

مقاله پژوهشی

حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ عامل دار شده با مایعات یونی و بهینه‌سازی فرآیند با طراحی آزمایش به روش تاگوچی

بهناز عشقی^۱، نسیم ضیایی فر^{۲*} و حسین شیخ‌لویی^۳

۱- دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، واحد مراغه، دانشگاه آزاد اسلامی، مراغه، ایران

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد مراغه، دانشگاه آزاد اسلامی، مراغه، ایران

۳- دانشکده علوم پایه، واحد مراغه، دانشگاه آزاد اسلامی، مراغه، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۱/۲۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۳/۲۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۴/۲۸

چکیده

مطالعه حاضر، با هدف بررسی نانوذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده با مایع یونی در حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از محلول‌های آبی انجام پذیرفت. اصلاح نانوذرات مغناطیسی آهن با مایع یونی ۱-تترادسیل-۳-متیل ایمیدازولیوم برومید توسط XRD، TGA و FTIR تایید شد. مورفولوژی سطح با SEM و اندازه نانوذرات سنتز شده با قطر متوسط ۲۷ nm بر روش TEM بررسی گردید. این امر موید این مطلب است که جاذب سنتز شده دارای ابعاد نانو می‌باشد. درصد حذف با نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با مایع یونی به نحو قابل ملاحظه‌ای بیشتر از درصد حذف با نانوذرات مغناطیسی خالص می‌باشد. اثر عوامل تجربی مختلف بر حذف رنگ شامل pH، مقدار Fe₃O₄، مقدار مایع یونی و زمان تماس بررسی و بهینه گردید. تحت شرایط بهینه (pH برابر با ۱۰، مقدار Fe₃O₄ ۱/۶ ml، مقدار مایع یونی ۰/۸ ml، زمان هم زدن ۸ min) درصد حذف رنگ ۹۶٪ بدست آمد. همچنین طراحی آزمایش به روش تاگوچی نشان داد که از پارامترهای موثر در راندمان حذف سطحی RR(198)، بیشترین تاثیر مربوط به مقدار جاذب Fe₃O₄ و کمترین تاثیر مربوط به RR(198) می‌باشد. همچنین نتایج آزمایشات بوسیله روش تاگوچی نشان داد که افزایش زمان تماس و pH تاثیر چندانی بر درصد حذف رنگ ندارد.

واژه‌های کلیدی: راکتیو قرمز ۱۹۸، نانوذرات مغناطیسی، مایع یونی، جاذب اصلاح شده، روش تاگوچی.

۱- مقدمه

می‌کنند. در این صنایع، مقادیر زیادی از فاضلاب‌های بسیار رنگی تولید شده که مقاوم به تجزیه بیولوژیک بوده و در برابر نور خورشید [۱،۲] و در محیط زیست پایدار می‌باشند [۳]. بررسی‌ها نشان داده است که ۲۰-۱۵ درصد رنگ

صنایع نساجی به علت تنوع رنگ مصرفی و روش‌های تولید، پساب‌هایی با کمیت و کیفیت شیمیایی متفاوت، تولید

* عهده‌دار مکاتبات: نسیم ضیایی فر

نشانی: دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مراغه، مراغه

تلفن: ۰۴۲۱-۳۷۴۵۴۵۰۶، دورنگار: ۰۴۲۱-۳۷۴۵۴۵۰۶، پست الکترونیکی: nz1659@gmail.com

حجم بالا، در فرآیند جداسازی مولکول‌های هدف در محلول‌های ناهمگن بسیار کارا هستند. علاوه بر این سمیت کم، بی‌اثر بودن و سازگاری با محیط زیست کاربرد آن‌ها را در بیوتکنولوژی مناسب کرده است. روش‌های مختلفی برای تولید نانوذرات Fe_3O_4 بکار گرفته شده‌اند. هم‌رسوبی یک روش ساده است که نانوذرات اکسید آهن را از محلول آبی نمک‌های Fe^{2+}/Fe^{3+} در حضور یک باز با راندمان بالا و اندازه ذرات نسبتاً کم سنتز می‌کند. نانوذرات مغناطیسی در برابر اکسید شدن و متراکم شدن بسیار حساس می‌باشند. در شرایط خاص، سطح نانوذرات سریع اکسید شده و یک لایه نازک اکسید روی آن‌ها می‌نشیند که باعث تغییر خصوصیات ذرات مغناطیسی می‌شود. تجمع نانوذرات برای کاهش انرژی سطح‌شان به صورت خوشه‌های بزرگ مشکل دیگری است که مراحل سنتز را به تاخیر می‌اندازد. اصلاح سطح نانوذرات راه‌حلی برای جلوگیری از این پدیده است که با توجه به کاربردهای آن با جذب سطحی فیزیکی یا شیمیایی پوشاندن سطح انجام می‌شود. پایداری سوسپانسیون کلئوئیدی نانوذرات در نتیجه تعادل میان نیروهای جاذبه و دافعه می‌باشد و با کاهش انرژی سطح، پایداری نانوذرات افزایش می‌یابد. این نانوذرات با توجه به دارا بودن خاصیت مغناطیسی به راحتی و در مدت زمان کوتاه با استفاده از یک آهن‌ربای قوی از حجم زیاد محلول جدا می‌شوند. از مایعات یونی در جهت اصلاح سطح نانوذرات استفاده شده است، اما کاربرد عملیاتی آنها تحت تاثیر عواملی مانند جداسازی از محیط، امکان بازیافت و استفاده مجدد، نیاز به مقادیر نسبتاً بالا، قرار دارد. در نتیجه از نظر اقتصادی کاربرد آنها محدود می‌شود. برای حل این مشکل در سال‌های اخیر استفاده از مایعات یونی نگهداری شده مطرح شده است. که از یک بستر جهت تثبیت مایعات یونی استفاده می‌شود [۱۲]. در پی این رویکرد نانوذره مغناطیسی به عنوان پایه نگهدارنده با مایع یونی اصلاح می‌گردد. از ترکیب خصلت مغناطیسی ذره مغناطیسی و ظرفیت جذب بالای آن و اصلاح سطح نانوذرات، یک نانوکامپوزیت با هر دو مزیت، در حذف آلاینده‌ها بکار گرفته

مصرفی در این صنایع به جریان فاضلاب وارد می‌شود [۴]. رنگ‌های راکتیو معمولاً کروموفورهای بر پایه آزو هستند که با انواع مختلفی از گروه‌های راکتیو ترکیب شده‌اند از آنجایی که رنگ‌ها پایدار و عمدتاً سرطان‌زا و سمی هستند، آزادسازی آن‌ها به محیط، مشکلات زیست‌محیطی و بهداشتی را بوجود می‌آورند. بنابراین حذف آنها حائز اهمیت است. جذب این مواد بر روی توده‌های بیولوژیکی ضعیف بوده است و تحت شرایط هوازی تجزیه نمی‌شود [۵،۶]. روش‌های تصفیه متنوعی شامل فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای تصفیه پساب‌های رنگی مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۷]. در این رابطه، کاربرد فرآیندهای شیمیایی نظیر انعقاد و لخته‌سازی به دلیل محدودیت کاربرد در حذف همه انواع رنگ‌ها و تولید مقادیر زیاد لجن شیمیایی و یا فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته با توجه به هزینه بالا و کارایی کم در حذف رنگ‌های دیسپرس و پیگمنت با مشکلاتی مواجه است. از طرفی، فرآیندهای بیولوژیکی به دلیل ساختار پیچیده و مقاومت این رنگ‌ها در برابر تجزیه بیولوژیکی کاربرد بسیار محدودی دارند. از میان فرآیندهای مورد استفاده در حذف رنگ، فرآیند جذب سطحی از نظر هزینه اولیه، سادگی طراحی، بهره‌برداری آسان و حساس نبودن نسبت به مواد سمی، مقبولیت زیادی دارد [۸]. فرآیند جذب، فرآیند انتقال مولکول‌های رنگ از فاز محلول به سطح مشترک بین دو فاز جامد-مایع می‌باشد. کربن فعال، رایج‌ترین جاذب مورد استفاده در جذب ترکیبات آلی و فلزات سنگین از محلول‌های آبی است [۹]، لذا محققان به دنبال بهینه کردن جذب و توسعه جاذب‌های جدیدی با ظرفیت جذب بالا و هزینه پایین هستند اخیراً توجه بسیاری روی کاربرد نانوذرات مختلف برای تصفیه آلاینده‌ها در محیط زیست معطوف شده است [۱۰،۱۱].

در میان انواع جاذب‌ها استفاده از نانوذرات مغناطیسی در تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین نیز نتایج رضایت‌بخشی را داشته است. نانوذرات مغناطیسی به دلیل سطح ویژه بالا و عدم مقاومت نفوذ درونی و نسبت سطح به

می‌شود [۱۳، ۱۴]. مایعات یونی، نمک‌هائی با نقطه ذوب پائین‌تر از 100°C هستند. الکترولیت‌های مایعی که بطور کامل از یون تشکیل شده و آن‌ها را به عنوان نمک مذاب نیز نامگذاری کرده‌اند. مایعات یونی به عنوان حلال سبز در واکنش‌ها و فرآیندهای مختلف در نظر گرفته می‌شود و جایگزینی مناسب برای حلال‌های آلی سمی و فرار می‌باشند. مایعات یونی ترکیبات آلی قطبی یا غیر قطبی هستند و از ترکیب کاتیون آلی (نظیر تتراآلکیل آمونیوم، ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم، N-آلکیل پیریدینیوم، آلکیل پیرولیدینیوم، تترا آلکیل فسفونیوم) با آنیون معدنی (نظیر کلرید، نترات، کلرات، تترافلورو بورات، هگزافلورو فسفات) یا آنیون آلی (نظیر تری فلورو متیل سولفونات، بیس-تری فلورو متیل سولفونیل آمید، تری فلورو اتانات) سنتز شده‌اند [۱۵].

در تحقیقی که توسط طاهره پور صابری انجام شد از مزایای جداسازی آسان نانوذرات مغناطیسی با ویژگی‌های منحصربفرد گرافن و پس از اصلاح توسط مایع یونی، کامپوزیت مغناطیسی جدیدی بدست آورد که برای گوگردزایی از بنزین استفاده شد نتایج نشان داد که تحت شرایط بهینه ۵۸٪ تیوفن طی ۲۰ min حذف شد. نانو کامپوزیت پیشنهادی تا چهار مرتبه قابل بازیابی و استفاده مجدد می‌باشد [۱۶]. Qian و همکاران در یک تحقیق با استفاده از اکسید گرافن مغناطیسی پوشش داده شده با مایع یونی برای استخراج پروتئین استفاده کردند در شرایط بهینه نانو کامپوزیت جذب بسیار عالی به پروتئین نشان داد [۱۷].

زیب و صناعتی در تحقیقی از مزایای اکسید گرافن با جداسازی آسان نانوذرات مغناطیسی ترکیب شده و پس از عامل دار شدن با مایع یونی، از نانو کامپوزیت مغناطیسی گرافنی حاصل به منظور استخراج داروی دگزامتازون از نمونه بیولوژیکی استفاده کردند. نتایج نشان داد که تحت شرایط بهینه مقدار بهینه جذب ۷۰ mg و در $\text{pH} = 6$ می‌باشد [۱۸].

در پژوهشی دیگر کارایی نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیس جهت حذف مواد آلی طبیعی در آب بررسی گردید [۱۹]. Absalan و همکاران حذف رنگ قرمز راکتیو را از محیط آبی بوسیله نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با سورفاکتانت بررسی کردند، نتایج آزمایشات نشان داد، بیش از ۹۸٪ از رنگ با این روش حذف شد [۲۰]. Shen و همکاران در مطالعه‌ای حذف یون‌های نیکل، مس، کادمیوم و کروم را بوسیله نانوذرات اکسید آهن بررسی کردند، نتایج آزمایشات نشان داد بیش از ۹۰٪ از یون‌های مطالعه شده توسط این روش حذف شده اند [۲۱]. بهرامی و همکاران حذف کادمیوم از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات مگنتیت اصلاح شده را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد حداکثر ظرفیت جذب نانوذرات مگنتیت اصلاح شده برای کادمیوم $9/6 \text{ mg/g}$ می‌باشد [۲۲].

با استفاده از طراحی آزمایش امکان حذف فاکتورهای غیر ضروری و تعیین شرایط بهینه صورت می‌گیرد. طراحی آزمایش‌ها شامل یک آزمایش یا یک سری از آزمایش‌هایی می‌شود که بطور آگاهانه در متغیرهای ورودی فرآیند تغییراتی ایجاد می‌گردد تا از این طریق محققان با توجه به میزان تغییرات حاصل در پاسخ، برای شناخت پدیده‌ها، آزمایش‌هایی را انجام می‌دهند تا حقیقتی را در مورد سیستم واکنشی یا فرآیندی کشف کنند. انجام آزمایش همواره متضمن هزینه و زمان است. بنابراین به روشی نیاز است که در آن بتوان با صرف حداقل هزینه و زمان، به بیشترین اطلاعات در مورد فرآیند دست پیدا کرد [۲۳]. انواع روش‌های طراحی آزمایش را می‌توان به صورت زیر طبقه‌بندی نمود:

- ۱- یک فاکتور در یک زمان
- ۲- چند فاکتور در یک زمان
- ۳- طراحی فاکتوریل کامل
- ۴- طراحی فاکتوریل جزئی

برخی از زیر مجموعه‌های مورد چهارم عبارتند از:

۱- طراحی تاگوچی

۲- روش رویه پاسخ

۳- طراحی مخلوط [۲۴]

روش تاگوچی با استفاده از آرایه‌های متعامد تعداد آزمایش‌ها را بسیار کاهش می‌دهد. از مزایای این روش می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: کاهش تعداد آزمایش‌ها و هزینه‌ها، تعیین سهم هر فاکتور و امکان تخمین نتایج در شرایط بهینه.

آرایه‌های متعامد را به صورت $L_n(X_y)$ نشان می‌دهند. n تعداد آزمایش‌ها، X تعداد سطوح هر فاکتور و y تعداد فاکتورها را نشان می‌دهند. یک آرایه متعامد ماتریسی است که سطوح آن سطوح‌های فاکتورها در هر آزمایش و ستون‌های آن تعداد فاکتورها را نشان می‌دهد. همچنین به منظور تجزیه و تحلیل آزمایش‌ها باید مراحل زیر صورت پذیرد: محاسبه اثر اصلی فاکتورها، آنالیز واریانس (ANOVA)، روش S/N (نسبت سیگنال به نویز).

عابر و همکارانش در مطالعه تجربی خود از مدل تاگوچی برای بهینه‌سازی شرایط تهیه رشته کربن فعال (ACF) از کف با استفاده از K_2HPO_4 به عنوان فعال‌ساز استفاده کردند [۲۵]. ضیایی‌فر و همکاران در مطالعه تجربی خود تاثیر پارامترهای عملیاتی به روش طراحی آزمایش را بهینه‌سازی کردند و نتایج آزمایشات آن‌ها بوسیله روش تاگوچی و RSM در جذب $Cr(VI)$ نشان داد که افزایش زمان تماس و pH تاثیر چندانی بر درصد حذف $Cr(VI)$ ندارد [۲۶]. همچنین محققانی از جمله آذری و همکاران در حذف رنگ از محلول‌های آبی توسط جاذب نانوکامپوزیت کربن فعال مغناطیسی شده با آهن صفر و غنی‌زاده و همکاران در بررسی گرافن‌شیت-اکسید آهن در حذف نیترات از آب به روش تاگوچی نتایج مطلوبی بدست آوردند [۲۷، ۲۸].

از آنجائیکه فاضلاب‌ها حاوی انواع گوناگونی از رنگ‌های مصنوعی پایدار هستند که اغلب آنها سمی و حتی سرطان‌زا بوده و ورود پساب‌های رنگی به آب‌های پذیرنده، مانع انتقال

نور خورشید به محیط‌های آبی و کاهش فتوسنتز و نیز اختلال در فرآیندهای زیستی می‌شود. از بین رنگ‌های موجود، رنگ‌های راکتیو آزو که در فرآیند رنگرزی مورد استفاده قرار می‌گیرند و در مقابل نور و عوامل شیمیایی مقاومند و به آسانی توسط روش‌های معمول تصفیه، حذف نمی‌شوند. لذا نانوذرات مغناطیسی به دلیل سطح ویژه بالا و عدم مقاومت نفوذ درونی و نسبت سطح به حجم بالا، در فرآیند جداسازی مولکول‌های هدف در محلول‌های ناهمگن بسیار کارا هستند. در این پژوهش در نظر است نانوذرات مغناطیسی با مایع یونی اصلاح شده و کاربرد آن در حذف رنگ راکتیو ۱۹۸ و بهینه‌سازی حذف رنگ با روش آماری تاگوچی بررسی گردد، بدین منظور نانوذرات مغناطیسی را با مایع یونی که به عنوان سورفاکتانت استفاده می‌شود عامل‌دار کرده، سپس جهت حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از پساب‌های صنعتی استفاده گردید. همچنین روش تاگوچی یک روش تحلیل آزمایش است که بر مبنای آن می‌توان با تعداد معینی آزمایش و بر اساس ترکیب‌های خاص و از پیش تعیین شده سطوح، میزان تاثیر عوامل و سطوح بهینه مطالعات تجربی و آزمایشگاهی را تعیین کرد. لذا در ادامه کار بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی موثر بر حذف رنگ شامل، مقدار نانوذرات مغناطیسی، pH، حجم و غلظت اولیه محلول رنگ، زمان تماس، قدرت یونی و اثر یون‌های مزاحم با روش تحلیل آماری تاگوچی انجام شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد و روش کار

رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸، هیدروکسید سدیم، اسید کلریدریک، متانول، اتانول، اسید استیک، استونیتریل، آهن (II) کلرید ۴ آبه، آهن (III) کلرید ۶ آبه، آمونیاک ۲۵٪، آهن (III) نیترات، اتانول، اسید استیک و اسید نیتریک با درصد خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. در ضمن مایع یونی ۱-ترادسیل-۳-متیل ایمیدازولیوم برمید ($C_{18}H_{35}N_2Br$) با خلوص ۹۸ درصد از شرکت

مقدار رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ بوسیله جاذب را با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مرئی-ماوراء بنفش در طول موج ۵۲۵ nm مطالعه می شود. برای بدست آوردن درصد حذف یون رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از منحنی درجه بندی با توجه به معادله ۱ که در زیر آورده شده است استفاده می شود:

$$(1) \quad \text{درصد حذف} = [(C_i - C_f) / C_i \times 100]$$

که C_i و C_f به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ در فاز مایع بر حسب mg/l می باشد. مطابق رابطه ۲ میزان جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ (A) و غلظت راکتیو قرمز ۱۹۸ (C) باهم متناسب هستند:

$$(2) \quad A \propto C$$

پس می توان درصد حذف راکتیو قرمز ۱۹۸ را در لحظه t پس از آغاز واکنش از رابطه ۳ بدست آورد:

$$(3) \quad \% = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100$$

۲-۴- طراحی آزمایش با روش تاگوچی

طراحی آزمایشات تاگوچی، یکی از روش های مورد استفاده در مبحث طراحی آزمایشات است که اجرای آن در صنایع مختلف با موفقیت های زیادی همراه بوده است. تاگوچی مجموعه ویژه ای از طرح های کلی برای آزمایشات فاکتوریلی ایجاد کرده است که اغلب کاربردها را پوشش می دهد. آرایه های ارتوگونال، جزئی از این مجموعه طراحی ها می باشد. استفاده از این آرایه ها ما را در تعیین کمترین تعداد آزمایشات مورد نیاز برای مجموعه ای از فاکتورها یاری می کند. چهار متغیر موثر در فرآیند حذف متیل اورانژ، شامل غلظت اولیه آلاینده، مقدار فتوکاتالیست، pH و مدت زمان حذف به عنوان متغیرهای اصلی در نظر گرفته شد که این آرایه ۴ فاکتور در ۳ سطح تغییر می کند. هر سطر از ماتریس

Adamas Reagent کشور چین خریداری گردید. در ضمن در تمامی آزمایشات از آب بدون یون استفاده گردید.

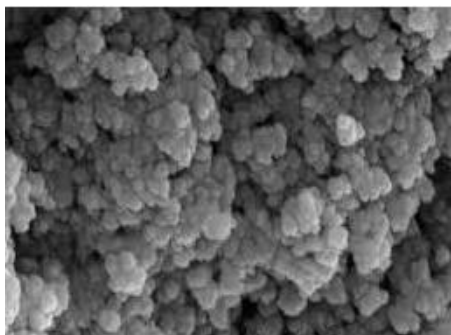
۲-۲- سنتز نانوذرات مغناطیسی آهن عامل دار شده

ابتدا ۲/۷۴ g نمک آهن (II) کلرید و ۳/۱۱ g نمک آهن (III) کلرید به گونه ای که نسبت مولی آهن (II) به آهن (III) ۰/۵ باشد را مخلوط و به آن ۰/۸۵ ml هیدروکلریک اسید که در ۲۵ ml آب دوبار تقطیر شده حل شده و اکسیژن آن با گاز ازت حذف شده است اضافه می شود. این محلول قطره قطره به ۲۵۰ ml سود ۱/۵ M اضافه شده و موجب تشکیل نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به روش هم رسوبی می گردد، البته در طول فرآیند با استفاده از هیتر دمای واکنش در ۸۰ °C ثابت نگه داشته می شود سپس با آهن ربا نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن را جدا کرده و با آب دیونیزه شسته می شود و سپس در دمای محیط خشک می شود [۲۹]. شناسایی نانوذرات آهن با استفاده از طیف XRD، SEM، TEM، FTIR و TGA انجام می شود.

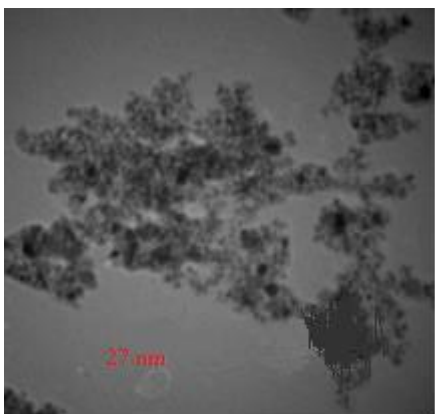
۲-۳- آزمایشات حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸

محلول استوک رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ (۱۰۰۰ mg/L) از طریق انحلال مقدار معین رنگ در آب مقطر دو بار تقطیر تهیه و محلول های رقیق تر مورد نیاز برای انجام آزمایشات (۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۱۰۰ mg/l) با رقیق سازی محلول استوک تهیه می شود. آزمایشات بهینه سازی حذف رنگ توسط جاذب سنتزی به صورت تک متغیره در ارلن تحت اختلاط با استفاده از شیکر انجام می گیرد. هر آزمایش شامل آماده سازی محلول رنگ با غلظت اولیه ۲۰ mg/l و pH معین بود. تنظیم pH نمونه ها توسط محلول های هیدروکسید سدیم یا اسید کلریک ۰/۱ N انجام می گیرد. در ادامه مقدار معینی از نانوذرات مغناطیسی آهن و مایع یونی با حجم معین را به عنوان جاذب جهت حذف رنگ به محلول اضافه شده و سوسپانسیون حاصله بلافاصله روی شیکر با دور ۱۲۰ rpm در حال بهم زدن قرار داده می شود و در زمان های مختلف حذف

نشان داده شده است. طبق نتیجه محاسبات نرم افزار دستگاه، اندازه متوسط ذرات ۲۷ nm تعیین گردید.



شکل ۲: تصویر SEM از Fe_3O_4 اصلاح شده با مایع یونی.



شکل ۳: تصویر TEM از Fe_3O_4 اصلاح شده با مایع یونی.

همچنین هسته‌های سیاه رنگ در میان پوسته شفاف به وضوح قابل مشاهده است. برای اثبات اینکه نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده است از آنالیز حرارتی (TGA) که در شکل ۴ آورده شده است، استفاده گردید. بررسی‌ها نشان دادند که کاهش وزن مشاهده شده در دمای $200^\circ C$ تا $300^\circ C$ نشانگر تخریب مایع یونی روی سطح و به عبارت دیگر بیانگر وجود پوشش معرف جاذب روی سطح نانوذرات می‌باشد. لازم بذکر است که کاهش وزن در دمای حدود $140^\circ C$ به خاطر واجذب فیزیکی آب از سطح نانوذرات می‌باشد.

به منظور بررسی ساختار شیمیایی نانوذرات مغناطیسی آهن و نانوذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده با مایع یونی

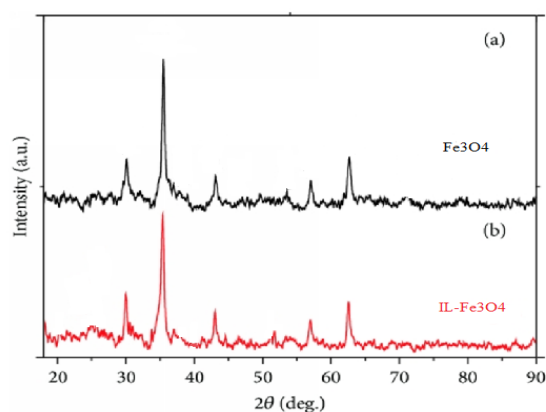
۱-ترادسیل-۳-متیل ایمیدازولیوم از طیف سنجی FTIR

نشان دهنده یک آزمایش می‌باشد. در نتیجه جمعا ۹ آزمایش با در نظر گرفتن شرایط سطوح برای بهینه‌سازی و تعیین درجه تاثیر هر یک از فاکتورها لازم است. جهت کاهش خطا هر آزمایش ۲ بار تکرار شده است.

۳- نتایج و بحث

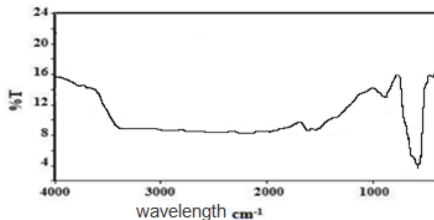
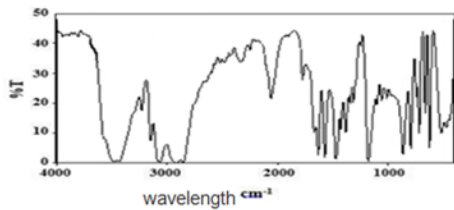
۳-۱- شناسایی جاذب سنتزی

مشخصات XRD هر دو نمونه $IL-Fe_3O_4$ و Fe_3O_4 استاندارد جهت مقایسه در شکل ۱ نشان داده شده است. اگرچه سطوح نانوذرات مغناطیسی در $IL-Fe_3O_4$ با مایع یونی پوشیده شده است، آنالیز الگوهای XRD نمونه‌های Fe_3O_4 و $IL-Fe_3O_4$ نشان داد که کریستال مگنتیت بسیار مشخص است و به این معنی است که این ذرات دارای ثبات فاز هستند. در ضمن عدم وجود پیک Fe_2O_3 که از زاویه 2θ ، ۲۰ تا 30° درجه است، ثابت کرد که پودر سیاه Fe_3O_4 بود و بنابراین ما می‌بینیم که هیچ ناخالصی Fe_2O_3 مشاهده نشد.



شکل ۱: طیف XRD نمونه Fe_3O_4 استاندارد و $IL-Fe_3O_4$.

موقعیت ساختاری و مورفولوژی سطح Fe_3O_4 عامل دار شده توسط میکروسکوپ SEM در شکل ۲ نشان داده شده است، با توجه به شکل مشخص می‌شود که سطح نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با مایع یونی به شکل یکنواخت نیست و شبه کروی است. تصویر TEM نانوذره سنتز شده نیز در شکل ۳

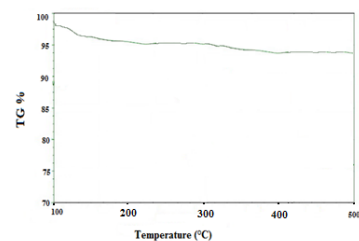
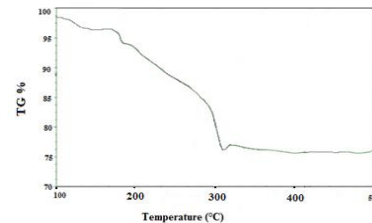


شکل ۵: طیف FTIR مربوط به الف) Fe_3O_4 استاندارد، ب) $IL-Fe_3O_4$ و ج) مایع یونی.

۳ تا ۱۲ بررسی شد. برای این منظور، ابتدا ۲۵ ml محلول 20 mgL^{-1} با افزایش مقادیر مناسب از هیدروکلریک اسید یا سود 0.1 M ، در pHهای مختلف تهیه گردید. محلول‌ها به مدت ۱۰ min در مجاورت با ۱ ml نانوذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده با مایع یونی بر روی شیکر هم زده شدند. نتایج بر اساس شکل ۶ نشان داد که در pHهای بالاتر سطح نانوذرات بار منفی پیدا می‌کند و مایع یونی بهتر روی سطح نانوذرات قرار می‌گیرد و حذف رنگ آنیونی با کارایی بالاتری اتفاق می‌افتد. بیشترین درصد حذف در $\text{pH}=10$ می‌باشد که به عنوان pH بهینه انتخاب شد. در pHهای بالاتر از ۱۰ بین یون‌های OH^- و رنگ آنیونی رقابت بوجود می‌آید و باعث کاهش میزان جذب رنگ می‌شود.

لذا $\text{pH}=10$ ، به عنوان pH بهینه برای آزمایشات بعدی انتخاب شد. همچنین در مقاله‌ای که توسط ناصر دلالی و همکاران کار شده است بیشترین درصد حذف در $\text{pH}=10$ می‌باشد [۳۰].

استفاده شد. طیف نانوذرات مغناطیسی آهن و نانوذرات مغناطیسی آهن پوشیده با مایع یونی و مایع یونی ۱- تترادسیل-۳-متیل ایمیدازولیوم در شکل ۵ نشان داده شده است.

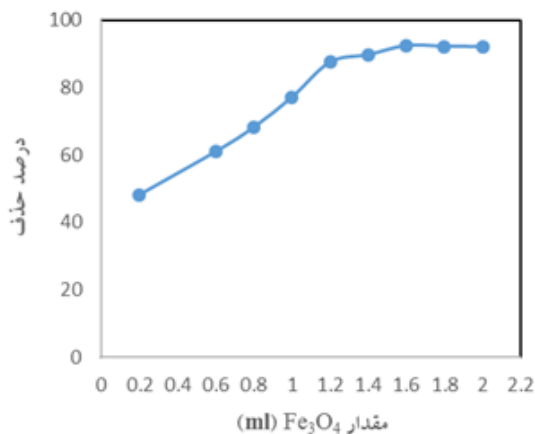


شکل ۴: طیف TGA مربوط به الف) Fe_3O_4 استاندارد و ب) $IL-Fe_3O_4$.

همان‌طور که می‌بینیم، تفاوت‌های آشکاری با همدیگر دارند. در شکل ۵ پیک ظاهر شده در عدد موجی 3455 cm^{-1} متعلق به ارتعاش کششی OH- می‌باشد که به گروه‌های OH- سطح نانوذرات مغناطیسی مربوط است. باندهای با عدد موجی کمتر از 700 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش پیوندهای Fe-O در اکسید آهن است. باند جذبی پیوندهای Fe-O توده مغناطیس در $570/9 \text{ cm}^{-1}$ طیف IR نشان داد که سطح نانوذرات Fe_3O_4 به خوبی با مایع یونی اصلاح شده است.

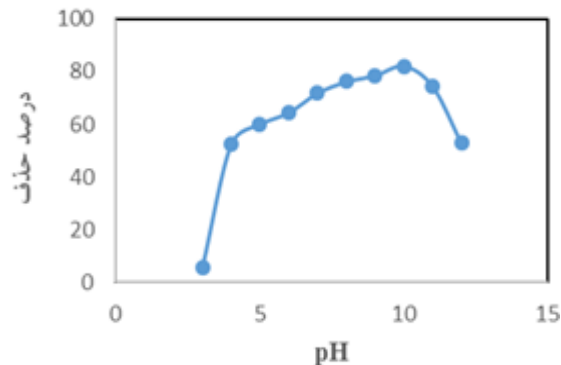
۲-۳- بررسی متغیرهای تاثیرگذار بر فرآیند حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط جاذب

برای بررسی اثر pH، کلیه آزمایش‌های جذب در مقادیر pH



شکل ۷: تاثیر مقدار Fe₃O₄ بر روی حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ با استفاده از جاذب نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با مایع یونی، شرایط: pH=۱۰، زمان ۱۰ min، غلظت رنگ ۲۰ ppm و مقدار مایع یونی ۰/۶ ml.

شکل ۸ درصد حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ را در مقابل مقادیر مشخص از مایع یونی نشان می‌دهد. همانطور که می‌بینیم در غیاب مایع یونی، رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ به سختی روی نانوذرات مغناطیسی جذب سطحی می‌شود. با افزودن مایع یونی تا ۰/۸ ml درصد حذف افزایش می‌یابد و بعد از آن با اضافه کردن بیشتر مایع یونی، درصد حذف بدلیل تجمع مایع یونی در محلول که می‌تواند با مایع یونی حالت آزاد جهت جذب سطحی بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی رقابت کند، کاهش می‌یابد. نتایج مطالعه حاضر نشان داد که برهمکنش آبرگیز نقش مهمی در فرآیند جذب سطحی بازی می‌کند. بنابراین ۰/۸ ml مایع یونی با غلظت ۱۰۰۰ ppm به عنوان حجم بهینه مایع یونی جهت افزایش راندمان استخراج انتخاب گردید. غلظت رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ پارامتر دیگری است که می‌تواند روی فرآیند جذب تاثیر بگذارد و گستره‌ای از غلظت رنگ را که قابل حذف شدن است تعیین می‌کند. نتایج درصد حذف رنگ بر حسب غلظت آن در شکل ۹ نشان داده شده است که براساس آن جاذب IL-Fe₃O₄ بهترین ظرفیت جذب را برای غلظت ۲۵ ppm نشان داد و بعد از آن با افزایش غلظت رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ کارایی جاذب کاهش می‌یابد.

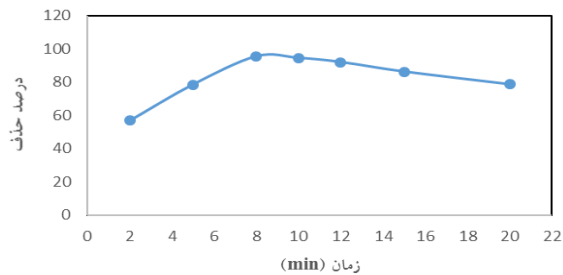


شکل ۶: تاثیر pH بر روی حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ با استفاده از جاذب نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با مایع یونی، شرایط: زمان ۱۰ min، غلظت رنگ ۲۰ ppm و مقدار جاذب ۰/۱ ml.

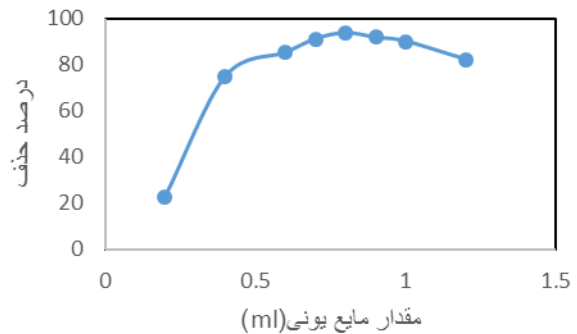
هدف از بررسی اثر مقدار نانوذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده، انتخاب کمترین مقدار جاذبی است که بطور تکرارپذیر، بیشترین درصد حذف رنگ را داشته باشد بدین منظور، مقادیر مختلفی از Fe₃O₄ سنتز شده در گستره ۲-۰/۲ g در حجم ۲۵ ml از محلول ۲۰ mg/L رنگ به مدت ۱۰ دقیقه بر روی شیکر قرار گرفتند. سپس مقادیر جذبشان با دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی-ماوراء بنفش تعیین شدند. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار Fe₃O₄ تا ۱/۶ ml درصد حذف رنگ نیز افزایش می‌یابد (شکل ۷). این پدیده را می‌توان به افزایش مکان‌های سطح تماس Fe₃O₄ و افزایش بیشتر دسترسی به مکان‌های جذب توسط مولکول‌های رنگ نسبت داد. در مقدار بیشتر از ۱/۶ ml افزایش قابل توجهی در درصد حذف رنگ مشاهده نشد. بنابراین مقدار ۱/۶ ml Fe₃O₄ به عنوان مقدار بهینه گردید.

در مقاله‌ای که توسط احمدی و همکاران انجام شده است نتایج مشابهی با مقاله حاضر با نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با مایع یونی به عنوان جاذب برای حذف رنگ راکتیو را نشان می‌دهد [۳۱].

مایع یونی ۱-ترادسیل-۳-متیل ایمیدازولیوم برومید نقش سورفکتنت را در حذف رنگ آنیونی راکتیو قرمز ۱۹۸ با نانوذرات مغناطیسی ایفا می‌کند که با حضور آن در محیط کارایی حذف رنگ به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد.



شکل ۱۰: تاثیر زمان تماس بر روی حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ با استفاده از جاذب نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با مایع یونی، شرایط: $\text{pH}=10$ ، غلظت رنگ ۲۰ ppm، نانوذرات مغناطیسی ۱/۶ ml و مایع یونی ۰/۸ ml.



شکل ۸: تاثیر مقدار مایع یونی بر روی حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ با استفاده از جاذب نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با مایع یونی، شرایط: $\text{pH}=10$ ، زمان ۱۰ min، غلظت رنگ ۲۰ ppm و مقدار نانوذرات مغناطیسی ۱/۶ ml.

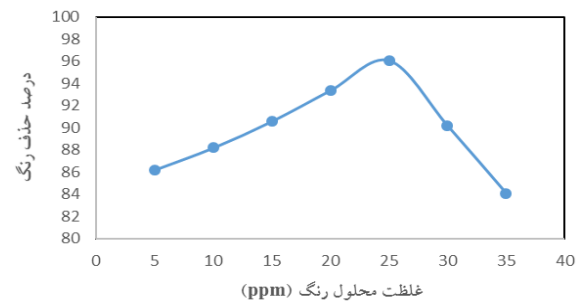
۳-۳- طراحی آزمایش

برای به منظور کسب اطلاعات بیشتر در مورد بهینه‌سازی فرآیند حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ بر روی نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده و تعیین سهم هر یک از پارامترهای مؤثر در فرآیند جذب سطحی از طراحی آزمایش با استفاده از روش تاگوچی بهره برده شده است. برای بدست آوردن تعداد آزمایش‌های لازمه از خاصیت آرایه‌های متعامد استفاده می‌شود.

چهار متغیر مؤثر در فرآیند جذب سطحی حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸، شامل غلظت اولیه آلاینده، مقدار جاذب، pH و زمان به عنوان متغیرهای اصلی در نظر گرفته شد. هر یک از این فاکتورها نیز در سطح مورد بررسی قرار گرفته که فاکتورهای مورد استفاده و سطوح آنها در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: فاکتورها و سطوح آنها برای طراحی آزمایش.

فاکتور	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
غلظت اولیه (RR198) (mgL^{-1})	۱۰	۲۰	۳۰
مقدار نانوجاذب (mL)	۰/۲	۱	۱/۶
زمان (min)	۵	۱۰	۱۲
pH	۴	۷	۱۰

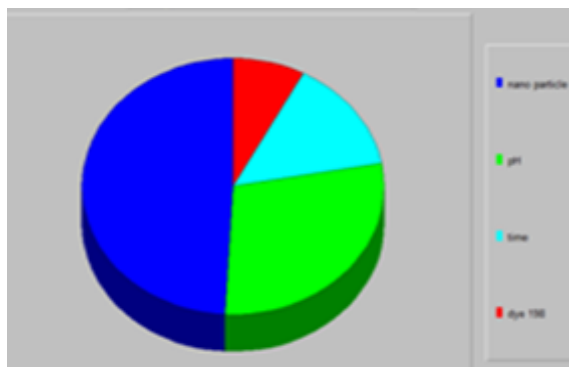


شکل ۹: تاثیر غلظت اولیه رنگ بر روی حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ با استفاده از جاذب نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با مایع یونی، شرایط: $\text{pH}=10$ ، زمان ۱۰ min، مقدار نانوذرات مغناطیسی ۱/۶ ml و مقدار مایع یونی ۰/۸ ml.

در روش تجزیه‌ای، هر چه زمان تماس جاذب و محلول کمتر باشد، یا به عبارتی دیگر، هر چه گونه‌های جذب شونده در مدت زمان کوتاه‌تری جذب جاذب شوند، روش سریع‌تر و مطلوب‌تر است. به منظور بررسی این پارامتر، در هر مرحله ۲۵ ml از محلول ۲۵ $\mu\text{g/mL}$ رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ با $\text{pH}=10$ را به ۱/۶ ml Fe_3O_4 و ۰/۸ ml مایع یونی اضافه کرده و با دستگاه شیکر، در زمان‌های متفاوتی هم زده شدند. نتایج بدست آمده در شکل ۱۰ نشان داد که بعد از گذشت ۸ دقیقه، درصد حذف به ماکزیم مقدار خود رسیده است. بنابراین مدت زمان ۸ دقیقه به عنوان مدت زمان بهینه انتخاب شد.

جدول ۲: نتایج تجربی بدست آمده برای آرایه I.9.

شماره آزمایش	درصد حذف R%(1)	درصد حذف R%(2)	میانگین درصد حذف
۱	۵/۲	۵/۶	۵/۴
۲	۷۲/۱	۷۱/۴	۷۱/۷۵
۳	۹۲/۸	۹۳/۱	۹۲/۹۵
۴	۴۸/۱	۴۶/۳	۴۷/۲
۵	۵۱/۸	۵۲/۲	52
۶	۶۶/۴	۶۵/۳	۶۵/۸۵
۷	۳۳/۸	۳۳/۴	۳۳/۶
۸	۷۱/۲	۷۲/۸	۴۲
۹	۵۶/۱	۵۴/۸	۵۵/۴۵

شکل ۱۱: نمودار اهمیت فاکتورهای موثر در فرآیند حذف RR(198) بوسیله نانوذرات Fe₃O₄ عامل دار شده.

۴- نتیجه گیری

نانوذرات فلزی آهن دارای مغناطیسی پذیری بالایی از همتهای اکسیدی شان دارند. با وجود این واکنش پذیری بالا و سمیت شان آن‌ها را برای کاربردهای مستقیم در زیست فناوری و زیستی پزشکی نامناسب می‌نماید. بنابراین نانوذرات فلزی معمولاً لازم است که با پوسته ایزوله کننده در برابر محیط اطراف حفاظت شوند. در این مطالعه هدف سنتز آهن ربای نانویی بود که حاوی گروه‌های مایع یونی ایمیدازولیومی ۱- تترادسیل ۳- متیل ایمیدازولیوم برومید

با در نظر گرفتن ۴ فاکتور در ۳ سطح تغییر برای هر کدام، باید آرایه متعامد مناسب برای آن انتخاب گردد. آرایه مناسب L₉ خواهد بود.

جهت بهینه سازی میزان جذب سطحی بهتر است از روش S/N استفاده شود. در مواردی که پاسخ مورد نظر از نوع Bigger is Better می‌باشد، نسبت S/N از رابطه ۴ بدست می‌آید:

$$\frac{S}{N} = -10 \log \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r \frac{1}{Y_i^2} \quad (۴)$$

T: تعداد تکرار آزمایش

Y_i: نتیجه آزمایش i ام برای هر یک از تعداد آزمایش

برای مشاهده تاثیر منبع نویز بر روی این فرآیند هر آزمایش ۲ بار تحت همان شرایط تکرار می‌شود. نتایج آزمایش‌های انجام گرفته در جدول ۲ گزارش گردیده است.

در روش تاگوچی برای تعیین اثر هر یک از پارامترهای ورودی و سهم هر کدام از فاکتورها در میزان پاسخ، از آنالیز ANOVA استفاده می‌شود. نتایج آنالیز ANOVA در جدول ۳ گزارش شده است. همانطور که در این جدول و مشخص است، مقدار گرم جاذب Fe₃O₄ و سپس pH بیشترین تاثیر را در میان فاکتورهای انتخابی دارند. زمان تماس و غلظت RR(198) کمترین تاثیر را در راندمان فرآیند جذب دارند.

طراحی آزمایش به روش تاگوچی نشان می‌دهد که از پارامترهای موثر در راندمان حذف سطحی RR(198)، بیشترین تاثیر مربوط به مقدار جاذب و کمترین تاثیر مربوط به RR(198) می‌باشد. نتایج آزمایشات بوسیله روش تاگوچی نشان داد که افزایش زمان تماس و pH تاثیر چندانی بر درصد حذف RR(198) ندارد. شکل ۱۱ اهمیت فاکتورهای موثر در فرآیند حذف RR(198) بوسیله نانوذرات را نشان می‌دهد.

جاذب، pH و زمان به عنوان متغیرهای اصلی در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد که بیشترین تاثیر مربوط به مقدار جاذب و کمترین تاثیر مربوط به رنگ RR(198) می باشد. همچنین بررسی نتایج این تحقیق نشان می دهد که نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با مایع یونی می تواند یک جاذب خوب برای حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از محلول های باشد.

سپاسگزاری

از دانشگاه آزاد اسلامی واحد مراغه به دلیل حمایت مالی و امکانات آزمایشگاه قدردانی می گردد.

مراجع

- [1] M. Ghaneian, M. Dehvary, M. Ehrampoush, B. Jamshidi, *Proceedings of the 14th National Conference on Environmental Health*, Kerman, Iran, 2011.
- [2] A.R. Dincer, Y. Gunes, N. Karakaya, *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 2007, 529.
- [3] S. Ledakowicz, M. Solecka, R. Zylla, *J Biotechnol*, **89**, 2001, 75.
- [4] H. Asilian G.R. Moussavi, M. Mahmoudi, *Iranian Journal of Health and Environment*, **3**, 2010, 93.
- [5] L.S. Andrade, L.A.M. Ruotolo, R.C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S.R. Biaggio, *Chemosphere*, **66**, 2003, 2035.
- [6] Y.H. Lee, S.G. Pavlostathis, *Water Res.*, **38**, 2004, 1838.
- [7] N.K. Amin, *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 2009, 52.
- [8] A.E. Nemr, O. Abdelwahab, A. El-Sikaily, A. Khaled, *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 2009, 102.
- [9] S.A. Figueiredo, R.A. Boaventura, J.M. Loureiro, *Sep Purif Technol*, **20**, 2000, 129.
- [10] B.H. Hameed, D.K. Mahmoud, A.L. Ahmad, *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 2008, 65.
- [11] A. Afkhami, M. Saber-Tehrani, H. Bagheri, *Desalination*, **263**, 2010, 240.
- [12] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R.N. Muller, *Chemical Review*, **108**, 2008, 2064.
- [13] Y.B. Luo, Z.G. Shi, Q. Gao, Y.Q. Feng, *J. Chromatogr.*, **218**, 2011, 1353.
- [14] N.W. Li, M.B. Zheng, X.F. Chang, G.B. Ji, H.L. Lu, L.P. Xue, L.J. Pan, J.M. Cao, *Journal of Solid State Chemistry*, **184**, 2011, 953.
- [15] S. Qadri, A. Ganoe, Y. Haik, *Journal of Hazardous Materials*, **169**, 2009, 318.
- [۱۶] طاهره پورصابری، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران، شماره ۲۰۷، ۲۰۱۴.
- [17] Q. Wen, Y. Wang, K. Xu, N. Li, H. Zhang, Q. Yang, State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, 2016.
- [۱۸] محسن زبیب، یاسمن صناعی، "استفاده از نانوکامپوزیت گرافنی مغناطیسی عامل دار شده با مایع یونی در گوگردزایی، سومین کنفرانس بین المللی دستاوردهای نوین پژوهشی در شیمی و مهندسی شیمی، ۱۳۹۵.
- [19] E. Karimi-Pasandideh, R. Rezaei-Kalantary, S. Nasser, A.H. Mahvi, R. Nabizadeh, A. Esrafil, *Iranian Journal of Health and Environment*, **7**, 2014, 289.

بوده و تمایل خوبی نسبت به رنگ آنیونی از خود نشان داد. خصلت مغناطیسی نانوجاذب باعث سهولت در جداسازی با استفاده از یک آهن ربا شد و برهمکنش مایع یونی آن با رنگ آنیونی راکتیو قرمز ۱۹۸، باعث جداسازی در محیط های آبی گردید. نتایج نشان داد که جاذب سنتز شده پتانسیل حذف محلول آبی حاوی رنگ آنیونی راکتیو قرمز ۱۹۸ را دارد. افزایش pH، زمان تماس و مقدار جاذب اثر مثبت در حذف رنگ آنیونی راکتیو قرمز ۱۹۸ داشت. آزمایش های تجربی نشان داد که بهترین شرایط به منظور حذف با جاذب سنتز شده در مقادیر pH برابر ۱۰، زمان ۸ دقیقه، مقدار نانو جاذب ۱/۶ ml، حجم مایع یونی ۰/۸ ml است. بنابراین در مقایسه با سایر روش های حذف رنگ راکتیو ۱۹۸، نانوذرات Fe_3O_4 عامل دار شده جاذب مناسبی می باشند. به عنوان مقایسه می توان به کار تحقیقی بذرفاشان و همکاران اشاره کرد که حداکثر ظرفیت جذب سطحی رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ بر روی نانولوله های کربنی چند جداره معادل ۱۰۰۰ mg حاصل شد. از طرفی نتایج مطالعه نشان داد که بیشترین حذف رنگ با غلظت اولیه ۵۰ mg/L در pH = ۴ معادل ۷۴/۴ درصد بوده و در عین حال مشخص گردید زمان مناسب جهت جذب رنگ ۳ ساعت می باشد [۳۲]. همچنین در تحقیقی که به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد از خاکستر حاصل از ذرات پسته استفاده گردید نتایج این مطالعه نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب خاکستر پوسته میوه پسته معادل ۲۳۸/۱ mg/g، در pH=۲، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۳ g/L می باشد [۳۳]. به منظور کسب اطلاعات بیشتر در مورد بهینه سازی فرآیند حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ بر روی نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده و تعیین سهم هر یک از پارامترهای موثر در فرآیند جذب سطحی از طراحی آزمایش با استفاده از روش تاگوجی بهره برده شده است. برای بدست آوردن تعداد آزمایش های لازمه از خاصیت آرایه های متعامد استفاده می شود. چهار متغیر موثر در فرآیند جذب سطحی حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸، شامل غلظت اولیه آلاینده، گرم

- [28] G. Ghanizadeh, A. Azari, H. Akbari, R. Kalantary, *J Mazandaran University of Medical Sciences*, **25**, 2015, 49.
- [29] A. Seyyed Hamid, D. Parastoo, M. Ahmad, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **35**, 2016, 63.
- [30] N. Dalali, M. Khoramnezhad, M. Habibzadeh, M. Faraji, *International Conference on Environmental and Agriculture Engineering*, 2011.
- [۳۱] سید حمید احمدی، پرستو داوری، حسام دانشیار، "کاربرد نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده با مایعات یونی به عنوان جاذب برای حذف رنگ راکتیو نارنجی ۱۲۲ از نمونه‌های آبی به کمک تکنیک اسپکترومتری UV-Vis، اولین همایش ملی فناوری‌های نوین شیمی و مهندسی شیمی، ۱۳۹۲.
- [۳۲] ادریس بذرافشان، فردوس کرد مصطفی‌پور، محبوبه رضایی، بررسی کارایی نانولوله‌های کربنی چند جداره در حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از محیط‌های آبی، فصلنامه علمی پژوهشی دانشکده بهداشت یزد، ۱۳۹۲.
- [۳۳] ادریس بذرافشان، فردوس کرد مصطفی‌زاده، بهنام باریک‌بین، "حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از محلول‌های آبی با استفاده از خاکستر حاصل از زایدات پسته، مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، ۱۳۹۱.
- [20] G. Absala, M. Asadi, S. Kamran, L. Sheikhan, D.M. Goltz, *Journal of Hazardous Materials*, **192**, 2011, 476.
- [21] Y. Shen, J. Tang, Z. Nie, Y. Wan, Y. Ren, Y. Zuo, *Separation and Purification Technology*, **68**, 2009, 312.
- [۲۲] مهدی بهرامی، سعید برومند نسب، حیدرعلی کشکولی، احمد فرخیان فیروزی، علی‌اکبر بابایی، حذف کادمیوم از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات مگنتیک اصلاح شده، مجله سلامت و محیط، فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، ۱۳۹۲، ۲۲۱-۲۳۲.
- [۲۳] رسول نورالنسا، طراحی و تحلیل آزمایش‌ها، تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۹۳، ۲۰۰-۳۰۰.
- [۲۴] الهام زینالی، طراحی آزمایش به روش تاگوشی با استفاده از نرم‌افزار Qualitek، تهران، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، ۱۳۸۷، ص ۸۶-۱۰.
- [25] S. Aber, A. Khataee, M. Sheydaei, *Bioresource Technology*, **100**, 2009, 6586.
- [26] N. Ziaefar, M. Khosravi, M.A. Behnajady, M.R. Sohrabi, *Science & Technology*, **5**, 2015, 721.
- [27] A. Azari, M. Gholami, Z. Torkshavand, *J Mazandaran University of Medical Sciences*, **24**, 2015, 333-347.