



Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

Central Composite Design for Optimization of Phthalocyanine Dye Removal Using Magnetic Nanoparticles Iron Oxide Modified By Polyaspartic Acid

Javad Zolgharnein*, Shahab Feshki, Saeideh Dermanaki Farahani

Department of Chemistry, Faculty of Science, Arak University, Arak, Islamic Republic of Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 30/Dec/2024

Revised: 21/Jun/2025

Accepted: 22/Jun/2025

Keywords:

Central composite design,
Nanoparticles,
Magnetic nanoparticles,
Phthalocyanine.

ABSTRACT

In this study, the central composite design was used for modeling and optimizing the new study of the removal of phthalocyanine dye using magnetic nanoparticles iron oxide modified by polyaspartic acid (Fe₃O₄-PAs). Based on the results of CCD, the optimized conditions for initial concentration of phthalocyanine dye (C), and adsorbent dosage (m), pH variables are 40 mg/L, 9 mg, and 3.3 respectively that lead to %R = 99. In addition to these studies, the investigations of the dye desorption and the adsorbent reusability are complementary divisions of this research.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2025.36376.2329>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Professor of Analytical Chemistry. E-mail address: j-zolgharnein@araku.ac.ir

How to cite this article: Zolgharnein, J., Feshki, Sh., & Dermanaki Farahani, S. (2025). Central Composite Design for Optimization of Phthalocyanine Dye Removal Using Magnetic Nanoparticles Iron Oxide Modified By Polyaspartic Acid. *Applied Chemistry Today*, 20(74), 339-356. (in Persian)

طرح مرکب مرکزی برای بهینه سازی حذف رنگ فتالوسیانین با نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن اصلاح شده با پلی آسپارتیک اسید

جواد ذوالقرنین^{*}، شهاب فشکی، سعیده درمنکی فراهانی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، اراک، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۱۰/۱۰ بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۰۳/۳۱ پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۴/۰۱	در این مطالعه، از طرح مرکب مرکزی (CCD) برای مدل سازی و بهینه سازی مطالعه جدید حذف رنگ فتالوسیانین با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن اصلاح شده با پلی آسپارتیک اسید (Fe_3O_4 -PAS) استفاده شد. بر اساس نتایج CCD، شرایط بهینه برای متغیرهای غلظت اولیه رنگ فتالوسیانین (C)، مقدار مصرفی جاذب (m)، و pH به ترتیب ۴۰ میلی گرم بر لیتر، ۹ میلی گرم و ۳/۳ است که به ۹۹ درصد حذف منجر می شود. علاوه بر این مطالعات، واجد رنگ و استفاده مجدد از جاذب از بخش های تکمیلی این تحقیق هستند.
کلمات کلیدی: فتالوسیانین، طرح مرکب مرکزی، نانوذرات، نانومواد مغناطیسی.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2025.36376.2329>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

فاضلاب حاصل از فعالیتهای واحدهای رنگرزی، یکی از منابع مهم آلاینده محیط زیست به شمار می رود و به دلیل تخلیه نادرست به منابع آبی موجب آثار زیان باری بر روی سیستم اکولوژیکی آب های پذیرنده می شوند [۱-۴]. فاضلاب های حاوی ترکیبات شیمیایی رنگی معمولاً نسبت به تجزیه شدن مقاوم هستند [۱]. رنگ های فتالوسیانین یکی از مهمترین گروه های کروموفور رنگ می باشند [۵]. سیانین ها دومین دسته از رنگ های^۱ مهم هستند که در بین آنها فتالوسیانین مس دارای بیشترین کاربرد بعنوان رنگ های جامد را دارد [۶-۸]. رنگدانه های آبی و سبز از زمره فتالوسیانین هایی هستند که جهت رنگ آمیزی در قلم های خودکار و جوهر چاپ و رنگ در صنعت چاپ و نساجی کاربرد فراوانی دارند. چندین روش برای حذف آلاینده ها از پساب ها وجود دارد که در این میان روش جذب سطحی به دلیل ارزانی، تنوع در جاذب، سادگی، دسترسی آسان و کیفیت بالای پساب تصفیه شده به عنوان روشی موثر و مقرون به صرفه جهت حذف آلاینده ها از پساب ها مورد استفاده قرار می گیرد [۹ و ۱۰]. بکارگیری روش جذب سطحی مستلزم استفاده از جاذبی مناسب و کارآمد است. اخیراً تولید و استفاده از نانو مواد از جمله

^۱ Pigment

نانوذرات اکسید فلزی، به عنوان نانو جاذب مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. زیرا زیاد بودن تعداد مولکولها یا اتم های موجود در سطح در مقایسه با اتمهای توده نمونه سبب افزایش ظرفیت جذب و تسريع فرايند جذب سطحی می شود. همچنين، برای افزایش چشمگیر گزینش پذیری و ظرفیت جذب می توان سطح نانوذرات اکسید فلزی را با انواع ترکیب های کمپلکس دهنده آلی از جمله اترهای تاجی^۱ و نیز فعال کننده های سطحی^۲ به دو روش فیزیکی و شیمیایی اصلاح کرد. علاوه بر این ها، تهیه این جاذب ها در مقایسه با دیگر ترکیب های تجاری آسان و کم هزینه تر است [۱ و ۱۱]. در نتیجه در این مطالعه جدید، نانوذرات اکسید مغناطیسی آهن اصلاح شده با آسپارتیک اسید بعنوان جاذبی جدید و کارآمد برای حذف رنگ فتالوسیانی به کار گرفته شد.

کارایی جاذب و توانایی روش جذب سطحی برای حذف آلاینده های آب، تحت تأثیر عوامل مختلفی قرار دارد. بنابراین بهینه سازی عوامل مؤثر از اهمیت بالایی برخوردار است. طراحی آزمایش یک روش بهینه سازی چندمتغیره شامل انجام تعدادی آزمایش های از پیش طراحی شده بر مبنای تغییر همزمان عوامل مؤثر بر پاسخ و در ادامه ثبت، تحلیل و تفسیر داده های مربوط به پاسخ می باشد [۱۲]. در واقع منظور از عامل^۳، یک متغیر قابل کنترل آزمایشی است که بر روی پاسخ تأثیر می گذارد و می توان آن را به عنوان متغیری مستقل در نظر گرفت. به مقدار مشخصی از هر عامل، سطح آن عامل گفته می شود. پاسخ یا خروجی نیز پدیده ای قابل اندازه گیری است که به عنوان یک متغیر وابسته، تأثیر عوامل بر روی آن به واسطه انجام تصادفی و تکرار تعدادی آزمایش که حاصل چیدمانی خاص از عوامل و سطوح آن ها است، مورد بررسی قرار می گیرد. برای طراحی آزمایش و تعیین سطوح بالا و پایین هر عامل، آشنایی با فرآیند و نحوه اثرگذاری عامل ها بر پاسخ ضروری است. از این رو لازم است که در ابتدا با تعدادی آزمایش ساده، چگونگی تأثیر هر یک از عامل ها بر پاسخ و محدوده تغییرات (سطوح بالا و پایین) آن ها مشخص شود [۱۳ و ۱۴]. البته نتایج به دست آمده از این آزمایش ها که نتیجه بررسی اثرات اصلی عامل ها است، محدود به همان شرایط مورد بررسی می باشد و به تنهایی برای تشخیص صحیح شرایط بهینه فرآیند کافی نیست [۱۳]. زیرا ضعف اساسی این آزمایش های مقدماتی، بررسی تک متغیره هر عامل، نادیده گرفتن برهمکنش بین عامل ها و در نتیجه عدم دستیابی به شرایط بهینه حقیقی می باشد. برهمکنش یا اثرات متقابل بین عامل ها نتیجه وابستگی اثر هر عامل به سطح عامل های دیگر می باشد و از این رو اثر هر عامل بایستی به ازای سطوح مختلف دیگر عامل ها نیز مورد بررسی قرار گیرد [۱۵]. به طور کلی، این بررسی نیازمند انجام تعداد بسیاری آزمایش است اما طراحی آزمایش با برنامه ریزی و چیدمانی خاص از عامل ها در سطوح مختلف، تعداد آزمایش های مورد نیاز را به تعداد قابل ملاحظه ای کاهش می دهد و بنابراین می تواند به عنوان یک روش بهینه سازی چند

¹ Crown ether² Surfactants³ Factor

متغیره، علاوه بر اثرات اصلی^۱ هریک از عامل‌ها، برهمکنش یا اثرات متقابل^۲ بین آن‌ها را نیز بررسی کند و به نتیجه‌گیری صحیحی از شرایط بهینه منجر شود [۱۶و۱۲]. طرح‌های باکس-بنکن^۳ (BBD)، مرکب مرکزی^۴ (CCD) و دی-اپتیمال^۵ از انواع طرح‌های آزمایشی هستند که با کمک نرم‌افزارهایی نظیر Minitab و Design-Expert قابل اجرا می‌باشند [۱۷-۱۲و۲۱]. طرح باکس-بنکن، یک طرح سه سطحی است یعنی با انجام $2k(k-1) + n_{cp}$ آزمایش n_{cp} تعداد تکرار آزمایش در شرایط نقطه مرکزی عامل‌ها، هریک از k تعداد عامل مؤثر بر پاسخ موردنظر در سه سطح کدگذاری شده‌ی پایین (۱-)، وسط یا نقطه مرکزی (۰) و بالا (۱+) مورد بررسی قرار می‌گیرند [۱۷و۲۲]. اما، طرح مرکب مرکزی، یک طرح پنج سطحی است و با انجام $2^k + 2k + n_{cp}$ آزمایش، عوامل مؤثر در پنج سطح کدگذاری شده‌ی 0 ، $1 \pm$ ، و $\pm\alpha$ مورد بررسی قرار می‌گیرند [۱۷و۲۳]. اولین و مهمترین نکته در بهینه‌سازی چندمتغیره، انتخاب درست و شایسته طرح آزمایشی است. اگر برای یک مطالعه از طرح آزمایشی نامناسبی استفاده شود، امکان رسیدن به شرایط بهینه واقعی کاهش می‌یابد. در بین طرح‌های نام‌برده، CCD طرحی است که عامل‌ها را در پنج سطح بررسی میکند و انتظار می‌رود که قابلیت پیش بینی بهتری نشان دهد. تاکنون در گزارش‌های علمی مختلفی طرح‌های باکس-بنکن و CCD بارها با یکدیگر مقایسه شدند و ارجح بودن نتایج بهینه سازی CCD بر BBD دور از انتظار نیست [۲۷-۱۴و۲۴].

در این پژوهش، برای نخستین بار حذف رنگ فتالوسیانین در محیط‌های آبی با استفاده از نانوذرات اکسید مغناطیسی آهن اصلاح شده با آسپارتیک اسید مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه حذف آن با بکارگیری طرح مرکب مرکزی بدست آمد.

۲- بخش تجربی

۲-۱ مواد، دستگاه ها و نرم افزارهای مورد استفاده

نمک‌های کلرید آهن (II) و (III)، آسپارتیک اسید، و رنگ فتالوسیانین با درجه خلوص تجزیه ای از شرکت مرک خریداری شد و مورد استفاده قرار گرفت. برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها از pH متر مدل ۷۴۴ ساخت شرکت Metrohm استفاده شد. هم زدن مخلوط جاذب و رنگ توسط همزن مکانیکی ساخت شرکت آریا طب آزما ایران انجام گرفت. غلظت رنگ باقی مانده توسط دستگاه طیف نورسنج مُرئی-فرابنفش دو پرتویی Analytik Jena مدل SPECORD250 ساخت آلمان اندازه گیری شد. برای ارزیابی ساختار جاذب از دستگاه اسپکتروفتومتری Unicam-Galaxy series FT-IR 5000 و میکروسکوپ روبشی

¹ Main Effect

² Interaction

³ Box-Behnken Design

⁴ Central Composite Design

⁵ D-optimal

⁶ Spectrophotometer

SEM مدل (VEGA\\TESCAN) و دستگاه پراش اشعه ایکس با مدل spectrum Bruker D8 Advance استفاده گردید. برای پردازش داده ها و مدل کردن طرح ها از نرم افزارهای Minitab نسخه ۱۷ و Design Expert نسخه ۲۰۰۷ استفاده شد.

۲-۲ تهیه نانو ذرات اکسید آهن اصلاح شده با پلی آسپارتیک

۱۰۰ میلی گرم پلی آسپارتیک و ۳۱۱ میلی گرم $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و ۸۸۰ میلی گرم از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ را داخل ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر که اکسیژن آن با دمیده شدن گاز ازت گرفته شده بود، حل شد. در مرحله بعد، پس از افزودن ۴ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۵ مول بر لیتر به آن، به مدت دو ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد توسط همزن مکانیکی هم زده شد. بعد از گذشت این زمان، جاذب توسط آهنربا جدا و سه مرتبه توسط آب مقطر شستشو داده شد [۲۸ و ۲۹]. لازم به ذکر است که پلی آسپارتیک اسید به دلیل داشتن گروه کربوکسیلی به راحتی می تواند با اتم آهن نانو ذره پیوند شیمیایی دهد و سطح نانو ذره اکسید آهن را اصلاح کند [۳۰].

۲-۳ فرایند حذف رنگ فتالوسیانیین با نانو ذرات اکسید آهن اصلاح شده با پلی آسپارتیک

محلول رنگ فتالوسیانیین با رقیق سازی از محلول ذخیره ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر در غلظت های متفاوت تهیه شد. برای تنظیم pH از محلول سدیم هیدروکسید و اسید کلریدریک ۰/۱ مول بر لیتر استفاده گردید. برای هر آزمایش ۲۵ میلی لیتر محلول رنگ فتالوسیانیین با غلظت و pH معین همراه با مقدار جاذب مشخص در یک بشر با گنجایش ۱۰۰ میلی لیتری ریخته و به مدت ۵ دقیقه توسط همزن مکانیکی هم زده شد. سپس محلول به کمک آهنربا از جاذب جدا گردید و مقدار رنگ باقی مانده در آن از طریق اندازه گیری جذب رنگ توسط دستگاه طیف نورسنج فرابنفش- مرئی در ۶۶۷ نانومتر به عنوان بیشینه طول موج جذبی فتالوسیانیین، تعیین شد. در شکل ۱ (ب) نمایی از طیف های جذبی فتالوسیانیین در بازه طول موجی ۱۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر و برای محدوده غلظتی ۵ تا ۴۰ میلی گرم در لیتر و در شکل ۱ (ج)، منحنی کالیبراسیون مربوط به آن نشان داده شده است. معادله منحنی استاندارد برابر با $y = 0.0322x + 0.105$ و حد تشخیص اندازه گیری باتوجه به ۱۰ مرتبه اندازه گیری شاهد ۰/۳ میلی گرم بر لیتر بدست آمد.

برای بهینه سازی شرایط آزمایش و حصول بیشترین درصد حذف، ابتدا اثر عوامل مختلف به شیوه یک متغیر در زمان مورد بررسی قرار گرفت و سپس طرح های تجربی باکس-بنکن، مرکب مرکزی و دی-اوپتیمال اجرا و بررسی شدند. چگونگی اجرای طرح های باکس-بنکن و CCD و نیز تمامی بررسی ها و محاسبات آماری نتایج با استفاده از نرم افزار Minitab نسخه ۱۷ انجام شد اما برای اطلاع از چگونگی اجرای طرح دی اپتیمال و رسم رنگی و بهتر سطوح پاسخ از نرم افزار Design Expert نسخه ۷ استفاده شد. شکل ۲ شرایط آزمایش و نمودار نتایج حاصل از بررسی اثر pH، جرم جاذب (m) و غلظت اولیه محلول رنگ فتالوسیانیین (C_i) بر بازده حذف و ظرفیت جذب را طبق روش یک متغیر در زمان نشان می دهد. بنابر نتایج حاصل از بررسی

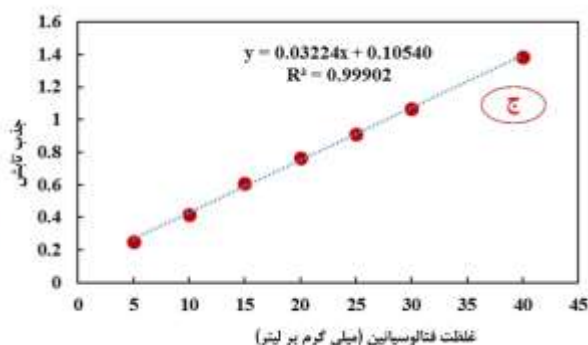
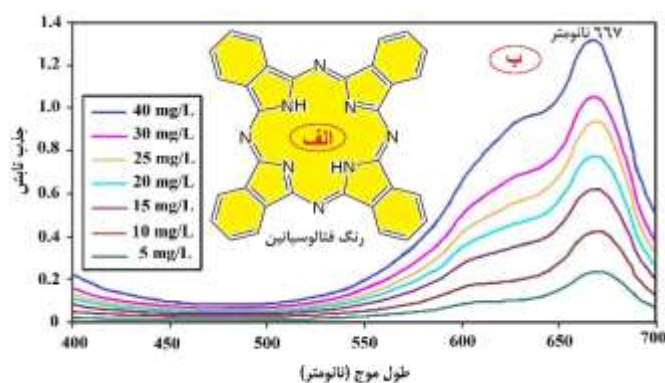
اثر pH، مشخص شد که اسیدی کردن محیط و مثبت کردن بار سطحی جاذب موجب افزایش جذب سطحی رنگ آنیونی فتالوسیانین می‌شود.

لازم به ذکر است که برای محاسبه درصد حذف (%R) رنگ و ظرفیت جذب (q) برحسب میلی گرم بر گرم از معادله‌های زیر استفاده شده است:

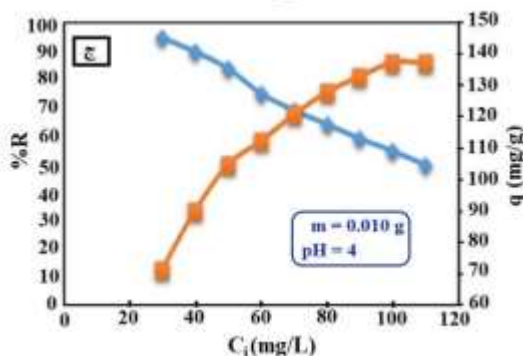
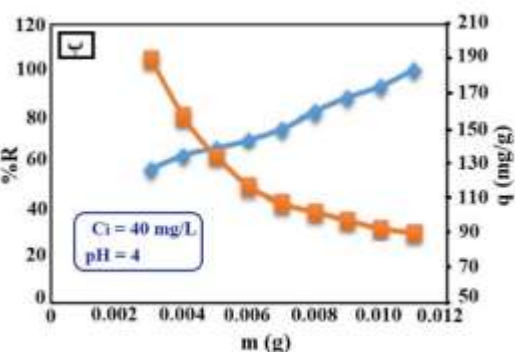
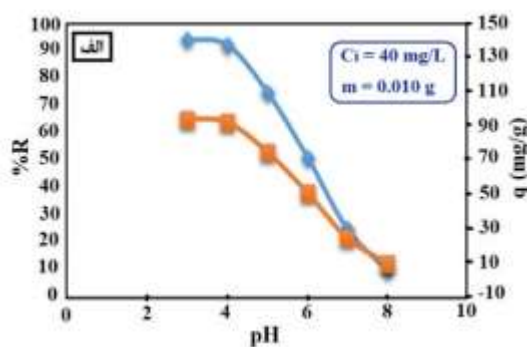
$$R \% = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_i - C_f)}{m} \times V \quad (2)$$

در معادله‌های بالا، V حجم محلول رنگ فتالوسیانین برابر با ۰/۰۲۵ لیتر، m جرم جاذب برحسب گرم، C_i و C_f به ترتیب غلظت‌های اولیه و نهایی رنگ برحسب میلی گرم بر لیتر می‌باشد.



شکل ۱. ساختار مولکولی، و نیز طیف‌های جذبی و نمودار استاندارد رنگ فتالوسیانین در گستره ۵ تا ۴۰ میلی گرم بر لیتر



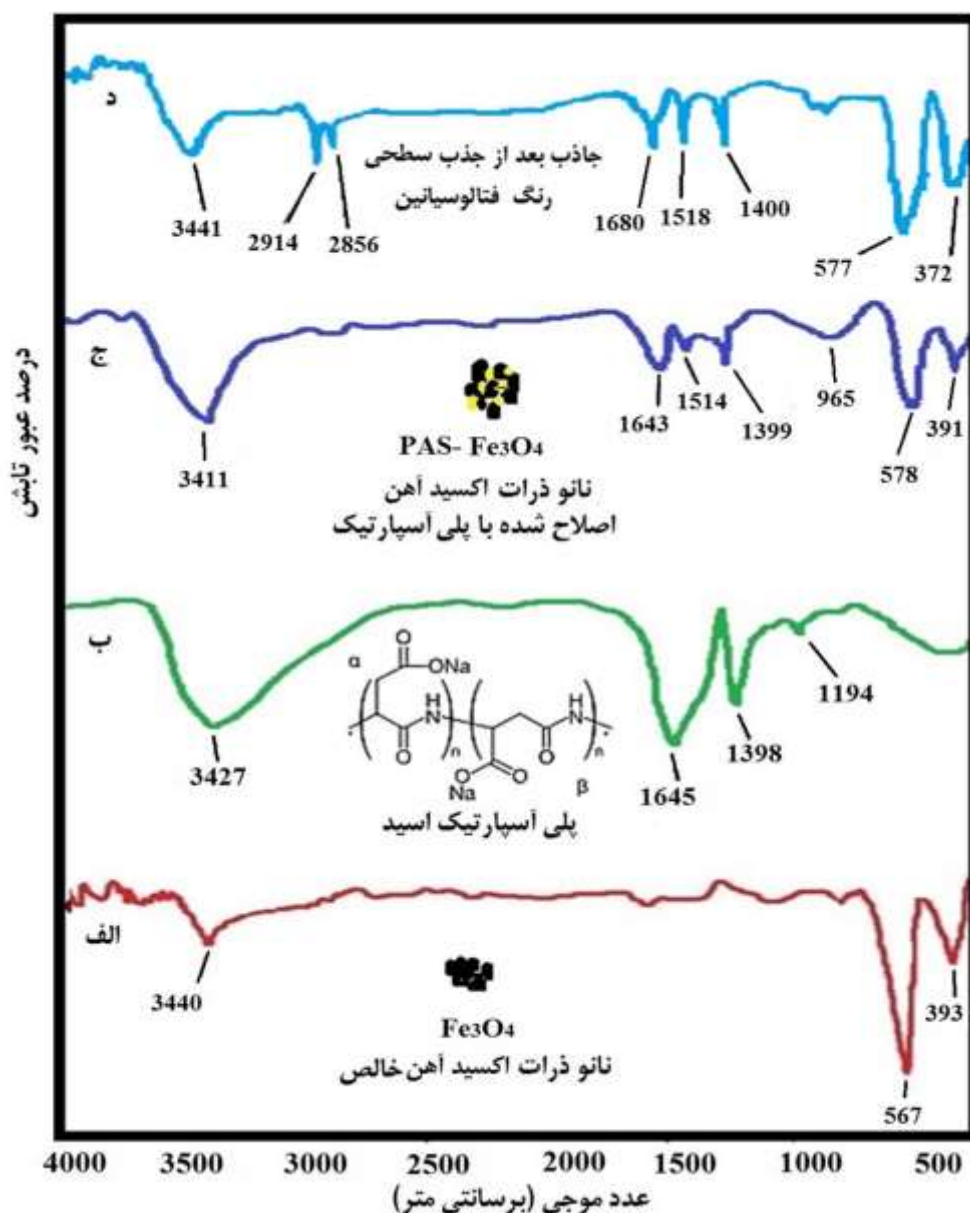
شکل ۲. اثر pH، جرم جاذب، و غلظت اولیه فتالوسیانین بر روی میزان درصد حذف رنگ طبق روش یک متغیر در زمان

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱ بررسی ساختار جاذب

طیف FT-IR در گستره ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} مربوط به نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن، پلی آسپارتیک، نانو ذرات اکسید آهن اصلاح شده با پلی آسپارتیک اسید و نیز جاذب بعد از عملیات حذف رنگ به ترتیب در نمودارهای (الف) تا (د) شکل ۳ نشان داده شده است. در شکل (الف) طیف مربوط به Fe_3O_4 ، نوار جذب گسترده در 3440 cm^{-1} نشان دهنده وجود (OH) سطح و پیک هایی که در عدد موجی کمتر از 700 cm^{-1} ظاهر شده نشان دهنده ارتعاش پیوند Fe-O در اکسید آهن می باشد [۳۱-۳۳]. حضور عامل مغناطیسی نانوذرات را می توان با توجه به دو پیک جذبی قوی حدود 567 و 380 cm^{-1} نشان داد و نوار جذبی مربوط Fe-O در توده اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) در 567 cm^{-1} مشاهده شده است [۳۲-۳۴]. در طیف مربوط به پلی آسپارتیک خالص مهم ترین پیک ها عبارت اند از OH در 3427 cm^{-1} و همچنین گروه های کربونیل و کربوکسیل که پیک های آن به ترتیب در ناحیه طیفی $1640 - 1750\text{ cm}^{-1}$ است و پیک آن در 1645 cm^{-1} مشاهده می شود [۳۱]. پیک ظاهر شده در 1398 cm^{-1} مربوط به پیوند کششی C-O در گروه عاملی کربوکسیل می باشد. در طیف نانو فریت کبات اصلاح شده با پلی آسپارتیک گروه کربوکسیل در 1643 cm^{-1} و 1514 cm^{-1} و پیوند خمشی C-H در 965 cm^{-1} بوضوح نشان داده شده است که دلیلی بر اصلاح نانو ذرات توسط پلی آسپارتیک می باشد [۲۹]. پیوند کششی C-H حلقه آروماتیک رنگ فتالوسیانیین نیز در طیف (د) بوضوح دیده می شود که این میتواند نشانه ای از جذب رنگ فتالوسیانیین توسط جاذب باشد. تصویر SEM برای نمونه نانوذرات اکسید آهن به شکل دانه ای و جدا از هم می باشد ولی هنگامی که سطح آن با پلی آسپارتیک اصلاح شود به صورت چسبیده به هم در می آیند. در هر دو شکل ۴، قطر نانوذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر است و تفاوت فقط در حالت کلوخه ای و دانه ای آنها می باشد [۲۹].

با مقایسه طیف پراش اشعه ایکس نانوذرات اکسید آهن و عامل دار شده آن در شکل ۴، بوضوح مقداری کاهش در شدت قله ها پس از اصلاح سطح نانو ذرات می توان دید. البته این کاهش در شدت و ارتفاع قله ها آنقدر نیست که در خواص کلی سوپر پارامغناطیسی جاذب تأثیر چندانی بگذارد و در نتیجه به راحتی توسط میدان مغناطیسی خارجی از محلول قابل جداسازی است.



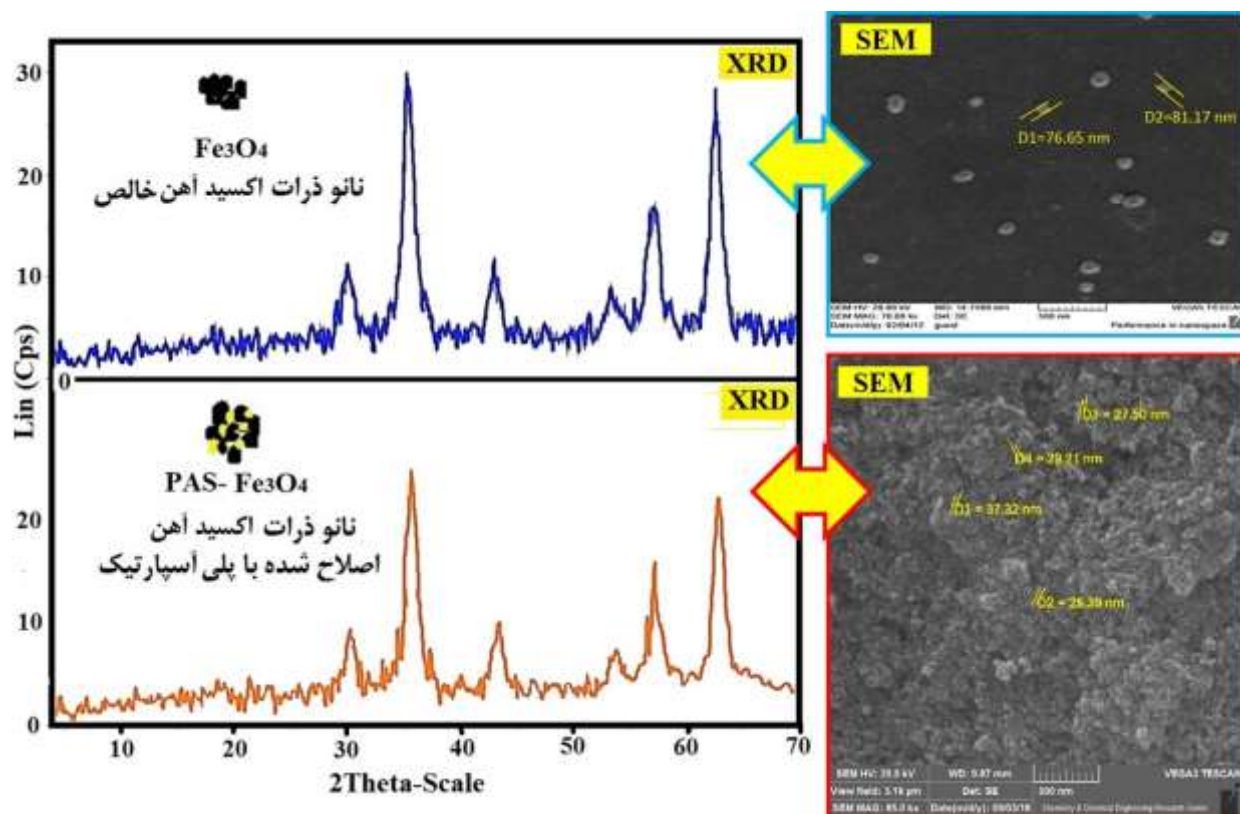
شکل ۳. طیف FT-IR (الف) نانو ذره اکسید آهن، (ب) پلی آسپارتیک خالص، (ج) نانو ذره اصلاح شده با پلی آسپارتیک و (د) جاذب بعد از جذب رنگ فتالوسیانین

۳-۲ بهینه سازی عوامل موثر بر حذف رنگ با استفاده از طرح آزمایشی مرکب مرکزی

برای بهینه کردن شرایط حذف از طرح آزمایشی مرکب مرکزی استفاده شد. سطوح مربوط عامل‌های pH، مقدار جاذب و غلظت اولیه رنگ در جدول ۱ و شرایط انجام طرح آزمایشی و درصد حذف بدست آمده از آن در جدول ۲ نشان داده شده است. لازم به ذکر است که برای اجرای طرح، آزمایش‌ها به ترتیب تصادفی انجام شدند. همچنین، مقدار کدگذاری شده هر عامل در سطح موردنظر (X_i) نتیجه تقسیم حاصل تفریق مقادیر کدگذاری نشده در آن سطح (U_i) از سطح مرکزی (U_0)، به حاصل تفریق مقادیر کدگذاری نشده سطح ۱+ (U_{+1}) از سطح مرکزی (U_0) آن عامل می‌باشد [۲۲]:

$$X_i = (U_i - U_0)/(U_{+1} - U_0)$$

(۳)



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ روبش الکترونی (سمت راست) و الگوهای پراش اشعه ایکس (سمت چپ) نانوذرات اکسید آهن خالص (بالا) و نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با پلی آسپارتیک (پایین)

جدول ۱ عامل های اصلی و سطوح شان در بررسی حذف رنگ فتالوسیانین

کمیت	نماد	یکا	$-\alpha$	سطح ۱- (۰)	سطح مرکزی سطح ۱+	$+\alpha$
pH	pH		۳/۰	۴/۰	۵/۵	۸/۰
مقدار جاذب	m	میلی گرم	۱/۹	۴/۰	۷/۰	۱۲/۰
غلظت فتالوسیانین	C	میلی گرم بر لیتر	۱۹/۵	۴۰/۰	۷۰/۰	۱۲۰/۴

$$\alpha = 1/682$$

جدول ۲ طرح مرکب مرکزی و پاسخ های مربوط به درصد حذف رنگ فتالوسیانین

اجرا	pH	m	C	%R
۱	۴/۰	۴/۰	۴۰/۰	۶۱/۶۳
۲	۷/۰	۴/۰	۴۰/۰	۱۶/۵۰
۳	۴/۰	۱۰/۰	۴۰/۰	۹۱/۸۴
۴	۷/۰	۱۰/۰	۴۰/۰	۲۸/۶۷
۵	۴/۰	۴/۰	۱۰۰/۰	۲۷/۹۱
۶	۷/۰	۴/۰	۱۰۰/۰	۱۲/۶۱
۷	۴/۰	۱۰/۰	۱۰۰/۰	۵۴/۱۰
۸	۷/۰	۱۰/۰	۱۰۰/۰	۱۸/۹۰

۶۹/۴۸	۷۰/۰	۷/۰	۳/۰	۹
۴/۳۱	۷۰/۰	۷/۰	۸/۰	۱۰
۱۶/۴۶	۷۰/۰	۱/۹	۵/۵	۱۱
۴۷/۷۷	۷۰/۰	۱۲/۰	۵/۵	۱۲
۷۰/۲۱	۱۹/۵	۷/۰	۵/۵	۱۳
۳۴/۰۸	۱۲۰/۴	۷/۰	۵/۵	۱۴
۵۲/۵۹	۷۰/۰	۷/۰	۵/۵	۱۵
۵۲/۱۱	۷۰/۰	۷/۰	۵/۵	۱۶
۵۱/۸۵	۷۰/۰	۷/۰	۵/۵	۱۷
۵۲/۹۴	۷۰/۰	۷/۰	۵/۵	۱۸
۵۳/۱۴	۷۰/۰	۷/۰	۵/۵	۱۹
۵۲/۵۷	۷۰/۰	۷/۰	۵/۵	۲۰

با انجام تحلیل‌ها و محاسبات آماری روی نتایج حاصل از طرح آزمایشی، پاسخ درصد حذف به مدل رگرسیونی مناسبی برازش داده شد. نتایج آن در جدول ۳ گزارش شده است. با توجه به نتایج جدول مورد اشاره، عبارت $C \times C$ در مدل حاصل از طرح مرکب مرکزی و مقدار P بیش‌تر از ۰/۰۵ دارد و معنی‌دار شناخته نمی‌شوند. بنابراین از حضور این عبارات در مدل رگرسیونی مربوطه صرف نظر گردید و در مدل نهایی فقط عبارتهای معنی‌داری که مقدار P کمتر از ۰/۰۵ دارند در نظر گرفته شد [۳۵]. برای اطمینان مجدد تحلیل واریانس انجام شد که نتایج آن در جدول ۳ نوشته شده است. مدل‌های بدست آمده برپایه مقادیر کد شده به صورت زیر می‌باشند:

• مدل بدست آمده از طرح مرکب مرکزی:

$$\%R = 52.554 - 19.653 \text{ pH} + 9.337 \text{ m} - 10.682 \text{ C} - 5.662 \text{ pH}^2 - 7.352 \text{ m}^2 - 0.270 \text{ C}^2 - 4.743 \text{ pH} \times \text{m} + 7.225 \text{ pH} \times \text{C} - 1.238 \text{ m} \times \text{C} \quad (۴)$$

پس از حذف عبارات بی معنی:

$$\%R = 52.333 - 19.653 \text{ pH} + 9.337 \text{ m} - 10.682 \text{ C} - 5.635 \text{ pH}^2 - 7.325 \text{ m}^2 - 4.743 \text{ pH} \times \text{m} + 7.225 \text{ pH} \times \text{C} - 1.238 \text{ m} \times \text{C} \quad (۵)$$

در این معادلات، علامت مثبت یا منفی و بزرگی ضریب نوشته شده در کنار هر عامل، به ترتیب تأثیر مستقیم یا معکوس و میزان اثر گذاری آن عامل را بر درصد حذف رنگ مشخص میکند [۳۶]. در تمامی این معادلات، عامل‌های pH و C تأثیر معکوسی بر پاسخ $\%R$ دارند اما اثر m بطور مثبت و مستقیم است. pH دارای بیشترین ضریب و در نتیجه بالاترین اثرگذاری بر مقدار درصد حذف است و بعد از آن غلظت رنگ و جرم جاذب در مراتب بعدی اثرگذاری قرار دارند. این نتیجه گیری با روند اثرگذاری عامل‌ها در نمودارهای شکل ۲ مطابقت دارد. به منظور بررسی اعتبار و کیفیت مدل‌های حاصل از آزمون‌های آماری تحلیل واریانس (ANOVA)، بررسی ضرایب تعیین مدل، نمودار توزیع احتمال باقی‌مانده‌ها و نمودار پاسخ‌های تجربی در برابر پاسخ‌های مدل

استفاده شد. نتایج حاصل از آنها به ترتیب در جدول ۳ و شکل ۵ آورده شده است. طبق نتایج موجود در جدول ۳، تحلیل آماری ANOVA کفایت مدل پیشنهادی برای درصد حذف را تأیید می‌کند. زیرا مقدار P کم‌تر از ۰/۰۵ برای این مدل‌های رگرسیون بیان‌گر این است که مدل پیشنهادی مورد نظر با ۹۵٪ اطمینان یک مقدار معنی‌داری از واریانس را برای متغیر مستقل توضیح می‌دهد. از سوی دیگر مقادیر P بیش‌تر از ۰/۰۵ برای LOF مربوط به مدل پیشنهادی نشان می‌دهد که میزان عدم برازش مدل با داده‌های تجربی از لحاظ آماری بی‌معنی و قابل صرف‌نظر کردن است [۱۷].

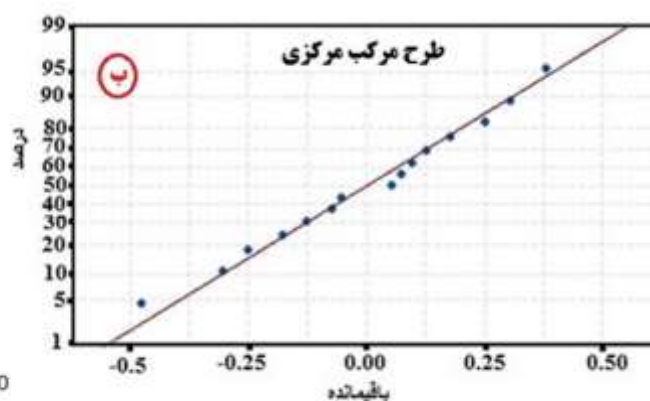
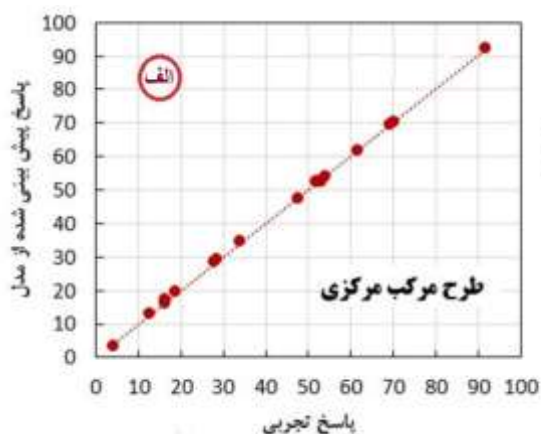
علاوه بر این، مدل دارای ضرایب تعیین (R^2 ، R^2_{adj} و R^2_{pred}) نزدیک به ۱ است که نشان می‌دهد مدل سازگاری رضایت بخشی با داده‌های تجربی دارد. در تأیید صحت کار و درستی مقادیر R^2 گزارش شده در جدول تحلیل واریانس، نمودار پاسخ‌های تجربی در برابر پاسخ‌های مدل برای طرح در شکل ۵ (الف) ارائه شده است که انطباق قابل قبول پاسخ‌های پیش‌بینی شده از مدل بر پاسخ‌های تجربی را نشان می‌دهد.

میزان خطاهای پیش‌بینی مدل یا به عبارتی باقیمانده‌ها باید در حد خطای تصادفی و دارای توزیع نرمال، مستقل از یکدیگر و واریانس ثابت باشند. در نتیجه بررسی نمودار احتمال نرمال باقی مانده‌ها یک ابزار مهم جهت تأیید اعتبار مدل است. به همین دلیل کفایت مدل با نمودار احتمال نرمال باقی مانده‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفت. طبق نمودار احتمال نرمال باقی مانده‌ها در شکل ۵ (ب)، باقی مانده‌ها به دلیل قرارگیری روی خط راست، توزیع نرمال دارند و این تأییدی بر اعتبار مدل است. بنابراین از مجموع این بررسی‌های آماری می‌توان نتیجه گرفت که مدل بدست آمده کفایت لازم را برای تعیین شرایط بهینه و پیش‌بینی درصد حذف فتالوسیانین دارد.

جدول ۳ تحلیل واریانس، شرایط بهینه، و ضرایب ϕ به دست آمده برای طرح مرکب مرکزی؛ قبل و بعد از حذف عبارات با مقدار P بزرگتر از ۰/۰۵

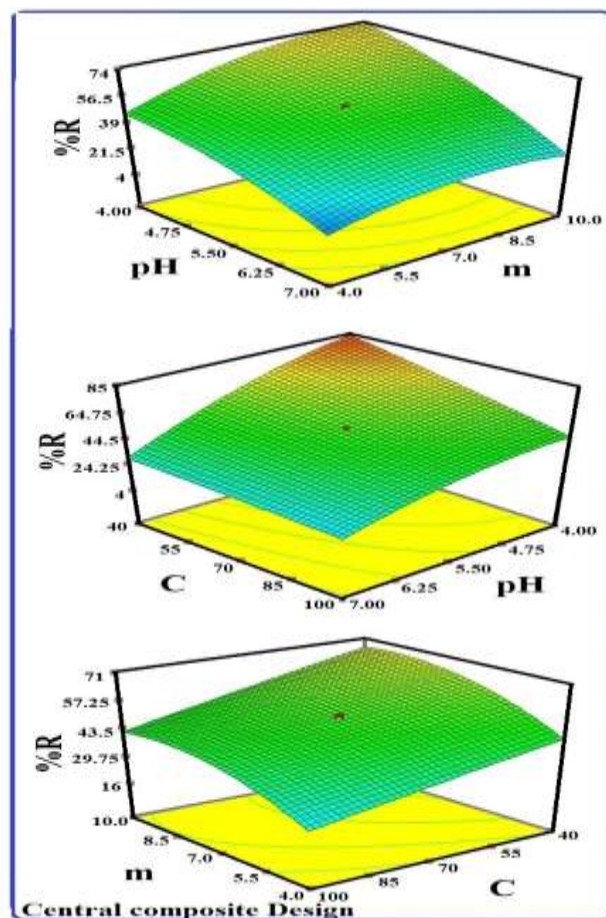
ANOVA									
منبع	df	SS	MS	مقدار F	مقدار P	df	SS	MS	مقدار F
مدل	۹	۹۷۷۸/۶۳	۱۰۸۶/۵۱	۲۹۶۳/۹۹	۰/۰۰۰	۸	۹۷۷۷/۵۸	۱۲۲۲/۲۰	۲۸۵۱/۳۴
pH	۱	۵۲۷۵/۰۰	۵۲۷۵/۰۰	۱۴۳۹/۰۷	۰/۰۰۰	۱	۵۲۷۵/۰۰	۵۲۷۵/۰۰	۱۲۳۰۶/۳۸
m	۱	۱۱۹۰/۶۵	۱۱۹۰/۶۵	۳۲۴۸/۰۷	۰/۰۰۰	۱	۱۱۹۰/۶۵	۱۱۹۰/۶۵	۲۷۷۷/۷۵
C	۱	۱۵۵۸/۳۳	۱۵۵۸/۳۳	۴۲۵۱/۰۹	۰/۰۰۰	۱	۱۵۵۸/۳۳	۱۵۵۸/۳۳	۳۶۳۵/۵۳
pH × pH	۱	۴۶۱/۹۲	۴۶۱/۹۲	۱۲۶۰/۱۲	۰/۰۰۰	۱	۴۶۲/۱۲	۴۶۲/۱۲	۱۰۷۸/۱۰
m × m	۱	۷۷۸/۸۵	۷۷۸/۸۵	۲۱۲۴/۷۰	۰/۰۰۰	۱	۷۸۰/۸۹	۷۸۰/۸۹	۱۸۲۱/۷۸
C × C	۱	۱/۰۵	۱/۰۵	۲/۸۶	۰/۱۲۲	۰			
pH × m	۱	۱۷۹/۹۳	۱۷۹/۹۳	۴۹۰/۸۵	۰/۰۰۰	۱	۱۷۹/۹۳	۱۷۹/۹۳	۴۱۹/۷۷
pH × C	۱	۴۱۷/۶۱	۴۱۷/۶۱	۱۱۳۹/۲۲	۰/۰۰۰	۱	۴۱۷/۶۱	۴۱۷/۶۱	۹۷۴/۲۶
m × C	۱	۱۲/۲۵	۱۲/۲۵	۳۳/۴۲	۰/۰۰۰	۱	۱۲/۲۵	۱۲/۲۵	۲۸/۵۸
باقی مانده	۱۰	۳/۶۷	۰/۳۷			۱۱	۴/۷۲	۰/۴۳	
LOF	۵	۲/۴۸	۰/۵۰	۲/۱۰	۰/۲۱۸	۶	۳/۵۳	۰/۵۹	۲/۴۸
خطا	۵	۱/۱۸	۰/۲۴			۵	۱/۱۸	۰/۲۴	
کل	۱۹	۹۷۸۲/۳۰				۱۹	۹۷۸۲/۳۰		

ضرایب تعیین	الف					ضرایب تعیین	ب				
	R^2_{pred}	R^2_{adj}	R^2				R^2_{pred}	R^2_{adj}	R^2		
	۰/۹۹۷۴	۰/۹۹۹۲	۰/۹۹۹۵				۰/۹۹۷۸	۰/۹۹۹۳	۰/۹۹۹۶		
مقادیر بهینه	%R	C (mg/L)	m (mg)	pH	تابع مطلوبیت	مقادیر بهینه	%R	C (mg/L)	m (mg)	pH	تابع مطلوبیت
۱	۹۹/۰۰	۴۰	۹	۳/۳	۱	۱۰۰	۴۰	۹	۳/۱	۱	۱۰۰



شکل ۵ (الف) نمودار پاسخ‌های تجربی در برابر پاسخ‌های مدل و نیز (ب) نمودار توزیع نرمال پاسخ‌های بدست آمده

بر اساس معادلات ذکر شده برای مقادیر pH و مقدار جرم جاذب و غلظت رنگ در محدوده طراحی، پاسخ پیش بینی شده براساس این عامل‌ها روی پاسخ در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که واضح است سطوح پاسخ‌ها به صورت منحنی هستند و نشان دهنده غیر خطی بودن ارتباط بین پاسخ‌ها و عامل‌ها و همچنین وجود برهمکنش میان عامل‌ها است. نمودارهای سطوح پاسخ ترسیمی سه بعدی از چگونگی تغییرات درصد حذف به عنوان تابعی از دو متغیر پیوسته می‌باشد؛ هنگامی که متغیر سوم در سطوح مرکزی (کد صفر) ثابت نگه داشته شده است [۲۲ و ۲۳]. استفاده از این نمودارهای سطوح پاسخ به درک اثرات اصلی هریک از دو عامل مورد بررسی و اثرات متقابل میان آن‌ها و نیز تعیین مقادیر بهینه عامل‌ها برای دستیابی به حداکثر درصد حذف کمک می‌کند [۱۷]. نحوه اثرگذاری هر عامل بر درصد حذف از روی روند صعودی یا نزولی نمودار مشخص است. همانطور که ملاحظه می‌شود، افزایش pH و غلظت اولیه رنگ موجب کاهش درصد حذف شده ولی افزایش جرم جاذب سبب بالارفتن درصد حذف بوده است. البته شدت اثرگذاری عامل و شیب این افزایش و کاهش‌های پاسخ در تمامی نواحی سطوح یکسان نیست و این به دلیل وجود اثرات متقابل میان عامل‌ها است. طبق نمودارهای مذکور، حداقل مقادیر pH و غلظت اولیه رنگ و استفاده از بیشترین مقدار جرم جاذب می‌تواند بعنوان شرایط بهینه برای بدست آوردن حداکثر درصد حذف در نظر گرفته شود. البته با هدف دستیابی به بالاترین درصد حذف، مقدار بهینه عوامل موثر بر پاسخ بطور دقیق با استفاده از تابع مطلوبیت بدست آمد که نتایج آن در جدول ۳ نوشته شده است. داشتن بالاترین درصد حذف با مصرف کمترین مقدار جاذب مطلوبتر است، زیرا مقدار %R بالا به معنی حذف مقدار زیاد آلاینده و مقدار بالای q به معنی مصرف کمتر جاذب می‌باشد [۳۷].



شکل ۶ منحنی سطوح پاسخ بدست آمده از طرح مرکب مرکزی که نشان دهنده اثرات اصلی و برهمکنش های آنها برای حذف رنگ فتالوسیانین با نان ذرات اکسید آهن اصلاح شده است

همبستگی نتایج طرح با مقادیر تجربی یا عبارتی قابلیت پیش گویی مدل از طریق محاسبه ضریب همبستگی^۱ (r) و همچنین انجام تست معنی داری آماره t بررسی شد [۲۲ و ۲۳]. مقادیر r برای طرح مرکب مرکزی ۰/۹۹۸۹ بدست آمد. نتیجه بررسی آماره t داده های جفت نیز نشان داد که وجود همبستگی بین نتایج مدل با نتایج تجربی معنی دار است و اختلاف معنی داری بین مقادیر پیش بینی شده حاصل از مدل با مقادیر تجربی وجود ندارد.

جدول ۵ مقایسه پیش گویی درصد حذف بدست آمده از طرح آزمایش تجربی و مقدار پیش بینی شده.

شماره آزمایش	pH	m (mg)	C (mg/L)	مقدار تئوری %R	مقدار تجربی %R
۱	۵	۶	۵۰	۶۲/۲۶	۶۱/۵
۲	۴	۴	۴۰	۶۱/۶۲	۶۱/۰
۳	۴	۱۰	۴۰	۹۲/۲۵	۹۳/۰
۴	۶	۱۰	۷۰	۴۵/۵۹	۴۴/۸
۵	۷	۷	۹۰	۲۴/۷۴	۲۱/۰
۶	۵	۸	۸۰	۵۶/۵۸	۵۳/۲

* داده های قسمت تجربی هر آزمایش دو مرتبه تکرار شده است.

^۱ Correlation coefficient

۳-۳ اثر مزاحمت یون محیطی

برای بررسی اثر مزاحمت، انواع یونهای آنیونی و کاتیونی بررسی شد که نتایج آن در جدول ۶ آورده شده است. برای هر آزمایش ۲۵ میلی لیتر محلول ۴۰ میلی گرم بر لیتر رنگ فتالوسیانین حاوی غلظت های مختلف یون و ۱۰ میلی گرم جاذب انتخاب شد. حد تغییرات ۵٪ از جذب رنگ بعنوان مقدار مجاز برای مزاحمت یون انتخاب شد. از آنجایی که در محیط اسیدی واکنش انجام می شود گونه های با بار منفی تأثیر بیشتری روی جذب رنگ دارند و در غلظت های پایین تری باعث کاهش جذب رنگ می شوند [۳۹].

جدول ۶ اثر یون های خارجی روی جذب فتالوسیانین توسط ذرات اکسید آهن اصلاح شده با پلی آسپارتیک اسید.

یون	تحمل ^۱ (میلی گرم بر لیتر)
$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$	۸۰۰
$\text{NO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{F}^-$	۳۰۰
قرمز دایرکت	۵

۳-۴ واجذب رنگ و استفاده مجدد

بررسی واجذب رنگ و استفاده مجدد از جاذب از اهمیت ویژه ای برخوردار است. برای این منظور ۱۰ میلی گرم جاذب در تماس با محلولی حاوی ۴۰ میلی گرم بر لیتر رنگ فتالوسیانین قرار گرفت و سپس میزان واجذبی رنگ از جاذب با حلال یا محلولی معین آزمایش گردید. حلال ها و محلول های مورد بررسی عبارت اند از: متانول، استون، محلول ۱ مولار NaCl، ترکیب متانول و اسید استیک با نسبت ۱:۱ و ترکیب استون و NaCl ۱ مولار به نسبت ۱:۱. بهترین واجذبی را ترکیب ۱:۱ از استون و محلول نمک NaCl ۱ مولار با حدود ۹۵ درصد واجذبی نشان داد. در ادامه از این ترکیب واجذب کننده برای بررسی استفاده مجدد از جاذب استفاده شد. استفاده مجدد از جاذب تا ۳ مرتبه بدون کاهش معنی دار (تا $R=80\%$) محلول ۴۰ میلی گرم بر لیتر با ۱۰ میلی گرم جاذب)، در درصد حذف بطور موفقیت آمیزی صورت گرفت.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه از جاذب جدید نانو ذرات اکسید آهن اصلاح شده با پلی آسپارتیک اسید برای فرآیند جذب و حذف فتالوسیانین در محلول آبی استفاده شد. طرح آزمایش مرکب مرکزی برای یافتن شرایط بهینه در فرآیند حذف رنگ استفاده گردید. باتوجه به نتایج بدست آمده از پاسخ ها و پیش بینی نزدیک تر به داده های تجربی، مدل بدست آمده از طرح مرکب مرکزی قابلیت پیش بینی خوبی نشان داد و در نتیجه شرایط بهینه برای متغیرهای غلظت اولیه رنگ فتالوسیانین (C)، مقدار مصرفی جاذب (m)، و pH به ترتیب ۴۰ میلی گرم بر لیتر، ۹ میلی گرم و ۳/۳ تعیین شد که طبق پیش بینی به ۹۹ درصد حذف منجر می شود.

¹ Tolerance

در مرحله نهایی واجذبی و استفاده مجدد بررسی شد که بهترین حلال واجذب ترکیب استون و NaCl انتخاب شد که تا جاذب سه مرتبه بدون کاهش معنی دار در درصد حذف کارایی داشته باشد.

۵- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, 97(9), 1061-1085.
- [2] Forgacs, E., Cserháti, T., & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment international*, 30(7), 953-971.
- [3] Beeley, P. (2001). *Foundry technology*. Elsevier.
- [4] Gupta, V. K. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *Journal of environmental management*, 90(8), 2313-2342.
- [5] Xu, X. R., Li, H. B., Wang, W. H., & Gu, J. D. (2004). Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. *Chemosphere*, 57(7), 595-600.
- [6] Moser, F. H., & Thomas, A. L. (1964). Phthalocyanine compounds. *Journal of Chemical Education*, 41(5), 245.
- [7] Monahan, A. R., Brado, J. A., & DeLuca, A. F. (1972). Dimerization of a copper (II)-phthalocyanine dye in carbon tetrachloride and benzene. *The Journal of Physical Chemistry*, 76(3), 446-449.
- [8] Chen, F., Deng, Z., Li, X., Zhang, J., & Zhao, J. (2005). Visible light detoxification by 2, 9, 16, 23-tetracarboxyl phthalocyanine copper modified amorphous titania. *Chemical physics letters*, 415(1-3), 85-88.
- [9] Juang, R. S., & Shiau, R. C. (2000). Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration. *Journal of membrane science*, 165(2), 159-167.
- [10] Fiksdal, L., & Leiknes, T. (2006). The effect of coagulation with MF/UF membrane filtration for the removal of virus in drinking water. *Journal of Membrane Science*, 279(1-2), 364-371.
- [11] Khajeh, M., Laurent, S., & Dastafkan, K. (2013). Nano-adsorbents: classification, preparation, and applications (with emphasis on aqueous media). *Chemical reviews*, 113(10), 7728-7768.
- [12] Hibbert, D. B. (2012). Experimental design in chromatography: a tutorial review. *Journal of chromatography B*, 910, 2-13.
- [13] Antony, J. (2023). *Design of experiments for engineers and scientists*. Elsevier.
- [14] Zolgharnein, J., Shahmoradi, A., & Ghasemi, J. B. (2013). Comparative study of Box–Behnken, central composite, and Doehlert matrix for multivariate optimization of Pb(II) adsorption onto Robinia tree leaves. *Journal of Chemometrics*, 27(1-2), 12-20.
- [15] “Minitab 17 statistical software help or <https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/>.”.
- [16] Leardi, R. (2009). Experimental design in chemistry: A tutorial. *Analytica chimica acta*, 652(1-2), 161-172.

- [17] Massart, D. L., Vandeginste, B. G., Buydens, L. M., Lewi, P. J., Smeyers-Verbeke, J., & Jong, S. D. (1998). *Handbook of chemometrics and qualimetrics*. Elsevier Science Inc.
- [18] Atkinson, A. C., & Tobias, R. D. (2008). Optimal experimental design in chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1177(1), 1-11.
- [19] Herrero, A., Ortiz, M. C., & Sarabia, L. A. (2013). D-optimal experimental design coupled with parallel factor analysis 2 decomposition a useful tool in the determination of triazines in oranges by programmed temperature vaporization–gas chromatography–mass spectrometry when using dispersive-solid phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 1288, 111-126.
- [20] Cortada, C., Vidal, L., & Canals, A. (2011). Determination of nitroaromatic explosives in water samples by direct ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta*, 85(5), 2546-2552.
- [21] Phantu, S., & Suttiarporn, P. (2025). CMMSE: a comparison of model fitting using different response surface designs for optimizing microwave-assisted simultaneous distillation and extraction in Khlu herbal tea essential oil production. *Journal of Mathematical Chemistry*, 63(2), 578-595.
- [22] Zolgharnein, J., Dermanaki Farahani, S., Bagtash, M., & Amani, S. (2020). Application of a new metal-organic framework of $[\text{Ni}_2\text{F}_2(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{VO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ as an efficient adsorbent for removal of Congo red dye using experimental design optimization. *Environmental research*, 182, 109054.
- [23] Dermanaki Farahani, S., & Zolgharnein, J. (2021). Multivariate optimization of high removal of lead (II) using an efficient synthesized Ni-based metal–organic framework adsorbent. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 29, 146-153.
- [24] Ngan, C. L., Basri, M., Lye, F. F., Masoumi, H. R. F., Tripathy, M., Karjiban, R. A., & Abdul-Malek, E. (2014). Comparison of Box–Behnken and central composite designs in optimization of fullerene loaded palm-based nano-emulsions for cosmeceutical application. *Industrial Crops and Products*, 59, 309-317.
- [25] Boateng, I. D., & Yang, X. M. (2021). Process optimization of intermediate-wave infrared drying: Screening by Plackett–Burman; comparison of Box-Behnken and central composite design and evaluation: A case study. *Industrial Crops and Products*, 162, 113287.
- [26] Tamandani, M., & Hashemi, S. H. (2022). Central composite design (CCD) and Box-Behnken design (BBD) for the optimization of a molecularly imprinted polymer (MIP) based pipette tip micro-solid phase extraction (SPE) for the spectrophotometric determination of chlorpyrifos in food and juice. *Analytical Letters*, 55(15), 2394-2408.
- [27] Karamchandani, B. M., Maurya, P. A., Pawar, A. A., Pable, A., Awale, M., Dalvi, S. G., ... & Satpute, S. K. (2025). The role of statistical methods in optimizing and enhancing fungal chitosan commercial production. *3 Biotech*, 15(3), 1-23.

- [28] Liu, Y., & Liu, Y. J. (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and purification technology*, 61(3), 229-242.
- [29] Yang P., Chen.W., Wang Ch. (2011). Preparation and in vitro cytotoxicity study of poly (aspartic acid) stabilized magnetic nanoparticles, *Chem. China.*, 6(1), 9-14.
- [30] Zolgharnein, J., Feshki, Sh., & Dermanaki Farahani, S. (2024). Spectrophotometric Determination and D-Optimal Design Optimization for Pre-Concentration and Separation of the Mixture of Acenaphthene and Pyrene Using Nano-Cobalt Ferrite Oxide Modified by Aspartic Acid. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 42(4), 135-153. (in persian)
- [31] Pavia D. L., Lampman G., Kriz G. (1996). Introduction to spectroscopy: a guide for student of organic chemistry. 2nd Edition, *Saundes golden sunburst series*. Orlando.
- [32] Zolgharnein, J., Choghaei, Z., Bagtash, M., Feshki, Sh., Rastgordani, M., & Zolgharnein, P. (2016). Nano-Fe₃O₄ and corn cover composite for removal of Alizarin Red S from aqueous solution: characterization and optimization investigations. *Desalination and Water Treatment*, 57(57), 27672-27685.
- [33] Bagtash, M., Yamini, Y., Tahmasebi, E., Zolgharnein, J., & Dalirnasab, Z. (2016). Magnetite nanoparticles coated with tannic acid as a viable sorbent for solid-phase extraction of Cd²⁺, Co²⁺ and Cr³⁺. *Microchimica Acta*, 183, 449-456.
- [34] Ghahraman Afshar, M., Rajabi, M., Payehghadr, M. and Bahrami Panah, N. (2024). Fe₃O₄@SiO₂ Magnetic Core-Shell Nanoparticles Functionalized with 1,4-dihydroxyanthraquinone as an Effective and Recyclable Adsorbent for Removal of Copper Ion from Aqueous Solutions. *Applied Chemistry Today*, 19(73), 115-130.
- [35] Fekri, M. H. , Saki, F. , Razavi-Mehr, M. and Soleymani, S. (2023). Preparation of SBA-16 silicate nanoabsorbent by green method from reed plant stem, using it to remove Phenolphthalein pollutant and investigating effective factors by RSM method. *Applied Chemistry Today*, 18(68), 271-288. (in persian)
- [36] Nikseresht, A. and Normohamadi, H. (2024). Development and Optimization Synthesis of MIL-101(Cr) by Ultrasound Irradiation Using Response Surface Methodology. *Applied Chemistry Today*, 19(71), 223-246. (in persian)
- [37] Zolgharnein, J., Bagtash, M., & Shariatmanesh, T. (2015). Simultaneous removal of binary mixture of Brilliant Green and Crystal Violet using derivative spectrophotometric determination, multivariate optimization and adsorption characterization of dyes on surfactant modified nano- γ -alumina. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 1016-1028.
- [38] Banerjee, S. S., & Chen, D. H. (2007). Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent. *Journal of hazardous materials*, 147(3), 792-799.
- [39] Parham, H., Zargar, B., Heidari, Z., & Hatamie, A. (2011). Magnetic solid-phase extraction of Rose Bengal using iron oxide nanoparticles modified with cetyltrimethylammonium bromide. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 8, S9-S16.

