

## بررسی حذف رنگ مشکی مستقیم ANBN از محیط‌های آبی توسط نانوالیاف‌های کیتوسان-مزوپروس‌های سیلیسی عامل دار سنتز شده به روش الکتروریسی

سعید مسعودنیا، محمد حبیبی جویباری\*، رامین ظفر مهربان، مهدی عبادی و فریبرز کاوه

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد گرگان، دانشگاه آزاد اسلامی، گرگان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۲/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۴/۰۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۴/۲۷

### چکیده

در این تحقیق، قابلیت جذب نانوکامپوزیت‌های کیتوسان اصلاح شده با مزوپروس‌های سیلیسی عامل دار شده که به روش الکتروریسی سنتز شدند، در حذف رنگ مشکی مستقیم ANBN بررسی شده است. مزوپروس‌های سیلیسی طی مراحل سنتز و عامل دار شده و سپس نانوالیاف مورد نظر با استفاده از دستگاه الکتروریسی تولید شدند. نانوالیاف‌های سنتز شده با استفاده از آنالیزهای FT-IR، XRD، FE-SEM، TEM و تست کشش مورد شناسایی قرار گرفتند. حذف رنگ مشکی مستقیم ANBN از محیط آبی در یک سیستم پیوسته توسط این جاذب با بررسی تاثیر پارامترهایی چون نوع و مقدار جاذب، pH، غلظت اولیه محلول رنگی و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت یافتن ایزوترم‌های مناسب جذب رنگ مشکی مستقیم ANBN انجام شد. نتایج بیانگر آن است که نانوالیاف CTS/SBA-15 ساده در ۴۰ min تماس، اسیدی pH=، با مقدار ۰/۰۵ g جاذب و با غلظت اولیه ۶۰ mg/L بهترین راندمان حذف رنگ را دارا می‌باشد. با بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی مشخص شد که حذف این رنگ از مدل فرندلیچ تبعیت می‌کند. با توجه به نتایج، نانوالیاف CTS/SBA-15 دارای کارایی مناسب برای حذف رنگ مشکی مستقیم ANBN می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** حذف رنگ، مزوپروس‌های سیلیسی، عامل دار شده، الکتروریسی، نانوالیاف کیتوسان.

### ۱- مقدمه

لحاظ اثرات آن بر روی موجودات زنده رسیده است [۱]. یکی از مهمترین آلاینده‌های آب، رنگ‌های مصنوعی مصرفی در صنایع مختلف مانند صنعت نساجی، صنایع چرم، صنایع غذایی و غیره است [۲]. رنگ‌هایی که بطور گسترده در این صنایع استفاده می‌شوند، اغلب آلودگی‌های شدید

امروزه یکی از مهمترین مسائل پیش روی بشریت، آلودگی محیط زیست است. این موضوع در سال‌های اخیر در حال افزایش بوده و در حال حاضر به سطح هشدار دهنده‌ای از

\* عهده‌دار مکاتبات: محمد حبیبی جویباری

نشانی: گرگان، بلوار شهید کلاتری، خیابان دانشجو، مجتمع دانشگاه آزاد اسلامی واحد گرگان

تلفن: ۰۱۷-۳۲۱۵۳۰۰۰، دورنگار: ۰۱۷-۳۲۱۵۳۰۰۰، پست الکترونیکی: m.habibi@gorganiau.ac.ir

کاهش فتوستتر و فعالیت‌های گیاهان آبرزی و مرگ و میر آن‌ها می‌شود [۱۴]، لذا حذف آن‌ها از محیط‌های آبی ضرورت می‌یابد. از آنجایی که تصفیه پساب‌های رنگی به علت ساختار کمپلکس شیمیایی آن‌ها، توسط فرآیندهای متداول بیولوژیکی و فیزیکوشیمیایی نسبتاً به سختی انجام می‌گیرد؛ بنابراین فرآیند جذب به عنوان جایگزینی موثر جهت تصفیه فاضلاب‌های رنگی و حذف ترکیبات سمی از فاضلاب صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۳].

از بین جاذب‌های مورد استفاده، کربن فعال یکی از موثرترین و وسیع‌ترین جاذب مورد استفاده می‌باشد. با این حال، به دلیل بومی نبودن مواد اولیه آن، کربن فعال نسبتاً گران قیمت بوده، هزینه راهبری بالایی داشته و احیای آن همراه با مشکلات فراوان می‌باشد [۱۵]. لذا نیاز به جاذب‌های در دسترس و با هزینه کمتر ضروری به نظر می‌رسد. SBA-15 از جمله محبوب‌ترین مزوپروس‌های سیلیکاتی است که در سال ۱۹۹۸ توسط Zhao و همکارانش در دانشگاه کالیفرنیا در منطقه سانتا باربارا معرفی شد [۱۶]. دلیل محبوبیت این مزوپور سیلیکاتی ویژگی‌های منحصربفردی چون سطح تماس بالا، تخلخل زیاد، اندازه ریز و قابل کنترل منافذ و توزیع مرتب و یکنواخت آن می‌باشد [۱۷]. طراحی جاذب‌هایی با ساختار مزو به منظور حذف رنگزاهای مختلف از محیط‌های آبی، از جمله موضوعات نوظهور در حوضه تصفیه آب و پساب‌های صنعتی می‌باشد [۱۸]. با قرار دادن گروه‌های عاملی مختلف بر روی سطح کانال‌های این جاذب‌ها می‌توان گامی در جهت اصلاح ساختار و اندازه حفرات آن‌ها برداشت که سبب تولید جاذب‌های متنوع‌تر و کاربردی‌تری می‌شود [۱۹، ۲۰].

در حال حاضر، تولید نانوالیاف‌ها به دلیل داشتن ابعاد نانومتری و بهبود خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی آن‌ها توجه بسیاری از دانشمندان و پژوهشگران را به خود جلب کرده است. هنگامی که قطر نانوالیاف‌ها از میکرون به نانو کاهش می‌یابد خواص ویژه‌ای همچون سطح مخصوص بزرگ و کارایی مکانیکی بالا از خود بروز می‌دهند که همین امر سبب شده تا در بسیاری از پژوهش‌های اخیر مورد استفاده

زیست محیطی، به شکل فاضلاب رنگی دفع شده به آب‌های محیط زیست را ایجاد می‌کنند [۳]. بطور کلی به موادی که قابلیت رنگ کردن مواد دیگر را دارند، رنگزا گفته می‌شود [۴] که بیش از ۷۰۰۰۰ تن از حدود ۱۰۰۰۰ نوع رنگ و رنگدانه سالانه در سراسر جهان تولید می‌شود که از این مقدار، حدود ۲۰٪ به عنوان فاضلاب صنعتی در طی فرآیندهای رنگرزی (در صنایع نساجی، در طی عملیات رنگرزی ثابت کردن پارچه‌ها معمولاً ناقص است و در نتیجه فاضلاب بسیار غنی از رنگ می‌باشد [۵]) و تکمیل آن بدون آماده‌سازی اولیه تخلیه می‌شود [۶، ۷]. رنگ‌های مصنوعی به دلیل خاصیت تثبیت بالا از نظر صنعتی نسبت به رنگ‌های طبیعی ترجیح داده می‌شوند [۸]، در میان این رنگ‌ها، رنگ‌های آزو حدود ۷۰٪ رنگ‌های موجود در جهان را شامل می‌شود [۹]. رنگ و سمیت آن با تاثیر در راندمان تکنیک‌های تصفیه آب موجب بروز مشکلاتی در سلامت افراد می‌شود که بر کیفیت زندگی تاثیرگذار است [۱۰، ۱۱]. رنگ مشکی مستقیم ANBN که از رنگ‌های آروئیک آنیونی است که در رنگرزی الیاف سلولزی مانند پنبه، پشم، ویسکوز، ریون و کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرد. رنگ مشکی مستقیم حاوی پیوندهای آزو-N=N-، پیوندهای بنیادی فینیل و نفتالین آمینو (-NH<sub>2</sub>)، کلرو (-Cl)، هیدروکسیل (-OH)، متیل (-CH<sub>3</sub>)، نیترو (-NO<sub>2</sub>) و نمک سدیم اسید سولفونیک (-SO<sub>3</sub>Na) است که باعث می‌شود این رنگ پایدار شده و حذف آن دشوار گردد. وجود غلظت بالای این رنگ در فاضلاب به دلیل سرطان‌زا بودن، سمیت، ساختار ارگانیک و رنگ قوی می‌تواند سبب آسیب به محیط زیست و موجودات زنده شود. بنابراین، سمیت و مقاومت آن‌ها در برابر تخریب، چالش بزرگی را برای فناوری حذف ایجاد می‌کند [۱۲].

آلاینده‌های رنگی حتی در مقادیر کمتر از ۱ mg/L از نظر ظاهری قابل رویت و مهم می‌باشند [۱۳]، همچنین اختلاط پساب تصفیه نشده با منابع آب علاوه بر آلودگی مانع از نفوذ نور خورشید به سطوح داخلی آب شده و در نتیجه، باعث

نتایج ارائه شده در این مقاله نشان داد که فرآیند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی یک روش موثر برای رنگزدایی رنگ مشکی مستقیم از محلول‌های آبی است [۲۹].

تجزیه بیولوژیکی و سم‌زدایی از رنگ نساجی مشکی مستقیم با استفاده از باکتری میکروفلورای گرماگرای مشتق شده توسط Yan Chen و همکارانش در سال ۲۰۱۷ صورت گرفت. نتایج این پژوهش نشان داد درصد رنگزدایی آن می‌تواند با ۸ h نهفتگی در شرایط بهینه به ۹۷٪ برسد [۳۰]. عزت‌پور و همکارانش در سال ۱۳۹۲ به حذف رنگ مشکی مستقیم با نانوذرات گرافن اکساید کاهش یافته پرداختند. این تحقیق به منظور ارزیابی قابلیت جذب نانوذرات گرافن کاهش یافته توسط لیزر در تصفیه محلول رنگ مشکی مستقیم انجام شد. نتایج نشان داد درصد جذب این جاذب در pH=4 برابر با ۸۵٪ است [۳۱]. در سال ۲۰۱۶، Jia Gao و همکارانش به بررسی تخریب سریع رنگ مشکی مستقیم توسط ذرات مغناطیسی  $MgFe_2O_4-SiC$  تحت تابش امواج مایکروویو به عنوان یک کاتالیزور نوین پرداختند [۳۲]. بررسی حذف رنگ‌های آزو از محلول‌های آبی با استفاده از بیومس جلبک قهوه‌ای سیستم‌سیرا ایندیکا در سال ۱۳۹۱ توسط ایوب رستگار و همکارانش انجام شد. نتایج نشان داد فرآیند بیوجذب این رنگ در مدت زمان ۱۲۰ min به تعادل رسیده و ۶۹/۰۲٪ از رنگ مشکی مستقیم حذف شد [۳۳]. در سال ۲۰۱۳، Xinwen Liu و همکارانش با استفاده از نانوذرات دو فلزی آهن/نیکل پشیتیانی شده با کائولن به عنوان یک روش بالقوه به بازسازی رنگ مشکی مستقیم در فاضلاب پرداختند [۳۴].

در این پژوهش بر آن شدیم تا با بررسی کارایی نانوکامپوزیت‌های کیتوسان-مژوپروس سیلیسی عامل‌دار شده در حذف رنگ مشکی مستقیم ANBN، گامی در جهت پیشبرد استفاده گسترده از این جاذب‌ها به عنوان جایگزینی برای جاذب‌های تجاری گران‌قیمت برداشته باشیم.

قرار گیرند [۲۱، ۲۲]. روش‌های مختلفی برای سنتز نانوالیاف‌ها وجود دارد که در میان آن‌ها الکتروریسی (روشی ساده و موثر در جهت تولید جاذب‌های مطلوب با نسبت سطح به حجم بالا و تخلخل زیاد) روشی بسیار موفق و کارآمد شناخته شده است. مواد مختلفی چون پلیمرها می‌توانند از این طریق به الیاف‌هایی در گستره نانو تا میکرون تبدیل شوند [۲۳]. امروزه از نانوالیاف‌ها در زمینه‌های مختلفی مانند مهندسی محیط زیست، بیوتکنولوژی، صنایع دفاعی و نظامی، الکترونیک، فیلتراسیون و ... استفاده می‌شود [۲۴-۲۶]. با توجه به این واقعیت که آب‌های آلوده به آلاینده‌های رنگی می‌تواند عواقب مخرب در سلامت انسان و اکوسیستم داشته باشد، مطالعات متعددی برای حذف این نوع آلاینده‌های خطرناک صورت گرفت. در سال ۲۰۱۵، Jingxi Tie و همکارانش به بررسی مقایسه حذف رنگ مشکی مستقیم توسط عصاره فشرده شده بذر مورینگا اولیفا و پلی‌آمونوم کلرید به عنوان یک منعقد کننده جدید پرداختند. نتایج این بررسی نشان داد راندمان حذف برای عصاره فشرده شده بذر مورینگا اولیفا نسبت به پلی‌آمونوم کلرید عملکرد بهتری دارد و می‌تواند به عنوان یک منعقد کننده طبیعی برای تصفیه فاضلاب‌های خشک شده نساجی چشم‌انداز خوبی در صنعت داشته باشد [۲۷]. در سال ۱۳۹۱، حمید غلامی و همکارانش، قابلیت کربن پوست پرتقال در حذف رنگزای مشکی مستقیم از محیط‌های آبی با هدف دستیابی به جاذبی ارزان و در دسترس را مورد بررسی و مطالعه قرار دادند. نتایج حاکی از آن است که خاکستر پوست پرتقال راندمان حذف و ظرفیت جذب قابل قبولی از خود نشان داده و با توجه به ارزان بودن این جاذب طبیعی، می‌توان از این ماده به عنوان جاذب در صنعت استفاده نمود [۲۸]. در سال ۲۰۱۴، رنگ‌زدایی رنگ مشکی مستقیم به روش فوتوکاتالیستی (یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته) با استفاده از  $TiO_2$  و بهینه‌سازی فرآیند توسط کامبیز سیدی و همکارانش انجام شد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۱-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده

رنگ مشک می مستقیم ANBN از شرکت هفت رنگ در ایران خریداری شد. کلیه مواد شیمیایی از شرکت‌های مرک آلمان و سیگما آلد ریچ آمریکا تهیه شدند.

### ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

به منظور تشخیص و شناسایی کلیه گروه‌های عاملی قرار گرفته بر روی سطح نانوالیاف‌های سنتز شده، از دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه مدل VERTEX 70 شرکت بروکر آلمان استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی FE-SEM مدل MIRA3TESCAN-XMU برای مشخص نمودن مورفولوژی سطح و شکل ظاهری نانوالیاف‌ها استفاده شد. ساختار شش وجهی جاذب‌های سنتز شده با تصویر TEM دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری Technai G5 مدل Leo1455VP تحت ولتاژ ۳۰۰ kV مشاهده شد. طیف‌های XRD با استفاده از دستگاه Philips Xpert با منبع تابش  $Cu-K\alpha$  تهیه گردید و طیف‌گیری بر حسب  $2\theta$  حسب انجام گرفت. تست کشش برای تعیین مقاومت کششی نانوالیاف سنتزی توسط دستگاه کشش Tinif-olsen H 10 KT ساخت کشور انگلستان و به کمک نرم‌افزار Q-Mat انجام شد. به منظور تعیین غلظت باقیمانده مواد رنگزا از اسپکتروفتومتری UV-Visible مدل DR500 شرکت HACH آمریکا استفاده شد.

### ۳-۲- سنتز نانوجاذب‌های SBA-15

#### ۱-۳-۲- سنتز نانوجاذب SBA-15 ساده

نانوجاذب SBA-15 همانند روش گزارش شده توسط Zhao و همکارانش سنتز شد [۳۵،۳۶]. بدین منظور مقدار ۲ g سورفکتانت P-123 در ۶۲/۵ g هیدروکلریک اسید ۱/۹ M در دمای ۴۵ °C به مدت ۴۵ min هم زده شد. پس از این زمان، ۳/۸۴ g تترائیل ارتوسیلان (TEOS) به مخلوط فوق اضافه و به مدت ۴۵ min تحت دمای قبل، هم زده شد. سپس

با افزایش دما تا ۱۰۰ °C مخلوط واکنش به مدت ۲۴ h در حالت سکون قرار گرفت. پس از گذشت مدت زمان گفته شده، ماده جامد سفید رنگ حاصل شد. این جامد سفید رنگ به همراه ۵۰ ml اتانول به مدت ۲۴ h در دمای ۷۸ °C تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. در آخر مخلوط واکنش صاف و با مقدار کمی آب دیونیزه شستشو داده شد [۳۵،۳۶].

#### ۲-۳-۲- سنتز نانوجاذب SBA-15 آمینی

به منظور سنتز نانوجاذب SBA-15 آمینی مطابق با روش توصیف شده در مقالات پیشین [۳۷]، ۲ g P-123 در ۶۲/۵ g HCl، ۱/۹ M حل شد و تا دمای ۴۵ °C درجه سانتیگراد به مخلوط واکنش گرما داده شد و ۳/۸۴ g TEOS به آن اضافه شد و به مدت ۴۵ min با همان دمای قبلی توسط همزن مغناطیسی هم زده شد و سپس مقدار ۱/۰۱۸۱ g APTES (به منظور ایجاد گروه آمینی) به آن اضافه شد و به مدت ۲۴ h در همان شرایط هم زده شد. سپس با افزایش دما تا ۱۰۰ °C مخلوط واکنش در شرایط سکون قرار گرفت. P-123 توسط ۵۰ ml اتانول تحت شرایط رفلاکس خارج شد. محصول نهایی با کاغذ صافی جدا و چندین بار با آب دیونیزه شستشو داده شد [۳۷].

#### ۲-۳-۳- سنتز نانوجاذب SBA-15 گوگردی

نانوجاذب SBA-15 گوگردی مشابه روش گزارش شده در مقالات پیشین انجام شد [۳۸]. ۲ گرم P-123 در ۶۲/۵ g گرم HCl ۱/۹ مولار حل شد و تا دمای ۴۰ °C به مدت ۴۵ min گرما داده شد سپس مقدار ۳/۸۴ g TEOS به آن اضافه و دوباره به مدت ۴۵ min در همان دمای قبلی هم‌زده شد. مقدار ۱/۱۳۱ g MPDES (به منظور ایجاد گروه گوگردی) به آن اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ h در دمای ۴۵ °C هم زده شد سپس با افزایش دما تا ۱۰۰ °C مخلوط واکنش در شرایط سکون قرار گرفت. P-123 توسط اتانول تحت شرایط رفلاکس به مدت ۲۴ h ساعت خارج شد. محصول جامد با کاغذ صافی جدا و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد [۳۸].

**۲-۳-۴- سنتز نانوجاذب SBA-15 سولفونیلی**

ابتدا ۴ g P-123 در ۹۷/۵۸ آب دیونیزه به مدت ۲ h ساعت تحت دمای ۴۵ °C حل شد، سپس ۱/۹۷ g HCl ۳۷٪ به آن اضافه و دوباره به مدت ۴۵ min هم زده شد. سپس ۷/۶۹ g TEOS به مخلوط واکنش اضافه و به مدت ۲ h ساعت تحت دمای ۴۵ °C هم زده شد. ۰/۸۱ g MPTES به همراه ۸/۳۷ g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به مخلوط واکنش اضافه شد و به مدت ۲۴ h ساعت هم زده شد. سپس با افزایش دما تا ۱۰۰ °C مخلوط واکنش در شرایط سکون قرار گرفت. P-123 توسط اتانول تحت شرایط رفلاکس به مدت ۲۴ h خارج شد. محصول جامد با کاغذ صافی جدا و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد [۳۹].

**۲-۳-۵- سنتز نانوجاذب SBA-15 کریوکسیلیک اسیدی**

۱ از SBA-15 آمین دار شده در ۲۵ ml دی متیل فرمامید خشک (DMF) ریخته شد. سپس ۰/۲ g سوکسینیک انیدرید به همراه ۰/۰۲ g N,N-دی سایکلو هگزیل کاربامید (DCC) درون ظرف حاوی ۲۵ ml DMF ریخته شد. محلول حاوی SBA-15 را قطره قطره به درون محلول حاوی سوکسینیک انیدرید که به شدت هم زده می شد، افزوده و سپس محلول به مدت ۲۴ h هم زده شد. نمونه بدست آمده با DMF و اتانول شستشو داده شد و در اتانول سوکسله خشک شد [۴۰].

**۲-۴- آمادگی محلول ها برای الکترووریسی****۲-۴-۱- تهیه محلول ۰/۵٪ نانوجاذب های SBA-15**

مقدار ۰/۲ از نانوجاذب های SBA-15 سنتز شده به ۳۹/۸ g آب دیونیزه اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه توسط التراسونیک به منظور ایجاد محلولی کاملاً یکنواخت هم زده شد.

**۲-۴-۲- تهیه محلول ۳٪ جرمی کیتوسان**

به ۳ g پودر کیتوسان مقدار ۹۷ g استیک اسید اضافه شد و پس از چند دقیقه هم زدن با همزن شیشه‌ای، به مدت ۱۵ min توسط دستگاه التراسونیک هم زده شد.

**۲-۴-۳- تهیه نانوالیاف کامپوزیتی CTS/SBA-15 ساده و****عامل دار شده با نسبت ۸۰:۲۰**

برای تهیه نانوالیاف، ۱۶ ml از محلول ۰/۵٪ جرمی SBA-15 با ۶۴ ml محلول ۳٪ جرمی کیتوسان مخلوط و پس از چند دقیقه هم زدن با همزن شیشه‌ای، ۲۰ min توسط دستگاه التراسونیک هم زده شد تا محلول ژله‌ای یکنواخت بدست آمد. محلول حاصل جهت سنتز نانوالیاف به دستگاه الکترووریسی منتقل و پس از ۱۸ h نانوکامپوزیت مورد نظر به شکل فیلم نازک متخلخل از دستگاه خارج شد [۴۱].

**۲-۵- شرایط دستگاه الکترووریسی**

نانوالیاف مورد نظر با استفاده از یک دستگاه الکترووریسی سنتز شد. ساختار و روش کار این دستگاه بر اساس تنظیم طرح ریزی افقی از محلول پلیمری است که در آن این ماده به یک سرنگ با استفاده از یک پمپ که در خارج از کابین الکترووریسی واقع شده، تغذیه می شود. فرآیند الکترووریسی بین نوک سوزن انجام می شود که به خروجی مثبت یک منبع ولتاژ بالا متصل است و با یک ورق مس با یک فویل آلومینیومی یا یک ورق تفلون با گرافیت پوشیده شده است. تمام مراحل تحت شرایط مشابه با استفاده از الکترووریسنده با نگه داشتن فاصله بین نوک سوزن و جمع کننده در ۲۰ cm و میزان خوراک در ۰/۲۱۲ ml در ساعت و تغییر ولتاژ اعمال شده (۱۱/۵، ۱۳ و ۱۴/۵ kV) بود [۴۲].

**۲-۶- آزمایش جذب سطحی**

آزمایش جذب سطحی توسط نانوالیاف های CTS/SBA-15 سنتز شده به روش ناپیوسته صورت گرفت. به منظور انجام آزمایشات، ابتدا مقادیر مشخصی (۰/۰۳ g) از نانوالیاف های سنتز شده وزن و داخل ارلن مایر ۲۵۰ ml ریخته و ۵۰ میلی لیتر از محلول رنگی به آن افزوده شد. متعاقباً محلول مورد نظر روی شیکر با دور چرخش ۱۰۰ دور در دقیقه و دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد.

مقارن و نامقارن پیوند Si-O-Si در شبکه بهم پیوسته فشرده سیلیکاتی است. پیک تیز در ناحیه ۳۷۴۵ $\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های سیلانولی Si-OH است. پیوند جذب شده در ۱۵۷۰ $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی گروه آمین، پیک مشاهده شده در حدود ۲۵۷۰ $\text{cm}^{-1}$  مربوط به حالت ارتعاشی گروه S-H و پیک‌های ظاهر شده در گستره ۱۸۰۰-۱۶۰۰ $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی پیوندهای C=O می‌باشد. ارتعاشات کششی OH بالای ۳۰۰۰ $\text{cm}^{-1}$  ظاهر شد. با توجه به نتایج بدست آمده از آنالیز FT-IR می‌توان اظهار نمود گروه‌های عاملی آلی مورد نظر با موفقیت روی سطح نانوحفرت مزوپور سیلیسی قرار گرفتند.

جدول ۱: ارتعاشات FT-IR گروه‌های عاملی موجود برای نانوالیاف‌های CTS/SBA-15 ساده و عامل دار شده.

فرکانس ( $\text{cm}^{-1}$ )	پیوند
۸۱۱	Si-O-Si
۱۰۶۸	Si-O-Si
۱۵۷۰	N-H
۱۸۰۰-۱۶۰۰	C=O
۲۵۷۰	S-H
۳۰۰۰<	O-H
۳۷۴۵	Si-OH

### ۳-۲- نتایج FE-SEM

تصویر FE-SEM نانوالیاف‌های سنتز شده در بزرگنمایی‌هایی با اندازه‌های متفاوت در شکل ۳ نشان داده شده است. یک ساختار منظم و مرتب با اندازه نسبتاً یکنواخت در تصاویر FE-SEM مشاهده می‌شود. تصاویر FE-SEM همچنین نشان می‌دهد نانوکامپوزیت SBA-15 یک ساختار شش ضلعی با اندازه نسبتاً یکنواخت است که علاوه بر این آگلومره‌های پلیمریزاسیون شده نیز نشان‌دهنده تقارن شش ضلعی در ساختار مزوپور سیلیکات است [۴۳].

در زمان‌های تعیین شده محلول‌ها از روی شیکر برداشته جذب جدا و غلظت رنگ باقیمانده در محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتری UV-Vis تعیین شد. برای تعیین درصد حذف رنگزای مورد نظر از معادله ۱ استفاده شد:

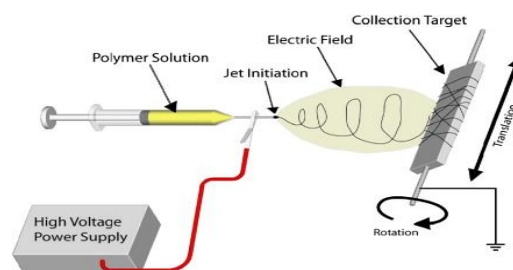
$$Removal(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

که در این معادله  $A_0$  و  $A_t$  به ترتیب جذب در لحظات صفر و  $t$  است.

مقدار رنگ جذب شده ( $q_t$ ) بر روی سطح جذب بر حسب میلی گرم جذب شونده بر گرم جذب در لحظات صفر و  $t$  از معادله ۲ محاسبه شد:

$$q_t = \left( \frac{C_0 - C_t}{m} \right) \times V \quad (2)$$

که در آن  $C_0$  غلظت رنگ در لحظه صفر،  $C_t$  غلظت رنگ در لحظه  $t$ ،  $m$  جرم جذب و  $V$  حجم محلول است.

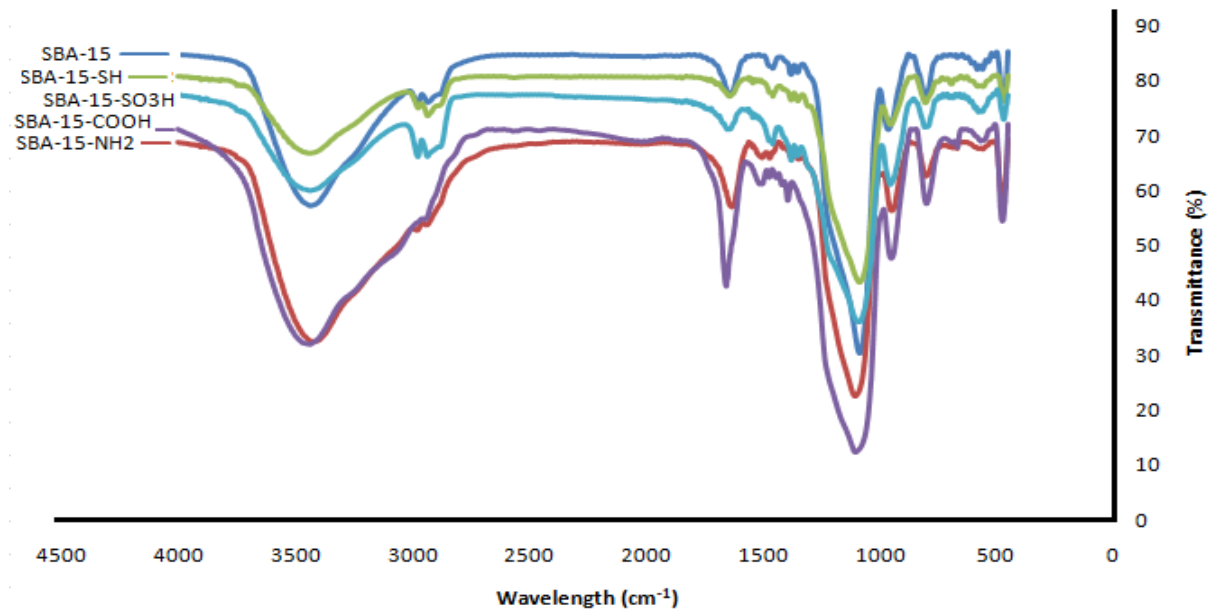


شکل ۱: شماتیک روش الکتروسی.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- نتایج FT-IR

نتایج ارتعاشات FT-IR کلیه نانوالیاف‌های سنتز شده در جدول ۱ و شکل ۲ قابل مشاهده است. پیک مشاهده شده در ۸۱۱ و ۱۰۶۸ $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی



شکل ۲: مقایسه FT-IRهای SBA-15، SBA-15-NH<sub>2</sub>، SBA-15-SH، SBA-15-SO<sub>3</sub>H و SBA-15-COOH.

وجهی لانه زنبوری قابل مشاهده است. نتایج TEM تایید کرد که اصلاح، داخل منافذ رخ داده و پس از تشکیل نانو کامپوزیت‌ها تغییر شکل ساختاری در ساختار SBA-15 مشاهده نشده است [۴۶، ۴۷]. در شکل (۴c) قطر نانوالیاف کیتوسانی در محدوده نانومتری خواهد بود و مقایسه شکل‌های (b) با (c) و (d) به خوبی قرار گرفتن جاذب‌های مزوپروسی بر روی نانوالیاف کیتوسانی را تایید می‌کند.

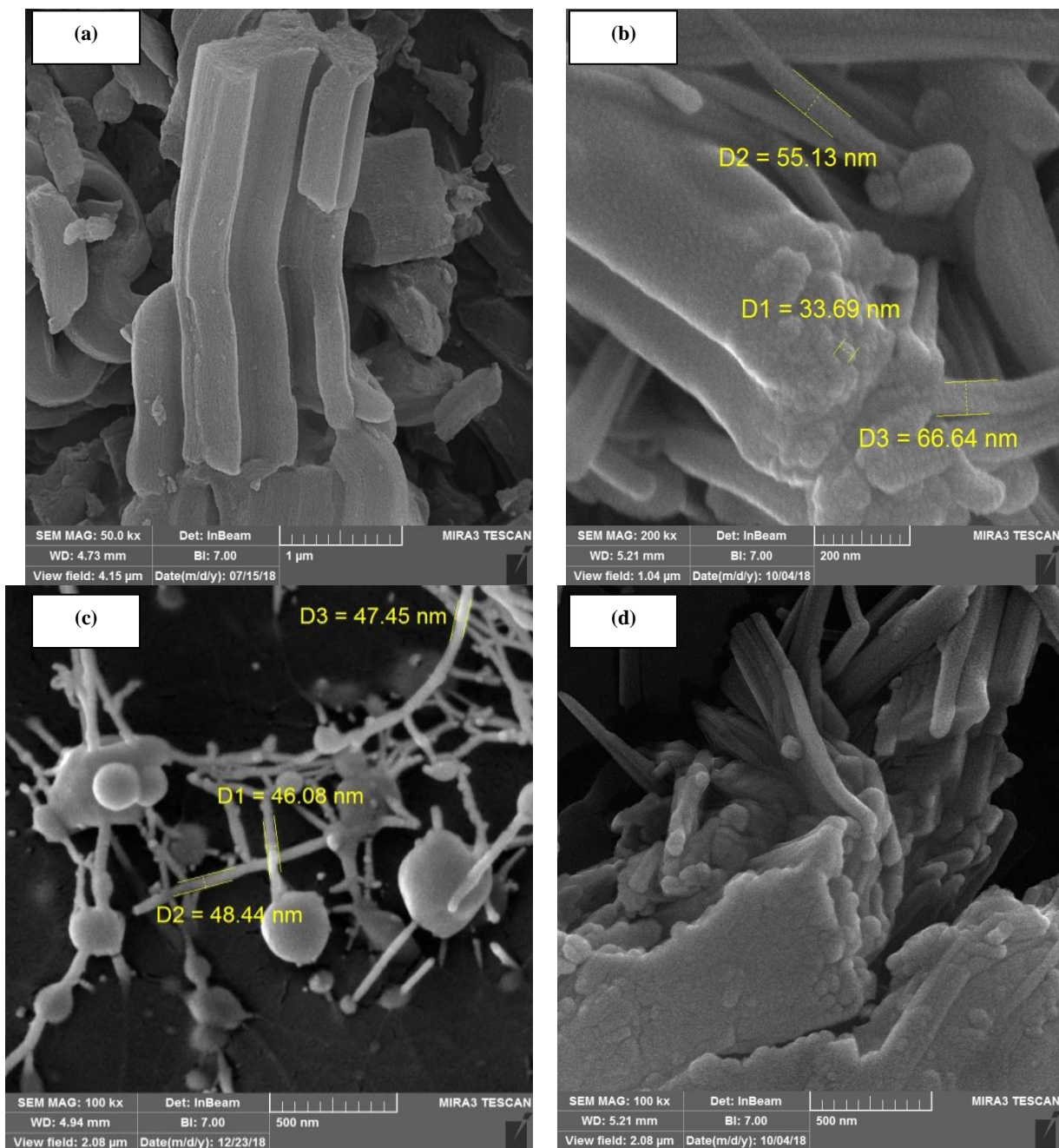
### ۳-۴- نتایج XRD

شکل ۵ نشان دهنده الگوی XRD ترکیبات سنتز شده می‌باشد. الگوی XRD برای SBA-15 دارای چهار پیک قابل ملاحظه می‌باشد. پیک‌ها می‌توانند به صورت (۱۰۰)، (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۲۱۰) نمایه شوند و با تقارن شش ضلعی مرتبط باشند [۴۸]. الگوی XRD نشان می‌دهد که SBA-15 دارای آرایه‌های منفرد شش ضلعی می‌باشد. پیک‌های مربوط به صفحات بلوری ۱۰۰، ۱۱۰ و ۲۱۰ بیانگر تشکیل ساختار شش وجهی با نظم بالا در نمونه و پیک ۱۰۰ بیانگر وجود نظم حفره در ساختار نانوالیاف‌ها است [۴۹].

از نظر ریخت‌شناسی و مورفولوژی، نمونه از تعداد زیادی واحدهای خوشه‌ای (طنابی) شکل با اندازه‌های نسبتاً یکسان و تجمعات ریسمانی شکل زیادی تشکیل شده است که از نظر شکل ظاهری کاملاً مطابق با نتایج مطالعات معتبر پیشین است [۴۴]. تغییر کوچک در زوایای پراش در این مطالعه نسبت به پژوهش‌های قبلی ممکن است به تفاوت تکنیک‌های سنتز و درجه حرارت کلسینه کردن مربوط باشد [۴۵].

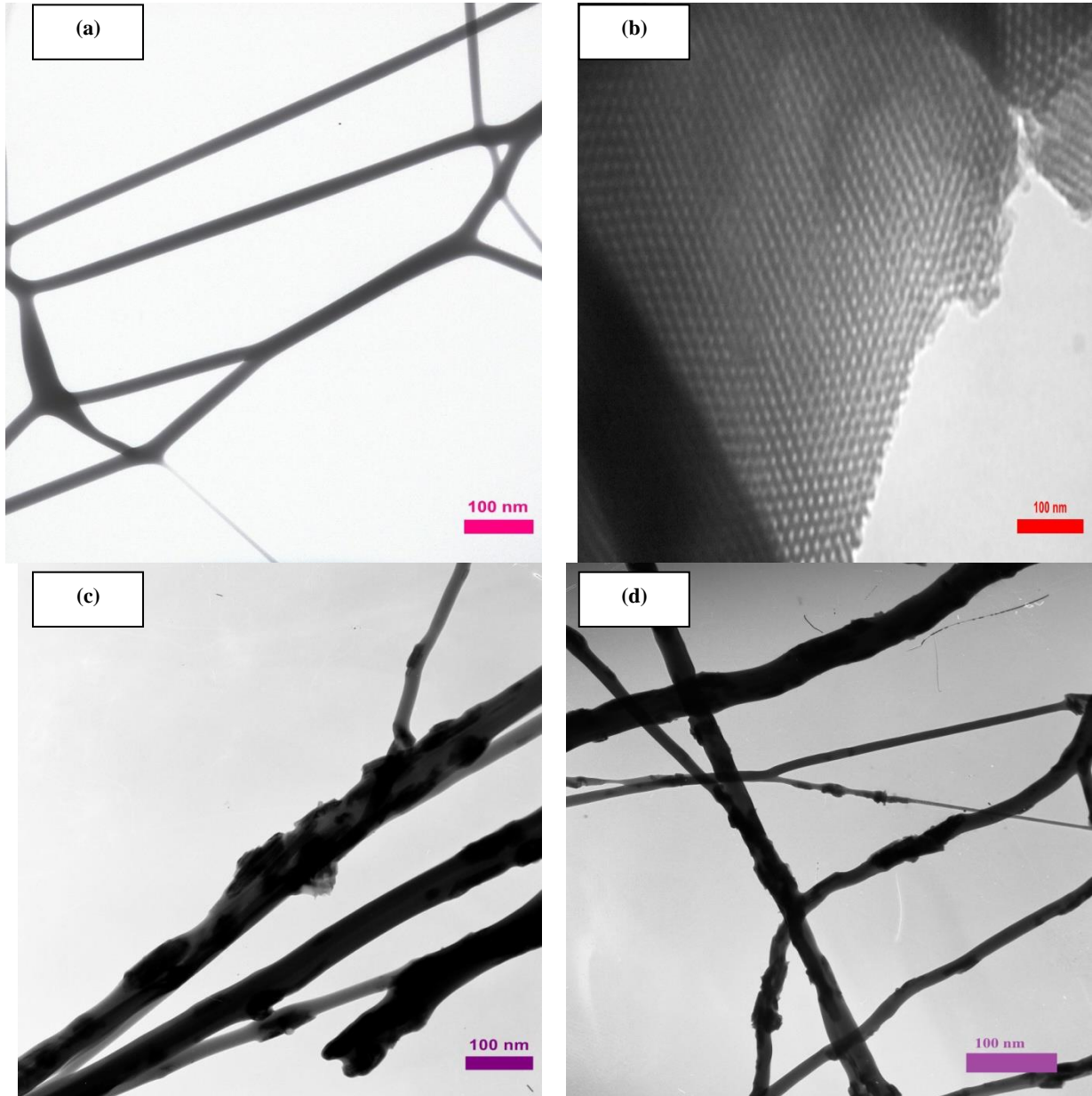
### ۳-۳- نتایج TEM

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری برای بررسی مورفولوژی نانو کامپوزیت‌های CTS/SBA-15 و تعیین اندازه ذرات مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۴). همانطور که مشاهده می‌شود، در تصاویر TEM کانال‌های تو خالی استوانه‌ای و آرایش شش ضلعی بسیار منظم با یکنواختی بالا و اندازه حفرات که به صورت دیواره‌های لوله‌ای شکل و موازی است را می‌توان به وضوح مشاهده نمود که از ویژگی‌های مشترک برای ترکیبات SBA-15 به حساب می‌آید. همچنین ساختار ترکیبات سنتز شده به صورت شش

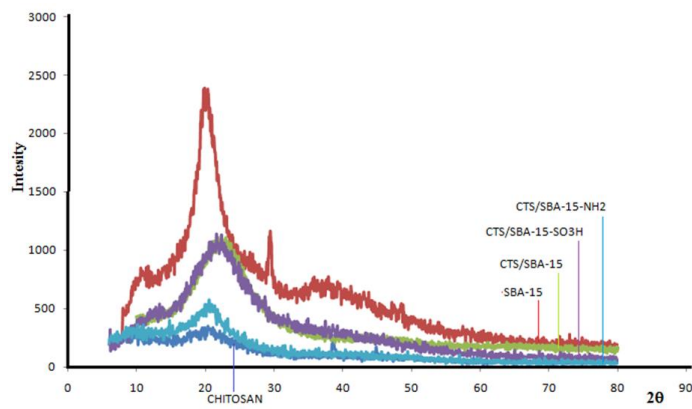


شکل ۳: تصویر FE-SEM مربوط به (a-c) SBA-15، (d) CTS/SBA-15.

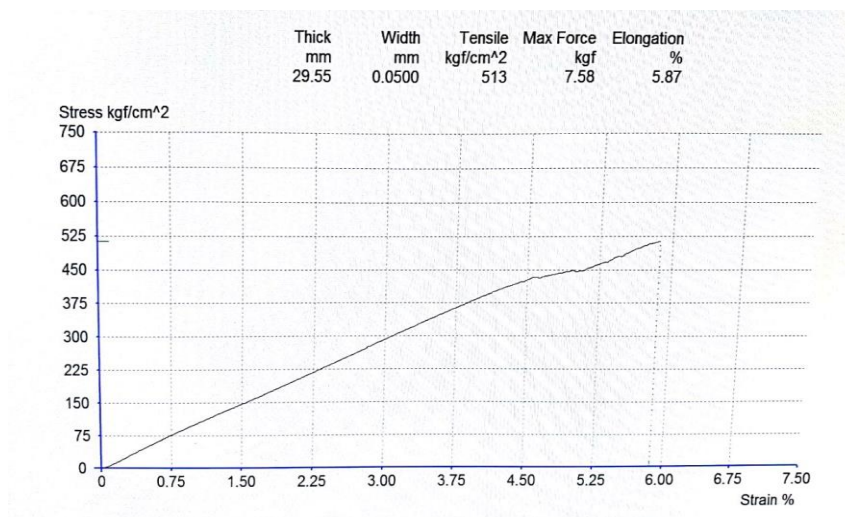




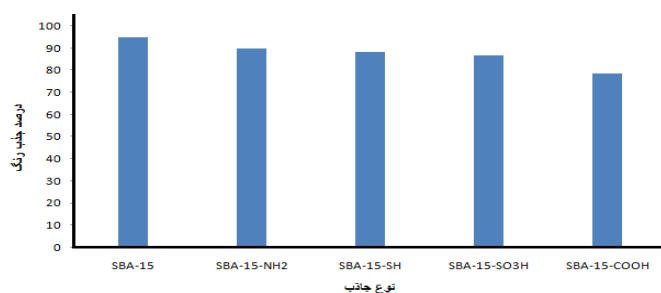
شکل ۴: تصویر TEM مربوط به (a) SBA-15، (b) CTS، (c) CTS/SBA-15-NH<sub>2</sub>، (d) CTS/SBA-15-SO<sub>3</sub>H.



شکل ۵: مقایسه الگوی XRD کیتوسان، SBA-15، CTS/SBA-15، CTS/SBA-15-SO<sub>3</sub>H، CTS/SBA-15-NH<sub>2</sub>.



شکل ۶: نمودار تست کشش تنش بر حسب کرنش.



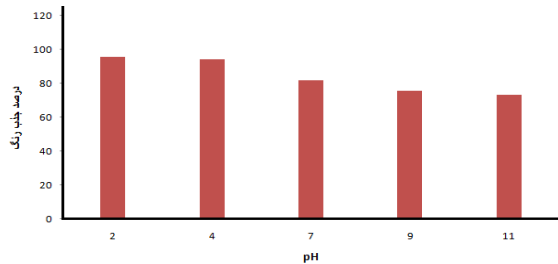
شکل ۷: تاثیر نوع جاذب بر میزان جذب رنگ مشکی مستقیم (۰/۰۳ g جاذب، pH=7، غلظت اولیه: 20 mg/L، ۳۰ min تماس).

### ۳-۵- نتایج تست کشش

تست کشش یا Tensile یکی از مهمترین تست‌های خواص مکانیکی می‌باشد. برای انجام این تست، ابتدا باید از ماده نمونه‌ای به شکل دمبل با ابعاد استاندارد تهیه شود سپس نمونه مورد نظر بین دو فک دستگاه قرار داده می‌شود و دستگاه با سرعت استاندارد شروع به کشیدن نمونه می‌نماید و همزمان

میزان نیرو و مقدار مقاومت توسط کامپیوتر ثبت می‌شود. با توجه به اینکه ابعاد نمونه به صورت دقیق با کولیس اندازه گرفته می‌شود در نتیجه با تقسیم کردن نیرو بر سطح، تنش و با تقسیم کردن جابه‌جایی به طول اولیه، کرنش بدست می‌آید (می‌توان منحنی تنش-کرنش را رسم کرد). با توجه به منحنی رفتار ماده مشخص می‌شود که آیا شکننده است یا چقرمه.

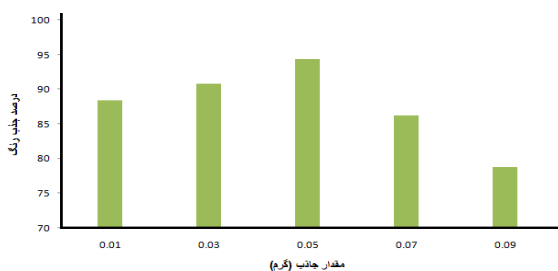
کاهش جذب یون‌های با بار مثبت شود [۵۱] از سوی دیگر هنگامی که pH محلول بیش از حد افزایش می‌یابد، آمین‌های با بار مثبت افزایش می‌یابند که منجر به کاهش جذب رنگ روی جاذب می‌شود [۵۲]. در نتیجه pH اسیدی به عنوان pH بهینه انتخاب شد.



شکل ۸: تاثیر pH بر میزان جذب رنگ مشکی مستقیم توسط CTS/SBA-15 (۰/۰۳ g جاذب، غلظت: ۲۰ mg/L، ۳۰ min تماس).

### ۳-۸- بررسی اثر مقدار جاذب

وابستگی جذب رنگ مشکی مستقیم ANBN به مقدار جاذب در مقادیر ۰/۰۱ تا ۰/۰۹ g در ۵۰ ml نمونه مورد بررسی قرار گرفت. در این حالت همانند مراحل قبل، دیگر پارامترهای بهینه شده ثابت و پارامتر مورد نظر متغیر بود. شکل ۹ تغییرات مشاهده شده را نشان می‌دهد. با توجه به درصد جذب، مقدار ۰/۰۵ g جاذب به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



شکل ۹: تاثیر مقدار جاذب بر جذب رنگ مشکی مستقیم توسط CTS/SBA-15 (اسیدی pH، غلظت اولیه: ۲۰ mg/L، ۳۰ min تماس).

### ۳-۹- بررسی اثر غلظت اولیه

تاثیر این پارامتر بر راندمان جذب رنگزای مورد نظر در محدوده ۱۰-۸۰ mg/L مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۱۰ ارائه شده است. بر این اساس، محلول‌هایی با

نانوالیاف‌های سنتز شده آنقدر قوی هستند که می‌توانند تنش زیادی را بدون تغییر شکل تحمل کنند، با توجه به نمودار فوق، نتایج نشان می‌دهد ماده مذکور می‌تواند تنش و کرنش زیادی را تحمل کند.

### ۳-۶- بررسی اثر نوع جاذب

به منظور بررسی تاثیر نوع نانوالیاف سنتز شده بوسیله فرآیند الکترورسی در حذف رنگ مشکی مستقیم ANBN، مقدار ۰/۰۳ g گرم از نانوالیاف‌های CTS/SBA-15 ساده، آمینی، گوگردی، سولفونیلی و کربوکسیلیک اسیدی برای محلول رنگزای مورد نظر با غلظت ۲۰ mg/L استفاده شد. در هر آزمایش نمونه جاذب با ۵۰ ml از محلول رنگی به مدت ۳۰ min تماس داده شد. نتایج در شکل ۷ ارائه شده است. با توجه به نتایج حاصل، نانوالیاف CTS/SBA-15 ساده به دلیل داشتن سایت‌های جذبی بهتر و ویژگی‌های جذبی کارآمدتر نسبت به سایر نانوالیاف‌ها، به عنوان جاذب برتر انتخاب گردید.

### ۳-۷- بررسی اثر pH

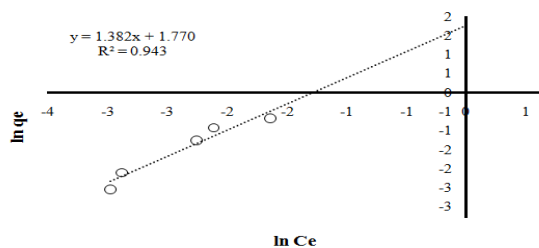
pH مهمترین پارامتری است که بر پروسه جذب تاثیرگذار است [۵۰]. در این پژوهش تاثیر pH بر جذب رنگ مشکی مستقیم ANBN در pHهای اسیدی، بازی و خنثی مطالعه گردید. به منظور بررسی اثر pH، محلول‌هایی در محدوده ۲ تا ۱۱ با هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید و به کمک دستگاه pH متر آماده شد. در این مرحله pH به عنوان تنها متغیر آزمایش بوده و آزمایش‌ها با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها به صورت غلظت رنگ ۲۰ mg/L و ۰/۰۳ g از جاذب در مدت زمان ۳۰ min انجام شد. نتایج آزمایش برای حذف رنگ مورد نظر در شکل ۸ ارائه شده است. pH تا حد زیادی در میزان جذب موثر است. تحقیقات بسیاری راجع به اثر pH روی سرعت جذب انجام شده که اثر pHهای متفاوت را بر میزان جذب نشان می‌دهند. در محیط‌های اسیدی یون هیدروژن می‌تواند به عنوان رقابت کننده عمل کرده و باعث

### ۳-۱۱- مطالعات ایزوترم‌های جذب

اندازه‌گیری‌های تعادل جذب به منظور تعیین ظرفیت حداکثر و نهایی جاذب مورد نظر انجام می‌شوند. مرسوم‌ترین مدل‌های مورد استفاده ایزوترم‌های لانگمویر و فرنللیچ می‌باشند [۵۳]. ایزوترم فرنللیچ با فرض یک سطح ناهمگن و چند لایه‌ای با توزیع غیریکنواختی از گرمای جذب در روی سطح بدست می‌آید که به صورت زیر تعریف می‌شود [۲۷].

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (3)$$

در این معادله  $K_f$  و  $n$  ثابت‌های معادله هستند که  $\log K_f$  عرض از مبدا معادله و شاخصی از ظرفیت جذب و  $1/n$  شیب خط و شاخصی از شدت جذب می‌باشد. نمودار این ایزوترم برای رنگ مشکلی مستقیم ANBN در شکل ۱۲ آورده شده است. همانطور که از شکل مشخص است، مقدار  $R^2=0.943$  نشان می‌دهد که جذب رنگ مشکلی مستقیم ANBN بر روی جاذب CTS/SBA-15 از مدل جذب فرنللیچ پیروی می‌کند.

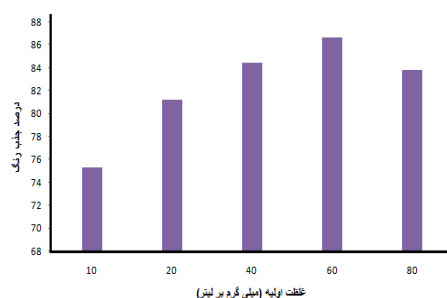


شکل ۱۲: ایزوترم جذب فرنللیچ برای جذب رنگ مشکلی مستقیم توسط CTS/SBA-15.

جدول ۲: پارامترهای ایزوترم جذب فرنللیچ برای جذب رنگ مشکلی مستقیم توسط CTS/SBA-15.

$R^2$	$K_f$	$n$
0.943	5.871	0.724

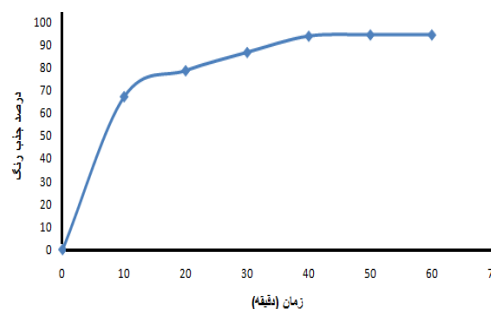
غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ mg/L از رنگ مورد نظر تهیه و مقدار ۰/۰۵ g از جاذب CTS/SBA-15 به آن‌ها اضافه شد پس از ۳۰ min هم زدن، میزان جذب محلول‌های صاف شده اندازه‌گیری شد. با توجه به نتایج حاصل می‌توان چنین اظهار کرد غلظت اولیه ۶۰ mg/L به عنوان غلظت بهینه مناسب است و در این غلظت جذب با درصد قابل توجهی اتفاق افتاده است.



شکل ۱۰: تاثیر غلظت اولیه بر جذب رنگ مشکلی مستقیم توسط CTS/SBA-15 (۰/۰۵ g جاذب، اسیدی pH=۳۰ min تماس).

### ۳-۱۰- بررسی اثر زمان

از دیگر عوامل موثر بر میزان جذب، زمان تماس است که با دامنه ۱۰ تا ۶۰ min در این پژوهش مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور محلولی با غلظت ۶۰ mg/L از رنگ مورد نظر تهیه شد و پس از اضافه کردن ۰/۰۵ g از جاذب CTS/SBA-15 به آن مدت زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ بر روی شیکر قرار داده شد و پس از صاف کردن میزان جذب اندازه‌گیری شد. با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۱۱، زمان بهینه برای این فرآیند ۴۰ min می‌باشد.



شکل ۱۱: تاثیر زمان تماس بر جذب رنگ مشکلی مستقیم توسط CTS/SBA-15 (۰/۰۵ g جاذب، اسیدی pH=، غلظت اولیه: ۲۰ mg/L).

داشتن ماکزیمم رگرسیون (۰/۹۹) نسبت به سایر مدل‌ها نشان داد. جاذب‌های پیشنهاد شده در گزارشات مشابه در مقایسه با جاذب بکار گرفته شده در این پژوهش نه تنها هزینه تولید بالا بلکه از ظرفیت جذب نسبتاً کم نیز برخوردار بودند. بنابراین با توجه به ویژگی‌های ساختاری نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 و قدرت جذب مناسب آن، این ترکیب به عنوان یک نانوجاذب فعال و موثر جهت جذب رنگ‌های آرونیک آنیونی مانند ANBN (Direct Black ANBN) معرفی می‌گردد.

### سپاسگزاری

این مقاله مستخرج از رساله دکتری شیمی کاربردی مصوب دانشگاه آزاد اسلامی واحد گرگان است. بدینوسیله از حمایت‌های معنوی دانشگاه آزاد اسلامی واحد گرگان تشکر می‌شود.

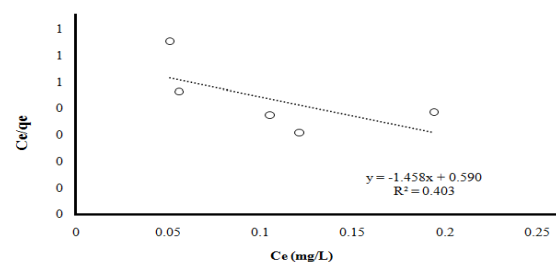
### مراجع

- [۱] ندا کرمانی، مریم کارگر راضی، سید سعید میرزایی، "سنتر و شناسایی نانوکامپوزیت سیلیکا-کلسیم زیر کونات و تاثیر آن بر رنگبری متیلن‌بلو"، نانومواد، شماره ۱۶، ۱۳۹۲، ۲۸۷-۲۹۴
- [2] J. Kumar-Sahoo, M. Konar, J. Rath, D. Kumar, H. Sahoo, *Journal of Molecular Liquids*, **294**, 2019, 111596.
- [3] Y. Jiang, Y. Sun, H. Liu, F. Zho, H. Yin, *Dyes Pigments*, **78**, 2008, 77.
- [۴] لیدا اسدی، زهره سعادت، "بررسی حذف رنگزای مالاکیت سبز با نانوذرات TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> بر پوسته فندق"، نانومواد، ۲۸، ۱۳۹۵، ۲۶۹-۲۵۷
- [5] J.R.S. Carvalho, F.M. Amaral, L. Florencio, M.T. Kato, T.P. Delforno, S. Gavazza, *Chemosphere*, **242**, 2020, 125157.
- [6] A.R. Khataee, M. Zarei, G. Dehghan, *J. Taiwan Inst. Chem. Engrs*, **42**, 2011, 380.
- [7] Z.H. Yue, J. Ru, G.Y. Jiang, F.Y. Qian, *Sep. Purif. Technol*, **74**, 2010, 187.
- [8] N.T. Hien, L.H. Nguyen, H.T. Van, T.D. Nguyen, T.H.V. Nguyen, T.H.H. Ghu, T.V. Nguyen, V.T. Trinh, X.H. Vu, K.H.H. Aziz, *Separation and Purification Technology*, **233**, 2020, 115961.
- [9] S. Garcia-Segura, S. Dosta, J.M. Guilemany, E. Brillas, *Appl. Catal. B: Environ*, **132**, 2013, 142.
- [10] S. Munusamy, R.S.L. Apama, *Sustainable Chem. Proc.*, **1**, 2013, 4.
- [11] L. Nunez, J.A. Garcia-Hortal, F. Torrades, *Dyes Pigments*, **75**, 2007, 647.
- [۱۲] لایلا ترکیان، علیرضا جعفر قلی‌نژاد و مریم دقیقی، بررسی جذب سطحی رنگ Janus Green B بوسیله نانوکامپوزیت Ag/CMK-3، نانومواد، ۲۰، ۱۳۹۳، ۲۴۳-۲۵۰
- [13] I. Nilsson, A. Moller, B. Mattiasson, M. Rubindamayugi, U. Welander, *Enzyme Microbial Technol*, **38**, 2006, 94.

معادله لانگمویر شامل فرضیاتی از جمله جذب به صورت تک لایه‌ای، یکنواختی سطح و حذف اثرات متقابل مولکول‌های جذب شده است [۳۱]. معادله لانگمویر را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

که C<sub>e</sub> غلظت ماده حل‌شده در حالت تعادل، q<sub>e</sub> ظرفیت جذب در حالت تعادل، q<sub>m</sub> حداکثر ظرفیت جذب و b ثابت معادله لانگمویر می‌باشند. ایزوترم جذب لانگمویر برای جذب رنگ مشکی مستقیم ANBN در شکل ۱۳ ارائه شده است.



شکل ۱۳: ایزوترم جذب لانگمویر برای جذب رنگ مشکی مستقیم توسط CTS/SBA-15.

جدول ۳: پارامترهای ایزوترم جذب لانگمویر برای جذب رنگ مشکی مستقیم توسط CTA/SBA-15.

R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub>	K <sub>L</sub>
0.403	-0.686	-2.471

### ۴- نتیجه گیری

جذب سطحی رنگ مشکی مستقیم ANBN توسط نانوکامپوزیت کیتوسان-مزوپروس‌های سیلیسی در شرایط بهینه توسط ۰/۰۵ g نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 ساده، زمان ۴۰ min، محیط اسیدی، غلظت ۶۰ mg/L بیشترین درصد جذب رنگ مشکی را نشان داد که بیش از ۹۰٪ است. بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی برتری مدل فرندلیچ را با

- [34] X. Liu, Zh. Chen, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, *Chemical Engineering Journal*, **223**, 2013, 764
- [35] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, **279**, 1998, 548.
- [36] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1998, 6024.
- [37] F. Boorboor-Ajdari, M. Behzad, *Journal of Applied Chemistry*, **37**, 2016, 101.
- [38] W. Zhao, B. Song, J. Tao, J. Zhang, M. Huang, M. Gou, *Journal of Nanomaterials*, **2016**, 2016, 1.
- [39] B. Erdem, S. Erdem, A. Citak, C. Yavru, R.M. Oksuzoglu, *Acta Physica Polonica A*, **132**, 2017, 1041.
- [40] B. Alireza, H. Bahman, R. Reza, *Journal of Applied Research in Chemistry*, **3**, 1393, 15.
- [41] S. Zupancic, T. Potrc, S. Baumgartner, P. Kocbek, J. Kristl, *European Journal of Pharmaceutical Science*, **95**, 2016, 152.
- [42] S. Almuhammed, N. Khenoussi, M. Bonne, L. Schacher, B. Lebeau, D. Adolphe, J. Brendle, *European Polymer Journal*, **54**, 2014, 71.
- [43] R. Ullah, M. Atilham, S. Aparicio, A. Canlier, C.T. Yavuz, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **43**, 2015, 22.
- [44] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. of Science*, **279**, 1998, 548.
- [45] T. Bui, H. Choi, *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 2009, 602.
- [46] S. Devaraju, M.R. Vengatesan, K. Dinakaram, M. Alagar, *J. Mater Chem.*, **22**, 2012, 7559.
- [47] S. Devaraju, M.R. Vengatesan, M. Selvi, A. Ashok Kumar, I. Hamerton, J.S. Go, M. Alagar, *RSC Adv*, **3**, 2013, 12915.
- [48] I.F. Alexa, M. Ignat, R.F. Popovic, *Int. J. Pharm.*, **436**, 2012, 111.
- [49] Q. Lu, F. Gao, S. Komameni, T.E. Mallouk, *Am Chem. Soc.*, **126**, 2004, 1.
- [50] H.C. Gulbeyi Dursun, Y. Dursun Arzu, *Journal of Hazardous Materials*, **125**, 2005, 175.
- [51] C.P. Schulthess, C.P. Huang, *Soil Science Society of America Journal; (United States)*, **54**, 1990, 679.
- [52] Z. Aksu, *Biochemical Engineering Journal*, **7**, 2001, 79.
- [53] S.H. Lin, R.S. Juang, *Journal of Environmental Management*, **90**, 2009, 1336.
- [14] J. Tie, M. Jiang, H. Li, S. Zhang, X. Zhang, *Industrial Crops and Products*, **74**, 2015, 530.
- [15] R. Liversidge, G. Loyd, D. Wase, C. Forster, *Process Biochem*, **32**, 1997, 473.
- [16] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, **279**, 1998, 548.
- [17] E. Dana, A. Sayari, *Chem. Eng. J.*, **166**, 2011, 445.
- [18] M.C. Burleigh, S. Dai, E.W. Hagaman, L.S. Lin, *Chem Mater*, **13**, 2001, 2537.
- [19] B. Alireza, B. Laurent, C. Nicolas, M.Z. Ghodsi, *J. Organomet. Chem.*, **691**, 1385, 5923.
- [20] Z.A. Sahar, S. Zahra, S.N. Masoud, *Ceramics International*, **44**, 2018, 3873.
- [21] K. Nasouri, H. Bahrambeygi, A. Rabbi, A.M. Shoushtari, A. Kafrou, *Applied Polymer Science*, **126**, 2012, 127.
- [22] H. Bahrambeygi, N. Sabetzadeh, A. Rabbi, K. Nasouri, *Journal of Polymer Research*, **20**, 2013, 74.
- [23] A.K. An, J. Guo, E.J. Lee, S. Jeong, Y. Zhao, Z. Wang, T. Leiknes, *J. Membr. Sci.*, **525**, 2017, 57.
- [24] K. Nasouri, A.M. Shoushtari, A. Kafrou, H. Bahrambeygi, A. Rabbi, *Polymer Composites*, **33**, 2012, 1951.
- [25] A. Rabbi, K. Nasouri, H. Bahrambeygi, A.M. Shoushtari, M.R. Babaei, *Fibers and Polymers*, **13**, 2012, 1007.
- [26] S.M. Saeed, M. Zandi, H. Mirzadeh, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, **25**, 2012, 3.
- [27] M. Aliabadi, K. Morshedzadeh, *International Journal of Environmental Science and Technology*, **3**, 2006, 321.
- [۲۸] حمید غلامی، میترا غلامی، عبدالمجید قلیزاده، ایوب رستگار، "قابلیت کربن پوست پرتقال در حذف رنگرای مستقیم مشکلی از محیط‌های آبی"، مجله دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، شماره ۴، ۱۳۹۱، ۴۵-۵۵.
- [29] K. Seyyedi, M. A. Farbodnia Jahromi, *APCBEE Procedia*, **10**, 2014, 115.
- [30] Y. Chen, L. Feng, H. Li, Y. Wang, G. Chen, Q. Zhang, *Bioresource Technology*, **200**, 2017, 253.
- [31] S.K. Nadavala, *Journal of azar. materials*, **162**, 2009, 482.
- [32] J. Gao, S. Yang, N. Li, L. Meng, F. Wang, H. He, C. Sun, *Applied Surface Science*, **379**, 2016, 140.
- [۳۳] ایوب رستگار، احمداله آبادی، عبدالمجید قلیزاده، زهرا رضائی گزل آباد، "بررسی حذف رنگ‌های آزو از محلول‌های آبی با استفاده از بیومس جلبک قهوه‌ای سیستوسیرا ایندیکا"، مجله دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، ۱، ۱۳۹۲، ۷۲-۸۳.