

حذف متیلن بلو از محلول آبی با استفاده از نانوجاذب آهن مغناطیس اصلاح شده با گوانیدین

سمیه نجفی^۱، فرهاد سلیمی*^۲ و چنگیز کرمی^۲

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران

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

تاریخ پذیرش: ۹۶/۷/۳۰

تاریخ دریافت: ۹۶/۱/۱۹

چکیده

هدف از این مطالعه سنتز نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده با گوانیدین و بررسی توانایی رنگبری رنگ متیلن بلو از نمونه فاضلاب واقعی می‌باشد. مشخصات فیزیکی و ساختاری جاذب سنتز شده با استفاده از تکنیک‌های TEM، SEM و FTIR بررسی شد و اثر فاکتورهای pH، غلظت جاذب و متیلن بلو، زمان تماس و دما بر روی آن بررسی شد. شرایط بهینه جذب رنگزا عبارتند از: pH=6، زمان تماس 30 min و دوز جاذب 2/5 g/L در دمای اتاق. داده‌های ایزوترم تعادلی جذب نشان داد که فرآیند جذب با مدل لامگومیر مطابقت داشته و از سینتیک جذب مرتبه دوم پیروی می‌کند. مطالعه حاضر نشان داد که نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده با گوانیدین علاوه بر ویژگی‌هایی مانند جداسازی ساده و سریع، پتانسیل بالایی برای رنگبری متیلن بلو دارند. بنابراین، می‌توان آن را برای جذب و جداسازی چنین آلاینده‌هایی از محلول‌های آبی به کار برد.

کلمات کلیدی: جذب، متیلن بلو، آهن مغناطیسی اصلاح شده با گوانیدین، ایزوترم جذب، سینتیک جذب.

مقدمه

مطالعات آزمایشگاهی در خصوص تصفیه فاضلاب این صنایع ضروری است [۱]. بسیاری از مواد شیمیایی مصرفی آلی به‌ویژه رنگزاهای کمپلکس با روش‌های متداول قابل تجزیه و حذف نیستند. جدای از نوع رنگزا و غلظت آن، مواد شیمیایی همراه آن نیز باعث می‌شود که مطالعات و بررسی‌های آزمایشگاهی برای انتخاب روش تصفیه مناسب اعم از روش‌های شیمیایی و یا بیولوژیکی جایز اهمیت شناخته شود [۲]. فاضلاب این صنایع شامل انواع رنگزاهای و مواد متنوع شیمیایی الی و معدنی است [۳].

صنایعی مانند نساجی و رنگسازی همواره با مشکل حذف رنگزا و مواد آلی فاضلاب صنعتی روبرو بوده‌اند. با توجه به تلاش صنایع نساجی برای ارائه فرآورده‌های متنوع، به کار بردن مواد شیمیایی متفاوت به ویژه رنگزاهای جدید در این صنایع و تولید فاضلاب‌های پیچیده که ترکیبی از مواد شیمیایی گوناگون است اجتناب‌ناپذیر می‌باشد. لذا انجام

*مسئول مکاتبات

f.salimi@iauaksh.ac.ir

آدرس الکترونیکی
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2017.2601.2214)

نگرانی عمده زیست محیطی از فاضلاب این صنایع مربوط به محتوای رنگزا بسیار شدید و همچنین میزان COD بالای آنهاست. اغلب رنگزها در مواجهه با نور، آب یا فعل و انفعالات شیمیایی نسبت به کم رنگ شدن مقاوم هستند [۴]. تاکنون فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی مختلفی مانند ترسیب شیمیایی، جذب، الکتروکواگولاسیون و ... جهت تصفیه این فاضلابها استفاده شده است [۵]. استفاده از مواد اکسند قوی مانند کلر، ازن یا آب اکسیژنه مورد مطالعه زیادی قرار گرفته، ولی افزون بر تشکیل مواد واسطه‌ای خطرناک (مثل تری هالومتانها)، این روشها بسیار پرهزینه بوده و لذا هنوز کاربرد زیادی در سیستم های واقعی ندارد [۶ و ۷]. سیستم‌های فیزیکی- شیمیایی مثل جذب سطحی با بهره‌گیری از پودر کربن فعال کربن فعال گرانول، خاک اره نجاری، انواع رزینها و خاک رس (کائولن) همواره مورد توجه قرار داشته‌اند ولی این روشها مواد جامد ضایعات زیادی تولید کرده و لذا برای کاربرد صنعتی مناسب نیستند [۸]. در سالهای اخیر کارهای زیادی در زمینه حذف مواد رنگی از آب انجام گرفته است [۹ و ۱۰]. که این روشها مشکلات خاص خودشان از جمله زمان‌بر بودن و ظرفیت کمی برای جدا حذف دارند که این امر موجب این شده که مواد جدید ساخته شود که یکی از این مواد نانو ذرات مغناطیسی می‌باشد. نانوذرات مغناطیسی به ذراتی با ماهیت مستقل و با ابعاد حداکثر ۱۰۰ nm و دارای خواص مغناطیسی اطلاق می‌شود. [۱۱] این ذرات دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بی نظیری هستند که به‌طور چشم‌گیری متفاوت از حالت توده‌ای مواد است [۱۲]. در بین انواع ذرات در اندازه نانو، نانوذرات مغناطیسی به دلیل جداسازی آسان با یک میدان مغناطیسی خارجی و ظرفیت بالای آن‌ها برای استفاده در زمینه‌های گوناگون مانند کاربردهای یولوژیکی [۱۳]، کاتالیست [۱۴] تحقیقات زیست پزشکی [۱۵] و ... بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند. نانوذرات

اکسید آهن به‌ویژه نانوذرات سوپر پارامغناطیسی Fe_3O_4 یا مگنتیت بیشترین کاربرد را دارد. علت این امر عدم سمیت، انطباق پذیری زیستی خوب و عدم حفظ مغناطیس باقی مانده، پس از حذف میدان مغناطیسی خارجی است [۱۶]. همچنین با اصلاح سطح می‌توان نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن را با گروه‌های ویژه‌ای مانند گروه‌های هیدروکسی، اسیدی و آمینی عامل‌دار نمود تا برای اتصال بیشتر با مولکول‌های زیستی، با کاربردهای گوناگون مناسب باشند [۱۷]. در سالهای اخیر کاربرد نانوذرات مغناطیسی به‌عنوان جاذب مورد بررسی قرار گرفته است که از جمله [۱۸-۲۰]. با توجه به خواص ویژه نانو ذرات مغناطیسی آهن و کارهای قبلی صورت گرفته در این تحقیق ابتدا نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با گوانیدین را ساخته و مشخصات فیزیکی و ساختاری جاذب سنتز شده را با استفاده از تکنیک‌های SEM، TEM و FTIR بررسی شد. اثر عواملی مانند pH، غلظت محلول متیلن بلو و جاذب، زمان تماس و دما برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی، ایزوترم‌های تعادلی و سینتیک فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفته و در نهایت کارایی آن در جذب متیلن بلو از نمونه فاضلاب واقعی بررسی شد.

روش تحقیق

مواد و واکنش‌گرها

نمک‌های آهن ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و $FeCl_3 \cdot 6H_2O$)، متیلن بلو، آمونیاک ۳۰٪، متانول، سدیم بی کربنات و کلروپروپیل تری متوکسی سیلان (CPTMS) با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک خریداری شده‌اند. گوانیدین هیدروکلراید از شرکت سیگما تهیه شد. اتانول مورد استفاده در این پروژه از شرکت تولید مواد اولیه داروپخش (تماد) تهیه شد. در تمامی مراحل از آب یون‌زدائی شده (تهیه شده از شرکت مرک) استفاده شده است.

دستگاه‌ها و تجهیزات مورد نیاز

اندازه‌گیری جذب محلول‌های حاوی ماده رنگزا توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر ورین^۱ مدل Carry 50 ساخت کشور امریکا انجام گرفته است. حداکثر جذب متیلن بلو در (λ_{max}) 665 مورد مطالعه قرار گرفت [۲۱]. تصاویر TEM با استفاده از دستگاهی با مدل PHILIPS CM30 در 200 kV استفاده شد. برای این منظور نمونه‌های پودر شده نانوذرات را در آب خالص با دستگاه التراسونیک پخش کرده و سپس (برای مشاهده TEM) برروی گرید مس^۲ ریخته شد. برای مشاهده مورفولوژی سطح از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با مدل HITACHI S-4160 استفاده می‌شود.

ساخت نانوذرات مگنتیت به‌عنوان جاذب در حذف رنگزای متیلن بلو

در این کار تحقیقاتی نانوذرات مگنتیت با استفاده از روش هم‌رسوبی طبق روش [۲۲] تهیه شدند. که به‌صورت مختصر نانوذرات مغناطیسی از محلول قلیایی آهن (II) و آهن (III) (به نسبت مولی ۱ به ۲) در دمای 80°C به روش هم‌رسوبی تهیه می‌شوند. در یک بالن ۲۵۰ mL دو دهانه مجهز به هم‌زن مغناطیسی، نمک‌های $(5/2\text{ g}) \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $(2\text{ g}) \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ در ۱۰۰ mL آب مقطر تحت گاز نیتروژن با استفاده از هم‌زن به‌شدت بهم زده شد. سپس ۲۵۰ cc محلول NaOH (۱/۵ M) به مخلوط اضافه گردید و در دمای 80°C به‌مدت ۱ hr هم زده شد. در پایان، با استفاده از ۲۰۰ cc آب مقطر در چهار مرحله محصول شسته شد. همچنین نانوذرات مگنتیت تهیه و شسته شده به‌صورت محلول در آب یون‌زدائی شده نگهداری شدند.

عامل‌دار کردن نانوذرات مگنتیت برای حذف متیلن بلو

به‌دلیل وجود گروه‌های عاملی بر روی سطح گوانیدین‌ها و همچنین این مواد بازهای بسیار قوی‌ای هستند که برای کمپلکس دادن با یون‌های فلزی و کاتیون‌ها مناسب هستند و pKa آنها برابر با ۱۳/۴ می‌باشد [۲۳]. در محیط‌های قلیایی گوانیدین

به صورت دوقطبی جزئی در می‌آید که می‌تواند به‌عنوان ماده واسطه برای جذب رنگ کاتیونی استفاده شوند. جهت عامل‌دار کردن آهن مغناطیسی $1/2\text{ g}$ نانوذرات مگنتیت در محلول حاوی 100 cc آب یون‌زدائی شده و 100 cc اتانول حل شده و در حمام مافوق صوت قرار داده شد. پس از گذشت ۳۰ min $2/5\text{ cc}$ کلروپروپیل تری متوکسی سیلان (CPTMS) ۹۹٪ تحت ارتعاشات مافوق صوت افزوده شد. هم خوردن تحت جو نیتروژن و در دمای کنترل شده 80°C ۳۳-۳۸ به‌مدت ۸ hr ادامه پیدا کرد. سوسپانسیون حاصل توسط سانتریفیوژ جدا شده و رسوب حاصل مجدداً در محلول اتانول پخش و ۱۰ min تحت امواج مافوق صوت قرار گرفت. سوسپانسیون حاصل این بار توسط آهن‌ریا با قدرت ۴/۲ تسلا جدا شده و پنج مرتبه هر بار با 5 cc اتانول شسته شد. به این ترتیب کامپوزیت مگنتیت سیلیکا تهیه شد و تا مرحله بعدی عامل‌دار سازی در یخچال نگهداری شد. 1 g از کامپوزیت سیلیکا-مگنتیت به کمک امواج مافوق صوت در 8 cc تولوئن حل شد. سپس $0/382\text{ g}$ گوانیدین هیدروکلرید و $0/672\text{ g}$ سدیم بی کربنات به آن افزوده و ۲۸ hr تحت رفلاکس قرار گرفت. رسوب سیاه نهایی توسط مگنت خارجی جداسازی و دو مرتبه، یک‌بار با مخلوط هم حجم از دی‌کلرومتان و اتانول و سپس دی‌کلرومتان شسته شد تا گوانیدین‌های واکنش نداده از سطح نانوذرات پاک شوند. رسوب به‌دست آمده پس از خشک شدن در دمای 38°C در یخچال نگهداری شد.

بازیابی جاذب**تعیین ترکیب حلال واجذب**

در کاربردهای صنعتی استفاده مجدد از جاذب حائز اهمیت است پس باید بازیابی جاذب محاسبه گردد. بهترین محلول‌ها برای بازیابی متیلن بلو، محلول‌های حاوی اتانول و متانول (به‌عنوان قوی ترین حلال‌های واجذبی) هستند.

1. Varian
2. Copper grid

استفاده شد. شکل ۱ طیف مادون قرمز نانوذرات مگنتیت را نشان می‌دهد. در این شکل طیف‌های FT-IR مربوط به نانوذره مغناطیسی مگنتیت عریان، عامل‌دار شده با گروه سیلیکا و عامل‌دار شده با گوانیدین را نشان می‌دهد. مشاهده شد در هر سه طیف، نوار جذبی قوی در حدود 634 cm^{-1} وجود دارد. این نوار جذبی قوی مربوط به کشش پیوند Fe-O مگنتیت است که حتی پس از اصلاح با سیلیکا و گوانیدین نیز دیده می‌شود. پیک موجود در نمونه‌های اصلاح شده نسبت به آهن مغناطیسی تنها قوی‌تر شده است که دلیل آن همپوشانی پیک C-Cl با پیک Fe-O می‌باشد. ورود سیلیکا به سطح نانوذرات مگنتیت باعث ایجاد نوار در فاصله 1020 تا 1110 cm^{-1} شده که مربوط به پیک Si-O-Si می‌شود. ارتعاشات C-N در حدود 1443 cm^{-1} دیده می‌شود. با توجه به شکل باند قوی در حدود 3385 cm^{-1} مربوط به گروه‌های NH_2 و NH می‌باشد [۲۴] و باند C-N در حدود 1442 cm^{-1} اتفاق می‌افتد. پیک در حدود 2930 cm^{-1} مربوط به کشش باند C-H گروه‌های CH_2 است، درحالی‌که باند تشکیل شده در حدود 1632 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات N=C می‌باشد. مقایسه طیف‌های مربوط به آهن مغناطیسی عامل‌دار شده با گروه سیلیکا و گوانیدین نشان می‌دهد که اصلاح با گوانیدین منجر به جابه‌جایی پیک‌های آهن مغناطیسی عامل‌دار شده با گروه سیلیکا شده است که این امر ثابت می‌کند که یکی از گروه‌های NH_2 گوانیدین با کربنی که شامل گروه کلر است واکنش جانشینی انجام داده و با تشکیل پیوند کوالانسی روی سطح قرار گرفته است. فرآیند واکنش گوانیدین با سطح آهن مغناطیسی به صورت زیر در شکل ۲ نمایش داده شده است:

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی تونلی (TEM)

در شکل ۳ عکس‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوذرات مگنتیت عامل‌دار شده نشان داده شده است.

برای به دست آوردن بهترین نتیجه، ۶ محلول به ترتیب جدول ۱ تهیه کرده و ۵ cc از هر کدام به 0.05 g از جاذب نانوذرات مگنتیت عامل‌دار شده با گوانیدین به آن افزوده شد و به مدت ۳۰ min در حمام مافوق صوت قرار گرفت و طبق دستور کار استخراج جداسازی شدند. محلول روئی برای اندازه‌گیری متیلن بلو استفاده شد.

جدول ۱ محلول‌های واجذب متیلن بلو

شماره محلول	ترکیب حلال واجذب
۱	۵ cc متانول
۲	۲/۵ cc متانول + ۲/۵ cc آب یون‌زدایی شده
۳	۱ cc متانول + ۴ cc آب یون‌زدایی شده
۴	۵ cc اتانول
۵	۲/۵ cc اتانول + ۲/۵ cc آب یون‌زدایی شده
۶	۱ cc اتانول + ۴ cc آب یون‌زدایی شده

تعیین حجم مناسب برای واجذب

برای تعیین حجم بهینه برای واجذب متیلن بلو، آزمایش قبل در حجم‌های ۱ تا ۱۰ cc از حلال واجذب، صورت پذیرفت.

تعیین مقادیر متیلن بلو جذب شده و درصد جذب متیلن بلو

مقدار متیلن بلو جذب شده در زمان تعادل mg/g از فرمول زیر به دست می‌آید:

$$Q = (C_0 - C_t) \times V / m \quad (1)$$

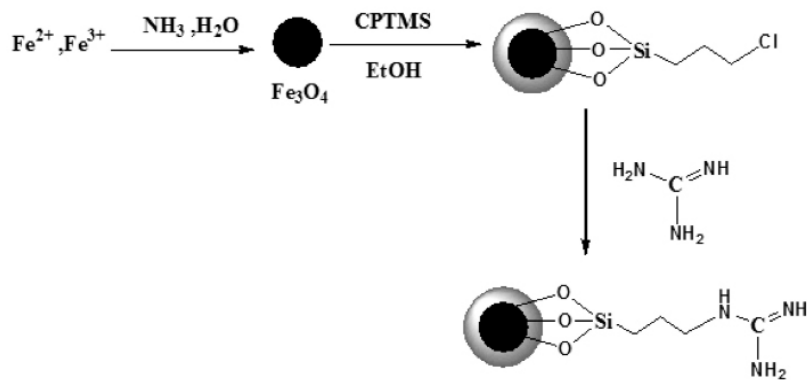
که در آن Q برابر مقدار متیلن بلو جذب شده (mg/g)، C_0 برابر غلظت اولیه متیلن بلو در محلول، C_t غلظت نهایی متیلن بلو، V حجم محلول است که برابر ۲۰ cc در نظر گرفته شده و m جرم جاذب (0.05 g) است. همچنین درصد جذب متیلن بلو از طریق محاسبه زیر به دست می‌آید:

$$\% A = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 \quad (2)$$

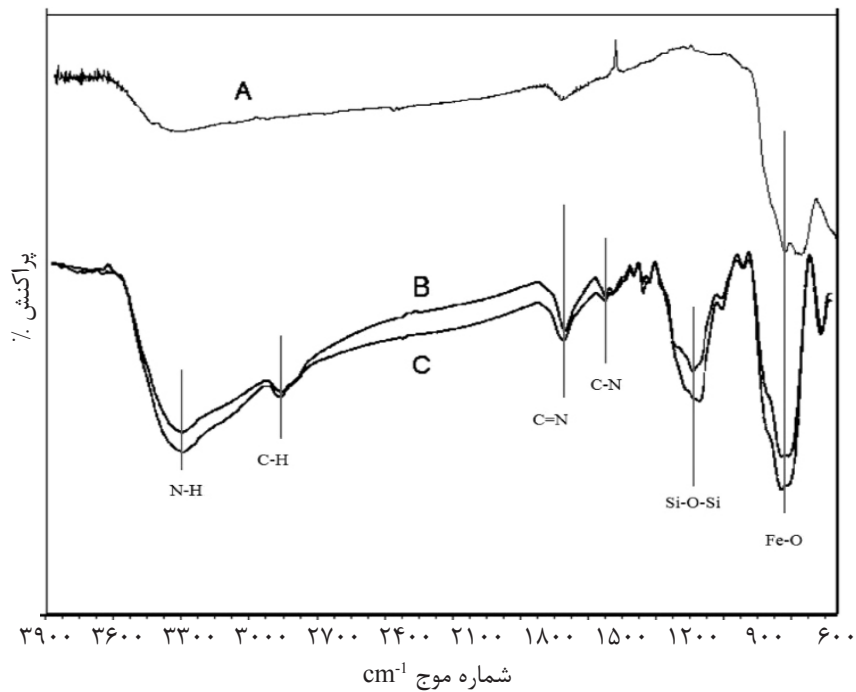
بحث و نتایج

طیف مادون قرمز

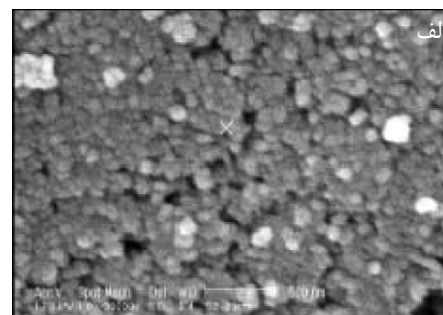
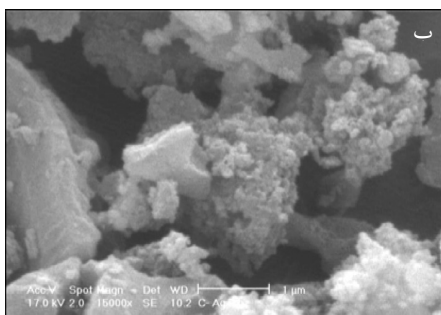
برای مشخصه‌یابی این نانوکامپوزیت از طیف FT-IR



شکل ۱ واکنش بین آهن مغناطیسی و گوانیدین

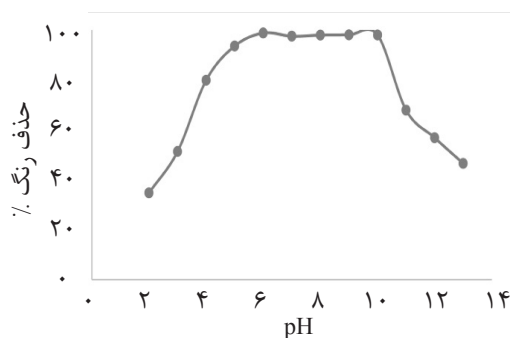


شکل ۲ طیف مادون قرمز نانوذرات مگنتیت عریان (A)، مگنتیک عامل دار شده با گروه سیلیکا (B) و گوانیدین (C)



شکل ۳ تصویر SEM الف) نمونه مگنتیت عریان ب) نانوذرات مگنتیت عامل دار شده با سیلیکا و گوانیدین

پایین ساختار جاذب با دریافت H^+ از محیط روی سطح گوانیدین به شکل بار مثبت تبدیل می‌شود که باعث می‌شود هر دو دارای بار مثبت بوده که مقدار جذب در کم‌ترین حالت خود در pH پایین اتفاق می‌افتد که با افزایش pH از بار سطح کاهش می‌یابد و مقدار جذب افزایش پیدا می‌کند و از pH ۶ تا ۱۰ بیشترین مقدار خود را دارد. در pHهای بالاتر از ۴ تقریباً تمام متیلن بلو به فرم 100% کاتیونی با بار $+1$ روی گوگرد میانی است. همچنین در pHهای زیر ۱۰ گوانیدین به فرم مولکولی در سطح نانوذره موجود است. به این ترتیب بار جزیی موجود در سر آمینی آزاد گوانین به‌طور جزیی منفی بوده و قابلیت جذب گونه‌های با بار مثبت را دارد. در مطالعه‌ای که Kushwaha و همکاران بر روی جاذب کربن فعال حاصل از مواد زائد کشاورزی بر روی حذف متیلن بلو و متیلن گرین از محلول‌های آبی انجام دادند، مشخص شد که با افزایش pH کارایی حذف افزایش می‌یابد [۲۵]. همچنین در مطالعه دیگری که توسط Pavan و همکاران انجام پذیرفت نیز مشاهده شد که با افزایش pH فرآیند حذف تا 96% افزایش می‌یابد که این مساله به حضور فرم کاتیونی متیلن بلو در pHهای بیشتر از ۴ نسبت داده شد [۲۶]. برخلاف این نتایج در مطالعه‌ای که توسط Kamal Amin با جاذب تهیه شده از باگاس بر روی رفتار جذب رنگ‌زا انجام شد، مشاهده شد که با افزایش pH در ۹ تا ۱۰ میزان حذف نیز کاهش یافته و به حدود 51% می‌رسد [۲۷].



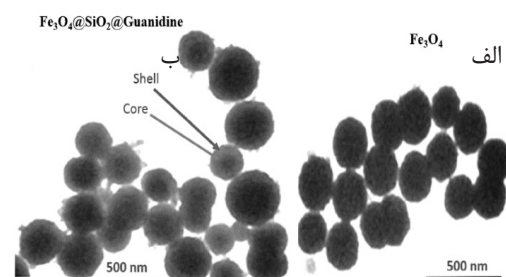
شکل ۵ اثر pH محلول بر میزان بازیابی متیلن بلو از ۲۰/۰ cc محلول حاوی ۸/۵ mg متیلن بلو

از این عکس‌ها می‌توان به ریخت‌شناسی و یکنواختی نمونه که از ذرات کروی و مجزا در ابعاد نانو تشکیل شده است، پی برد. در شکل ۴ به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نانوذرات مگنتیت عامل‌دار شده و عریان، در مقیاس 500 nm نشان داده شده است. مقایسه نتایج عکس‌های TEM به‌خوبی نشان می‌دهند که گروه‌های سیلیکا و گوانیدین به‌صورت ابری بر روی آهن مغناطیسی قرار گرفته‌اند و قطر ذرات افزایش یافته است که در شکل B به‌خوبی این ابر دیده می‌شود. نتایج TEM نشان می‌دهد که اندازه ذرات تشکیل شده در حدود 200 nm می‌باشد که بعد از عامل‌دار کردن اندکی افزایش یافته است.

بهینه‌سازی شرایط حذف با جاذب مغناطیسی

بررسی اثر pH در محلول استخراجی

جذب متیلن بلو روی نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با گوانیدین در گستره pH ۱۳-۲ بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که بیش‌ترین جذب متیلن بلو توسط جاذب در گستره pH = ۶ تا pH = ۱۰ رخ می‌دهد. به همین دلیل این بازه pH به‌عنوان مقدار بهینه جهت ادامه مراحل انتخاب گردید. نتایج حاصله در شکل ۵ مشاهده می‌گردد. منحنی جذب متیلن بلو ابتدا با افزایش pH دارای یک شیب صعودی است که از pHهای بزرگ‌تر از ۵ به‌صورت افقی در می‌آید و تا pH ۱۰ این روند ادامه دارد که دلیل این امر می‌تواند در ساختار جاذب مورد بررسی قرار داد که با توجه به این مولکول متیلن بلو به‌صورت یک رنگزای کاتیونی می‌باشد و در pHهای



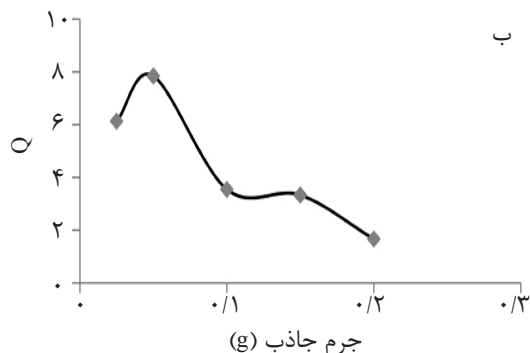
شکل ۴ تصویر TEM (الف) نمونه مگنتیت عریان (ب) نانوذرات مگنتیت عامل‌دار شده با سیلیکا و گوانیدین

۰/۱۵ g و ۰/۲ g جاذب مورد آزمایش قرار گرفت. شکل ۶- ب نمودار جذب بر حسب مقدار جاذب، را برای متیلن بلو شوییش شده از جاذب نشان می‌دهد. نمودار مبین مقدار متیلن بلو موجود در محلول شوییش شده برای مقادیر مختلف جاذب است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار جاذب مقدار متیلن بلو جذب شده به‌طور خطی کاهش می‌یابد که به این دلیل است که با افزایش جرم جاذب در محلول، برخی از جایگاه‌های فعال جذب به‌دلیل ممانعت فضایی و جایگاه‌های فعال جذب در دسترس کاهش می‌یابد از این رو علی‌رغم استفاده از جرم بیشتر جاذب کارایی استخراج کم شده است. به این ترتیب مقدار جاذب بهینه را می‌توان حدود ۰/۰۵ g در نظر گرفت. پس به‌ازای هر ۲۰ cc محلول باید ۰/۰۵ g ماده جاذب در نظر گرفت.

بررسی واجذب متیلن بلو

بهینه‌سازی حلال واجذب

برای بهینه‌سازی حلال واجذب ۶ حلال پیشنهاد شده در جدول ۱ تهیه شدند و واجذب ۲۰ cc از محلول حاوی متیلن بلو با غلظت ۱۰ mg/cc، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات به‌صورت درصد واجذب توسط حلال‌ها پس از سه بار تکرار، در شکل ۷- الف نشان داده شده است. حلال شماره ۱ یعنی ۵ cc متانول بیشترین واجذب از جاذب را دارد.



شکل ۶ الف) اثر زمان تماس محلول بر میزان درصد جذب متیلن بلو (۲۰ cc محلول ۱، ۲/۵، ۵ و ۱۰ ppm متیلن بلو بافری شده در pH=۶ و ۰/۰۸۵ g جاذب اصلاح شده)، ب) اثر مقدار جاذب بر مقدار متیلن بلو موجود در محلول شوییشی

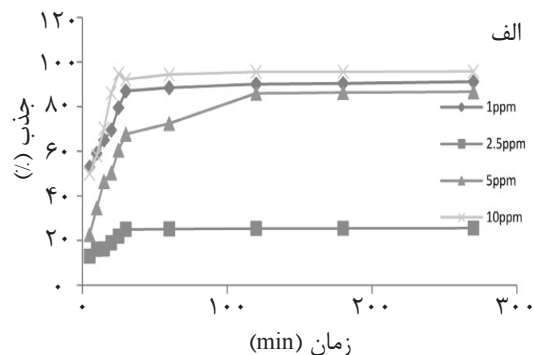
در مطالعه دیگری که توسط Siddique که بررسی حذف رنگزای راکتیو بلو ۱۹ انجام پذیرفت چنین نتیجه‌ای مشاهده شد [۲۸]. این واقعیت در مورد افزایش راندمان حذف با افزایش pH محلول‌های رنگزای با پایه کاتیونی قابل پیشنهاد است.

بررسی اثر زمان تماس و غلظت متیلن بلو در شدت جذب

جهت بررسی اثر زمان تماس در جذب کاتیون متیلن بلو روی نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با گوانیدین، جذب در بازه زمانی ۵ تا ۲۷۰ min پس از تماس نانوذره و متیلن بلو به‌دست آمد. شکل ۶- الف نمودار جذب بر حسب زمان تماس، را برای غلظت‌های ۱، ۲/۵، ۵ و ۱۰ ppm نشان می‌دهد. این مساله همچنین اثر غلظت متیلن بلو در پدیده جذب روی جاذب را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، قبل از ۳۰ min، حذف متیلن بلو با زمان تماس به‌طور خطی افزایش می‌یابد و پس از آن با شیب ملایمی تا زمان ۱۲۰ min به بیشترین میزان خود می‌رسد و سپس تقریباً ثابت می‌ماند. به این ترتیب زمان تماس بهینه را می‌توان حدود ۳۰ min در نظر گرفت.

اثر زمان و مقدار جاذب بر شدت جذب

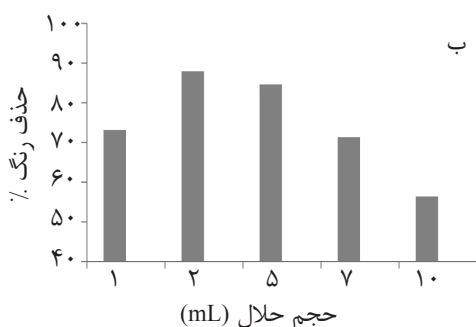
جهت بررسی اثر مقدار جاذب در جذب کاتیون متیلن بلو روی نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با گوانیدین، ۲۰ cc محلول ۱۰ ppm متیلن بلو، بافری شده در pH بهینه ۶ با جرم‌های ۰/۰۲۵، ۰/۰۵، ۰/۱،



آنالیز شد. پارامترهای تئوری مدل همراه با ضریب همبستگی در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که متیلن بلو با مدل لانگمویر هم‌خوانی داشت.

سینتیک‌های جذبی

جذب یک فرآیند چند مرحله‌ای شامل انتقال مولکول‌های جذب شونده از فاز محلول به سطح جاذب و سپس نفوذ ذرات حل شونده به منافذ درونی می‌باشد. از مدل‌های سینتیکی مختلف بر روی داده‌های تجربی در جهت بررسی سرعت فرآیند جذب و پتانسیل مرحله تعیین کننده سرعت استفاده شد. برای بررسی سرعت جذب و محاسبه ثابت‌های مربوطه از مدل‌های سینتیکی درجه اول و درجه دوم و پارامترهای تجربی مدل‌های الویچ و نفوذ درون ذره‌ای استفاده شده است. نتایج ضریب هم‌بستگی برای مدل‌های سینتیکی مختلف نشان می‌دهد که سینتیک جذب از نوع شبه درجه دوم (به دلیل R^2 بالاتر برابر با ۰/۹۹۳۴) است. پارامترهای به دست آمده از برازش مدل‌های مختلف سینتیکی جذب در جدول ۳ بیان شده است.



پس از انتخاب نوع حلال واجذب، جهت بهینه‌سازی حجم حلال واجذب، حجم‌های ۱، ۲، ۵، ۷ و ۱۰ cc از حلال انتخابی استفاده شد، نتایج حاصل از سه بار تکرار آزمایش در شکل ۷-ب نشان داده شده است. بیشترین درصد واجذب متیلن بلو از جاذب در حجم ۲ cc از متانول رخ می‌دهد.

بررسی مدل‌های ایزوترم جذب

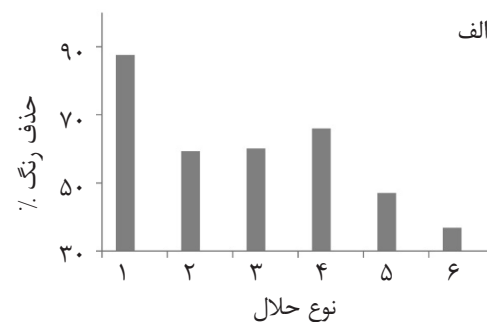
ایزوترم‌های جذبی، معادلاتی برای تشریح حالت تعادل جزء جذب شونده بین فاز جامد و سیال می‌باشد. معادلات خطی مربوط به ایزوترم جذبی لانگمویر در زیر ارائه شده است:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (3)$$

که در آن C_e غلظت در حالت تعادل، K_L ثابت تعادل، q_e غلظت فلز در فاز جاذب در حالت تعادل با واحد $mg\ g^{-1}$ و a_L ثابت لانگمویر است. معادلات خطی مربوط به ایزوترم جذبی فروندلیچ در زیر ارائه شده است:

$$C_s = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (4)$$

که در آن K_F و n ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ می‌باشند. اطلاعات جذب با مدل ایزوترم فروندلیچ



شکل ۷ الف) نمودار درصد جذب متیلن بلو از جاذب به وسیله حلال‌های معرفی شده در جدول ۱، ب) نمودار اثر حجم حلال واجذب در درصد واجذب متیلن بلو

جدول ۲ ضرایب پارامترهای مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ در دمای ۲۵°C

مدل ایزوترم	R^2		پارامترها
لانگمویر	۰/۹۹۳	$Q_{max} (mg\ g^{-1})$	$K_L (Lmg^{-1})$
		۱/۳۷۲۴	۵/۱۴۴۱
فروندلیچ	R^2	n	K_F
	۰/۸۶۹	۲/۵	۱/۲۷۵۶

جدول ۳ داده‌های مربوط به مدل‌های سینتیکی متیلن بلو

مدل سینتیکی	R ²	Q _e (mg/g)	K _i
مرتبه اول $Ln(q_e - q_t) = Ln(q_e) - K_1 t$	۰/۹۲۸۷	۰/۲۳۰۶۲	۰/۱۱۱۷
مرتبه دوم $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2(q_e)^2} + \frac{t}{q_e}$	۰/۹۹۳۴	۰/۵۷۶۸۸	۱/۰۰۰۶
نفوذ بین ذره‌ای $q_t = K_{diff} t^{0.5} + x$		غلظت مولار	K _{diff} (mgg ⁻¹ t ^{0.5})
	۰/۹۵۶۶	۰/۴۴۶۹	۰/۰۱۹۳
مدل الویج $\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}$ α (mgg ⁻¹ min ⁻¹)	۰/۸۳۶۶	۱/۵۵۶۵	۱۰/۷۲۹۶

نتیجه‌گیری

حذف متیلن بلو (II) در نمونه‌های زیست محیطی به علت سمیت بالا، اثرات ماندگار و خاصیت جمع‌شوندگی^۱ آن در محیط زیست و ورود آن به بدن موجودات زنده از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشد. در این تحقیق جذب متیلن بلو از محلول آبی توسط آهن مغناطیسی اصلاح شده با گوانیدین بررسی شد. جهت بررسی pH بهینه حذف متیلن بلو، مقادیر pH بین ۱۳-۲ مورد آزمون قرار گرفتند. که نتایج نشان داد که در گستره pH ۶ الی ۱۰ بیش‌ترین میزان بازیابی به دست آمد. همچنین مقدار جذب بر مقدار جذب متیلن بلو موثر است با افزایش مقدار جذب مقدار جذب افزایش می‌یابد. در نهایت برای اطمینان از عملکرد خوب روش در نمونه‌های حقیقی، روش پیشنهادی به دو نمونه پساب رنگ‌سازی و نساجی اعمال گردید که بازیابی خوب مقادیر متیلن بلو استاندارد اضافه شده به نمونه‌ها مؤید این مطلب می‌باشد.

آنالیز نمونه‌های حقیقی

برای بررسی عملکرد جاذب در شرایط واقعی، از پساب‌های کارگاه رنگ‌سازی و نساجی انجام شد. بدین ترتیب که ابتدا نمونه پساب از کاغذ صافی عبور داده شد تا ذرات معلق آن جدا گردند. آنگاه به منظور حذف ماده رنگزا، ۱۰۰ cc نمونه پساب بافوری شده در pH بهینه ۶ به مدت ۳۰ min در تماس با ۲/۵ g/L جاذب قرار داده شد. سپس متیلن بلو جذب شده توسط ۲ cc متانول شسته شد. مقدار متیلن بلو موجود در محلول شوینده با دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری گردید. به همین ترتیب یک نمونه دیگر که مقادیر استاندارد متیلن بلو به آن اضافه شده بود مورد آنالیز قرار گرفت. در نهایت مقدار متیلن بلو موجود در پساب تعیین گردید. نتایج در جدول ۴ نشان داده شده است. همانطور که نتایج جذب نشان می‌دهد جاذب قدرت بالایی در حذف رنگ از پساب دارد.

جدول ۴ مقدار بازیابی متیلن بلو موجود در نمونه پساب

نمونه	مقدار افزوده (μg L ⁻¹)	مقدار یافته (μg L ⁻¹)
پساب نساجی	۱۰	۱۱/۸۹
	۰	۲/۲۷
پساب کارگاه رنگ‌سازی	۱۰	۱۷/۱۹
	۰	۶/۹۳

مراجع

- [1]. Pandey A., Singh P. and Iyengar L., "Bacterial decolorization and degradation of azo dyes," International Biodeterioration & Biodegradation, Vol. 59, No. 2, pp. 73-84, 2007.
- [2]. García-Montaño J., Pérez-Estrada L., Oller I., Maldonado M. I., Torrades F. and Peral J., "Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar photo-Fenton and biological processes", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 195, No. 2, pp. 205-214, 2008.
- [3]. Yazdanbakhsh A., Sheikh Mohammadi A., Sardar M., Mohammadi H. and Zarabi M., "Investigation of Iron Powder, Hydrogen Peroxide and Iron Hydrogen Peroxide for Removal of Acid Yellow Powder 36 Dye from Aqueous Solutions," Iranian Journal of Health and Environment, Vol. 2, No. 4, pp. 296-303, 2010.
- [4]. Wang S., "A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater," Dyes and Pigments, Vol. 76, No. 3, pp. 714-720, 2008.
- [5]. Prigione V., Varese G. C., Casieri L., and Marchisio V. F., "Biosorption of simulated dyed effluents by inactivated fungal biomasses," Bioresource technology, Vol. 99, No. 9, pp. 3559-3567, 2008.
- [6]. Li B. and Cao H., "ZnO@ graphene composite with enhanced performance for the removal of dye from water," Journal of Materials Chemistry, Vol. 21, No. 10, pp. 3346-3349, 2011.
- [7]. Wu R., Qu J. and Chen Y., "Magnetic powder MnO-Fe₂O₃ composite—a novel material for the removal of azo-dye from water," Water research, Vol. 39, No. 4, pp. 630-638, 2005.
- [8]. Parasuraman A., Lim T.M., Menictas C., and Skyllas-Kazacos M., "Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications," Electrochimica Acta, Vol. 101, No., pp. 27-40, 2013.
- [9]. Shen Y., Tang J., Nie Z., Wang Y., Ren Y. and Zuo L., "Preparation and application of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for wastewater purification," Separation and Purification Technology, Vol. 68, No. 3, pp. 312-319, 2009.
- [10]. Jeong U., Teng X., Wang Y., Yang H. and Xia Y., "Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications," Advanced Materials, Vol. 19, No. 1, pp. 33-60, 2007.
- [11]. Mohapatra M. and Anand S., "Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides—a review," International Journal of Engineering, Science and Technology, Vol. 2, No. 8, 2010.
- [12]. Leslie-Pelecky D. L. and Rieke R. D., "Magnetic properties of nanostructured materials," Chemistry of materials, Vol. 8, No. 8, pp. 1770-1783, 1996.
- [13]. Di Paola C., D'Agosta R. and Baletto F., "Geometrical effects on the magnetic properties of Nanoparticles," Nano Letters, Vol. 16, No. 4, pp. 2885-2889, 2016.
- [14]. Gawande M. B., Branco P. S. and Varma R. S., "Nano-magnetite (Fe₃O₄) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies," Chemical Society Reviews, Vol. 42, No. 8, pp. 3371-3393, 2013.
- [15]. Nishio K., Ikeda M., Gokon N., Tsubouchi S., Narimatsu H., Mochizuki Y., Sakamoto S., Sandhu A., Abe M. and Handa H., "Preparation of size-controlled (30–100nm) magnetite nanoparticles for biomedical applications," Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 310, No. 2, pp. 2408-2410, 2007.

- [16]. Indira T. and Lakshmi P., "Magnetic nanoparticles—a review," *Int. J. Pharm. Sci. Nanotechnol*, Vol. 3, No. 3, pp. 1035-1042, 2010.
- [17]. Berry C. C. and Curtis A. S., "Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine," *Journal of physics D: Applied physics*, Vol. 36, No. 13, pp. 198, 2003.
- [18]. Lü K., Zhao G. and Wang X., "A brief review of graphene-based material synthesis and its application in environmental pollution management," *Chinese Science Bulletin*, Vol. 57, No. 11, pp. 1223-1234, 2012.
- [19]. Shariati S., Faraji M., Yamini Y. and Rajabi A. A., " Fe_3O_4 magnetic nanoparticles modified with sodium dodecyl sulfate for removal of safranin O dye from aqueous solutions," *Desalination*, Vol. 270, No. 1, pp. 160-165, 2011.
- [20]. Zhou L., Gao C. and Xu W., "Magnetic dendritic materials for highly efficient adsorption of dyes and drugs. *ACS Applied Materials & Interfaces*," Vol. 2, No. 5, pp. 1483-1491, 2010.
- [21]. Wang S., Zhu Z., Coomes A., Haghseresht F. and Lu G., "The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 284, No. 2, pp. 440-446, 2005.
- [22]. Kang Y. S., Risbud S., Rabolt J. F. and Stroeve P., "Synthesis and characterization of nanometer-size Fe_3O_4 and $\gamma-Fe_2O_3$ particles," *Chemistry of Materials*, Vol. 8, No. 9, pp. 2209-2211, 1996.
- [23]. Kolarz B. N., Jermakowicz Bartkowiak D., Owsik I. and Jezierska J., "Synthesis and some sorption properties of anion exchangers with guanidyl ligands," *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 61, No. 3, pp. 335-346, 2004.
- [24]. Stuart B., George B. and McIntyre P., "Modern Infrared Spectroscopy," New York: John Wiley & Sons, 200, 1996.
- [25]. Kushwaha A. K., Gupta N. and Chattopadhyaya M., "Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*," *Journal of Saudi Chemical Society*, Vol. 18, No. 3, pp. 200-207, 2014.
- [26]. Pavan F. A., Lima E. C., Dias S. L. and Mazzocato A. C., "Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste," *Journal of hazardous materials*, Vol. 150, No. 3, pp. 703-712, 2008.
- [27]. Amin N. K., "Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith," *Desalination*, Vol. 223, No. 1, pp. 152-161, 2008.
- [28]. Siddique M., Farooq R., Khan Z. M., Khan Z. and Shaukat S., "Enhanced decomposition of reactive blue 19 dye in ultrasound assisted electrochemical reactor," *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 18, No. 1, pp. 190-196, 2011.



Petroleum Research

Petroleum Research 2018 (April -May), Vol. 28, No. 98. 49-52

DOI: 10.22078/pr.2017.2601.2214

Removal of Methylene blue in Aqueous Solution Using Modified Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles by Guanidine

Somayeh Najafi¹, Farhad Salimi^{1*}, Changiz Karami²

1. Department of Chemical Engineering, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran

2. Department of Chemistry, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran

f.salimi@iauksh.ac.ir

Received: April/08/2017

Accepted: October/22/2017

Abstract

In this study, magnetic nanoparticle supported by guanidine was synthesized and its property investigated in adsorption of methylene blue from wastewater samples. Physical and structural characteristics of the adsorbent were investigated by SEM, TEM and FTIR techniques. The effect of pH, initial concentration of methylene blue and adsorbent, contact time, and temperature were investigated to determine equilibrium isotherms, and kinetics of adsorption process. The optimum conditions of adsorbent were: pH=6, contact time=30min, adsorbent dose of 2.5 g/L and room temperature. The equilibrium isotherm study show that the adsorption process was fitted by Langmuir model and the adsorption kinetic a good compliance with pseudo second-order model. The present study showed that the magnetic nanoparticle supported by guanidine has high potential for adsorption of methylene blue, in addition to features like simple and rapid separation. Therefore, it can be used for adsorption and separation of such pollutants from aqueous solutions.

Keywords: Removal, Methylene Blue, Modified Fe_3O_4 , Guanidine.

Introduction

Dyes are one of the most hazardous industrial pollutants, which include acidic, basic, reactive and disperse dyes [1]. Because of their highly toxic structures and their degradation, dye products can cause severe health problems in humans such as potential mutagenic

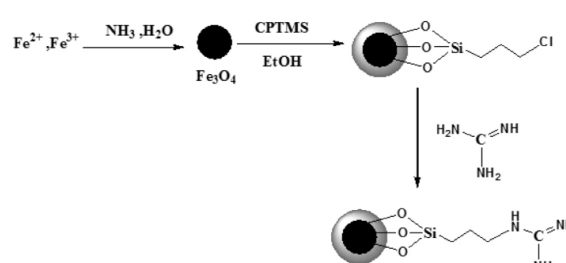
and carcinogenic risks [2, 3]. Moreover, in recent decades, many research works have paid increasing attention to the degradation of acid dyes in the water stream in recent years. The chemical oxidation, biological treatment, membrane separation coagulation/flocculation, adsorption and ion exchange are several techniques developed to remove dyes [4]. Among these techniques, ad-

sorption methods for removing various concentrations of dyes contaminated are much deliberated because of their simplicity to use and high efficiency. Many researches have used adsorbents such as zeolite, Graphene oxide and SiO_2 to adsorb dyes from water solutions [5-19]. Fe_2O_3 magnetic nanoparticles can be functionalized with special groups such as hydroxyl, acid and amine groups. Therefore, these materials would be proper for various applications for the attachment of biomolecules in water and wastewater industry [20]. The aim of the present work was to assess the ability of Fe_3O_4 /Guanidine nanocomposites in removal of Methylene Blue dye solution. Thus, magnetic nanoparticles were prepared by the co-precipitation method proposed by Kang et al. (1996) [21]. Then, Fe_3O_4 /Guanidine was synthesized.

Methodology

In the first stage, silica-magnetite must be synthesized as follows: 1.2g of the synthesized magnetic iron was solved in 100 ml distilled water and 100 ml of ethanol and then placed in ultrasonic bath. After 30 minutes, 2.5 ml of chloropropyltrimethoxysilane (CPTMS) was added under supersonic vibrations and the solution was mixed under nitrogen atmosphere and temperature of 38-33 °C for 8 hours. The gained suspension was centrifuged and then was re-dispersed in ethanol solution and Centrifuged for 10 minutes. Finally, the suspension was extracted by a magnet, 4/2 tesla, and washed five times with 5 ml of ethanol. To synthesis Fe_3O_4 /Guanidine, 1 g of silica-magnetite nanocomposite in 8 ml of toluene was solved by ultrasonic and then, 382.0 grams of guanidine hydrochloride and 0.672 grams of sodium bicarbonate were added to it and placed

under reflux for 28 hours. The final black sediment was separated by an external magnet and to remove the un-reaction guanidine from the surface of the nanoparticles, it washed twice, once with mixed the same volume of dichloromethane and ethanol and then chloromethane. And finally, the precipitate was stored in a refrigerator after drying at 38 °C. The information are presented in the scheme 1. The results of TEM image show that the Fe_3O_4 /Guanidine was synthesized very well (Fig. 1).



Scheme 1: the reaction between Fe_3O_4 and guanidine

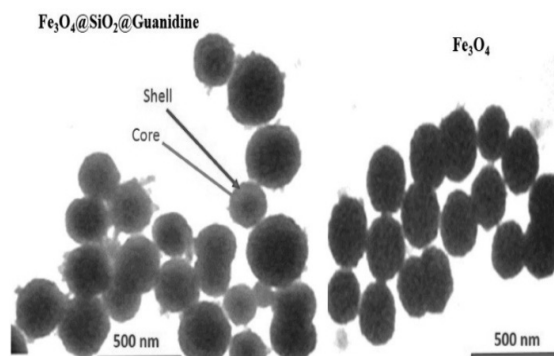


Figure 1: TEM image of the Fe_3O_4 /Guanidine

The key parameters such as pH, contact time, amount of adsorbent and temperature on adsorption treatment were studied.

Conclusion

Results indicated that based on 10 mg/L dye as initial concentration, the optimal parameters were as follows: adsorbent dosage of 2.5 g/l, temperature of 25 °C, reaction time of 30 minutes, pH of 6.

References

- [1]. Ai L. and et al., "Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis," *Journal of hazardous materials*, 198: pp. 282-290, 2011.
- [2]. Legrini O., Oliveros E. and Braun A., "Photochemical processes for water treatment," *Chemical reviews*, Vol. 93(2): pp. 671-698, 1993.
- [3]. Inbaraj B. S. and Chen B., "Dye adsorption characteristics of magnetite nanoparticles coated with a biopolymer poly (γ -glutamic acid)," *Bioresource technology*, 2011. 102(19): pp. 8868-8876.
- [4]. Rakhshae R. and Panahandeh M., "Stabilization of a magnetic nano-adsorbent by extracted pectin to remove methylene blue from aqueous solution: a comparative studying between two kinds of cross-liked pectin," *Journal of hazardous materials*, Vol. 189(1): pp. 158-166, 2011.
- [5]. Deng J. H., et al., "Simultaneous removal of Cd (II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 226, pp. 189-200, 2013.
- [6]. Eslami A., et al., "Removal of 4-chlorophenol from aqueous solutions using graphene oxide nanoporous adsorbent," *Journal of Water & Wastewater*, 2015. 26(1): p. 95.
- [7]. Chen D., et al., "Functionalization of 4-aminothiophenol and 3-aminopropyltriethoxysilane with graphene oxide for potential dye and copper removal," *Journal of hazardous materials*, Vol. 310: pp. 179-187, 2016.
- [8]. Han H., et al., "Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto hydrophobic/hydrophilic silica aerogel," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 509: pp. 539-549, 2016.
- [9]. Sheikhan L., "Adsorption behaviors of anionic and cationic dyes on ionic liquid-modified silica gel as sorbent," *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57(18): pp. 8447-8453, 2016.
- [10]. Gao J., et al., "A controlled solvothermal approach to synthesize nanocrystalline iron oxide for congo red adsorptive removal from aqueous solutions," *Journal of materials science*, Vol. 51(9): pp. 4481-4494, 2016.
- [11]. Rezaiani M., Salimi F. and Karami C., "Determination of trace amounts of chromium ions in water and food samples using ligand-less solid phase extraction-based modified nano-boehmite (AlOOH)," *Iranian Chemical Communication*, 2017. 5: p. 339-348.
- [12]. Salimi F., Emami S. S. and Karami C., "Removal of methylene blue from water solution by modified nano-boehmite with Bismuth," *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* just-accepted, 2017.
- [13]. Salimi F., Eskandari M. and Karami C., "Investigating of the methylene blue adsorption of wastewater using modified nano-zeolite by copper," *Desalination and Water Treatment*, Vol. 85: pp. 206-214, Jul. 2017.
- [14]. Salimi F., et al., "Preparation of modified nano-SiO₂ by Bismuth and Iron as a novel Remover of Methylene blue from water solution," *Journal of the Mexican Chemical Society*, Vol. 61(3): pp. 250-259, 2017.
- [15]. Fungaro D. A., Bruno M. and Grosche L. C., "Adsorption and kinetic studies of methylene blue on zeolite synthesized from fly ash," *Desalination and Water Treatment*, Vol. 2(1-3): pp. 231-239, 2009.
- [16]. Lin J. and Wang L., "Adsorption of dyes using magnesium hydroxide-modified diatomite,"

Desalination and Water Treatment, Vol. 8(1-3): pp. 263-271, 2009.

[17]. Foo K. and Hameed B., "An overview of dye removal via activated carbon adsorption process," Desalination And Water Treatment, Vol. 19(1-3): pp. 255-274, 2010.

[18]. Amin N. K., "Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith," Desalination, Vol. 223(1): pp. 152-161, 2008.

[19]. Wu X., et al., "Study of malachite green adsorption onto natural zeolite in a fixed-bed column," Desalination and Water Treatment, Vol. 20(1-3): pp. 228-233, 2010.

[20]. Berry C. C. and Curtis A. S., "Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine," Journal of physics D: Applied physics, Vol. 36(13): pp. R198, 2003.

[21]. Kang Y. S., et al., "Synthesis and characterization of nanometer-size Fe_3O_4 and $\gamma-Fe_2O_3$ particles," ChemMat, Vol. 8(9): pp. 2209-2211, 1996.