



دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گیلان

بهره‌برداری و پرورش آبزیان

جلد ششم، شماره چهارم، زمستان ۱۳۹۶

<http://japu.gau.ac.ir>

حذف مالاشیت سبز از استخرهای پرورش آبزیان با استفاده از نانو کاتالیست SBA-15

*امیر زیدی^۱، رضا علیزاده^۲، میترا چراغی^۳ و نوید زمانی^۳

^۱ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد آلودگی‌های محیط زیست، گروه محیط زیست، دانشگاه صنعتی خاتم‌الانبیاء (ص) بهبهان،
^۲ استادیار گروه محیط زیست، دانشگاه صنعتی خاتم‌الانبیاء (ص) بهبهان، ^۳ مربی گروه محیط زیست، دانشگاه صنعتی خاتم‌الانبیاء (ص) بهبهان
تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۲/۲۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۴/۱۸

چکیده

مالاشیت سبز به‌عنوان ترکیب یک قارچ کش، باکتری کش و انگل کش در صنعت آبزی پروری استفاده می‌شود که نفوذ آن به محیط زیست به‌عنوان یک آلاینده محسوب می‌شود. بنابراین حذف این ترکیبات قبل از تخلیه در منابع آب دارای اهمیت زیادی است. در این تحقیق جذب مالاشیت سبز به‌عنوان یکی از رنگ‌های کاتیونی بر روی SBA-15 انجام شد. سنتز SBA-15 با استفاده از روش ژائو و شناسایی نانو مواد نیز با روش تفرق اشعه ایکس و میکروسکوب الکترونی روبشی انجام شد. اثر پارامترهای مختلف از جمله دوز جاذب، زمان تماس، pH اولیه جذب شونده و غلظت اولیه جذب شونده تحت سیستم جذب ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد بیشترین ظرفیت جذب SBA-15 (۰/۰۶۹ میلی‌گرم) در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز جاذب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH=10 بود. به‌علاوه درصد حذف شدن رنگ مالاشیت سبز تحت این شرایط ۹۸ درصد بود.

واژه‌های کلیدی: جاذب، نانوماده، جذب شونده

مقدمه

در آینده‌ای نزدیک باید هزینه‌های سرسام‌آوری بابت جبران صدمات ناشی از فعالیت‌های صنعتی و پیشرفت‌های تکنولوژیکی پرداخت شود (گوپتا، ۲۰۰۹). امروزه رنگ‌ها، کاربردها و نقش‌های مختلفی در بسیاری از صنایع دارند (کالپ و بیلانو، ۱۹۹۶) اما با این وجود این، بسیاری از آن‌ها برای انسان‌ها و سایر جانوران دارای آثار سرطان‌زایی و جهش‌زایی‌اند

(چنگ و همکاران، ۲۰۰۹). یکی از این مواد مالاشیت سبز است که به منزله ترکیب رنگی با ساختارهای شیمیایی تری فنیل متان، به‌طور گسترده‌ای علیه انگل‌های خارجی، قارچ‌ها و باکتری‌ها در صنعت تکثیر و پرورش ماهیان و سخت‌پوستان استفاده شده است، هم‌چنین از آن در صنایع رنگی برای رنگ‌آمیزی موادی چون پشم، ابریشم پشم، کنف، چرم و کاغذ استفاده می‌شود، با توجه به کارایی بالا و هزینه نسبتاً ارزان آن، پرورش‌دهنده‌گان ماهی تمایل زیادی به

*مسئول مکاتبه: Zeidi.amir@gmail.com

رنگ‌ها را از پساب صنایع مختلف حذف کرد (سینگ و همکاران، ۲۰۱۱).

در سال‌های اخیر، توسعه فناوری‌های نوین جذبی مانند استفاده از نانو مواد در تصفیه پساب‌ها، رشد چشم‌گیری داشته است. کشف و سنتز مواد نانو متخلخل بر پایه سیلیس که اصطلاحاً مواد سیلیکای نانو متخلخل نامیده می‌شوند. به‌عنوان جذب‌هایی با سطح مؤثر بسیار زیاد برای جذب رنگ‌ها از پساب، نقطه عطفی در تصفیه پساب‌های صنعتی بوده است (مسینا و اسچلوز، ۲۰۰۶؛ وو و همکاران، ۲۰۱۲؛ جو و همکاران، ۲۰۰۹؛ فو و همکاران، ۲۰۱۱). جذب‌های نانو ساختار با سطح ویژه زیاد و قدرت جذب بالا ضایعات کمتری تولید می‌کنند که این ضایعات قابل جمع‌آوری است. از طرفی علاوه بر کارایی بسیار بالای فرآیندهای جذبی، امکان بازیابی و استفاده مجدد جذب، استفاده از این فرآیند را از لحاظ اقتصادی نیز توجیه می‌کند. در میان مواد مزوپور سیلیسی، اعضای خانواده (MCM^1 و SBA^2) خانواده غربال‌های مولکولی به دلیل مساحت سطح بالا، تخلخل زیاد، توزیع همگن اندازه منافذ و سطح قابل کنترل مورد توجه قرار گرفته‌اند. این خواص موجب شده تا اعضای این خانواده گزینه مناسبی برای استفاده به‌عنوان جذب، کاتالیزور و غیره باشند. مواد مزوپور سیلیسی می‌توانند به‌عنوان بسترهای کاتالیزوری استفاده شوند، سطح و حجم منافذ بزرگ فعالیت و توزیع اندازه منافذ نقش کلیدی در گزینش کاتالیزوری بازی می‌کند (هانگ، ۲۰۰۹). به‌منظور افزایش این کاربردها می‌توان تغییراتی در داخل دیواره کانال‌ها و یا اتصال گروه‌های عاملی مختلف از طریق سنتز بر روی سطح این مواد ایجاد کرد (آسوهیدو و همکاران، ۲۰۰۹).

استفاده از مالاشیت سبز به‌ویژه در مراکز تکثیر ماهیان دارند (هاشیموتو و همکاران، ۲۰۱۲).

مالاشیت سبز به‌طور مؤثری عفونت‌های ناشی از باکتری، قارچ، پروتوزوا، سستود، نماتود، ترماتود و سخت پوستان را در آبی پروری کنترل می‌کند اما دارای آثار سمی است و موجب بروز تومور در کبد پستانداران می‌شود (سیرواستاوا و همکاران، ۲۰۰۴)، علاوه بر این، تحقیقات نشان داده است که مالاشیت سبز سبب گلیکوژنولایزیز عضلانی، سنتز پروتئین‌های جفتی، آسیب شدید آبشش‌ها و تغییرات فساد در ماهیان می‌شود. مالاشیت سبز همراه فرم کاهش یافته خود یعنی لوکومالاشیت سبز در بافت‌های خوراکی ماهیان برای مدت طولانی باقی می‌ماند (کومار و همکاران، ۲۰۰۵).

بنابراین مصرف مقادیر بیش از حد مجاز مالاشیت سبز به‌علت آثار مخرب زیست محیطی و تهدید سلامت پستانداران و انسان‌ها حائز اهمیت است و توجه ویژه برای رفع این مشکل ضروری است (پارشتی و همکاران، ۲۰۰۶). از این‌رو، حذف مالاشیت سبز از خروجی سیستم‌های پرورش ماهی و یا فاضلاب صنایع نساجی، کاغذسازی و صنایع آکرلیک، به‌منظور پیشگیری از تأثیر نامطلوب آن بر ارگانیسم‌های آبی ضروری به‌نظر می‌رسد.

با توجه به ساختار آروماتیک رنگ‌هایی مانند مالاشیت سبز، تجزیه زیستی آن‌ها در محیطی به کندی صورت می‌گیرد (یانگ و همکاران، ۲۰۱۵). از این‌رو استفاده از سیستم‌های تصفیه زیستی مرسوم در حذف مالاشیت سبز از آب غیرمنطقی به‌نظر می‌رسد. در حال حاضر با استفاده از روش‌های فیزیکوشیمیایی نظیر ته‌نشینی شیمیایی، عصاره‌گیری حلال، رزین تبادل یونی، جداسازی غشایی، ازوناسیون، فتواکسیداسیون، انعقاد الکتریکی، شناورسازی کف، اسمز معکوس، تعویض یونی و لخته‌سازی می‌توان مواد آلی به‌ویژه

1- Mobil Composition of Matter

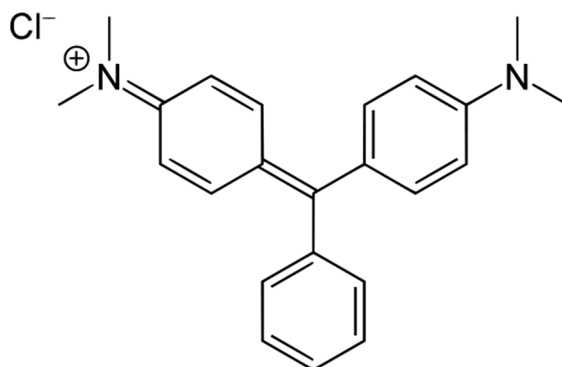
2- Santa Barbara Amorphous type material

هدف از این مطالعه سنتز نانو ذرات SBA-15 و بررسی ویژگی‌های شیمیایی، ساختار مورفولوژی و ساختار کریستالی SBA-15 با استفاده از طیف‌بینی مادون‌قرمز و میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش پروتو ایکس و امکان استفاده از این نانو ذرات به‌عنوان کاتالیست در تجزیه و حذف مالاثیت سبز از محلول آبی در شرایط مختلف آزمایشگاهی و همچنین تعیین عوامل فیزیکوشیمیایی مؤثر در حذف کامل مالاثیت سبز در فتوراکتورها است.

سديم هيدروكسيد (Merck)، سنج (Merck) بودند. هم‌چنين براي آماده‌سازي و آناليز نمونه‌ها از دستگاه‌هاي همزن مغناطيسي (IKA RH basic2)، دستگاه اسپكتروفتمتر (Biochrom Libra S22) براي خواندن غلظت، دستگاه پرتو ایکس^۲ مدل (Philips-PW 17C diffractometer)، دستگاه طيف‌سنج مادون‌قرمز انتقالی^۳ مدل (Shimadzu 4600 spectrometer)، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ (Cambridge S-360) دستگاه جذب- واجذب نیتروژن مدل (100 CX VER 1G) OMNISO(TM) و دستگاه سانتیفریوژ مدل (Labnet 24D a SH12) برای سنتز جاذب و جدا نمودن آن پس از واکنش جذب، استفاده شد.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش رنگ پودری مالاثیت سبز (Merck)، پلورونیک P123 (Merck)، تترا اتیل ارتو سیلیکات^۱ (Merck)، اتانول، آب یون‌زدایی شده، اسیدکلریدریک



شکل ۱- ساختار شیمیایی مولکول رنگ مالاثیت سبز $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$.

در این پژوهش برای ساخت SBA-15 از روش ژائو و همکاران استفاده شد (ژائو و همکاران، ۱۹۹۸). در این روش این ماده با استفاده از کوپلیمر سه بلوکه پلورونیک P123 (آلدریج؛ EO20- PO70- EO20) به‌عنوان شکل دهنده ساخته شد. به این صورت که ۴ گرم از پلورونیک P123 را در ۳۰ گرم آب یون‌زدایی

شده و ۱۲۰ گرم محلول اسید کلریدریک ۲ مولار در دمای ۳۵°C حل کردیم، سپس ۸/۵ گرم تترا اتیل ارتوسیلیکات به محلول اضافه شد و به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۳۰°C هم زده شد. سپس مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰°C تحت شرایط ساکن قرار داده شد. جامد حاصل فیلتر و چندین بار شسته شد و به مدت یک شب در دمای اتاق قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. شکل دهنده پلورونیک با کلسینه کردن در دمای ۵۵۰°C به مدت ۶ ساعت در سرعت

در این پژوهش برای ساخت SBA-15 از روش ژائو و همکاران استفاده شد (ژائو و همکاران، ۱۹۹۸). در این روش این ماده با استفاده از کوپلیمر سه بلوکه پلورونیک P123 (آلدریج؛ EO20- PO70- EO20) به‌عنوان شکل دهنده ساخته شد. به این صورت که ۴ گرم از پلورونیک P123 را در ۳۰ گرم آب یون‌زدایی

- 1- TEOS
- 2- X-ray
- 3- Fourier Transfer Infrared spectroscopy
- 4- Scanning electron microscope

اسپکتوفتومتر، مقدار λ_{max} ۶۱۸ نانومتر برای مالاشیت سبز به‌دست آمد. در این پژوهش شرایط و فاکتورهای مختلف مؤثر بر فرآیند جذب، غلظت اولیه (۳۰، ۲۰ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر)، pH (۱۳-۴)، مقدار جاذب (۴۰۰-۴۰ میلی‌گرم بر لیتر)، و مدت زمان تماس (۲۴۰ دقیقه)، مورد بررسی قرار گرفت. در پایان غلظت رنگ باقی‌مانده به‌وسیله نمودار کالیبره (شکل ۲) مساحبه و درصد حذف رنگ (درصد) و مقدار جذب شده (mg/g) به کمک روابط زیر محاسبه شد (بیک و همکاران، ۲۰۱۰).

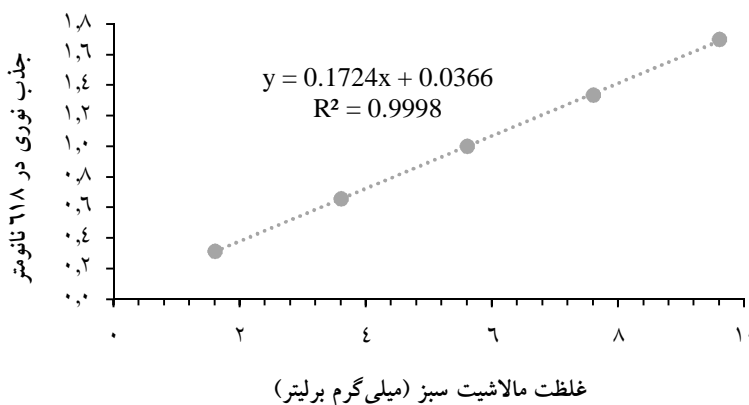
رابطه (۱)

$$(R\%) = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0}$$

رابطه (۲)

$$(q_e) = \frac{(C_0 - C_e)}{M}$$

در این روابط C_0 بیانگر غلظت اولیه رنگ (mg/l)، C_e غلظت رنگ در نقطه تعادل (mg/l) و M مقدار جاذب استفاده شده (g/l) می‌باشد.



شکل ۲- منحنی استاندارد جذب نوری غلظت‌های مختلف مالاشیت سبز در طول موج ۶۱۸ نانومتر.

SEM استفاده شد. تصویر الگوی پراش پرتو ایکس SBA-15، در شکل (۳) نشان داده شده است. برای نمایش بهتر پیک‌های مربوط به SBA-15 در محدوده ۰ تا ۵ درجه نشان داده شده است. الگوی تابش پرتو

حرارت‌دهی $2^\circ\text{C}/\text{min}$ از ماده مزوپروس جدا شد. برای خارج کردن شکل دهنده از درون کانال‌های SBA-15، از سوکسیله استفاده شد. در این روش ماده جامد مذکر به‌مدت سه روز در حالت سوکسیله با اتانول قرار داده شد که طی این فرایند ماده شکل دهنده بازیافت گردید و در انتها رسوب سفید رنگ به‌دست آمد و به‌مدت یک شب در آون با دمای 110°C قرار گرفت.

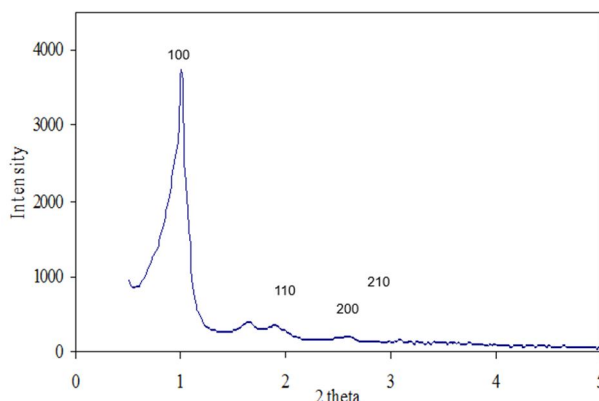
این آزمایش‌ها به‌صورت ناپیوسته، با استفاده از یک ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری و در دمای ۲۷ درجه سلسیوس انجام شد. محلول اولیه دارای غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر که با رقیق‌سازی آن غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد. کلیه آزمایش‌ها با روش one-factor-at-a-time (روش تک پارامتری) (دنیل، ۱۹۷۳) و با اضافه نمودن ۵۰ میلی‌لیتر از محلول رنگی با زمان تماس ۲۴۰ دقیقه و ۵ دقیقه سانتریفیوژ شدن در سرعت ۴۰ rpm انجام شده و شرایط بهینه مشخص گردید. با استفاده از دستگاه

نتایج و بحث

بررسی خصوصیات جاذب SBA-15: برای بررسی گروه‌های عاملی متصل به سطح جاذب به روش XRD و برای بررسی مورفولوژی نمونه‌ها از تصویر

و همکاران، ۱۹۹۸). که بیانگر تشکیل ساختار شش وجهی منظم در نمونه SBA-15 است. پیک ۱۰۰ نیز بیانگر وجود نظم حفره در ساختار است (سلحشور و همکاران، ۲۰۱۶).

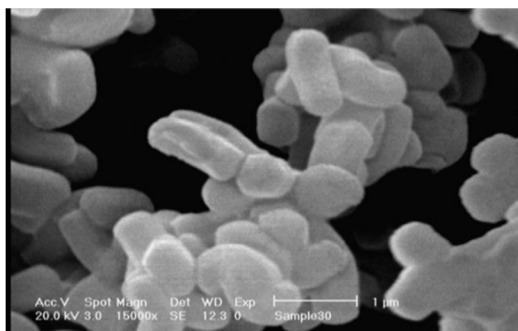
ایکس نمونه SBA-15 در پیک‌های مربوطه به صفحات بلوری (۱۰۰)، (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۲۱۰) وجود دارد که از $2\theta = 0.6 - 2.07$ است (کریسج و همکاران، ۱۹۹۲؛ تی سنگ و همکاران، ۲۰۱۲؛ ژائو



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس SBA-15.

اندازه حدود ۰/۸ میکرومتر و تجمعات ریسمانی شکل زیادی تشکیل شده است (یو و همکاران، ۱۹۹۹). همچنین ذرات به شکل شش وجهی و یکنواخت نشان‌دهنده نمونه مورفولوژی داخلی SBA-15 می‌باشد (تی سنگ و همکاران، ۲۰۱۲).

تصویر SEM سیلیکای نانو حفره SBA-15 در بزرگنمایی ۱ میکرومتر در شکل (۴) نشان داده شده است. از نظر ریخت‌شناسی و مورفولوژی نمونه SBA-15 از تعداد زیادی واحدهای خوشه‌ای (طنابی) شکل با اندازه‌های نسبتاً یکسان و با متوسط



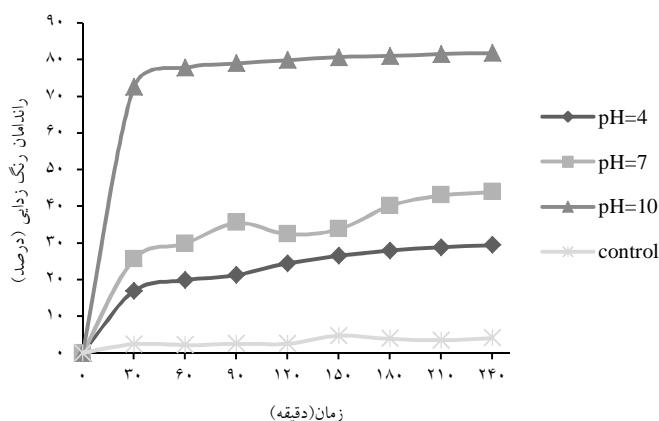
شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی نگهدارنده SBA-15 هگزاگونال کلسینه شده (بزرگنمایی $\times 15000$).

درد (کوود هاری و همکاران، ۲۰۱۱). در این پژوهش تأثیر pH روی فرآیند جذب در محدوده ۴ تا ۱۰ (۴، ۷، ۱۰) و در شرایط غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جذب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس ۲۴۰

اثر pH: مقدار pH با اثرگذاری روی عواملی همچون بار سطحی جاذب، یونیزه شدن مواد موجود در محلول و تفکیک گروه‌های عاملی موجود بر روی مکان‌های فعال جاذب نقش مهمی در فرآیند جذب

جذب رنگ نیز بیشتر خواهد شد (هان و همکاران، ۲۰۰۶) با توجه به این‌که سیلیس نانو حفره به دلیل حضور گروه‌های Si-OH، دارای سطح با بار منفی است، که مانع از جذب یون‌های با بار منفی شده و برای جذب یون‌های کاتیونی کاربردی تر است. بنابراین کارایی سیلیس نانو حفره در فرایندهای جذب به شدت وابسته به گروه‌های عاملی موجود روی سطح شبکه نانو سیلیکا برای جذب یک نوع آلاینده خاص است.

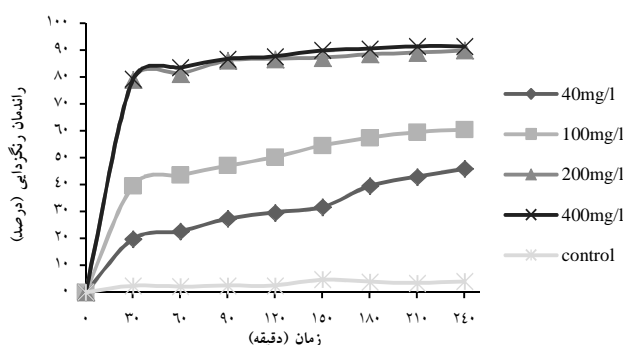
دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. برای تنظیم pH محلول رنگی، از اسید هیدروکلریک ۰/۱ نرمال و سود ۰/۱ نرمال استفاده شد. نتایج نشان دهنده درصد حذف بیشتر مالاشیت سبز توسط SBA-15 در pH=10 بود (شکل ۵). با افزایش pH، میزان یون‌های هیدروکسیل در محلول بالا رفته که این باعث می‌شود تا سطح جاذب، پروتون از دست داده و بار منفی سطح جاذب مورد استفاده تقویت گردید و میزان نیروی جذب الکترواستاتیکی بین رنگ که دارای بار مثبت است، و سطح جاذب افزایش یابد و به دنبال آن



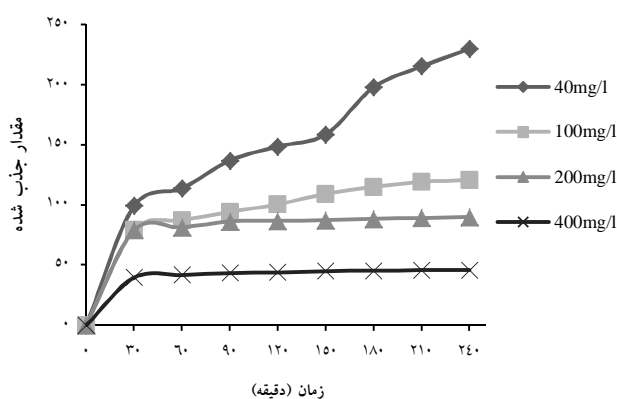
شکل ۵- اثر pH بر روی درصد حذف مالاشیت سبز.

میزان دسترسی بیشتر به مکان‌های جذب باشد (کرینی و باروت، ۲۰۰۸) زیرا با افزایش سطح فعال کاتالیست، مقدار رنگبری نیز افزایش می‌یابد (اسدی و همکاران، ۲۰۱۲؛ قنبریان و همکاران، ۲۰۰۸). دلیلی که برای این موضوع می‌توان بیان نمود، همپوشانی محل‌های جذب بر سطح جاذب است که منجر به کاهش محل‌های جذب و در نتیجه کاهش راندمان و میزان جذب گردیده است (دنگ و همکاران، ۲۰۱۱؛ کاویتا و ناماسیویام، ۲۰۰۷).

اثر مقدار جاذب: برای بررسی تأثیر مقدار جاذب، مقادیر مختلفی از جاذب ۴۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در شرایط غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=10 و زمان تماس ۲۴۰ دقیقه به کار گرفته شد. با افزایش مقدار جاذب از ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر به ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر درصد حذف از ۴۶ به ۹۰ درصد افزایش یافت و با افزایش دوز به ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، درصد حذف به ۹۱ درصد افزایش یافت (شکل ۶ و ۷) که دلیل افزایش حذف با افزایش مقدار جاذب می‌تواند به خاطر افزایش سطح جاذب و



شکل ۶- تأثیر مقدار جاذب بر روی مقدار حذف مالاثیت سبز.



شکل ۷- تأثیر مقدار جاذب بر روی مقدار مالاثیت سبز جذب شده.

و در نتیجه افزایش بیشتر سطوح آزاد، موجب خالی ماندن آن می‌شود. به همین دلیل درصد جذب، ثابت مانده و ظرفیت جذب تعادلی (Q_e مقدار جذب شده) کاهش می‌یابد (شکل ۷) (جدول ۱) (میرحسینی و همکاران، ۲۰۱۴).

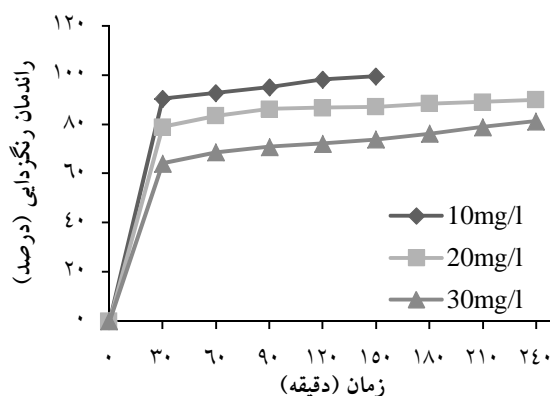
با افزایش مقدار جاذب از ۲۰۰ به ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مقدار جذب شده کاهش می‌یابد زیرا با افزایش دز جاذب تعداد مکان‌های آزاد برای جذب افزایش می‌یابد، تا جایی که تمام مولکول‌های رنگ، جذب مکان‌های فعال بر روی سطح جاذب می‌شود و افزایش بیشتر دز جاذب (با ثابت ماندن غلظت رنگ)

جدول ۱- اثر مقدار جاذب بر میزان جذب مالاثیت سبز بر سطح SBA-15.

دوز جاذب mg/l	غلظت ثانویه mg/l	مقدار جذب شده mg/g	راندمان رنگ‌زدایی درصد
۴۰	۱۰/۸	۲۲۹/۷۸	۴۵/۹۵
۱۰۰	۷/۹	۱۲۰/۹۱	۶۰/۴۵
۲۰۰	۱/۹۸	۹۰/۰۶	۹۰/۰۶
۴۰۰	۱/۷	۴۵/۷۴	۹۱/۴۹

میلی‌گرم بر لیتر در شرایط، $\text{pH}=10$ و مقدار جاذب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس ۱۵۰ دقیقه درصد حذف به ترتیب برابر با ۱۰۰، ۸۷ و ۷۴ درصد بود. تعداد جایگاه‌های جذب بر سطح جاذب در محلول ثابت است. بنابراین با افزایش غلظت رنگ، تعداد جایگاه‌های در دسترس کمتری برای اشغال وجود دارد و در نتیجه راندمان فرایند کاهش یافته است (ال هداد و همکاران، ۲۰۱۲).

اثر غلظت اولیه رنگ: همبستگی بسیار بالایی میان مقدار حذف رنگ و غلظت اولیه رنگ وجود دارد. اثر مقدار حذف رنگ با غلظت اولیه رنگ با تعداد مکان‌های موجود بر سطح جاذب برای حذف رنگ در ارتباط است. در حالت کلی با افزایش غلظت رنگ، درصد حذف رنگ از محیط کاهش می‌یابد که دلیل آن پر شدن مکان‌های در دسترس برای در غلظت‌های بالاتر است. با افزایش غلظت رنگ از ۱۰، ۲۰ و ۳۰



شکل ۸- تأثیر غلظت اولیه رنگ بر روی مقدار حذف مالاشیت سبز در زمان.

مقدار حذف با مقدار جاذب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، $\text{pH}=10$ و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه به میزان ۹۸ درصد و هم چنین در زمان تماس ۱۵۰ دقیقه به میزان ۱۰۰ درصد می‌باشد.

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان دهنده قابلیت بسیار بالای نانوساختار SBA-15 برای جذب رنگ مالاشیت سبز می‌باشد و در مقایسه با نانو جاذب‌های دیگر به دلیل سازگار بودن با محیط زیست قابل استفاده است. شرایط بهینه به دست آمده برای آزمایشات و بیشترین

منابع

1. Asadi, A., Nateghi, R., Naseri, S., Mohammadian, M., Mohammadi, H., and Bonyadinegad, G.R. 2012. Direct poly azo dye decolorization using nanophotocatalytic uv/nio process.
2. Asouhidou, D.D., Triantafyllidis, K.S., Lazaridis, N.K., and Matis, K.A. 2009. Adsorption of Remazol Red 3BS from aqueous solutions using APTES-and cyclodextrin-modified HMS-type mesoporous silicas. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 346(1): 83-90.
3. Baek, M.-H., Ijagbemi, C.O., Se-Jin, O., and Kim, D.-S. 2010. Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1): 820-828.
4. Cheng, R., Jiang, Z., Ou, S., Li, Y., and Xiang, B. 2009. Investigation of acid black 1 adsorption onto amino-polysaccharides. *Polymer bulletin*, 62(1): 69-77.

5. Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P., and Kushwaha, P. 2011. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, 265(1): 159-168.
6. Crini G., and Badot P.M. 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Progress in polymer science*, 33(4): 399-447.
7. Culp, S.J., and Beland, F.A. 1996. Malachite green: a toxicological review. *International Journal of Toxicology*, 15(3): 219-238.
8. Daniel, C. 1973. One-at-a-time plans. *Journal of the American statistical association*, 68 (342): 353-360.
9. Deng, H., Lu, J., Li, G., Zhang, G., and Wang, X. 2011. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*, 172(1): 326-334.
10. El Haddad, M., Mamouni, R., Saffaj, N., and Lazar, S. 2012. Evaluation of Performance of Animal Bone Meal as a new low cost adsorbent for the removal of a cationic dye Rhodamine B from aqueous solutions. *Journal of Saudi Chemical Society*
11. Fu, X., Chen, X., Wang, J., and Liu, J. 2011. Fabrication of carboxylic functionalized superparamagnetic mesoporous silica microspheres and their application for removal basic dye pollutants from water. *Microporous and Mesoporous Materials*, 139(1): 8-15.
12. Ghanbarian, M., Mahvi, A.H., Nabizadeh, R., and Saeedniya, S. 2008. A pilot study of RO16 discoloration and mineralization in textile effluents using the nanophotocatalytic process. *J. of Water and Wastewater*, 69: 45-51.
13. Gupta, V. 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review. *Journal of environmental management*, 90(8): 2313-2342
14. Han, R., Wang, Y., Han, P., Shi, J., Yang, J., and Lu, Y. 2006. Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode. *Journal of hazardous materials*, 137(1): 550-557.
15. Hashimoto, J.C., Paschoal, J.A., Queiroz, S.C., Ferracini, V.L., Assalin, M.R., and Reyes, F.G. 2012. A simple method for the determination of malachite green and leucomalachite green residues in fish by a modified QuEChERS extraction and LC/MS/MS. *Journal of AOAC International*, 95(3): 913-922.
16. Huang, Y. 2009. Functionalization of mesoporous silica nanoparticles and their applications in organo-, metallic and organometallic catalysis.
17. Joo, J.B., Park, J., and Yi, J. 2009. Preparation of polyelectrolyte-functionalized mesoporous silicas for the selective adsorption of anionic dye in an aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1): 102-107.
18. Kavitha, D., and Namasivayam, C. 2007. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource technology*, 98(1): 14-21.
19. Kresge, C., Leonowicz, M., Roth, W., Vartuli, J., and Beck, J. 1992. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *nature*, 359(6397): 710-712.
20. Kumar, K.V., Sivanesan, S., and Ramamurthi, V. 2005. Adsorption of malachite green onto *Pithophora* sp., a fresh water algae: equilibrium and kinetic modelling. *Process Biochemistry*, 40(8): 2865-2872.
21. Messina, P.V., and Schulz, P.C. 2006. Adsorption of reactive dyes on titania-silica mesoporous materials. *Journal of colloid and interface science*, 299(1): 305-320.
22. Mirahsani, A., Badiei, A., Shahbazi, A., Hasheminejad, H., and Sartaj, M. 2014. optimization of the adsorption of malachite green on the nh₂-sba-15 nano-adsorbent using the taguchi method by qualitek-4 software an isotherm, kinetic, and thermodynamic study.
23. Parshetti, G., Kalme, S., Saratale, G., and Govindwar, S. 2006. Biodegradation of malachite green by *Kocuria rosea* MTCC 1532. *Acta Chimica Slovenica*, 53(4): 492.

24. Salahshor, Z., Shahbazi, A., and Badii, A. 2016. Synthesis and surface modification of silica nanopore groups and Dndrymramyn menu to remove methylene blue dye wastewater. *Journal of Water and Wastewater*, 27(1): 28-29.
25. Singh, G., Koerner, T., Gelin, J.-M., Abbott, M., Brady, B., Huet, A.-C., Charlier, C., Delahaut, P., and Benrejeb Godefroy, S. 2011. Design and characterization of a direct ELISA for the detection and quantification of leucomalachite green. *Food Additives and Contaminants*, 28(6): 731-739.
26. Srivastava, S., Sinha, R., and Roy, D. 2004. Toxicological effects of malachite green. *Aquatic toxicology*, 66(3): 319-329.
27. Tseng, H.-H., Lee, W.W., Wei, M.-C., Huang, B.-S., Hsieh, M.-C., and Cheng, P.-Y. 2012. Synthesis of TiO₂/SBA-15 photocatalyst for the azo dye decolorization through the polyol method. *Chemical Engineering Journal*, 210: 529-538.
28. Wu, X., Hui, K., Hui, K.S., Lee, S., Zhou, W., Chen, R., Hwang, D., Cho, Y., and Son, Y. 2012. Adsorption of basic yellow 87 from aqueous solution onto two different mesoporous adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 180: 91-98.
29. Xu, R., Jia, M., Zhang, Y., and Li, F. 2012. Sorption of malachite green on vinyl-modified mesoporous poly (acrylic acid)/SiO₂ composite nanofiber membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 149(1): 111-118.
30. Yong, L., Zhanqi, G., Yuefei, J., Xiaobin, H., Cheng, S., Shaogui, Y., Lianhong, W., Qingeng, W., and Die, F. 2015. Photodegradation of malachite green under simulated and natural irradiation: kinetics, products, and pathways. *Journal of Hazardous Materials*, 285: 127-136.
31. Yue, Y., Gédéon, A., Bonardet, J.-L., D'Espinoze, J.-B., Fraissard, J., Melosh, N. 1999. Direct synthesis of AISBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities. *Chemical Communications*. (19): 1967-1968.
32. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., 1998. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *science*, 279(5350): 548-552.
33. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F., and Stucky, G.D. 1998. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120(24): 6024-6036.