



## کاربرد زیست جاذب پلیمری کیتوسان - دندریمر در رنگزای مواد رنگزای مستقیم: بهینه سازی با استفاده از RSM، بررسی سینتیک و ایزوترم جذب

موسی صادقی کیاخانی<sup>۱</sup>، مختار آرامی<sup>۲\*</sup>، کمال الدین قرنجیگ<sup>۴ و ۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۴-۴۴۱۳

۲- استاد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۴-۴۴۱۳

۳- دانشیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۴- قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۰/۱۲/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۲/۲۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۱۲/۲۰

### چکیده

در این مقاله، رنگبری محلول‌های رنگی حاوی مواد رنگزای مستقیم با استفاده از بیوجاذب پلیمری کیتوسان- دندریمر گزارش شده است. برای دستیابی به شرایط بهینه رنگبری از روش طراحی آزمایش‌های RSM/استفاده شد. نتایج به دست آمده از آزمایش‌های جذب نشان داد که شرایط بهینه رنگبری عبارت بود از:  $pH = 2$ ، مدت ماده رنگ:  $75\text{ ppm}$ ، زمان تماس: ۳۰ دقیقه و دما:  $40^\circ\text{C}$ . مقدار رنگبری مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ با استفاده از کیتوسان- دندریمر به ترتیب برابر  $5555.55\text{ mg/g}$  و  $6134.97\text{ mg/g}$  بود. بررسی سینتیک جذب سطحی داده‌ها نشان داد که سینتیک رنگبری هر دو ماده رنگزای مستقیم از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. همچنین نتایج ایزوترم جذب نشان داد که هر دو ماده رنگزا با مدل ایزوترم جذب در حال تعادل لانگمیور تطابق خوبی دارند. نتایج این تحقیق نشان داد که زیست پلیمر کیتوسان- دندریمر دارای پتانسیل جذب بسیار بالا برای حذف آلاینده‌های رنگی پس از نساجی حاوی مواد رنگزای مستقیم می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: زیست پلیمر کیتوسان- دندریمر، مواد رنگزای مستقیم، رنگبری، سینتیک، ایزوترم جذب.

## Application of Chitosan-Dendrimer PPI Hybrid in Direct Dyes Removal: Optimization by RSM, Kinetic and Isotherm Studies

M. Sadeghi-Kiakhani<sup>1</sup>, M. Arami<sup>\*1</sup>, K. Gharanjig<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, P.O. Box.15875-4413, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Organic Colorants, Institute for Colorants, Paint and Coatings, P.O. Box.16765-654, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Center of Excellence for Color Science and Technology, P.O.Box 16765-654, Tehran, Iran

Received: 04-03-2012

Accepted: 22-07-2012

Available online: 08-02-2013

### Abstract

In this paper, the application of Chitosan-Dendrimer PPI (CS-PPI) hybrid as a biopolymer adsorbent for the decolorization of colored textile effluent containing direct dyes was reported. A Response Surface Methodology (RSM) was applied to optimize the operating variables of the decolorization process. The results from the adsorption experiments revealed that the optimal conditions for dye removal were: pH 2; dye concentration  $75\text{ mg/l}$ ; duration time 30 minutes and temperature  $40^\circ\text{C}$ . The dye removal values of  $5555.55\text{ mg/g}$  and  $6134.97\text{ mg/g}$  were achieved with DR23 and DR81, respectively. The kinetic absorption data for used direct dyes fitted well to pseudo-second order kinetic model. Furthermore, adsorption isotherm study indicated that dyes adsorption was correlated reasonably well by Langmuir isotherm model. The results from this paper demonstrated that CS-PPI can be employed as an affective biopolymer with high potential for direct dyes removal from colored textile effluents. J. Color Sci. Tech. 6(2013), 355-368 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Chitosan-Dendrimer PPI hybrid, Direct dyes, Dye removal, Kinetic, Adsorption isotherm.

[۴]. استفاده از نانو مواد با توجه به ویژگی‌های شناخته شده‌ای که دارد قادرند با قرار گرفتن در بافت پلیمری کیتوسان ویژگی‌های منحصر‌بفردی نیز در کیتوسان ایجاد کنند و کاربردهای کیتوسان را افزایش دهند. یکی از موادی که دارای ساختار نانو بوده و امروزه از آن در زمینه‌های تحقیقاتی مختلف استفاده می‌شود دندریمرها هستند که به نظر می‌رسد پتانسیل کاربرد بالای در اصلاح خواص مواد و فرآیندهای شیمیایی مخصوصاً در بخش‌های مختلف صنعت نساجی را داشته باشد.

دندریمرها گروهی از ماکромولکول‌ها هستند که دارای ساختار شاخه‌ای با نظم بالا، شکل فشرده، تعداد گروه‌های انتهایی فعال خیلی زیاد هستند و فضای بین شاخه‌های آنها محل مناسبی برای حضور مولکول‌های میزبان می‌باشد [۲۴، ۲۳]. امروزه تحقیق در خصوص دندریمرها در سه بخش شامل سنتز دندریمرهای جدید، سنتز دندریمرها با نسل‌های بالاتر و استفاده از این ترکیب‌ها در صنایع مختلف در حال انجام است. بعضی خصوصیات ویژه دندریمرها باعث افزایش کاربردهای آنها در زمینه زیستی شده است. همچنین از دندریمرها در استخراج مواد رنگزا و رنگرزی الیاف پلیپروپیلن استفاده شده است [۲۵]. رنگبری انواع مواد رنگزا با استفاده از دندریمرهای پلی آمیدو آمین (PAMAM) و پلی پروپیلن ایمین (PPI) توسط محققین بررسی شده است [۲۶، ۲۷].

بررسی‌های ما نشان می‌دهد که ترکیب‌های کیتوسان و دندریمر را به تنها یکی برای رنگبری محلول‌های رنگی به کار برده‌اند و هر یک دارای پتانسیل کیتوسان- دندریمر برای رنگبری پساب‌های رنگی استفاده از ترکیب کیتوسان- دندریمر برای رنگبری پساب‌های رنگی حاوی مواد رنگرزی مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ انجام نشده است (شکل ۱). به نظر می‌رسد که با اصلاح زیست‌پلیمر طبیعی کیتوسان با استفاده از ترکیب‌های دندریمری، اکارایی و ظرفیت جذبی آن افزایش یابد. لذا هدف از این تحقیق، تهیه ترکیب کیتوسان- دندریمر در دو مرحله واکنش شیمیایی (مرحله اول: واکنش اضافی مایکل و مرحله دوم: ایمیدارکردن) برای استفاده در فرآیند رنگبری محلول‌های رنگی حاوی مواد رنگرزی مستقیم می‌باشد. برای این منظور، در مرحله اول کیتوسان با اتیل‌اکریلات اصلاح شد (واکنش اضافی مایکل) و سپس در مرحله دوم به وسیله دندریمر نسل دوم PPI ترکیب کیتوسان- دندریمر سنتز گردید (ایمیدارکردن) (شکل ۲). متغیرهای تأثیرگذار بر فرآیند رنگبری محلول‌های رنگی مثل pH، غلظت ماده رنگرا، دما و زمان تماس برای بهینه کردن فرآیند رنگبری با استفاده از برنامه آماری RSM بررسی شد. همچنین بررسی‌های سینتیک و ایزوترم جذب در حال تعادل برای ارزیابی مقدار ماده رنگزای جذب شده روی جاذب انجام گرفت.

## ۱- مقدمه

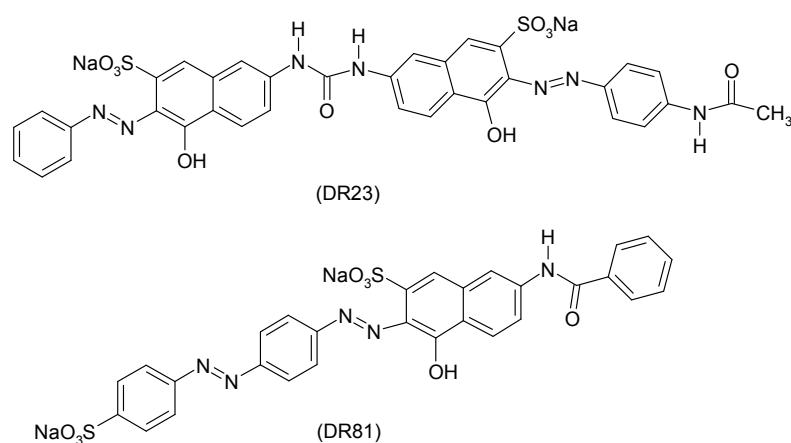
از مواد رنگزای مستقیم در صنایع مختلف استفاده می‌شود، در صنعت نساجی از این مواد برای رنگرزی الیاف سلولزی و مخلوط آن با سایر الیاف استفاده می‌شود. مواد رنگزای مستقیم که به صورت جذب نشده بر روی کالا و در پساب‌های رنگرزی باقی می‌مانند، مطابق با گزارش‌های OECD و EPA<sup>۱</sup> به ترتیب حدود ۳۰٪ و ۵-۲۰٪ می‌باشد [۱، ۲]. پساب‌های رنگرزی یکی از بزرگترین منابع آلودگی هستند که اثرات محربی بر روی محیط‌زیست ایجاد می‌کنند. با توجه به محدودیت‌های سخت‌گیرانه‌ای که برای ترکیب‌های آلی پساب‌های صنعتی وضع شده است، حذف مواد آلینده از پساب‌ها قبل از تخلیه یک امر ضروری است [۳، ۴].

روش‌های متعدد فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی به منظور رنگبری پساب‌های نساجی به کار می‌روند که در بازده، هزینه‌های اقتصادی و اثرهای زیست‌محیطی متفاوت هستند [۴، ۵]. انتخاب کردن روش رنگبری از میان روش‌های مختلفی که وجود دارد به مقدار زیادی به خصوصیات پساب رنگی بستگی دارد. در میان روش‌های متنوع که برای رنگبری محلول‌های رنگی به کار برده می‌شود، جذب مولکول‌های ماده رنگزا روی جاذب‌ها، روش بسیار مؤثر و مقرر به صرفه می‌باشد. از این رو، اخیراً بیشتر فعالیت‌های محققین بر روی جاذب‌هایی متمرکز شده است که پایه طبیعی داشته و در مقادیر بالایی در طبیعت موجود باشند و برای محیط‌زیست مضر نباشند [۱۰-۷]. لذا پلی‌ساقاریدها مثل نشاسته، سیکلودکسترین، کیتین و دیگر مشتقهای آن مثل کیتوسان به مقدار زیادی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۱-۱۳]. از مطالعه کارهای تحقیقاتی بهوضوح پیداست که یکی از رایج‌ترین روش‌های مدرن برای حذف آلینده‌ها مخصوصاً آلینده‌های رنگی صنعت نساجی استفاده از زیست‌پلیمر طبیعی کیتوسان و مشتقهای آن می‌باشد [۱۴].

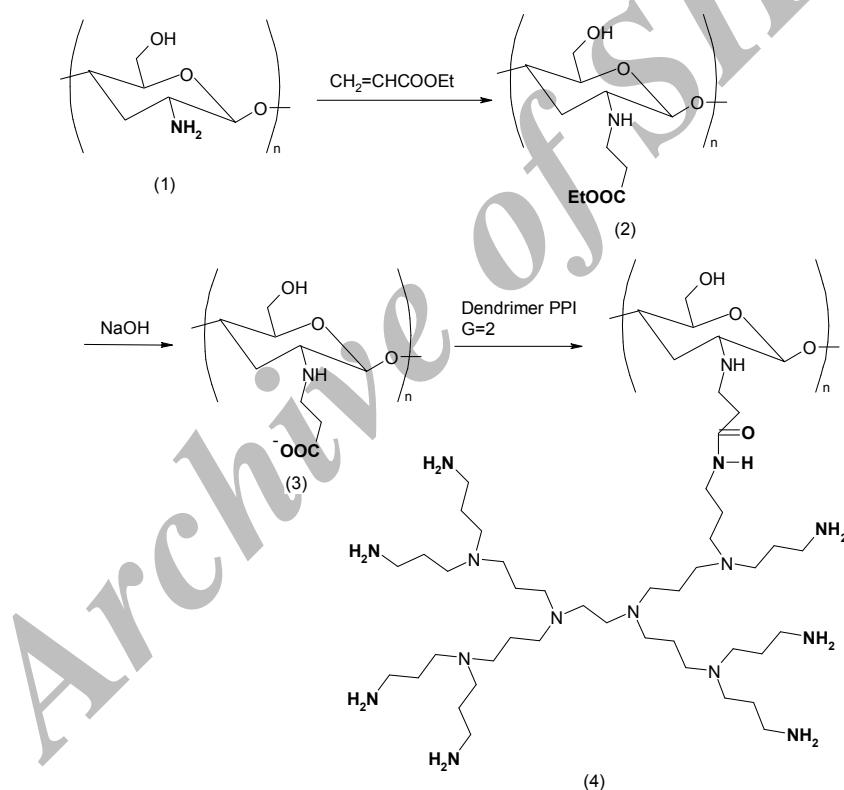
کیتوسان، یک آمینوپلی‌ساقارید طبیعی می‌باشد که از استیل‌زدایی کردن کیتین در شرایط قلیایی به دست می‌آید [۱۵]. کیتوسان تمایل بالایی به جذب مواد رنگزای نساجی مختلف مثل راکتیو، مستقیم و دیسپرس از محلول‌های رنگی را دارد و قادر است در محیط اسیدی، مواد رنگزای آنسونی را از طریق گروه‌های آمونیوم مثبت خود به صورت الکترواستاتیکی جذب نماید [۱۶-۱۸]. مواد شیمیایی مختلف برای اصلاح کیتوسان به منظور افزایش کاربردها و کاهش محدودیت‌های کیتوسان استفاده شده‌اند [۱۹، ۲۰]. از جمله اصلاحات انجام شده بر روی کیتوسان استفاده از نانو موادی مثل نانو ذرات اکسید مس، دی اکسید تیتانیم و اکسید روی نیز می‌باشد [۲۱، ۲۲].

1- US Environmental Protection Agency

2- Organization of Economic Cooperation Development



شکل ۱: ساختار شیمیایی مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱



شکل ۲: مراحل سنتز کیتوسان-دندریمر.

ساخت شرکت SYMO-Chem BV و همچنین مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ به ترتیب با وزن مولکولی ۸۱۳,۷۲ g/mol و ۶۷۵,۶۰ g/mol از شرکت سیبا تهیه شد. غشای دیالیز با اندازه  $M_w$  12000 cutoff تعیین طول موج بیشینه و مقادیر جذب محلول‌های رنگی، از اسپکتروفوتومتر انتقالی 2021 Cecil استفاده شد.

## ۲-بخش تجربی

### ۱-۲-مواد

کیتوسان (استخراج شده از پوسته خرچنگ، درجه استیلزدایی٪ ۹۸,۵ ۲۰۰ kDa) از شرکت کیتوک تهیه شد. اتیل اکریلات از شرکت مرک تهیه شد. کلیه حلال‌ها و مواد مصرفی از نوع آزمایشگاهی بوده‌اند. دندریمر پلی‌پروپیلن‌ایمین (PPI) (نسل ۲)

انتخاب یک مقدار مناسب برای ضریب  $\alpha$  از طریق رابطه ۱ که در آن  $N_F=2^K$  و  $K$  تعداد فاکتورهای اصلی است دوران می‌پذیرد.

$$\alpha = (N_F)^{1/4} \quad (1)$$

**انتخاب عوامل مؤثر بر فرآیند، محدوده و سطوح آنها**  
عوامل مؤثر بر فرآیند جذب مواد رنگزا بر روی جاذب، با توجه به کارهای تحقیقاتی گزارش شده در کتابها و مقاله‌های علمی انتخاب و محدوده آنها تعیین شدند. تأثیر عوامی مثل pH، غلظت ماده رنگزا، زمان و دما در محلول مورد استفاده، هر کدام در ۵ سطح بر فرآیند رنگبری از پساب رنگرزی مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۱).

#### توسعه معادله رگرسیون مدل

آزمایش‌ها مطابق با ترکیب‌های مختلف طراحی شده با نرم‌افزار مینی‌تب (براساس روش CCD) انجام شد. نتایج مشاهده شده و پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار برای ۳۱ آزمایش در جدول ۲ آورده شده است. علاوه بر این ضرایب تابع پاسخ و مقادیر  $P$  و  $t$  برای بازده حذف مواد رنگزا نیز تعیین شده است. همچنین فرمول چندجمله‌ای درجه دوم برای حذف مواد رنگرزی مستقیم با استفاده از پارامترهای کد شده با استفاده از رابطه ۲ تعیین شده است:

$$\eta_i = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

که در این رابطه  $\eta$  مقدار درصد برداشت ماده رنگزا،  $b_0$  ضریب ثابت،  $b_i$  و  $b_{ii}$  ضرایب خطی،  $b_{ij}$  ضرایب مرتبه دوم،  $b_{ij}$  ضرایب برهم‌کنش دو متغیر  $x_i$  و  $x_j$  و  $x_i$  و  $x_j$  مقادیر مستقل در آزمایش به صورت کدنویسی شده می‌باشد.

#### 1- Rotatability

#### ۲-۲-۱- سنتز کیتوسان - دندریمر

برای سنتز ترکیب کیتوسان- دندریمر، کیتوسان در محلول شامل اسید استیک ۳۷٪ و مخلوط آب / متانول ۱/۱ حل شد. اتیل اکریلات و واکنش، مخلوط واکنش سرد شد. محصول واکنش از طریق افزایش استن و بی‌کربنات سدیم رسوب داده شد. این رسوب صاف شده و در آب اشباع شده با بی‌کربنات سدیم پراکنده شد. مخلوط حاصل در آب دیالیز و سپس لیوفیلیز گردید. در نهایت N-کربوکسی اتیل کیتوسان اتیل استر (۲) به دست آمد (شکل ۲). رسوب حاصل در محلول سود ۱، مولار قرار داده شد تا pH ۱۰-۱۲ به برسد. این عمل به منظور تبدیل اتیل استر به نمک سدیم انجام شد. مخلوط سپس به مدت ۲ روز دیالیز شد تا نمک موجود در آن برطرف گردد و ترکیب N-کربوکسی اتیل کیتوسان (شکل ۲، ۳) به دست آمد.

سوسپانسیونی از N-کربوکسی اتیل کیتوسان (شکل ۳) در متانول تهیه شد. سپس دندریمر پلی‌پروپیلن ایمین نسل ۲ به محلول اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۳ روز در دمای اتاق هم‌زدید شد. مخلوط به دست آمده صاف شد و در شرایط تحت خلا در دمای محیط خشک گردید. محصول به دست آمده در سود ۰،۲ مولار در دمای محیط به مدت ۲ ساعت دیسپرس شد. در ادامه محصول به مدت ۲ روز دیالیز و لیوفیلیز گردید [۳۱]. به منظور همگن‌کردن اندازه ترکیب کیتوسان- دندریمر برای استفاده در فرآیند رنگبری، پودر تهیه شده با استفاده از الکهای با اندازه ۰-۲۰، ۰-۴ میلی‌متر یکسان شدند.

#### ۲-۲-۲- آزمایش‌های جذب CCD طراحی آزمایش‌ها به روش

برای بررسی اثر عوامل اصلی و بهینه‌سازی فرآیند جذب سطحی با استفاده از جاذب‌زیستی سنتز شده در حذف مواد رنگرزی موجود در پساب رنگرزی کالای نساجی از روش CCD استفاده شد. داشتن قابلیت دوران‌پذیری<sup>۱</sup> یکی از خصیصهای این روش است. این روش با

جدول ۱: محدوده و سطوح متغیرهای فرآیند برای حذف مواد رنگرزی مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ به وسیله جاذب‌زیستی کیتوسان- دندریمر به روش RSM.

محدوده و سطوح						متغیرها
-۲	-۱	۰	۱	۲	عوامل مؤثر	
۱۰	۸	۶	۴	۲	$x_1$	pH
۱۲۵	۱۰۰	۷۵	۵۰	۲۵	$x_2$	غلظت ماده رنگزا (mg/l)
۵۰	۴۰	۳۰	۲۰	۱۰	$x_3$	زمان تماس (minute)
۵۰	۴۵	۴۰	۳۵	۳۰	$x_4$	دما فرآیند (°C)

جدول ۲: طراحی روش رویه پاسخ و مقادیر مشاهده شده و پیش‌بینی شده حذف مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱.

آزمایش	pH	غلظت ماده رنگزا (mg/l)	زمان (minute)	دما (°C)	درصد حذف قرمز ۲۳	مشاهده شده	پیش‌بینی شده	درصد حذف قرمز ۸۱	مشاهده شده	پیش‌بینی شده
۱	۱	۱	-۱	-۱	۱۷,۱۰	۲۱,۹۸	۲۱,۷۱	-۱	۱۶,۵۸	۲۱,۹۴
۲	-۱	-۱	-۱	-۱	۷۱,۱۵	۸۴,۶۴	۸۲,۱۱	-۱	۷۱,۱۵	۸۴,۶۴
۳	۰	۰	۰	۰	۵۵	۵۵,۷۶	۷۸,۸۶	۷۸,۵	۵۵	۵۵,۷۶
۴	۰	۰	۰	۲	۶۰,۰۱	۵۸,۷۸	۷۲,۵۳	۸۲,۴۷	۵۸,۷۸	۵۸,۷۸
۵	-۱	-۱	۱	۱	۸۸,۹۵	۹۰,۶۷	۹۸,۷۶	۹۵,۰۹	۸۸,۹۵	۹۰,۶۷
۶	۰	۰	۰	۰	۵۶,۴۵	۵۴,۵۶	۵۷,۸۱	۶۴,۰۲	۵۶,۴۵	۵۴,۵۶
۷	-۱	-۱	-۱	-۱	۵۳,۴۳	۵۲,۸۴	۶۳,۹۶	۶۵,۸۹	۵۳,۴۳	۵۲,۸۴
۸	۰	۰	۰	۰	۵۶	۵۵,۷۶	۷۸,۸۶	۷۹	۵۶	۵۵,۷۶
۹	۰	۰	۰	۰	۵۶,۲۵	۵۵,۷۶	۷۸,۸۶	۷۹	۵۶,۲۵	۵۵,۷۶
۱۰	۱	۱	۱	-۱	۲۴,۶۴	۲۶,۵۰	۲۷,۶۵	۲۴,۹۴	۲۴,۶۴	۲۶,۵۰
۱۱	۲	۰	۰	۰	۱,۰۱	۲,۳۸	۸,۸۲	۱,۲۱	۰	۲,۳۸
۱۲	۰	۰	۰	۰	۵۴,۱۳	۵۵,۷۶	۷۸,۸۶	۷۹	۵۴,۱۳	۵۵,۷۶
۱۳	۱	۱	۱	-۱	۲۷,۵۲	۲۹,۶۴	۳۳,۴۵	۲۵,۱۹	۲۷,۵۲	۲۹,۶۴
۱۴	-۱	-۱	-۱	-۱	۸۴,۷۲	۸۳,۷۹	۸۶,۹۰	۸۶,۰۴	۸۴,۷۲	۸۳,۷۹
۱۵	۱	۱	-۱	-۱	۲۰,۲۷	۲۱,۳۷	۲۳,۷۲	۲۱,۷۸	۲۰,۲۷	۲۱,۳۷
۱۶	۰	۰	-۲	-۲	۴۳,۵۴	۴۴,۳۷	۵۰,۴۲	۴۷,۸۳	۴۳,۵۴	۴۴,۳۷
۱۷	۰	۰	۰	۰	۴۵,۹۱	۴۳,۳۵	۵۸,۵۶	۵۸,۳۸	۴۵,۹۱	۴۳,۳۵
۱۸	-۱	-۱	۱	۱	۷۵,۸۲	۷۶,۱۴	۸۵,۹۹	۸۱,۶۰	۷۵,۸۲	۷۶,۱۴
۱۹	۱	۱	-۱	-۱	۲۴,۲۷	۲۴,۴۶	۲۶,۴۸	۲۳,۱۶	۲۴,۲۷	۲۴,۴۶
۲۰	۰	۰	۰	۰	۳۷,۶۶	۳۵,۷۶	۴۳,۰۳	۴۶,۵۸	۳۷,۶۶	۳۵,۷۶
۲۱	۰	۰	۲	۰	۶۵,۱۳	۶۰,۵۱	۶۸,۲۲	۸۰,۵۷	۶۵,۱۳	۶۰,۵۱
۲۲	۰	۰	۰	۰	۵۶,۱۱	۵۵,۷۶	۷۸,۸۶	۷۷,۹۰	۵۶,۱۱	۵۵,۷۶
۲۳	۱	۱	۱	۱	۲۸,۲۶	۲۹,۸۲	۳۶,۸۳	۳۰,۹۰	۲۸,۲۶	۲۹,۸۲
۲۴	۱	۱	-۱	-۱	۱۹,۷۸	۲۰,۵۲	۷۲,۸۵	۲۵,۴۰	۱۹,۷۸	۲۰,۵۲
۲۵	-۱	-۱	۱	۱	۶۴,۷۵	۶۵,۱۳	۷۴,۷۹	۷۴,۷۱	۶۴,۷۵	۶۵,۱۳
۲۶	-۲	-۲	۰	۰	۹۴,۷۷	۹۴,۳۸	۹۸,۷۳	۹۸,۴۴	۹۴,۷۷	۹۴,۳۸
۲۷	۱	۱	۱	۱	۲۳,۹۰	۲۶,۳۶	۷۲,۶۵	۲۲,۱۸	۲۳,۹۰	۲۶,۳۶
۲۸	-۱	-۱	۱	۱	۷۷,۸۷	۷۸,۶۶	۹۰,۹۴	۸۷,۰۶	۷۷,۸۷	۷۸,۶۶
۲۹	۰	۰	۰	۰	۵۶,۲۵	۵۵,۷۶	۷۸,۸۶	۷۹,۶۵	۵۶,۲۵	۵۵,۷۶
۳۰	-۱	-۱	۱	۱	۶۱,۷۵	۶۳,۸۰	۷۲,۱۳	۷۱,۴۴	۶۱,۷۵	۶۳,۸۰
۳۱	۰	۰	۰	۰	۵۶	۵۵,۷۶	۷۸,۸۶	۷۹	۵۶	۵۵,۷۶

### ۱-۳- بررسی اعتبار مدل

برای بررسی صحت و اعتبار مدل پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار، مقادیر ضریب همبستگی ( $R^2$ )، آنالیز واریانس و نمودارهای باقی‌مانده مورد بررسی قرار می‌گیرند. ضریب همبستگی: مقدار  $R^2$  برابر  $0,۹۷۲$  و  $0,۹۷۳$  همبستگی بالا بین مقادیر مشاهده شده و پیش‌بینی شده برای بازدهی حذف مواد رنگزا از پساب رنگزی را به ترتیب برای مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ نشان می‌دهد که تأیید‌کننده اعتبار مدل می‌باشد.

### ۳- نتایج و بحث

مطابق با جدول ۳ مقادیر پایین عدد P برای pH، مقدار غلظت ماده رنگزا، زمان تماس و دمای فرآیند، اهمیت فراوان این عوامل را در حذف مواد رنگزا از پساب رنگزی تأیید می‌کند. علی‌رغم اهمیت خود عوامل، کلیه عبارت‌های مربوطی به جز عبارت‌های مربوط به تداخل پارامترها با درنظرگرفتن سطح اطمینان ۹۵٪ برای پاسخ با اهمیت می‌باشد.

جدول ۳: ضرایب رگرسیون محاسبه شده برای تابع حذف مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ از پساب رنگرزی.

۸۱			۲۳			عبارت
P	T	ضریب	P	T	ضریب	
...,..	۳۳,۱۷	۷۸,۸۶	...,..	۶۵,۷۸	۵۵,۷۶	ثابت
...,..	-۲۰,۹۴	-۲۶,۸۹	...,..	-۵۲,۸۴	-۲۴,۱۹	$x_1$
...,۱۱	-۲,۸۷	-۳,۶۹	...,۱	-۱۰,۲۶	-۴,۷۰	$x_2$
...,۰۳	۳,۴۶	۴,۴۵	...,..	۸,۸۱	۴,۰۳	$x_3$
...,۱۵	۲,۷۲	۳,۴۹	...,..	۸,۴۲	۳,۸۵	$x_4$
...,..	-۷,۲۰	-۸,۴۷	...,..	-۵,۸۲	-۲,۴۴	$x_1^2$
...,..	-۶,۰۴	-۷,۱۱	...,..	-۶,۳۲	-۲,۶۵	$x_2^2$
...,۰۱	-۴,۱۵	-۴,۸۸	...,۰۶۵	-۱,۹۸	-۰,۸۳	$x_3^2$
...,۰۱۲	-۲,۸۳	-۳,۳۲	...,۰۱۳	-۲,۸۰	-۱,۱۷	$x_4^2$
...,۰۲۱	۲,۵۶	۴,۰۳	...,..	۶,۵۶	۳,۶۷	$x_1x_2$
...,۴۴	-۰,۷۷	-۱,۲۲	...,۰۴۵	-۰,۷۶	-۰,۴۲	$x_1x_3$
...,۰۷۵	-۰,۳۲	-۰,۵۰	...,۰۰۱	-۳,۹۵	-۲,۲۱	$x_1x_4$
...,۰۷۵	۰,۳۱	۰,۵۰	...,۰۸۴	۱,۸۴	۱,۰۳	$x_2x_3$
...,۰۵۹۸	۰,۵۳	۰,۸۴	...,۰۸۸	۰,۱۴	۰,۰۸	$x_2x_4$
...,۰۶۳	۰,۴۸	۰,۷۵	...,۰۹۸۲	۰,۰۲	۰,۰۱	$x_3x_4$

جدول ۴: آنالیز واریانس برای حذف مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ از پساب رنگرزی.

P	۸۱	۲۳	F	میانگین مربعات		مجموع مربعات		درجه آزادی		منبع
				۸۱	۲۳	۸۱	۲۳	۸۱	۲۳	
...,..	...,..	۴۰,۳۴	۲۲۷,۰۷	۱۵۹۵,۶۵	۱۱۴۲,۴	۲۲۳۳۷,۷	۱۵۹۹۳,۱	۱۴	۱۴	رگرسیون
...,..	...,..	۱۱۶,۶۲	۷۶۱,۵۸	۴۶۱۲,۷	۲۸۳۱,۴	۱۸۴۵۰,۷	۱۵۳۲۵,۷	۴	۴	خطی
...,..	...,..	۲۲,۵۹	۱۷,۴۹	۸۹۳,۴	۸۸,۰	۳۵۷۳,۷	۳۵۲,۱	۴	۴	مربع
...,۰۴	...,..	۱,۳۲	۱۰,۴۵	۵۲,۲	۵۲,۶	۳۱۳,۴	۳۱۵,۴	۶	۶	اثر تداخل
-	-	-	-	۲۹,۶	۵,۰	۶۳۲,۹	۸۰,۵	۱۶	۱۶	خطای باقیمانده
...,..	...,۰۰۲	۲۱۵,۹۴	۱۴,۵۷	۶۳,۱	۷,۷	۶۳۱,۱	۷۷,۳	۱۰	۱۰	عدم برازش
-	-	-	-	۰,۳	۰,۵	۱,۸	۳,۲	۶	۶	خطای خالص
						۲۲۹۷۰,۶	۱۶۰,۷۳	۳۰	۳۰	کل

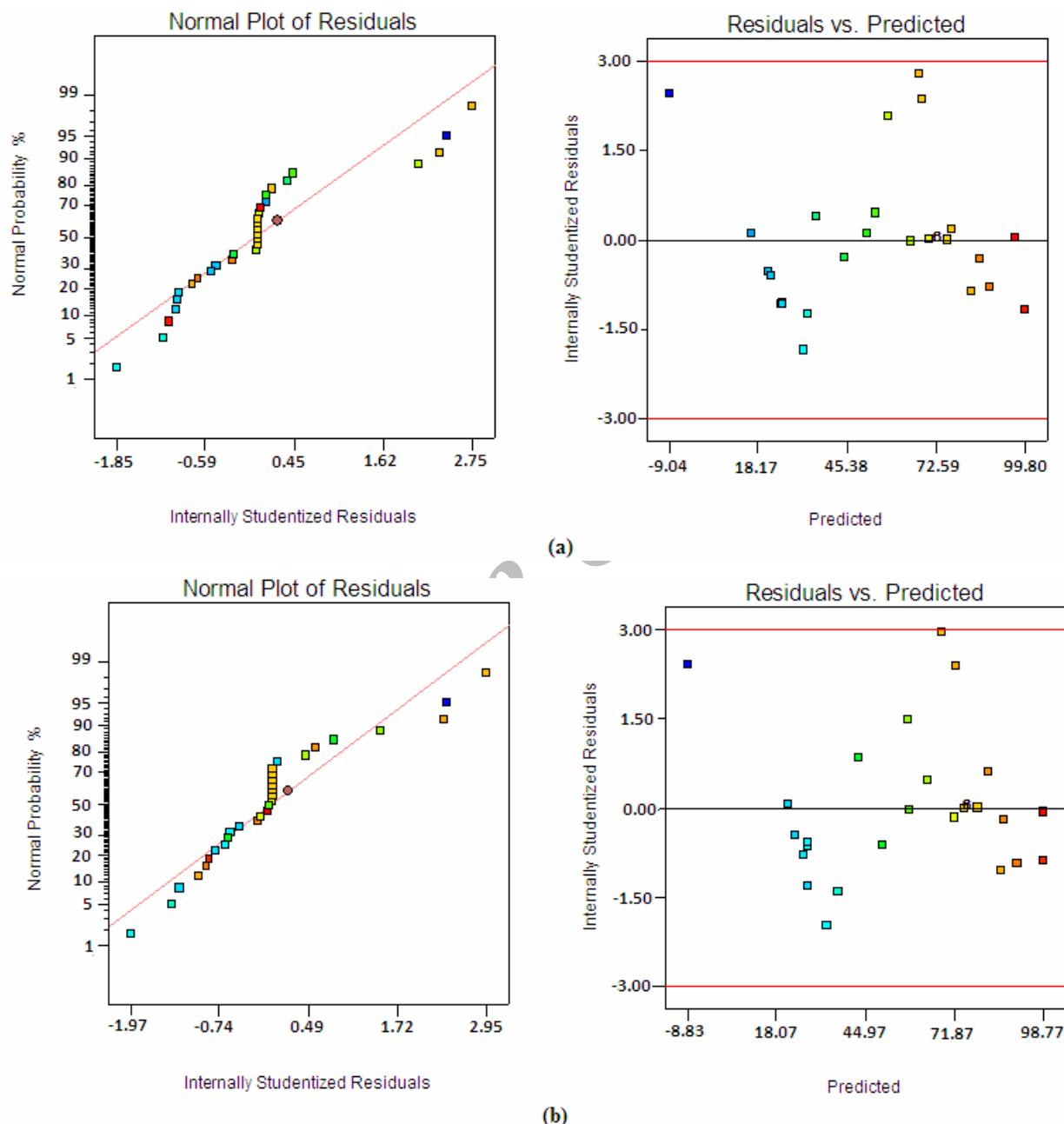
رنگزای به کار رفته شبیه یک خط مستقیم می‌باشد. بنابراین فرض نرمال بودن برای مدل رضایت‌بخش می‌باشد. همچنین درستی تطبیق مدل توسط نمودار مانده‌ها در مقابل مقادیر تطبیق یافته بررسی گردید. برای اطمینان از مدل و معتیر بودن آن، نباید یکسری نقاط در خارج از محدوده مجاز مشاهده شوند. شکل ۳ الگوی تصادفی مانده‌ها را در دو طرف صفر نشان می‌دهد که اثبات کننده عدم وجود مشکل در رابطه با مدل می‌باشد.

آنالیز واریانس: نتایج برای حذف مواد رنگزا از پساب رنگرزی در جدول ۴ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار احتمال برای معادله رگرسیون کمتر از ۰,۰۵ (با درنظر گرفتن سطح اطمینان ۹۵٪) است که نشان می‌دهد مدل چندجمله‌ای درجه دوم با نتایج آزمایشگاهی به خوبی منطبق شده است.

نمودارهای مانده: نمودارهای احتمال نرمال و نمودارهای مانده در مقابل مقادیر تطبیق یافته در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در نمودار احتمال نرمال مشاهده می‌شود، نمودار برای هر دو ماده

مشیت شود، در نتیجه به جذب مواد آنیونی مثل مواد رنگزای مستقیم تمایل پیدا می‌کند. به همین منظور عوامل مؤثر در مقدار برداشت مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲-۳- بررسی نمودارهای اصلی، کانتور و رویه پاسخ سه بعدی برای بررسی عوامل مؤثر در فرآیند رنگبری از پساب رنگرزی اصلاح انجام شده طی دو مرحله واکنش اضافی مایکل و آمیددارکردن باعث شده است تا جاذب‌زیستی سنتز شده در محیط اسیدی دارای بار



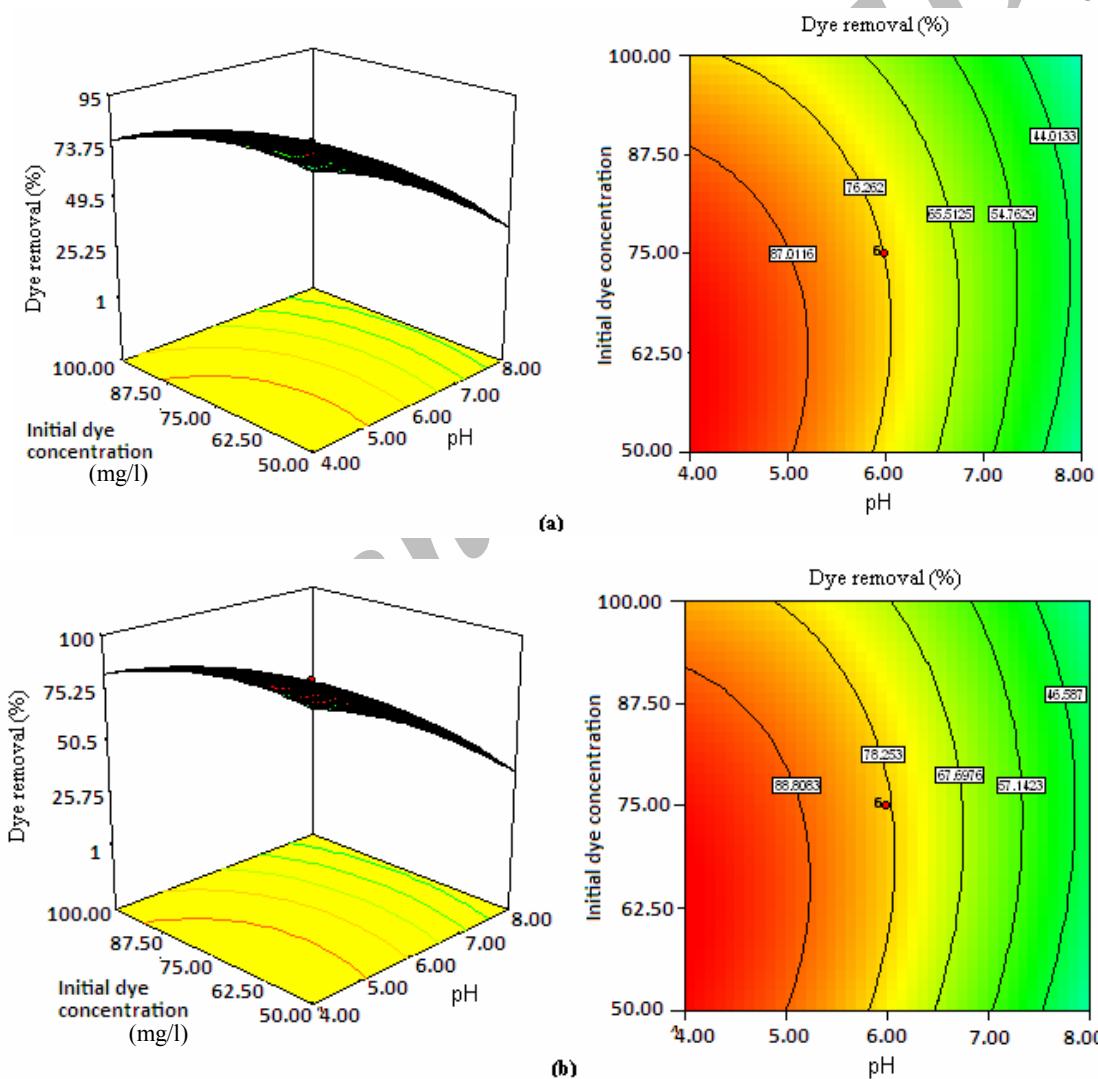
شکل ۳: نمودار احتمال نرمال و نمودار ماندها در مقابل مقادیر تطبیق یافته برای حذف مواد رنگزای مستقیم از پساب رنگرزی  
(a) ماده رنگزای مستقیم قرمز ۲۳، (b) ماده رنگزای مستقیم قرمز ۸۱

### ۲-۲-۳- اثر غلظت اولیه ماده رنگزا

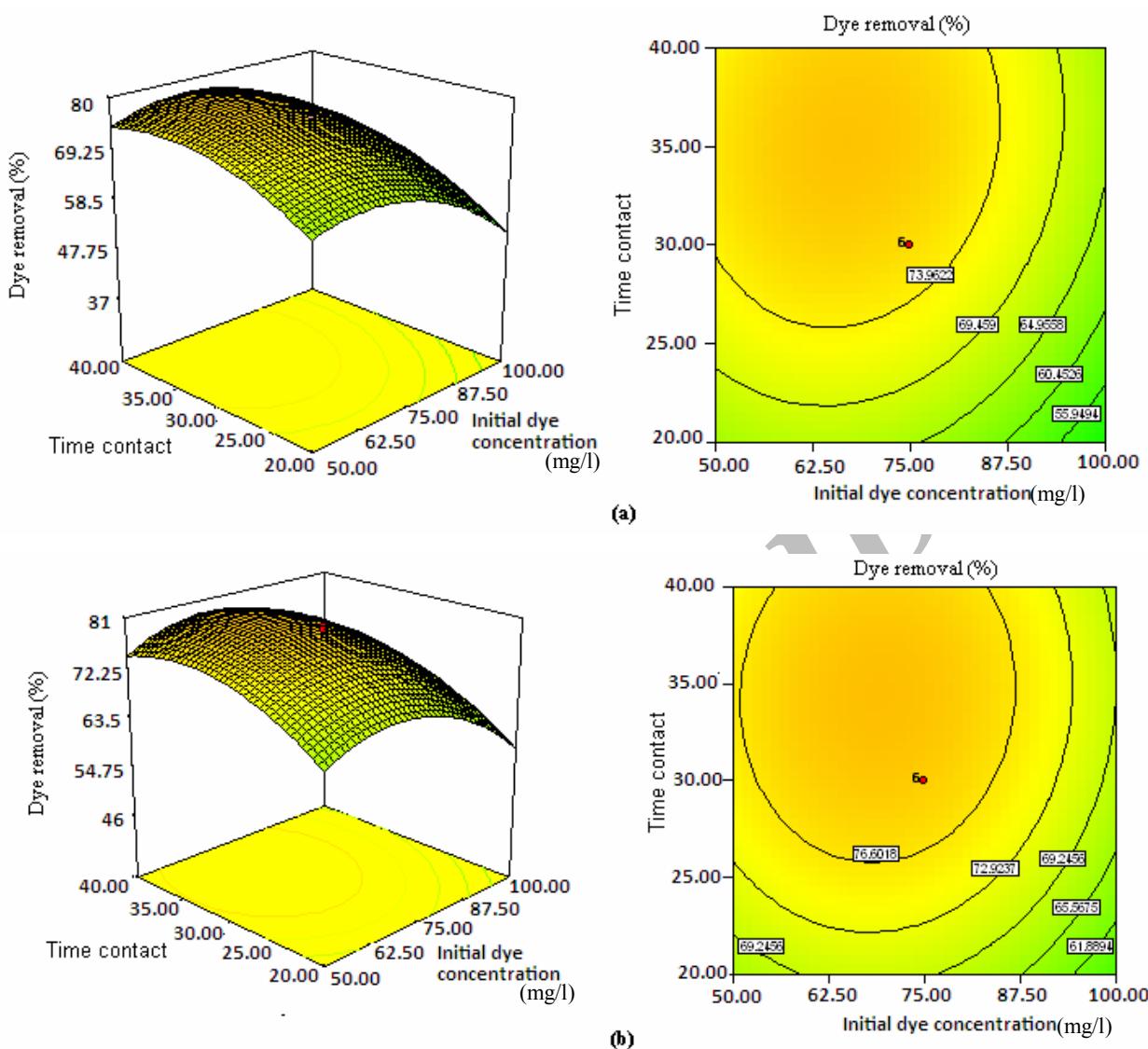
اثر غلظت اولیه ماده رنگزا بر روی مقدار رنگبری در غلظت‌های مختلف  $100\text{ mg/l}$  و  $25\text{ mg/l}$  در زمان‌های مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا مقدار جذب کاهش یافته است. این یافته را می‌توان به دافعه ایجاد شده از سوی مولکول‌های ماده رنگزا جذب شده بر روی جاذب نسبت داد که در اثر افزایش غلظت باعث جلوگیری از جذب شدن مولکول‌های ماده رنگزا از محلول بر روی مکان‌های خالی جاذب می‌شوند [۳۵]. در غلظت  $1\text{ mg/l}$  ۷۵٪ مقدار رنگزا مقدار رنگبری به صورت قابل قبولی صورت گرفته است.

### ۱-۲-۳- pH

یکی از عوامل مهم در فرآیند رنگبری pH محلول است. pH می‌تواند بر روی خصوصیات جاذب و جذب شونده تأثیر بگذارد. برای بررسی اثر این عامل، ابتدا پایداری مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ در مقادیر مختلف pH بررسی شد و مشخص گردید که ماده رنگزا در pH محدوده ۲-۱۰ پایدار است. لذا کلیه آزمایش‌های جذب به منظور اثر pH در مقادیر ۲-۱۰ بررسی شد. شکل ۴ نشان می‌دهد که با کاهش pH، مقدار رنگبری افزایش یافته است. کاهش pH باعث می‌شود تا گروه‌های آمونیوم مثبت موجود در جاذب کیتوسان-دندریمر بیشتر شوند و با بار منفی مولکول‌های ماده رنگزا پیوند الکترواستاتیکی برقرار نمایند، در نتیجه مقدار رنگبری افزایش می‌یابد [۳۶، ۳۷]. نتایج نشان می‌دهد که در pH برابر ۲، بیشترین مقدار جذب ماده رنگزا اتفاق افتاده است.



شکل ۴: تأثیر هم‌زمان pH و غلظت ماده رنگزا بر روی حذف مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ با استفاده از جاذب زیستی کیتوسان-دندریمر، (a) ماده رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و (b) ماده رنگزای مستقیم قرمز ۸۱.



شکل ۵: تأثیر هم زمان غلظت ماده رنگزا و زمان بر روی حذف مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ با استفاده از جاذب زیستی کیتوسان- دندریمر، a) ماده رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و b) ماده رنگزای مستقیم قرمز ۸۱.

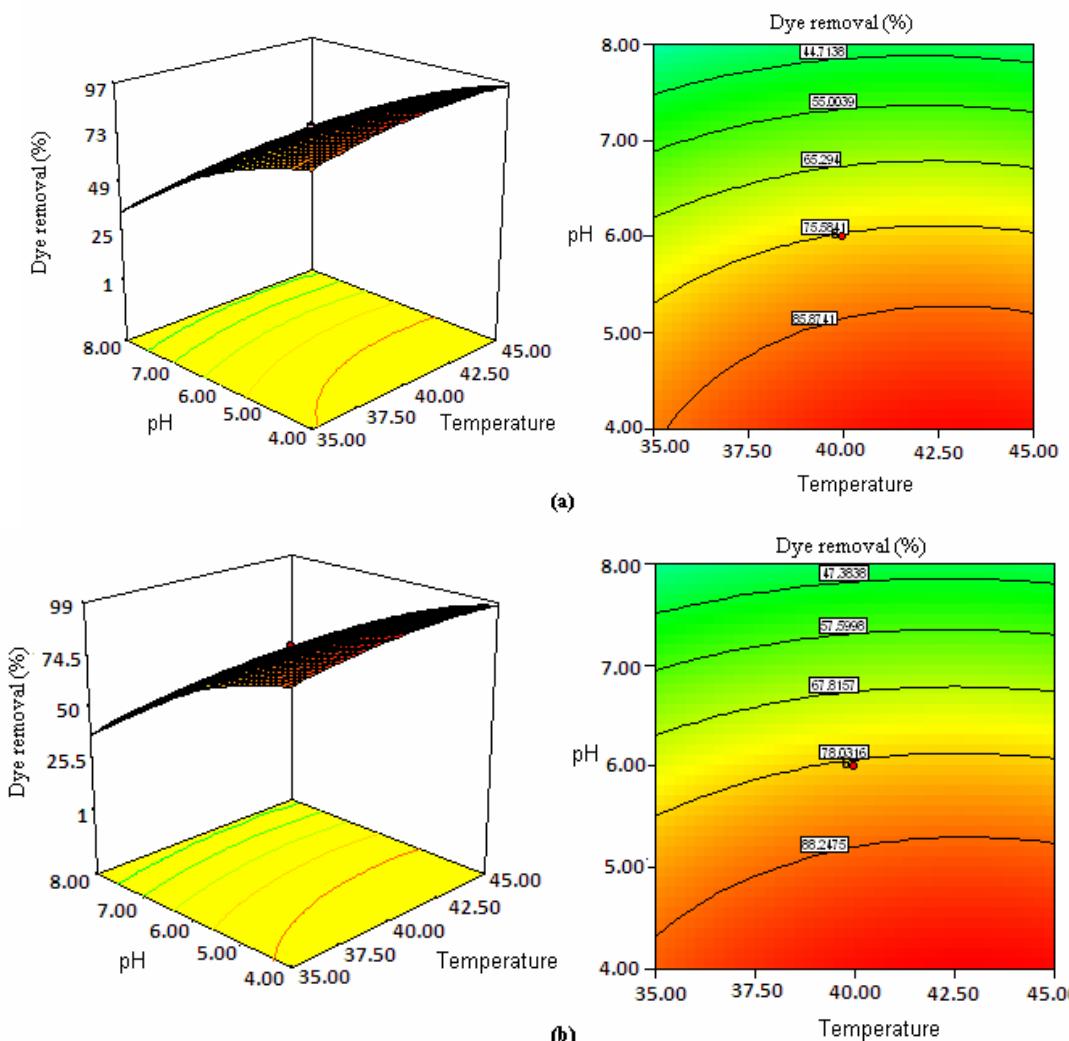
مرتبه دوم برای بیان کمی سینتیک جذب بکار می‌روند. مدل سینتیکی شبه مرتبه اول نشان می‌دهد که نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد و بر مبنای ظرفیت جامد می‌باشد که در آن تغییرات در مقدار جذب با زمان، متناسب با تعداد مکان‌های اشغال نشده در سطح جاذب است [۳۶-۳۸]. شکل خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول به صورت رابطه ۳ می‌باشد:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left( \frac{k_1}{2.303} \right) t \quad (3)$$

به طوری که  $q_e$  مقدار ماده رنگزای جذب شده در حالت تعادل ( $\text{mg.g}^{-1}$ )،  $q_t$  مقدار ماده رنگزای جذب شده در زمان  $t$  ( $\text{min}^{-1}$ )،  $k_1$  ثابت تعادلی سرعت سینتیکی مرتبه اول ( $\text{min}^{-1}$ ) می‌باشد.

**۳-۲-۳-۱- اثر دما**  
به منظور بررسی اثر دما بر فرآیند رنگبری، آزمایش‌ها در دماهای  $25-45^\circ\text{C}$  انجام شد. شکل ۶ نشان می‌دهد که افزایش دما اثر مشبّتی بر مقدار رنگبری دارد. به نظر می‌رسد که افزایش دما از یک طرف باعث حرکت سریع‌تر مولکول‌های ماده رنگزا به سمت جاذب شده و همچنین مکان‌های جذب ماده رنگزا بر روی جاذب راحت‌تر در دسترس مولکول‌های ماده رنگزا قرار می‌گیرند. در دمای  $40^\circ\text{C}$ ، مقدار رنگبری به مقدار قابل قبولی صورت می‌گیرد [۱۹].

**۳-۲-۳-۲- بررسی سینتیک جذب**  
سینتیک جذب به منظور بررسی عوامل مؤثر بر سرعت فرآیند جذب مورد بررسی قرار می‌گیرد. مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه



شکل ۶: تأثیر هم‌زمان دما و زمان بر روی حذف مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ با استفاده از جاذب زیستی کیتوسان-دندریمر، a) ماده رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و b) ماده رنگزای مستقیم قرمز ۸۱.

محققین سرعت نفوذ درون ذرهای را به صورت رابطه ۵  
بیان کردند:

$$q_t = k_p t^{0.5} \quad (5)$$

که در آن  $q_t$  مقدار ماده جذب شده ( $\text{mg g}^{-1}$ ) در زمان  $t$  و  $k_p$  ثابت سرعت برای نفوذ درون ذرهای می‌باشد.

نمودار  $q_t$  بر حسب  $t^{0.5}$  یک رابطه چند خطی می‌باشد و بیانگر این است که دو یا چند مرحله در فرآیند جذب سطحی اتفاق می‌افتد.

مقادیر  $q_e$ ,  $K_1$  و  $K_2$  و  $R^2$  (ضریب همبستگی) در مقادیر مختلف غلظت ماده رنگزا ( $100 \text{ mg/l}$ ) در جدول ۵ آورده شده است. با مقایسه ضرایب همبستگی معادلات بالا مشخص می‌شود که فرآیند

مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مرحله کندکننده سرعت است و فرآیندهای جذب سطحی را کنترل کند و بر مبنای جذب فاز جامد می‌باشد که در آن سرعت اشغال مکان‌های جذب، متناسب با محدود تعداد مکان‌های اشغال نشده است [۳۶-۳۸]. شکل خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بصورت رابطه (۶) می‌باشد:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left( \frac{1}{q_e} \right) t \quad (6)$$

که  $q_e$  مقدار ماده رنگزای جذب شده در حالت تعادل ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $q_t$  مقدار ماده رنگزای جذب شده در زمان  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $k_2$  ثابت تعادلی سرعت سینتیکی مرتبه اول ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) می‌باشد [۳۶-۳۸].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (6)$$

به طوری که  $q_e$  مقدار ماده رنگزای جذب شده در حالت تعادل،  $C_e$  غلظت تعادلی محلول ماده رنگزا،  $K_L$  ثابت تعادل و  $Q_0$  حداکثر ظرفیت جذب می‌باشد.

مشخصه اساسی ایزوترم لانگمیور که شکل منحنی ایزوترم را نشان می‌دهد، یک ثابت بدون بعد به نام پارامتر تعادلی ( $R_L$ ) می‌باشد که از رابطه ۷ به دست می‌آید:

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)} \quad (7)$$

به طوری که  $K_L$  ثابت لانگمیور و  $C_0$  غلظت اولیه ماده رنگزا می‌باشد.  $R_L$  نشان‌دهنده نوع ایزوترم می‌باشد و  $R_L = 0$  برگشت ناپذیر،  $1 < R_L < 0$  مطلوب و اگر  $R_L < 1$ ، نامطلوب است [۳۹].

جذب سطحی مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ بر روی جاذب زیستی کیتوسان - دندریمر با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم مطابقت بهتری دارد و مقدار  $q_e$  محاسبه شده به داده‌های آزمایشگاهی نزدیک‌تر می‌باشد. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب سطحی بیشتر به صورت جذب شیمیایی صورت می‌گیرد.

#### ۴-۴- بررسی ایزوترم جذب

معادله‌های ایزوترم زیادی مثل لانگمیور، فرویندلیش و تمکین برای بررسی جذب ایزوترم مواد رنگزای مختلف بر روی جاذب‌های مختلف و برای تحلیل داده‌های تجربی و توصیف تعادل در جذب به کار می‌روند. لذا در این تحقیق نیز از این سه مدل برای بررسی ایزوترم جذب مواد رنگزای مستقیم ۲۳ و ۸۱ بر روی ترکیب کیتوسان - دندریمر استفاده شد.

در مدل لانگمیور، فرض بر این است که جذب در یکسری مکان‌های همگن خاصی در درون جاذب اتفاق می‌افتد [۳۹]. فرم خطی این معادله را می‌توان به صورت رابطه ۶ نوشت:

جدول ۵: ثابت‌های مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ بر روی کیتوسان - دندریمر ( $T = 40^\circ\text{C}$ ،  $\text{pH} = ۲$  و مقدار جاذب  $1\text{ g/l}$ ).

(qe) <sub>Cal.</sub>	معادله شبه مرتبه دوم			مدل نفوذ درون ذره ای			ماده رنگزا
	K <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> <sup>2</sup>	K <sub>P</sub>	c	R <sub>3</sub> <sup>2</sup>		
۱۴۲۸,۵۷	$7,4 \times 10^{-5}$	۰,۹۹۵	۱۴۴,۴	۹۶,۶۲	۰,۹۶۵		
۳۳۳۲,۳۳	$1,8 \times 10^{-5}$	۰,۹۹۱	۲۹۴,۱	۷۱,۳۹	۰,۹۶۵	مستقیم	
۵۰۰۰	$1,05 \times 10^{-5}$	۰,۹۷۷	۴۲۲,۷	۶۸,۲۵	۰,۹۶۹	۲۳ قرمز	
۷۱۴۲,۸۵	$5,02 \times 10^{-6}$	۰,۹۸۸	۵۳۹,۴	۶۷,۷	۰,۹۷۵		
۱۴۲۸,۵۷	$1,6 \times 10^{-5}$	۰,۹۹۹	۶۵۴,۴	۶۶۴,۱	۰,۹۱۱		
۲۵۰۰	$8,8 \times 10^{-5}$	۰,۹۹۹	۵۴۶,۷	۵۲۲,۲	۰,۹۱۴	مستقیم	
۴۰۰۰	$5,2 \times 10^{-5}$	۰,۹۹۹	۴۲۰,۳	۴۵۸,۸	۰,۹۰۱	۸۱ قرمز	
۵۲۶۳,۱۵	$3,2 \times 10^{-5}$	۰,۹۹۹	۲۸۰,۳	۳۲۴,۰	۰,۸۹۲		
معادله شبه مرتبه اول							
C <sub>solution</sub> (mg/l)	(qe) <sub>Exp.</sub>	(qe) <sub>Cal.</sub>	K <sub>1</sub>	R <sub>1</sub> <sup>2</sup>			ماده رنگزا
۲۵	۱۱۹۷,۹۱	۱۱۷۵,۹۸	۰,۰۹۰	۰,۹۹۱			
۵۰	۲۳۸۵,۴۱	۲۴۳۱,۶۴	۰,۰۷۳	۰,۹۵۲	مستقیم		
۷۵	۳۳۹۸,۴۲	۳۳۶۶,۶۶	۰,۰۷۰	۰,۹۷۶	۲۳ قرمز		
۱۰۰	۴۱۱۴,۰۶	۶۱۱۵,۰۴	۰,۰۹۷	۰,۹۸۵			
۲۵	۱۲۴۵,۶۹	۹۷۵,۱۹	۰,۰۹۴۶	۰,۹۸۰			
۵۰	۲۴۲۵,۲۸	۱۹۷۸,۳۳	۰,۰۹۴۱	۰,۹۸۴	مستقیم		
۷۵	۳۶۲۶,۴۳	۲۸۸۰,۰۴	۰,۰۸۸	۰,۹۷۷	۸۱ قرمز		
۱۰۰	۴۶۷۹,۵۹	۴۴۷۵,۰۷	۰,۱۰۲	۰,۹۹۶			

جدول ۶: ثابت‌های ایزوترم برای جذب مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ بر روی کیتوسان- دندریمر (pH=۲، زمان ۳۰ دقیقه،  $T=40^{\circ}\text{C}$  و مقدار جاذب  $1\text{ g}/0.02$ ).

ایزوترم لانگمیور					ایزوترم فرنندلیچ					ایزوترم تمکین			ماده رنگزا
$Q_0$	$K_L$	$R_L$	$R_1^2$	$K_F$	$n$	$R_2^2$	$K_T$	$B_1$	$R_3^2$				
۵۵۵۵۵.۵۵	۰.۲۷۸	۰.۹۸۶	۰.۹۹۶	۱۴۱۲.۲۱	۲.۳۷۱	۰.۹۲۳	۳.۰۷۰	۴۲.۳۰	۰.۹۸۴	۲۳	مستقیم		
۶۱۳۴.۹۷	۰.۶۷۶	۰.۹۹۴	۰.۹۷۵	۲۵۴۳.۸۹	۳.۲۳۲	۰.۹۷۳	۳۰.۷۴۲	۱۱۴۷.۲	۰.۹۷۱	۸۱	مستقیم		

دارد. با مقایسه مقادیر  $Q_0$  بین دو رنگزا نشان می‌دهد که ماده رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ به دلیل ساختار شیمیایی و اندازه مولکولی کوچک‌تر خود قابلیت جذب بیشتری بر روی ترکیب کیتوسان- دندریمر را دارد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

زیست پلیمر طبیعی کیتوسان- دندریمر با انجام واکنش‌های اضافی مایکل و آمیدارکرن تهیه شد. از آن برای رنگبری پساب حاوی مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ استفاده شد. نتایج نشان داد که جاذب سنتز شده پتانسیل بسیار بالایی برای رنگبری پساب نساجی حاوی مواد رنگزای به کار برده شده را دارد. افزایش زمان تماس و دما اثر مثبت در مقدار رنگبری داشت، در حالی که افزایش غلظت محلول ماده رنگزا و pH باعث کاهش مقدار جذب مواد رنگزا بر روی جاذب شد. همچنین آزمایش‌ها نشان داد که بهترین شرایط به منظور رنگبری مواد رنگزای به کار برده شده با جاذب زیستی سنتز شده در مقادیر pH برابر ۲، زمان ۳۰ دقیقه، غلظت محلول ماده رنگزای ۰.۹۹ mg/g و دمای  $40^{\circ}\text{C}$  است. نتایج با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم تطابق داده شد. نتایج نشان داد که داده‌ها بخوبی از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی کرد و دارای ضریب همبستگی بالای ۰.۹۹ بود. بررسی ویژگی‌های شیمی فیزیکی برداشت ماده رنگزا توسط جاذب سنتز شده با مدل‌های لانگمیور، فرویندلیش و تمکین تطابق داده شد. نتایج نشان داد که با مدل ایزوترم جذب در حال تعادل لانگمیور تطابق خوبی دارد و دارای مقادیر  $Q_0$  برابر بترتیب  $0.975 \text{ mg/g}$  و  $R^2 = 0.996$  برابر  $0.5555.55 \text{ mg/g}$  است. بترتیب برای مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ می‌باشد که نشان دهنده پتانسیل بالای این ترکیب در رنگبری مواد آلاینده از پساب‌های رنگی می‌باشد. بررسی نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که جاذب زیستی پلیمری کیتوسان- دندریمر می‌تواند یک بیوجاذب با پتانسیل بالا و زیست تخریب‌پذیر برای حذف آلاینده‌های آیونی مثل مواد رنگزای مستقیم از پساب صنایع نساجی باشد.

نتایج تجربی به دست آمده با مدل ایزوترم جذب فرویندلیش مطابقت داده شدند. فرم خطی این مدل به صورت رابطه ۸ می‌باشد:

$$\log C_e = \frac{1}{n} \log q_e = \log K_F + \frac{RT}{b} \quad (8)$$

در مدل ایزوترم فرویندلیش، یک سطح ناهمگن با توزیع نایکواختی از گرمای جذب در روی سطح، فرآیند جذب را انجام می‌دهد. به طوری که  $K_F$  ظرفیت جذب در غلظت واحد و  $1/n$  شدت جذب سطحی می‌باشد.  $1/n$  نشان‌دهنده نوع ایزوترم می‌باشد. اگر  $1/n$  برابر صفر باشد، برگشت‌پذیر؛ اگر  $1/n$  بین صفر و یک باشد، مطلوب و  $1/n$  بزرگ‌تر از صفر باشد، نامطلوب است [۴۰].

نتایج با ایزوترم تمکین نیز مورد بررسی قرار گرفتند. فرم خطی این مدل به صورت رابطه ۹ می‌باشد:

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (9)$$

به طوری که  $B_1 = \frac{RT}{b}$  و  $K_T$  ظرفیت جذب در غلظت واحد، غلظت ماده رنگزا در حال تعادل می‌باشد [۴۱]. این مدل برهم‌کنش بین نمونه‌های جاذب و جذب شونده را در نظر می‌گیرد. در این ایزوترم فرض می‌شود که اولاً گرمای جذب کلیه مولکول‌ها در لایه به صورت خطی به دلیل برهم‌کنش جاذب و جذب شونده کاهش می‌باید و در ثانی جذب با توزیع نایکواختی از انرژی‌های پیوندی مشخص می‌شود [۴۰].

ثابت‌های ایزوترم و ضرایب همبستگی جذب مواد رنگزای مورد استفاده توسط جاذب زیستی پلیمری کیتوسان- دندریمر در جدول ۶ نشان داده است. نتایج نشان دادند که جذب ماده رنگزا بر روی جاذب سنتز شده از مدل‌های ایزوترم لانگمیور پیروی می‌کند. اینگونه می‌توان نتیجه گرفت که مطابق با مدل لانگمیور، جذب ماده رنگزا در مکان‌های همگن صورت می‌گیرد.

مقادیر  $Q_0$  در جدول ۶ بخوبی نشان می‌دهد که ظرفیت جذبی جاذب زیستی پلیمری کیتوسان- دندریمر بسیار بالا بوده و پتانسیل حذف آلاینده‌های رنگی را از پساب‌های حاوی مواد رنگزای مستقیم

## - مراجع

1. S. G. Muntean, S. Coseri, G. Simu, O. Paska, Sorption of direct dyes from aqueous solution onto synthetic adsorbent, Kinetic study. *14th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-14)*, 2010, <http://www.sciforum.net>.
2. M. Wawrzkiewicz, Comparison of gel anion exchangers of various basicity in direct dye removal from aqueous solutions and wastewaters. *Chem. Eng. J.* 173(2011), 773-781.
3. A. Maljaei, M. Arami, N. M. Mahmoodi, Decolorization and aromatic ring degradation of colored textile wastewater using indirect electrochemical oxidation method. *Desalination* 249 (2009), 1074-1078.
4. R. Salehi, M. Arami, N. M. Mahmoodi, H. Bahrami, S. Khorramfar, Novel biocompatible composite (Chitosan-zinc oxide nanoparticle): Preparation, characterization and dye adsorption properties, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 80 (2010), 86-93.
5. G. S. Miguel, S. D. Lambert, N. J. Graham, A practical review of the performance of organic and inorganic adsorbents for the treatment of contaminated waters. *Chem. Technol. Biotechnol.* 81(2006), 1685-1696.
6. G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour. Technol.* 60(2006), 67-75.
7. Z. Aksu, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem* 40(2005), 997-1026.
8. N. K. Lazaridis, G. Z. Kyzas, A. A. Vassiliou, D. N. Bikiaris, Chitosan Derivatives as Biosorbents for Basic Dyes. *Langmuir* 23(2007), 7634-7643.
9. Y. Hamzeh, E. Azadeh, S. Izadyar, Removal of Reactive Remazol Black B from Contaminated Water by Lignocellulosic Waste of Canola Stalks. *PCCC* 5 (1390), 77-85.
10. G. A. F. Roberts, Chitin chemistry, Palgrave Macmillan, 1992, chapter 1, pp. 7-47.
11. R. Salehi, M. Arami, N. M. Mahmoodi, S. H. Bahrami, Acid Dyes Removal Using Chitosan in Single and Binary Systems. *PCCC* 4(1389), 199-206.
12. G. Crini, P. M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* 33(2008), 399-447.
13. F. Delben, P. Gabrielli, R. A. A. Muzzarelli, S. Stefancich, Interactions of soluble chitosans with dyes in water. II. Thermodynamic data. *Carbohydr. Polym.* 24(1994), 25-30.
14. M. Rinaudo, Chitin and chitosan: properties and applications. *Prog. Polym. Sci.* 31(2006), 603-32.
15. S. R. Blackburn, Natural Polysaccharides and Their Interactions with Dye Molecules: Applications in Effluent Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 2004(38), 4905-4909.
16. G. Gibbs, J. M. Tobin, E. Guibal, Influence of chitosan preprotonation on reactive black 5 adsorption isotherms and kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43(2004), 1-11.
17. M. S. Chiou, H. Y. Li, Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere* 50(2003), 1095-1105.
18. V. K. Mourya, N. N. Inamdar, Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore. *Reac. Func. Polym.* 68(2008), 1013-1051.
19. G. Crini, F. Gimbert, C. Robert, B. Martel, O. Adam, N.M. Crini, F. D. Giorgi, P. M. Badot, The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: batch studies. *J. Hazard. Mater.* 153(2008), 96-106.
20. A. Srinivasan, T. Viraraghavan, Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *J. Environ. Manage.* 91(2010), 1915-1929.
21. Z. Li, Y. Du, Biomimic synthesis of CdS nanoparticles with enhanced luminescence. *Mater. Lett.* 57(2003), 2480-2484.
22. J. Y. Chen, P. J. Zhou, J. L. Li, Y. Wang, Studies on the photocatalytic performance of cuprous oxide/Chitosan nanocomposites activated by visible light. *Carbohydr. Polym.* 72(2008), 128-132.
23. B. Klajnet, M. Bryszewska, Dendrimers: properties and application. *Acta Biochimica Polonica.* 48(2001), 199-208.
24. G. R. Newkome, C. D. Shreiner, Poly (amidoamine), polypropyleneimine, and related dendrimers and dendrons possessing different 1/2 branching motifs: An overview of the divergent procedures. *Polymer.* 49(2008), 1-173.
25. P. E. Froehling, Dendrimers and dyes: A review. *Dyes Pigments.* 48(2001), 187-195.
26. B. Hayati, N. M. Mahmoodi, M. Arami, F. Mazaheri, Dye Removal from Colored Textile Wastewater by Poly(propylene imine) Dendrimer: Operational Parameters and Isotherm Studies. *Clean – Soil, Air, Water* 39 (2011), 673-679.
27. C. Yiyun, Y. Jiepin, Effect of polyamidoamine dendrimers in decolorizing triarylmethane dye effluent. *Color Technol.* 121(2005), 72-75.
28. K. Ravikumar, S. Ramalingam, S. Krishnan, K. Balu, Application of response surface methodology to optimize the process variables for Reactive Red and Acid Brown dye removal using a novel adsorbent. *Dyes Pigments.* 70(2006), 18-26.
29. S. Sadri Moghaddam, M. R. Alavi Moghaddam, M. Arami, Response surface optimization of acid red 119 dye from simulated wastewater using Al based waterworks sludge and polyaluminium chloride as coagulant. *J. Environ. Manage.* 92(2011), 1284-1291.
30. M. Sadeghi-Kiakhani, M. Arami, K. Gharanjig, Dye removal from colored textile wastewater using chitosan-ppi dendrimer hybrid as a biopolymer: optimization, kinetic and isotherm studies. *J. Appl. Polym. Sci.* 127(2013), 2607-2019.
31. H. Sashiwa, H. Yajima, Y. Ichinose, N. Yamamori, J. Sunamoto, S. Aiba, Chemical modification of chitosan 16: Synthesis of polypropyleneimine dendrimer-chitosan hybrid. *Chitin Chitosan Res.* 9(2003), 45-51.
32. W. Tan, A. K. Arof, FT-IR studies on interactions among components in hexanoyl Chitosan-based polymer electrolytes. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 63(2006), 677-684.
33. H. Zhu, R. Jiang, L. Xiao, Y. Chang, Y. Guan, X. Li, G. Zeng, Photocatalytic decolorization and degradation of Congo Red on innovative crosslinked Chitosan/nano-CdS composite catalyst under visible light irradiation, *J. Hazard. Mater.* 169(2009), 933-940.
34. I. Uzun, Kinetics of the adsorption of reactive dyes by

- chitosan. *Dyes Pigm.* 70(2006), 76-83.
35. H. Momenzadeh, A. Khosravi, A. R. Tehrani-Bagha, K. Gharanjig, Investigation of the effective parameters on reactive dye removal from aqueous solution using chitosan nanoparticles emulsion. *J. Color.Sci. Tech.* 5(2011), 1-10.
36. Y. Hamzeh, E. Azadeh, S. Izadyar, Removal of reactive Remazol Black B from contaminated water by lignocellulosic waste of canola stalks. *J. Color. Sci. Tech.* 5(2011), 77-85.
37. Y. S. Ho, Adsorption of heavy metals from waste streams by peat. PhD Thesis: The University of Birmingham, UK, 1995.
38. Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process. Biochem.* 34(1999), 451-465.
39. I. Langmuir, Adsorption of gases on plain surfaces of glass mica platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40(1918), 1361-1403.
40. N. M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, Dye removal from colored textile wastewater using Pine Cone. *J. Color.Sci. Tech.* 5 (2011), 243-251.
41. M. J. Tempkin, V. Pyzhev, Recent modification to Langmuir isotherms. *Acta Physiochim. USSR.* 12(1940), 217-222.

Archive of SID