسپکترومتری بر اساس روش های ارایه شده در کتاب استاندارد آزمایش های آب و فاضلاب در طول موج 622 نانومتر استفاده شد (۱۹). هم چنین جهت بررسی خصوصیات نانوذرات مورد استفاده از جمله ساختار کریستالی، عوامل فعال، مشاهده ساختار میکروسکوپی و تعیین مساحت سطح نانوذره به ازای وزن و حجم آن، از آزمایش های XRD، FTIR، SEM و BET استفاده شد.

تعیین pH_{zpc}

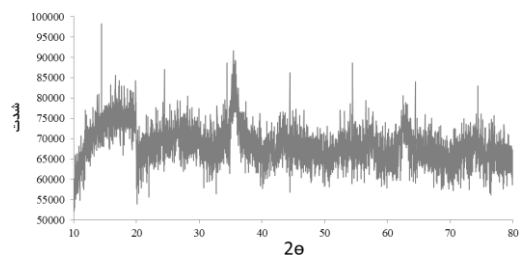
برای تعیین PH نقطه صفر نانو ذره، مقدار ۰/۰۵ گرم از نانو ذرات سنتز شده را در ارلن های ۲۵۰ میلی لیتری ریخته سپس با استفاده از اسیدسولفوریک و سود، pH های محلول در ۲-۳-۴-۵-۶-۷-۸-۹-۱۰-۱۱ و ۱۲ تنظیم و به مدت ۴۸ ساعت با دور ۱۵۰ rpm اختلاط داده شد. پس از مدت مذکور، pH های نهایی قرائت گردیده و pH اولیه و نهایی در یک نمودار مقابل یکدیگر رسم گردید. نقطه ای که نمودارها یکدیگر را قطع می کنند به عنوان pH نقطه صفر جاذب تعیین گردید (۲۰، ۶).



تصویر شماره ۱: نگاره از sem از سطح نانوذره مگنتیت قبل از مواجهه با رنگزای اسیدبلاک ۱ (الف) و نگاره از sem از سطح نانوذره مگنتیت بعد از مواجهه با رنگزای اسیدبلاک ۱ (ب)

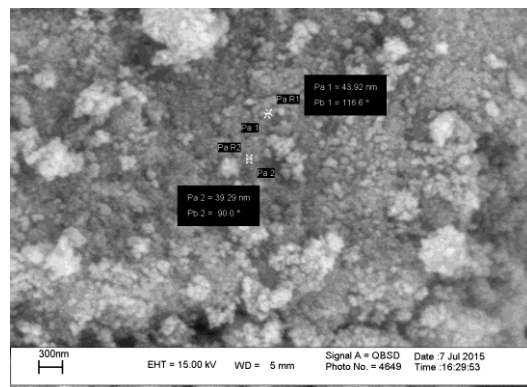
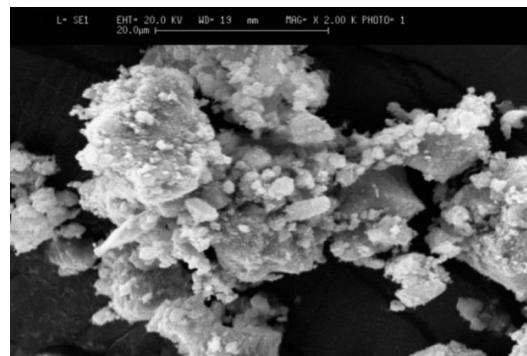


تصویر شماره ۲: FTIR نانوذره Fe_3O_4 سنتز شده و نانوذره Fe_3O_4 استفاده شده برای جذب رنگزای اسید بلاک ۱



تصویر شماره ۳: نمودار XRD نانوذره سنتز شده Fe_3O_4

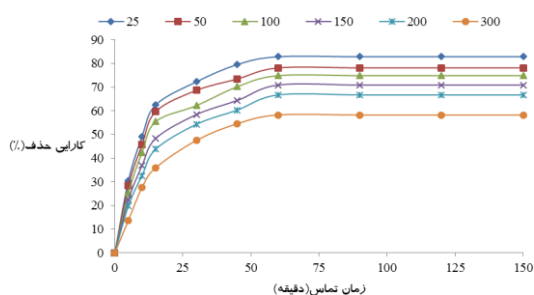
ایکس XRD استفاده گردید. تفسیر الگوهای پراش در شناسایی بلورها به صورت تجربی است (۲۴). موقعیت‌ها و شدت‌های نسبی الگوی XRD نانوذرات سنتز شده با پیک‌های Fe_3O_4 الگوی استاندارد (JCPDS card No. 85-1436)، که نشان دهنده حضور ساختار بلوری مکعبی نانوذره مغناطیسی سنتز شده است مطابقت دارد. پیک‌های $35/42$ ، $44/43$ ، $48/44$ ، $62/54$ و $74/15$ درجه در الگوی XRD دیده می‌شوند که این پیک‌ها به ترتیب متناظر شاخص‌های (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۳۳۱)، (۵۱۱) و (۵۳۱) می‌باشند که نشان‌دهنده نانوذره Fe_3O_4 با ساختار بلوری هستند (۱۸). هم‌چنین در الگوی XRD پیک‌های $14/41$ و $24/41$ درجه مشاهده می‌شوند که مربوط به $FeOOH$ می‌باشد (۲۱، ۲۳). نتایج حاصل از انجام آزمایش BET نشان داد سطح نانوذرات سنتز شده برابر 102 مترمربع بر گرم، قطر میانگین حفره‌های داخلی نانوذرات حدود 13 نانومتر و حجم کل حفره‌های داخل نانوذره 0.33 سانتیمترمکعب بر گرم می‌باشد.



اثر pH اولیه محلول

با توجه به تصویر شماره ۴ مشخص می‌گردد که کارایی حذف و ظرفیت جذب در pH های پایین بالا بوده و عملکرد نانوذره در حذف رنگ بهتر می‌باشد و با افزایش pH، کارایی حذف و ظرفیت جذب رنگ کاهش می‌یابد. کارایی حذف و ظرفیت جذب رنگ در pH=۲ به ترتیب حدود ۹۲ درصد و ۱۵۰ میلی‌گرم در گرم بوده ولی در pH=۷ کارایی حذف و ظرفیت جذب به ترتیب حدود ۸۰ درصد و ۱۳۰ میلی‌گرم در گرم و در pH=۱۱ کارایی حذف و ظرفیت جذب به ترتیب حدود ۶۰ درصد و ۹۶ میلی‌گرم در گرم رسیده است. هم چنین نتایج نشان داد که pH_{zpc} برای نانو ذره سنتز شده برابر ۶/۷ می‌باشد.

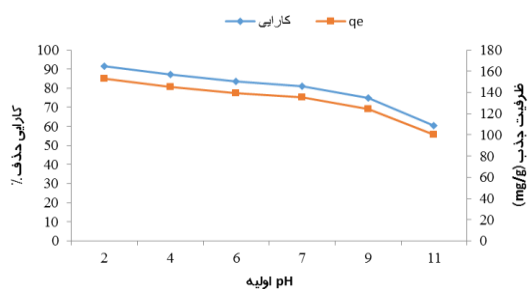
با افزایش زمان تماس، کارایی حذف رنگ افزایش می‌یابد، به طوری که برای غلظت رنگ ۲۵ میلی‌گرم در لیتر در مدت زمان ۱۰ دقیقه، کارایی حذف برابر ۴۹ درصد بود ولی با افزایش زمان تماس به ۶۰ دقیقه، کارایی حذف رنگ ۸۲ درصد رسیده است. هم چنین برای غلظت رنگ ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر کارایی حذف برای زمان‌های ۱۰ دقیقه و ۶۰ دقیقه به ترتیب ۲۷ درصد و ۵۴ درصد می‌باشد.



تصویر شماره ۵: کارایی حذف و ظرفیت جذب رنگ برای اسید بلاک ۱ با نانوذره Fe_3O_4 در غلظت‌های رنگ مختلف و زمان تماس‌های مختلف (pH=۲، دما ۲۰ درجه سلسیوس، دوز جاذب ۱ گرم در لیتر)

تاثیر دوز نانو ذره

همان‌گونه که در تصویر شماره ۶ نشان داده شده است با افزایش دوز جاذب، مقدار حذف رنگ افزایش پیدا می‌کند. به گونه‌ای که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۲ تا ۰/۴ گرم در لیتر، شیب حذف رنگ تندتر و از ۰/۴ تا ۰/۶ گرم در لیتر حذف ملایم‌تر شده و از ۰/۶ گرم در لیتر به بعد با افزایش دوز جاذب، نمودار حذف رنگ با شیب ثابت و کمی ادامه می‌یابد. کارایی حذف و ظرفیت جذب در دوز ۰/۲ گرم در لیتر به ترتیب حدود ۷۲ درصد و ۹۰/۵۵ میلی‌گرم در گرم می‌باشد که در دوز ۰/۶ گرم در لیتر کارایی حذف و ظرفیت جذب به ترتیب به حدود ۹۰ درصد و ۳۷/۵۸ میلی‌گرم در گرم رسیده است. هم چنین در بالاترین دوز جاذب آزمایش شده یعنی ۱/۲ گرم در لیتر، کارایی حذف و ظرفیت جذب به ترتیب به حدود ۹۸ درصد و ۲۰/۱۵ میلی‌گرم در گرم می‌باشد.



تصویر شماره ۴: کارایی حذف و ظرفیت جذب اسید بلاک ۱ با جاذب نانوذره Fe_3O_4 در pH های مختلف (غلظت رنگ ۲۵ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دوز جاذب ۱ گرم در لیتر)

اثر زمان تماس و غلظت اولیه رنگ

کارایی حذف نانو ذره در غلظت اولیه رنگ در محدوده ۲۵ تا ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر بررسی شد که نتایج آن در شکل شماره ۵ نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه رنگ، میزان جذب و هم چنین کارایی حذف کاهش، اما ظرفیت جذب افزایش می‌یابد، به طوری که کارایی حذف در غلظت اولیه ۲۵ میلی‌گرم در لیتر رنگ، برابر با ۸۲/۸۴ درصد به دست آمده که با افزایش غلظت به ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر، کارایی حذف به ۵۸/۲۴ درصد کاهش یافته است. هم چنین با توجه به شکل شماره ۵ مشخص می‌شود که

غلظت نمک پایین، کاهش جزئی در کارایی حذف اتفاق می افتد به گونه‌ای که در ۰/۱ میلی گرم NaCl، کارایی حذف ۹۵/۳۲ درصد بوده و با افزایش غلظت نمک کارایی حذف کاهش یافته و در نهایت در ۰/۳ میلی گرم NaCl کارایی حذف به ۶۵ درصد رسیده است.

جدول شماره ۳: تاثیر مداخله گرها در کارایی حذف رنگزای اسید بلاک ۱ با نانوذره Fe_3O_4 (pH=2) غلظت رنگ ۲۵ میلی گرم در لیتر، دوز جاذب ۱ گرم در لیتر، زمان ۶۰ دقیقه، دما ۲۰ درجه سلسیوس)

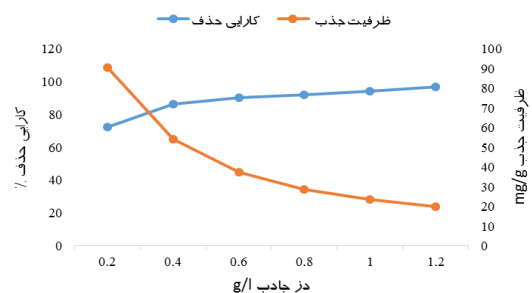
درصد حذف رنگ	غلظت (میلی گرم در لیتر)	مداخله گرها (میلی گرم در لیتر)
۷۹/۱۶	۲۰۰	سولفات
۷۸/۸۸	۴۰۰	
۷۴/۵۶	۶۰۰	
۷۶/۴۴	۲۵	نترات
۷۵/۰۸	۵۰	
۷۳/۴	۱۰۰	
۷۲/۶	۲/۵	فلوراید
۷۴/۶۸	۵	
۷۵/۷۲	۷/۵	
۷۷/۹۶	۲۰۰	کلراید
۷۶/۲	۴۰۰	
۷۳/۵۲	۶۰۰	
۷۹/۷۲	۷۵	سختی بر حسب کربنات کلسیم
۸۳	۱۵۰	
۹۰/۱۶	۳۰۰	

جدول شماره ۴: تاثیر قدرت یونی در کارایی حذف رنگزای اسید بلاک ۱ با نانوذره Fe_3O_4 سنتز شده (pH=2) غلظت رنگ ۲۵ میلی گرم در لیتر، دوز جاذب ۱ گرم در لیتر، زمان ۶۰ دقیقه، دما ۲۰ درجه سلسیوس)

درصد حذف رنگ	غلظت (میلی گرم در لیتر)	مداخله گر (میلی گرم در لیتر)
۹۵/۳۲	۰/۰۱	غلظت نمک بر اساس NaCl
۸۸/۷۲	۰/۰۵	
۸۷/۵۶	۰/۱	
۸۴/۳۲	۰/۱۵	
۸۰/۴۸	۰/۲	
۷۶/۸۴	۰/۲۵	
۶۵	۰/۳	

سینتیک و ایزوترم‌های جذب

تصویر شماره ۷ سینتیک جذب را برای جذب رنگزای اسید بلک ۱ با استفاده از نانو ذرات مگنتیت



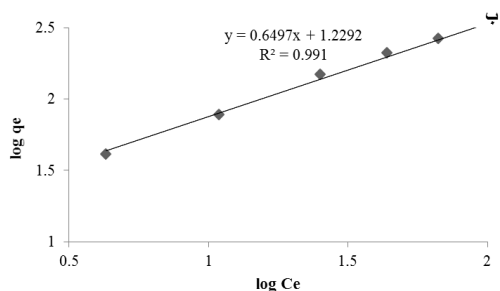
تصویر شماره ۶: کارایی حذف رنگزای اسیدبلاک ۱ با نانوذره Fe_3O_4 در دوز جاذب های مختلف (pH=2) غلظت رنگ ۲۵ میلی گرم در لیتر، زمان ۶۰ دقیقه)

تاثیر کاتیون ها و آنیون ها در حذف رنگزای اسید بلاک ۱ با نانوذره Fe_3O_4 سنتز شده

با توجه به اطلاعات جدول شماره ۳ مشخص می گردد که حضور بعضی مداخله گرها در غلظت های آزمایش شده باعث کاهش جزئی در کارایی حذف و ظرفیت جذب رنگ می گردند. به گونه ای که سولفات، نترات، فلوراید و کلراید باعث کاهش کارایی حذف و ظرفیت جذب از ۱۹ درصد تا ۲۶ درصد می شوند. با توجه به اطلاعات جدول مشاهده می شود دخالت غلظت های بالاتر سولفات، نترات، فلوراید و کلراید در مقایسه با دخالت غلظت های کم تر این کاتیون ها و آنیون ها در کارایی حذف و ظرفیت جذب رنگ تاثیر چندانی نداشته و غلظت های بالای این مداخله گرها باعث کاهش کارایی حذف و ظرفیت جذب به مقدار جزئی در مقایسه با غلظت های پایین می شوند. ولی همانگونه که دیده می شود این مسئله در مورد عامل سختی به صورت $CaCO_3$ برعکس بوده و با دخالت عامل سختی در غلظت های کم (۲۵ میلی گرم در لیتر) باعث کاهش کارایی حذف و ظرفیت جذب حدود ۱۹ درصد و در غلظت های بالاتر (۷۵ میلی گرم در لیتر) کارایی حذف و ظرفیت جذب را حدود ۸ درصد کاهش می دهد.

تاثیر غلظت نمک بر کارایی حذف

با توجه به جدول شماره ۴ مشخص می گردد که با افزایش غلظت نمک کارایی حذف کاهش می یابد. در



تصویر شماره ۶: مدل ایزوترم لانگمویر (الف) و فروندلیچ (ب) برای جذب رنگزای اسید بلاک ۱ روی نانو ذره Fe_3O_4

جدول شماره ۵: ضرایب ایزوترم های جذب لانگمویر و فروندلیچ برای جذب رنگزای اسید بلاک ۱ روی نانو ذره Fe_3O_4

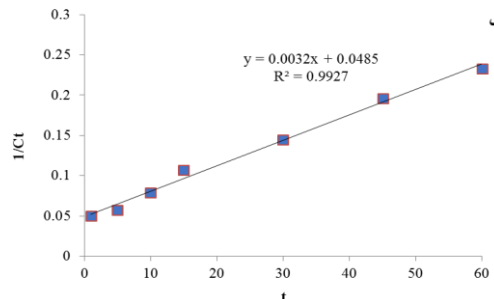
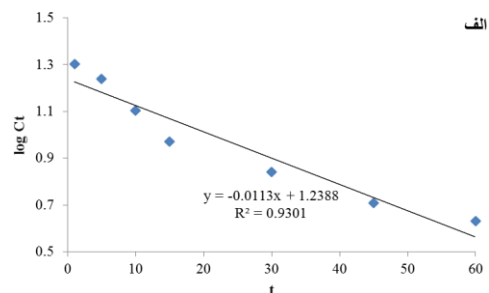
فروندلیچ		لانگمویر		جاذب	
R^2	n	K_F	R^2	R_L	K_L
۰/۹۹۱	۱/۵۴	۳/۴۱	۰/۹۸۹	۰/۰۰۱۹	۰/۰۱

بحث

با توجه به نمودار شماره (۱-ب)، نتایج FTIR بعد از جذب رنگزای اسید بلاک ۱ کاهش شدیدی در درصد عبور مشاهده می شود به طوری که بیش ترین میزان کاهش مربوط به گروه های عاملی $C=C$ و $Fe-O$ می باشد که نشان از نقش موثر این دو گروه عاملی در حذف رنگ می باشد (۱۳). با توجه به نگاره های SEM، توزیع ذرات و مورفولوژی سطح به صورت نامنظم بوده و سطوح نسبتاً تیز و ناهمواری مشاهده می گردد که در مواد پودری و منفذدار طبیعی است. هم چنین آنالیزها نشان داد که اندازه ذرات در محدوده ۳۹ الی ۴۵ نانومتر می باشد. بسیاری مطالعات نشان داده است که ظرفیت و واکنش پذیری نانوذرات کاملاً به اندازه ذره بستگی دارد (۱۶،۱۳).

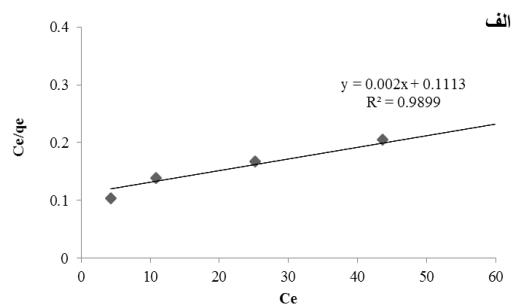
Shu و همکاران گزارش دادند که ظرفیت حذف نانوذره های Fe_3O_4 با اندازه ۸ نانومتر هفت برابر بیش تر از نانوذره هایی با اندازه ۵۰ میکرومتر است. هم چنین آن ها نشان دادند که واکنش پذیری آهن صفر ظرفیتی ۹۰-۵۰ برابر بیش تر از وقتی است که اندازه از ۵۰۰ به ۱۰۰ نانومتر می رسد (۱۷). بار سطحی در نقطه pH_{zpc} خنثی است. زیر این نقطه سطح جاذب بار مثبت می گیرد

Fe_3O_4 نشان می دهد. با توجه به R^2 نمودارها مشخص می شود که سنتیک جذب برای جاذب نانو ذره Fe_3O_4 از مدل درجه دوم کاذب ($R^2=0.9927$) کاذب تبعیت می کند.



تصویر شماره ۷: مدل سنتیک درجه اول کاذب (الف) و درجه دوم کاذب (ب) برای جذب رنگ بر روی نانو ذره Fe_3O_4

تصویر شماره ۸ نشان دهنده ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ حاصل از داده های فرایند جذب می باشد و جدول شماره ۵ بیانگر ضرایب حاصل از مدل های ایزوترم جذب می باشد. همان طور که مشخص است میزان R^2 برای جاذب نانو ذره Fe_3O_4 در ایزوترم فروندلیچ ($R^2=991$) بالاتر از ایزوترم لانگمویر ($R^2=9899$) می باشد که نشان از تبعیت فرایند جذب از مدل فروندلیچ دارد.



که با کاهش pH قدرت جاذبه الکترواستاتیکی افزایش یافته و بر گروه کاتیونی آمونیوم غالب آمده و باعث افزایش ظرفیت حذف می‌گردد (۲۷). سطح اکسیدهای آهن معمولاً پوشیده از گروه‌های هیدروکسیل است که در pHهای مختلف تغییر می‌یابند. در pHهای بالا کاهش در بار الکتریکی محل های گیرنده سطح جاذب می‌تواند باعث کاهش کارایی حذف گردد (۲۸).

تعیین دوز جاذب به دلیل ملاحظات اقتصادی از مهم‌ترین مسائل مورد توجه در سیستم‌های جذب می‌باشد. افزایش دوز جاذب به دلیل این که منجر به در دسترس قرار گرفتن سطح بیشتر برای جذب و در نتیجه افزایش تماس بین آلاینده و جاذب می‌شود، باعث افزایش کارایی جذب رنگزای اسید بلاک می‌گردد (۱). همان طور که در نتایج نشان داده شده است با افزایش دوز نانوذره Fe_3O_4 ، کارایی حذف رنگزای اسید بلاک ۱ نیز افزایش می‌یابد. بنابراین با افزایش دوز جاذب و حذف رنگزا افزایش یافته و در نتیجه بازده جذب افزایش می‌یابد. هر چند افزایش دوز جاذب باعث افزایش حذف رنگزا می‌شود، اما این افزایش منجر به کاهش ظرفیت جذب می‌گردد. این پدیده را می‌توان به استفاده از سطح در دسترس در شکل غیر اشباع جاذب نسبت داد (۱۷).

مطالعه انجام شده توسط Hung و همکاران در کاهش رنگ آزو Acid Black 24 با استفاده از نانوذرات آهن سنتز شده نشان داد که با افزایش غلظت نانوذرات آهن کارایی حذف افزایش می‌یابد (۲۶). هم‌چنین نتایج پژوهش افخمی و همکاران نشان داد که با افزایش مقدار جاذب، میزان کارایی حذف رنگ از محیط آبی افزایش می‌یابد که با یافته‌های این پژوهش همخوانی دارد (۱۵). نتایج مطالعه ما با نتایج مطالعه Nadejde و همکاران و مطالعه صفری و مومنی مطابقت دارد (۱۹، ۱۲).

نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس، کارایی حذف و ظرفیت جذب تا زمان ۶۰ دقیقه روند افزایشی دارد اما در زمان‌های کوتاه تر سرعت جذب بیش تر

و جذب آنیون‌ها بهتر اتفاق می‌افتد (۲۵). مکانیسم حذف آلاینده توسط Fe_3O_4 از نوع شیمیایی است. اتم‌های اکسیژن در سطح اکسیدهای آهن می‌توانند در pHهای مختلف قطبی شوند، مخصوصاً زمانی که مقدار pH زیر pH_{zpc} است. سطح اکسیدهای آهن مثبت شده و آلاینده‌های بار منفی را بهتر جذب می‌کنند (۲۶).

pH محیط یکی از عواملی است که با تاثیر بر بار سطحی جاذب، راندمان فرایند را تحت تاثیر قرار می‌دهد. در این مطالعه بیش‌ترین کارایی حذف در pH اسیدی بدست آمد زیرا در شرایط اسیدی خوردگی نانوذرات آهن صورت گرفته و باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود (۲۰، ۲۲). در حالی که در pHهای بالا به دلیل تشکیل $Fe(OH)_3$ سرعت واکنش کاهش می‌یابد. نتایج مطالعه حاضر با نتایج حاصل از تحقیق رحمانی و همکاران و همچنین با نتایج حاصل از تحقیق Shao-Feng Niu در حذف کروم (VI) از محیط‌های آبی با نانوذرات آهن مطابقت دارد (۲۵). pH محیط می‌تواند اثرات متنوع دیگری نیز بر ساختار سطحی جاذب داشته باشد. در بعضی موارد کاهش pH سبب افزایش و تجمع یون H^+ در اطراف جاذب می‌شود، این یونها با ایجاد اثر حائل سبب خنثی سازی لحظه‌ای بارهای منفی سطح جاذب می‌شوند و بنابراین آلاینده‌های دارای بار منفی می‌توانند روی جاذب جذب شوند (۱۴).

هم‌چنین در pH پایین سطح جاذب توسط عوامل کربوکسیلیک حاوی پروتن احاطه می‌شود که این امر مانع از جذب رنگ‌های راکتیو در سطح جاذب می‌گردد. از طرفی دیگر با توجه به ساختار رنگ مورد مطالعه، در محیط‌های آبی، رنگ اسید بلاک ۱ حل شده و گروه سولفونات منفی تشکیل می‌گردد. بنابراین جذب رنگ با استفاده از باند شدن گروه‌های سولفونات منفی با گروه‌های عاملی مثبت صورت می‌گیرد (۲۶). نتایج پژوهش Gao و همکاران نشان می‌دهد با کاهش pH از ۸ به ۱ ظرفیت جذب رنگ‌های آنیونی آزو به تدریج افزایش می‌یابد (۹). علت این افزایش احتمالاً به این خاطر است

بوده و در زمان‌های نزدیک به ۶۰ دقیقه سرعت جذب کندتر می‌باشد که این مسئله نشان می‌دهد در ابتدا سطوح در دسترس برای جذب آلاینده روی جاذب‌ها به طور کامل آزاد است و در نتیجه جاذب با تمام سطوح در تماس با آلاینده قرار گرفته است و با گذشت زمان سطوح در دسترس کم‌تر شده و در نتیجه سرعت جذب نیز کاهش می‌یابد (۲۷). هم‌چنین نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه رنگ، راندمان حذف رنگ‌زا به میزان چشم‌گیری کاهش یافته است. علت این پدیده به نسبت تعداد مول‌های آلاینده در دسترس و سطح فعالی که جذب در آن‌ها اتفاق می‌افتد بستگی دارد. به‌طوری‌که در یک جرم ثابت از جاذب با افزایش غلظت اولیه، میزان سطح فعال در دسترس برای جاذب ثابت مانده اما تعداد مول‌های آلاینده موجود در محیط واکنش جذب، افزایش می‌یابد که این امر باعث کاهش راندمان فرایند می‌گردد (۳۱). همان‌طور که از نتایج مشخص است میزان R^2 برای جاذب نانو ذره Fe_3O_4 در ایزوترم فروندلیچ بالاتر از ایزوترم لانگمویر می‌باشد که نشان از تبعیت بهتر فرایند جذب از مدل فروندلیچ دارد و بیانگر چند لایه بودن جذب در جاذب می‌باشد (۲۹). مقدار RI (فاکتور برگشت پذیری) برای جاذب بین ۰ و ۱ می‌باشد که نشان‌دهنده مطلوبیت جذب برای جاذب است. هم‌چنین در این مطالعه n برای جاذب بین ۱ و ۱۰ قرار دارد که این مسئله نشان می‌دهد فرایند جذب نانو ذره Fe_3O_4 مناسب بوده است (۲۵). پارامترهای به دست آمده از مدل‌های مختلف اطلاعات مهمی درباره مکانیسم جذب و ویژگی‌ها و کشش سطح جاذب ارائه می‌کند. مقدار n معادله فروندلیچ بزرگ‌تر از یک نشان‌دهنده جذب شیمیایی است. ایزوترم‌های با n بزرگ‌تر از ۱ جزو ایزوترم‌های نوع L طبقه‌بندی می‌شوند که بیانگر کشش بالا بین جاذب و جذب شونده است و نشانه جذب شیمیایی است (۲۱). در پژوهش Giri و همکاران در زمینه حذف رنگ از محلول آبی با نانوذرات مگنتیت نیز داده‌های تعادلی جذب با مدل فروندلیچ مطابقت

بیش‌تری داشت که آن را نشان‌دهنده ناهمگنی سطح جاذب توصیف کردند (۲۱).

در این مطالعه افزایش یون‌های مداخله گر نیترات، سولفات، کلرور، فلوراید و سختی تاثیر بسیار کمی (کم‌تر از ۱۰ درصد) بر کارایی حذف رنگ‌زای اسید بلاک ۱ توسط نانوذره Fe_3O_4 نشان دادند که بیانگر ظرفیت بالای جاذب برای حذف این نوع آلاینده‌ها می‌باشد. نتایج تحقیقات Hu و همکاران نشان داد زمانی که بین آلاینده‌ها با نانو ذرات نزدیکی وجود دارد الکترولیت‌های زمینه، تاثیر ناچیزی در حذف آلاینده‌ها دارند. برای مثال نیترات و کلراید با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر بر حذف کروم (VI) توسط نانوذرات تاثیر ندارند (۱۷). هم‌چنین تحقیقات Chowdhury and yanful نشان داد الکترولیت‌های زمینه در آب زیرزمینی تاثیر خاصی در حذف As(V) با مگنتیت و مگمیت ندارد. در مطالعه افخمی و همکاران در حذف مالاشیت گرین با نانوذره مگنتیت، یون‌های خارجی به مقدار ۵۰ تا ۸۰۰ برابر مالاشیت گرین را دخالت دادند و مشاهده گردید که تغییرات کارایی حذف کمتر از ۵ درصد بود (۲۸) که این نتایج با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد. معمولا نیترات و کلراید عوامل ضعیفی هستند و مکانیسم ضعیفی با ترکیبات محیط اطراف نشان می‌دهند (۳۱).

در این مطالعه به بررسی حذف رنگ‌زای اسید بلاک ۱ با نانوذره سنتز شده Fe_3O_4 پرداخته شد. با توجه به نتایج پژوهش مشخص گردید که نانوذره سنتز شده در غلظت‌ها و در شرایط مختلف کارایی مناسبی جهت حذف رنگ‌زای اسید بلاک ۱ دارد و می‌تواند برای حذف این رنگ‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

سپاسگزاری

این طرح با حمایت مادی و معنوی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی اردبیل انجام گردیده است و بدین وسیله از معاونت پژوهشی و سرپرست کمیته تحقیقات کمال تشکر و قدردانی را داریم.

References

1. Bazrafshan E, Zarei AA, Nadi H, Zazouli MA. Adsorptive removal of methyl orange and reactive red 198 dyes by Moringa Peregrina ash. *Indian J Chem Technol* 2014; 21(2): 105-113.
2. Khosravi R, Hazrati S, Fazlzadeh M. Decolorization of AR18 dye solution by electrocoagulation: sludge production and electrode loss in different current densities. *Desalination and Water Treatment* 2016; 57: 14656-14664.
3. Khosravi R, Fazlzadehdavil M, Barikbin B, Hossini H. Electro-decolorization of Reactive Red 198 from aqueous solutions using aluminum electrodes systems: modeling and optimization of operating parameters. *Desalination and Water Treatment* 2015; 54: 3152-3160.
4. O'Neill C, Hawkes FR, Hawkes DL, Lourenco ND, Pinheiro HM, Delee W. Color in textile effluents sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *J Chem Technol Bi* 1999; 74(11): 1009-1018.
5. Levine WG. Metabolism of azo dyes: implication for detoxification and activation. *Drug Metab Rev* 1991; 23(3-4): 253-309.
6. Pirsahab M, Dargahi A, Hazrati S, Fazlzadehdavil M. Removal of diazinon and 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solutions by granular-activated carbon. *Desalination and Water Treatment* 2014; 52: 4350-4355.
7. Rajaguru P, Vidya L, Baskarathupathi B, Kumar PA, Palanivel M, Kalaiselvi K. Genotoxicity evaluation of polluted ground water in human peripheral blood lymphocytes using the comet assay. *Mutat Res* 2002; 517(1-2): 29-37.
8. Abdoallahzadeh H, Alizadeh B, Khosravi R, Fazlzadeh M. Efficiency of EDTA Modified Nanoclay in Removal of Humic Acid from Aquatic Solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2016; 26(139): 111-125.
9. Ramakrishna K, Viraraghavan T. Dye removal using low cost adsorbents. *Water Sci Technol* 1997; 36(2,3): 189-196.
10. Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour Technol* 2006; 97(9): 1061-1085.
11. Fazlzadeh M, Rahmani K, Zarei A, Abdoallahzadeh H, Nasiri F, Khosravi R. A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr(VI) from aqueous solutions. *Advanced Powder Technology* 2016; in press.
12. ZHAO Y, QIU Z, HUANG J. Preparation and Analysis of Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles Used as Targeted-drug Carriers. *Chin J Chem Eng* 2008; 16(3): 451-455.
13. Nadejde C, Neamtu M, Schneider RJ, Hodoroaba VD, Ababei G, Panne U. Catalytical degradation of relevant pollutants from waters using magnetic nano catalysts. *Appl Surf Sci* 2015; 352: 42-48.
14. Shahmoradi B, Maleki A, Byrappa K. Removal of Disperse Orange 25 Using in situ Surface Modified Iron Doped TiO₂ Nanoparticles. *Desalination Water Treat* 2015; 53(13): 3615-3622.
15. Zazouli MA et al, Investigating the Removal Rate of Acid Blue 113 from Aqueous Solution by Canola. *J Mazand Univ Med Sci* 2013; 22(2): 71-78.
16. Bahrami M, Brumand-Nasab S, Kashkooli HA, Farrokhian-Firouzi A, Babaei AA.

- Cadmium Removal from Aqueous Solutions Using Modified Magnetite Nanoparticles. *IJHE* 2013; 6(2): 221-232.
17. Tang SC, Lo IM. Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. *Water Res* 2013; 47(8): 2613-2632
 18. Khosravi R, Fazlzadehdavil M, Barikbin B, Taghizadeh AA. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by granular and powdered Peganum Harmala. *Appl Surf Sci* 2014; 292: 670-677.
 19. Xiaoming P, Xijun H, Dafang F, Frank LY. Adsorption removal of acid black 1 from aqueous solution using ordered mesoporous carbon. *Appl Surf Sci* 2014; 294: 71-80.
 20. Safari J, Zarnegar Z, Heydarian M. Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles as Efficient and Reusable Catalyst for the Green Synthesis of 2-Amino-4H-chromene in Aqueous Media. *Bull Chem Soc Jpn* 2012; 85(12): 1332-1338.
 21. Weng X, Huang L, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Synthesis of iron-based nanoparticles by green tea extract and their degradation of malachite. *Ind Crops Prod* 2013; 51: 342-347.
 22. Douglas AS, Donald MW, Holler FJ, Stanley RC. *Fundamentals of analytical chemistry*. 9thed. Canada. Thomson-Brooks. 2009.
 23. Shahwan T, Abu Sirriah S, Nairata M, Boyacıb E, AE Eroğlub, TB Scottc, et al. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chem Eng J* 2011; 172(1): 258-266.
 24. Khosravi R, Fazlzadehdavil M, Samadi Z, Mostafavi H, Taghizadeh AA, Dorri H. investigation of phenol adsorption from aqueous solution by carbonized service bark and modified-carbonized service bark by ZnO. *Journal of Health & Hygiene* 2013; 4(1): 21-30 (Persian).
 25. Afkhami A, Moosavi R. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. *J Hazard Mater* 2010; 174(1-3): 398-403.
 26. Rahmani AR, Norouzi R, Samadi MT, Afkhami A. Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solution by Produced Iron Nanoparticles. *IJHE* 2009; 1(2): 67-74.
 27. Gao H, Kan T, Zhao S, Qian Y, Cheng X, Wu W, et al. Removal of anionic azo dyes from aqueous solution by functional ionic liquid cross-linked polymer. *J Hazard Mater* 2013; 261: 83-90.
 28. Afkhami A, Moosavi R, Madrakian T. Preconcentration and spectrophotometric determination of low concentrations of malachite green and leuco-malachite green in water samples by high performance solid phase extraction using maghemite nanoparticles. *Talanta* 2010; 82(2): 785-789.
 29. Afkhami A, Saber-Tehrani M, Bagheri H. Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution. *Desalination* 2010; 263(1-3): 240-248.
 30. Safavi A, Momeni S. Highly efficient degradation of azo dyes by palladium/hydroxyapatite/Fe₃O₄ nanocatalyst. *J Hazard Mater* 2012; 201-202: 125-131.
 31. Afkhami A, Norooz-Asl R. Removal, preconcentration and determination of Mo (VI) from water and wastewater samples using maghemite nanoparticles. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2009; 346(1-3): 52-57.