دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال هشتم، شماره‌ی ۳۱
تابستان ۱۳۹۶، صفحات ۴۰-۳۳

بررسی شرایط بهینه در سنتز نانوذرات مغناطیسی سه جزیی با استفاده از طراحی آزمایش پاسخ سطح (RSM) جهت حذف رنگ‌های صنعتی از محلول‌های آبی

فریبا تدین
دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
Fariba.tadayon@hotmail.com

سید داریوش داودی
دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
ddariushdvdi@gmail.com

چکیده

هدف در این مطالعه بررسی شرایط بهینه در سنتز نانوذرات مغناطیسی سه جزیی آهن، مس و منگنز با استفاده از روش هم رسوبی می‌باشد. به منظور یافتن بهترین مقادیر و پارامترهای ممکن در سنتز نانوذرات مغناطیسی از روش طراحی آزمایش پاسخ سطح با طرح مرکب مرکزی استفاده شد. متغیرهای در نظر گرفته شده در روش طراحی آزمایش، دما و سرعت همزن با محدوده سطوح به ترتیب ۶۰-۸۵°C و ۱۵۰۰rpm-۵۰۰ می‌باشند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که مناسب‌ترین نانوذرات مغناطیسی سه جزیی از لحاظ اندازه در دمای ۶۰°C و سرعت همزن ۱۵۰۰rpm سنتز می‌گردد. در این شرایط نانوذراتی با ابعاد حدود ۴۳nm به دست می‌آید. جهت شناسایی، تعیین اندازه و ساختار نانوذرات از تکنیک‌های طیف‌سنجی مادون‌قرمز، پراش اشعه ایکس و عکس‌برداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. از نانوذرات تهیه شده در حذف ماده رنگ‌زای بازیک بنفش ۱۶ استفاده شد. در شرایط بهینه درصد حذف ۹۶/۵۴ ٪ می باشد.

کلید واژه : نانوذرات مغناطیسی، طراحی آزمایش پاسخ سطح (RSM)، نانوذرات سه جزیی، رنگ بازیک بنفش ۱۶.

مقدمه

نانوذرات دسته‌ای از مواد هستند که خواص آن‌ها با حالت توده‌ای بسیار متفاوت بوده و کاربردهای گوناگونی در صنایع مختلف مانند مغناطیس، پزشکی، زیست‌محیطی، داروسانی، محصولات بهداشتی و آرایشی و کاتالیست‌ها را دارا می‌باشند [۱]. نانوذرات مغناطیسی[1] به دلیل سمیت پایین به‌طور گسترده‌ای در زمینه‌های پزشکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲]. در طبیعت سه عنصر آهن، نیکل و کبالت در ترکیب با سایر عناصر دارای خواص مغناطیسی می‌باشند. عناصر و یا ترکیبات دیگر به‌تنهایی و بدون ترکیب با این عناصر خاصیت مغناطیسی شایان ذکری ندارند [۳-۴]. نانو ذرات فریت‌های مغناطیسی ساختاری به گونه MFe_2O_4 دارند که در آن M یک کاتیون فلزی دو ظرفیتی مانند Co, Cu Fe, Mg, Cd یا ترکیبی از آن‌ها می‌باشد [۵]. در میان فریت‌های مغناطیسی فریت منگنز بیشترین کاربرد را در مصارف پزشکی دارا می‌باشد. به‌عنوان مثال می‌توان به حضور موثر آن در رهش دارو و یا هیپوترمی اشاره کرد [۶]. کوچکی بسیار و بالا بودن نسبت سطح به حجم در نانوذرات موجب بروز خواص الکتریکی و شیمیایی جدیدی در آن‌ها می‌شود. تقسیم‌بندی عمده در روش‌های سنتز نانوذرات به دو دسته روش بالا به پایین و پایین به بالا است [۷]. روش‌های مختلفی در سنتز MNPs کاربرد دارند، مانند سل-ژل، هیدروترمال، هم‌رسوبی و روش‌های مکانیکی. تفاوت در فرآیند و جزییات این روش‌ها، تغییراتی در ساختار، مورفولوژی، اندازه نانوذرات، رفتار و ویژگی فیزیکی آن‌ها را موجب می‌شود [۸]. در روش مورد بحث (هم‌رسوبی) مواد نانو با استفاده از به هم پیوستن واحدهای بنیادی سازنده و قرار دادن آن‌ها کنار هم ایجاد می‌شوند [۹]. نانوذرات فلزی مانند آهن، منگنز و مس به کارگرفته شده در این مطالعه دارای کاربردهای زیستی هستند. از جمله عواقب ناشی از فرایندهای صنعتی ورود انواع رنگ به‌ویژه رنگ‌های شیمیایی سمی و رادیواکتیو از طریق پساب آن‌ها به محیط‌زیست می‌باشد. صنایع تولید کننده رنگ‌های شیمیایی بسیار متنوع بوده و عمده این مواد آلوده کننده به‌صورت محلول هستند که به‌راحتی وارد محیط‌های آبی و خاکی می‌شوند. رنگ بازی بنفش ۱۶ یکی از رنگزاهای آلوده کننده محیط‌زیست است که حتی غلظت‌های بسیار کم آن موجب بروز مشکلات زیستی می‌شود. کاربردهای آن در صنایع نساجی، کاغذ، چرم، مواد غذایی و آرایشی که از منابع اصلی آلوده کننده محیط‌زیست به شمار می‌آیند، است [۱۰]. افزایش روزمره این آلاینده‌ها نیاز به روش‌های مناسب جداسازی دارد و در مورد مواردی بازیافت آن‌ها موجب ارائه روش‌های گوناگون حذف و جداسازی این مواد رنگزای سمی از پساب‌ها شده که در این مسیر جاذبه‌های سطحی متفاوت نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۱]. طراحی آزمایش[2](DOE) ایجاد تغییرات هدفمند در ورودی‌ها یا مشخصه‌های یک فرآیند به‌منظور مشاهده و سنجش تغییرات حاصل در خروجی‌ها یا نتایج می‌باشد. از فواید استفاده از روش طراحی آزمایش RSM می‌توان به بهبود بازده فرایند، کاهش زمان و کاهش هزینه اشاره کرد [۱۲]. هنگامی‌که عوامل و روابط زیادی روی متغیر پاسخ تأثیر داشته باشند، تحلیل سطحی پاسخ یکی از ابزارهای موثری است که با طرح آزمایشی مناسب هم‌زمان چندین متغیر را تعیین می‌کند [۱۳]. طراحی مرکب مرکزی[3] - (CCD) علاوه بر داشتن همه ویژگی‌های طرح‌های رویه پاسخ، یک طرح عاملی دو سطحی کامل است که به آن تعدادی آزمایش اضافی برای برآورد آثار مدل مرتبه دوم، افزوده می‌شود. در این نوع طراحی به طور مثال برای حالتی که دو متغیر مورد نظر است، یک طرح پایه 2k به دست می‌آید که در آن مقدار k برابر با ۲ می‌باشد. به این طرح یک نقطه مرکزی و چهار نقطه محوری برای برآوردهای اثرهای درجه دوم مدل رویه پاسخ اضافه می‌شود که نتیجه آن یک طرح CCD خواهد بود [۱۴]. یکی از کاربردهای

1- Magnetic nanoparticles

2- Design of Experiments

3- Central Composite Design

مهم نانو حامل‌های مغناطیسی به کار گرفتن آن‌ها در صنایع دارویی می‌باشد. سیستم دارورسانی هدفمند توانایی حمل دوزهای موثری از دارو به سلول‌های هدف موجود در بدن را دارد. موفقیت این فرآیند وابسته به ایجاد حامل‌های دارویی زیست سازگار با ساختار بدن است [۱۵]. در این تحقیق برای تهیه MNPs از روش شیمیایی هم‌رسوبی استفاده شد. استفاده از سه فلز برای تهیه نانوذره‌ی مغناطیسی موجب به دست آوردن محصولی با خاصیت مغناطیسی بالا و در نتیجه هدایت‌پذیری بسیار مناسب آن می‌باشد. بدین منظور سنتز نانوذرات مغناطیس با استفاده از سه فلز آهن، منگنز و مس برای اولین بار انجام گرفت. جهت یافتن شرایط بهینه در سنتز MNPs از روش طراحی آزمایش سطح پاسخ (RSM) بهره گرفته شد. تمرکز اساسی در این مطالعه استفاده از MNPs بهینه تولید شده در حذف رنگ‌های صنعتی که به شدت آلوده کننده محیط‌زیست می‌باشند، است.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه از نمک‌های آهن (III) کلرید شش آبه، مس (II) کلرید دو آبه و منگنز (II) سولفات تک آبه، تولوئن و پلی‌اتیلن گلیکول ساخت شرکت مرک آلمان، هیدروکسید سدیم و اتانول ۹۶٪ ساخت شرکت دکتر مجللی استفاده شد. ترازوی آنالیت مدل Mettler-AJ100 با دقت ۰/۰۰۰۱± گرم، دستگاه حمام اولتراسونیک مدل Bandelin sonorex ساخت شرکت ELMA آلمان و دستگاه اسپکتروفتومتر Varin (Model EL-181728) ساخت کشور آمریکا استفاده شد. دستگاه تبدیل فوریه طیف‌سنجی مادون قرمز مدل Nicolet Magna 550 آمریکا، میکروسکوپ الکترونی روبشی (KYKY SEM مدل EM-3200) و XRD مدل 2009 (X'Pert Pro MPD Panalytical) برای شناسایی MNPs سنتز شده استفاده گردیدند.

- سنتز نانو ذرات مغناطیسی

برای سنتز MNPs از روش هم‌رسوبی استفاده شد [۱۶]. بدین منظور محلولی از نمک‌های هیدراته آهن، منگنز و مس به نسبت ۱:۱:۲ و به ترتیب با مقادیر ۵/۰۴ گرم، ۱/۵۱ گرم و ۲/۵۱ گرم در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه گردید. جهت رساندن pH محلول به مقدار مناسب از سود استفاده شد. حین فرآیند اضافه کردن سود، محلول با شدت و سرعت بالا هم زده شد. کنترل دمایی در این مرحله حائز اهمیت است. گاز نیتروژن به مدت ۲۰ دقیقه همراه با هم زدن و با سرعت مشخص از محلول عبور داده شد و در مرحله‌ی بعد نانوذرات حاصل بطور مرتب با اتانول و تولوئن مورد شستشو قرار گرفتند. از قیف بوخنر برای جدا کردن MNPs بهره گرفته شد. جهت پوشش‌دار نمودن MNPs تولید شده با پوشش پلیمری، نسبت ۱:۱ از نانوذرات مغناطیسی و پلیمر پلی‌اتیلن گلیکول را برداشته، سپس ترکیب با استفاده از آب دیونیزه در بالن به حجم رسانده شد و مخلوط گردید. تولوئن در داخل بالن دو دهانه ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد و محلول شامل پلیمر و نانوذرات به آن اضافه گردید. مخلوط حاصل برای مدت ۱۵-۱۰ دقیقه هم زده شد. سپس به مدت ۴ ساعت تحت گاز نیتروژن و امواج اولتراسونیک قرار گرفت. در حین این فرایندکنترل دمایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. محلول حاصل با الکل شست‌وشو داده شد و نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با PEG جداسازی شدند.

- روش طراحی آزمایش RSM

برای بررسی بهترین شرایط ممکن در تهیه نانوذرات مغناطیسی (در روش هم‌رسوبی) با اندازه‌های مناسب، از روش RSM استفاده شد. در جدول ۱ سطوح انتخابی برای دو مولفه مورد بررسی قابل مشاهده می‌باشد. برای هریک از دو فاکتور دما و سرعت همزن، دو سطح بالا و پایین در نظر گرفته شده است.

جدول ۱- سطوح فاکتورها در روش هم رسوبی سنتز نانوذرات مغناطیسی

فاکتورها	سطح پایین	سطح بالا
دما	۶۰	۸۵
سرعت همزن	۵۰۰	۱۵۰۰

- آماده‌سازی رنگ بازیک بنفش ۱۶

ابتدا محلول ppm ۱۰۰۰ از رنگ بازیک بنفش ۱۶ به عنوان محلول مادر ساخته شد و از آن محلول‌های استاندارد ppm ۱۰-۵ برای رسم منحنی کالیبراسیون تهیه گردید.

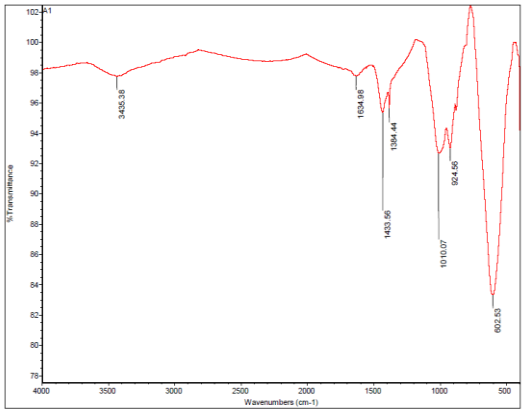
جذب رنگ توسط جاذب‌ها در سیستم Batch مطالعه شد. محلول رنگ به ۰/۱ گرم از هر یک از جاذب‌ها اضافه و pH با استفاده از بافر در ۸ تنظیم گردید. محلول رنگ با جاذب به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق کاملاً مخلوط و سپس سانتریفیوژ گردید. جذب محلول در یک سل cm ۱ توسط دستگاه UV-Vis در طول موج nm ۵۴۸ اندازه‌گیری شد. درصد حذف جذب شونده به وسیله معادله (۱) محاسبه گردید:

$$E\ (\%) = (C_0 - C_e) \times 100 / C_0$$ معادله (۱)

در این معادله E درصد حذف رنگ، C_0 غلظت ابتدایی رنگ و C_e غلظت تعادلی رنگ می‌باشد.

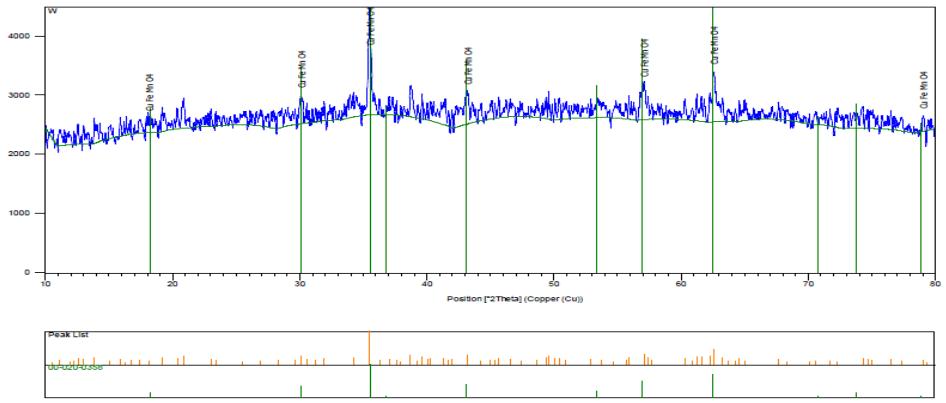
یافته‌ها و بحث

تکنیک مادون قرمز هرچند بیش‌ترین کاربرد را در شناسایی گروه‌های عاملی در ترکیبات آلی دارد، می‌تواند در حالتی که به‌صورت مقایسه _در هر مرحله از سنتز _ مورد بررسی قرار گیرد، تغییرات ایجاد شده را نشان دهد. بدین منظور پس از تهیه نانو ذره مغناطیسی آهن، طیف FT-IR آن گرفته و با طیف‌های مربوط به ذرات دوجزیی و سه جزیی مقایسه گردید. افزایش پیک‌های مربوط به فلزات [۱۷] در سه طیف، تایید تغییر در ساختار نانو ذره در هر مرحله بود. شکل۱ طیف FT-IR (MNPs) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ملاحظه می‌گردد پیک‌های مربوط به Ni ،Fe و Cu در محدوده‌ی cm^{-1} ۹۰۰-۴۰۰ وجود پیوندهای فلزی و تشکیل MNPs سه جزیی را اثبات می‌نماید.



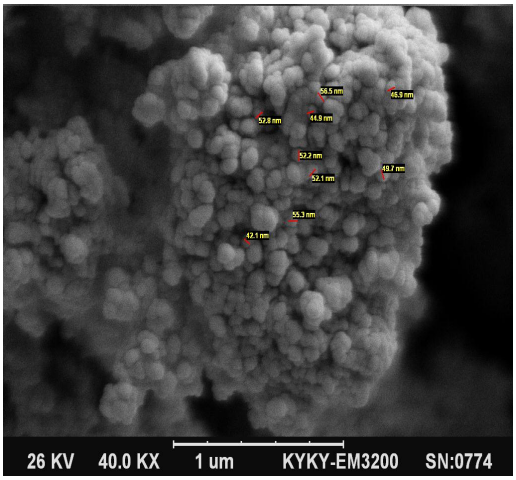
شکل ۱: طیف FTIR نانو ذره مغناطیسی تهیه شده

در این تحقیق از طیف XRD در مراحل مختلف سنتز و بهینه‌سازی شرایط بهره گرفته شد. طیف XRD علاوه بر ساختار کریستالی و منظم، اندازه تقریبی ذرات و همچنین تغییر فاز در مراحل مختلف سنتز را می‌تواند نشان دهد. در شکل ۲ پیک‌های فلزات Mn و Cu که بر روی Fe_3O_4 قرار گرفته‌اند، به خوبی نشان داده شده‌اند.



شکل ۲: طیف XRD نانو ذره مغناطیسی تهیه شده در شرایط بهینه

با استفاده از معادله‌ی شرر و قرار دادن نتایج حاصل از طیف‌سنجی XRD در آن، می‌توان علاوه بر تصدیق تشکیل پیوندهای فلزی، مناسب بودن اندازه‌های MNPs را نیز تایید نمود. ازآنجایی که هدف اصلی از تولید این نوع از نانوذرات مغناطیسی سه جزیی، استفاده از آن‌ها در حذف رنگ‌ها می‌باشد، بایستی تا حد امکان ذرات کوچک و کروی سنتز گردند تا با اعمال فرآیندهای مختلف، همچنان کارآمد باشند. با توجه به شکل ۳ که عکس‌برداری SEM از نانوذرات مغناطیسی تهیه شده را نشان می‌دهد، می‌توان در این واحد مشخص و مورد بررسی، نانوذراتی با محدوده اندازه ۴۰ تا ۶۰ نانومتر را مشاهده نمود. این حدود اندازه برای MNPs مقداری مناسب (کم‌تر از ۶۵ نانومتر و بیش‌تر از ۲۰ نانومتر) می‌باشد. مورد بعدی قابل بررسی در این شکل، ساختار و ظاهر MNPs است که عکس‌برداری SEM (شکل ۳) سطح کروی، پرتراکم و ساختاری مناسب برای MNPs سنتز شده را تایید می‌نماید.



شکل ۳: تصویر SEM نانوذره مغناطیسی

- روش طراحی آزمایش پاسخ سطح RSM

آزمایش‌ها مربوط به RSM انجام و اندازه نانوذرات سنتز شده توسط طیف XRD و معادله‌ی شرر تعیین گردید. در جدول ۲ این نتایج آورده شده است. با استفاده از رابطه‌ی شرر (معادله ۲) اندازه نانوذرات مغناطیسی محاسبه گردید:

$$D = \frac{0.9\times\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (۲)$$

در این رابطه D اندازه، λ طول‌موج و θ زاویه براگ مربوط به پیک و ß عرض پیک در نصف شدت بیشینه می‌باشد.

جدول ۲- طراحی آزمایش RSM در سنتز نانوذره به روش هم‌رسوبی با استفاده از نرم‌افزار Minitab

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
	StOrder	RunOrder	PtType	Blocks	T	Rate	Size
۱	۹	۱	۰	۱	۷۲/۵	۱۰۰۰	۶۲/۳۸۱
۲	۱	۲	۱	۱	۶۰	۵۰۰	۵۲/۷۷۵
۳	۳	۳	۱	۱	۶۰	۱۵۰۰	۴۳/۱۶۹
۴	۶	۴	-۱	۱	۹۰	۱۰۰۰	۶۲/۳۸۷
۵	۱۰	۵	۰	۱	۷۲/۵	۱۰۰۰	۶۲/۳۸۱
۶	۵	۶	-۱	۱	۵۵	۱۰۰۰	۶۲/۳۸۸
۷	۱۱	۷	۰	۱	۷۲/۵	۱۰۰۰	۶۲/۳۸۱
۸	۲	۸	۱	۱	۸۵	۵۰۰	۵۶/۱۰۷
۹	۴	۹	۱	۱	۸۵	۱۵۰۰	۵۹/۲۴۴
۱۰	۱۳	۱۲	۰	۱	۷۲/۵	۱۰۰۰	۶۲/۲۸۱
۱۱	۸	۱۱	-۱	۱	۷۲/۵	۱۷۰۰	۶۰/۲۱۲
۱۲	۱۲	۱۲	۰	۱	۷۲/۵	۱۰۰۰	۶۲/۳۸۱
۱۳	۷	۱۳	-۱	۱	۷۲/۵	۳۰۰	۵۶/۱۲۶

جدول ۳- واریانس مربوط به مدل انتخابی

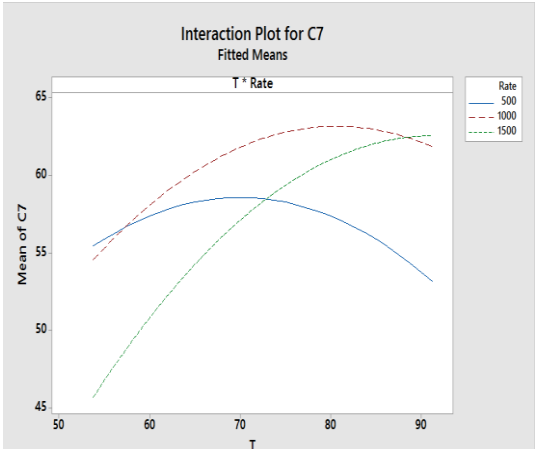
Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	5	210.105	42.021	1.66	0.261
Linear	2	47.132	23.566	0.93	0.438
T	1	47.072	47.072	1.86	0.215
Rate	1	0.060	0.060	0.00	0.963
Square	2	122.377	61.188	2.42	0.159
T*T	1	24.076	24.076	0.95	0.362
Rate*Rate	1	109.620	109.620	4.34	0.076
2-Way Interaction	1	40.596	40.596	1.61	0.246
T*Rate	1	40.596	40.596	1.61	0.246
Error	7	176.975	25.282		
Lack-of-Fit	3	176.975	58.992	*	*
Pure Error	4	0.000	0.000		
Total	12	387.080			

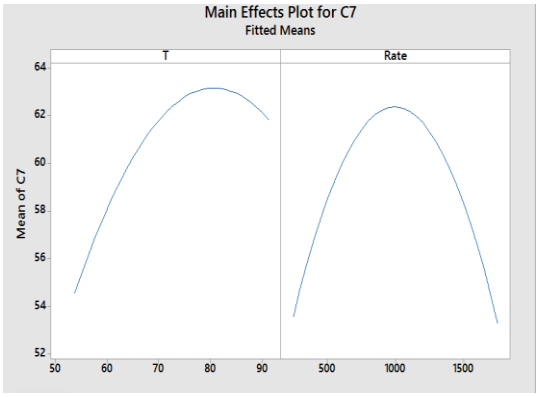
در جدول واریانس به دست آمده (جدول ۳) در نرم‌افزار MINITAB مولفه های F-value و P-value و اهمیت تاثیر آن‌ها بر روی یکدیگر مشاهده می‌شود. هرچه میزان F-value بیش‌تر و مقدار P-value کم‌تر باشد تاثیرگذاری فاکتور انتخابی بالاتر است. نتایج حاصل تصدیق کننده‌ی مقادیر بهینه تاثیر پارامترهای مدنظر بر یکدیگر و هم‌چنین بیش‌ترین تاثیر متقابل آن‌ها می‌باشد. با بررسی جدول واریانس می‌توان دریافت موثرترین پارامتر تاثیرگذار برای سنتز نانوذرات مغناطیسی با اندازه مناسب، (Rate) سرعت همزن مغناطیسی می باشد.

شکل۴، نشان‌دهنده‌ی تأثیر متقابل مقدارهای مختلف پارامترهای انتخاب‌شده بر روی همدیگر می‌باشد. در نقاطی که بیش‌ترین میزان تلاقی خطوط مربوط به مقدار متفاوت هر پارامتر سرعت چرخش هم زن مغناطیسی و دما وجود دارد، موثرترین عوامل و شرایط تاثیر گذار بر اندازه نانوذرات مغناطیسی سنتز شده قابل بررسی و استنتاج است.

در شکل ۵ با بررسی دو نمودار مجزای مربوط به دما و سرعت همزن مغناطیسی بر روی اندازه نانوذرات مغناطیسی سنتز شده، بیش‌ترین تاثیر هر یک از دو فاکتور برای سنتز کوچک‌ترین نانوذره مغناطیسی را می‌توان دریافت.



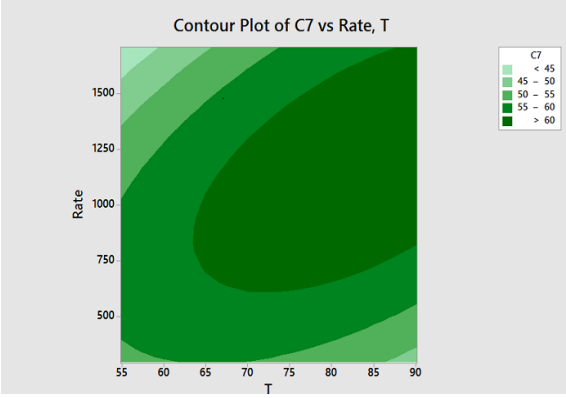
شکل ۴: نمودار تاثیر متقابل پارامترها



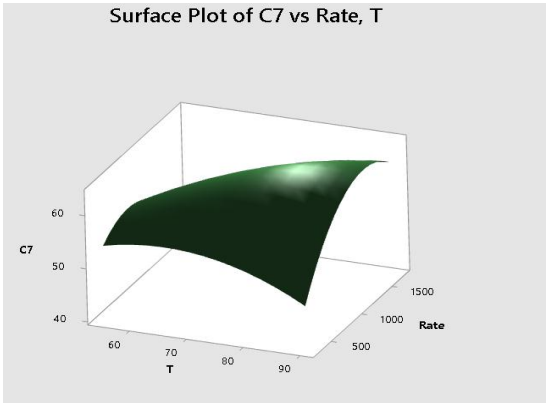
شکل ۵: بیش‌ترین تاثیر پارامترها بر اندازه نانوذرات

شکل ۷ در قسمت روشن قابل ملاحظه در سطح بالایی نمودار سه‌بعدی، در سرعت همزن ۱۵۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد (مقادیر بهینه معرفی شده توسط نرم‌افزار) نانوذراتی با اندازه‌ی کم‌تر از ۴۵ نانومتر به دست می‌آید.

با توجه به شکل ۶ در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت همزن ۱۵۰۰ دور بر دقیقه (محل تلاقی بهترین مقادیر دو مولفه) مقدار بهینه سایز نانوذرات (C7) قابل مشاهده می‌باشد. با توجه کردن به نمودار سه بعدی (شکل ۷) می‌توان تاثیر متقابل پارامترها و تاثیر آن‌ها بر روی پاسخ مورد نظر (اندازه نانوذرات) را مشاهده نمود.



شکل ۶: نمودار تاثیر و سرعت بر اندازه نانو ذرات مغناطیسی



شکل ۷: نمودار سه‌بعدی تاثیر پارامترها بر اندازه نانو ذرات مغناطیسی

– حذف رنگ بازی بنفش ۱۶

با توجه به اینکه مقدار نمک‌های موجود در آب مورد استفاده در صنایع بیش‌تر از آب آشامیدنی است به منظور بررسی کارایی MNPs سنتز شده جهت حذف ماده رنگزا از نمونه‌های واقعی مقداری نمک به آب آشامیدنی افزوده و درصد حذف محاسبه گردید. با توجه به جدول ۴ نتیجه‌گیری شد که درصد حذف رنگ از نمونه‌های حقیقی

با درصد حذف رنگ از نمونه‌های استاندارد اختلاف معنی‌داری ندارند.

جدول ۴- درصد حذف رنگ بازی بنفش ۱۶ از آب (مقدار جاذب g ۰/۱، زمان تماس ۳h، pH=۸، T=۲۵°C، C=۱۰ppm)

شماره نمونه	مقدار نمک اضافه شده g/mL	درصد حذف
۱	---	۹۶/۵۴
۲	۰/۰۵ NaCl	۹۳/۴۲
۳	۰/۰۵ KCl	۹۴/۱۷

نتیجه‌گیری

در این تحقیق جهت تهیه نانوذرات مغناطیسی و به دست آوردن مقادیر بهینه در سنتز MNPs از روش طراحی آزمایش RSM استفاده شد. از بین روش‌های متعدد RSM، روش مرکب مرکزی انتخاب گردید. با استفاده از RSM تعداد آزمایش‌ها محدود، متغیرهای موثر تعیین و تاثیر متقابل متغیرها بر روی یکدیگر مشخص شد. بدین ترتیب نانوذراتی در شرایط بهینه به دست آمده، سنتز گردید که علاوه بر اندازه، دارای شکل مناسب نیز جهت حذف رنگ‌ها بودند. نتایج به‌دست آمده از حذف رنگ بازی بنفش ۱۶ نشان داد که از MNPs تهیه شده می‌توان به‌عنوان یک جاذب مناسب برای پاک‌سازی محیط‌زیست استفاده نمود.

منابع

[1] Nie,j., Teng, Y.J., Li, Z.G., Liu, W.H., Lee, M.R., 2016, Chinese Chemical Letters, 27(1): p.178-184.
[2] wang, N., guan, Y., Yang, L., Jia, L., Wei, X., Liu, H., Guo, C., 2013, Journal of Colloid and Interface Science, 395, p.50–57.
[3] Mohapatra, A., .Mitra, J., Bahadur, D., Aslam, M., 2013, book: CrystEngComm, 15, p.524-532.
[4] Jacob, J., 2012, Journal of App physics, p.107.
[5] Dey, C., Baishya, K., Ghosh, A., Mandal, M., Ajay, G., Kalyan, G., 2017, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 427, p.168-174.
[6] Karimi, Z., Abbasi, S., Shokrollahi, H., Yousefi, G.h., Fahham, M., Karimi, L., Firuzi, O., 2017, Materials science&Engineering. 71, p.504-511.
[7] Sinha, B., Muller, R. H., Moschwitzer, J. P., 2013, International Journal of pharmaceutics, 453, p.126- 141.
[8] Sawant, V. J., Bamane, S. R., Shejwal, R.V., Patil, Journ S. B., 2016, al of magnetism and magnetic materials, 417, p. 222-229.
[9] Roth, H-C., Schwaming, S. P., Schindler, M. Wanger, F. E., Beresmeier, S., 2015, Journal of Magnetism and Manetic Materials, 377, p. 81-89.
[10] Badruddoza, A. Z. M., Hazel Goh, S., Hidajat, K., Uddin, M. S., 2010, Colloids Surf., 367, p.85-95.
[11] Xin, B., Huang, O., Chen, S., Tang, X., 2008, Biotechnol. Prog., 24, p.1171-1177.
[12] Fedorov, V., Hackl, P., 2012, Book: Model-oriented design of experiments.
[13] Koksoy, O., Doganaksoy, N., 2003, Joint optimization of mean and standard deviation using response surface methods,J.Quality Technol, 35, p.239-252.
[14] Asadollahzadeh, M., Tavakoli, H., Tmostaedi, M., Hosseini, G., Hemmati, A., 2014, Talanta,123, 25-31.
[15] Shuangling, Z., Huan, Z., Yunhong, L., Gaoxu Wang, C. S., Zhanfeng, L., Yuxiang, F., Xuejun, C., 2017, Carbohydrate Polymers, 168, p.282-289.
[16] Anbarasu, M., Anandan, M., Chinnasamy, E., Gopinath, V., Balamurugan, K., 2015, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, p.536-539.
[17] Tadayon, A., Jamshidi, R., Esmaeili, A., 2015, International Jornal of Pharmaceutics, p.428-438.