



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

موسی صادقی کیاخانی^۱، مختار آرامی^{۲*}، کمال‌الدین قرن‌جیگ^۳

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: ۹۱/۵/۱ 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: $pH = 2$ غلظت ماده رنگزا: 75 ppm ، زمان تماس: ۳۰ دقیقه و دما: 40°C مقدار رنگبری مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ با استفاده از کیتوسان-دندریمر به ترتیب برابر 5555.55 mg/g و 6134.97 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 لانگمیر تطابق خوبی دارند. نتایج این تحقیق نشان داد که زیست پلیمر کیتوسان-دندریمر دارای پتانسیل جذب بسیار بالا برای حذف آلاینده‌های رنگی پساب 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-Kiakhani¹, M. Arami^{2*}, K. Gharanjig^{2,3}

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

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

³ 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 mg/l ; duration time 30 minutes and temperature 40°C . The dye removal values of 5555.55 mg/g and 6134.97 mg/g were achieved with DR23 and DR81, respectively. The kinetic adsorption 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.

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 EPA^۱ و OECD^۲ به ترتیب حدود ۳۰٪ و ۲۰-۵٪ می‌باشد [۱، ۲]. پساب‌های رنگرزی یکی از بزرگترین منابع آلودگی هستند که اثرات مخربی بر روی محیط‌زیست ایجاد می‌کنند. با توجه به محدودیت‌های سخت‌گیرانه‌ای که برای ترکیب‌های آلی پساب‌های صنعتی وضع شده است، حذف مواد آلاینده 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 [۵، ۶]. 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 مقرون 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 [۷-۱۰]. لذا پلی‌ساکاریدها مثل نشاسته، سیکلودکسترین، کیتین و دیگر مشتقات آن مثل کیتوسان به مقدار زیادی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۱-۱۳]. از مطالعه کارهای تحقیقاتی به وضوح پیداست که یکی از رایج‌ترین روش‌های مدرن برای حذف آلاینده‌ها مخصوصاً آلاینده‌های رنگی صنعت نساجی استفاده از زیست پلیمر طبیعی کیتوسان و مشتقات آن می‌باشد [۱۴].

کیتوسان، یک آمینوپلی‌ساکارید 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 آنیونی را از طریق گروه‌های آمونوم 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 تیتانیوم و اکسید روی نیز می‌باشد [۲۱، ۲۲].

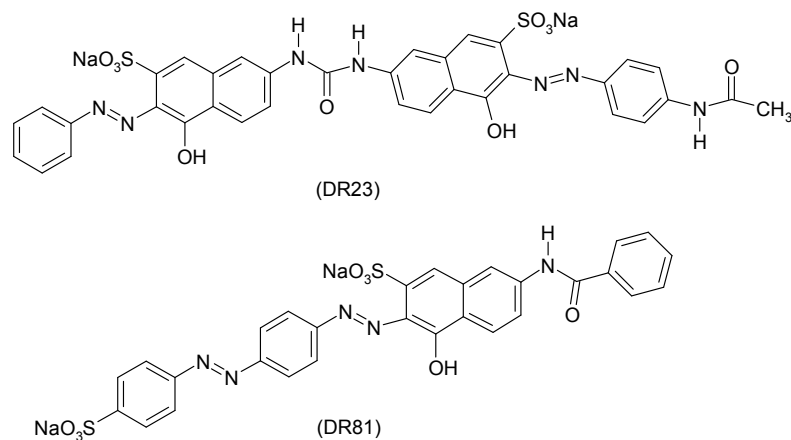
[۴]. استفاده از نانو مواد با توجه به ویژگی‌های شناخته شده‌ای که دارند قادرند با قرار گرفتن در بافت پلیمری کیتوسان ویژگی‌های منحصربفردی نیز در کیتوسان ایجاد کنند و کارایی و کاربردهای کیتوسان را افزایش دهند. یکی از موادی که دارای ساختار نانو بوده و امروزه از آن در زمینه‌های تحقیقاتی مختلف استفاده می‌شود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

دندریمرها گروهی از ماکرومولکول‌ها 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 [۲۳، ۲۴]. 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].

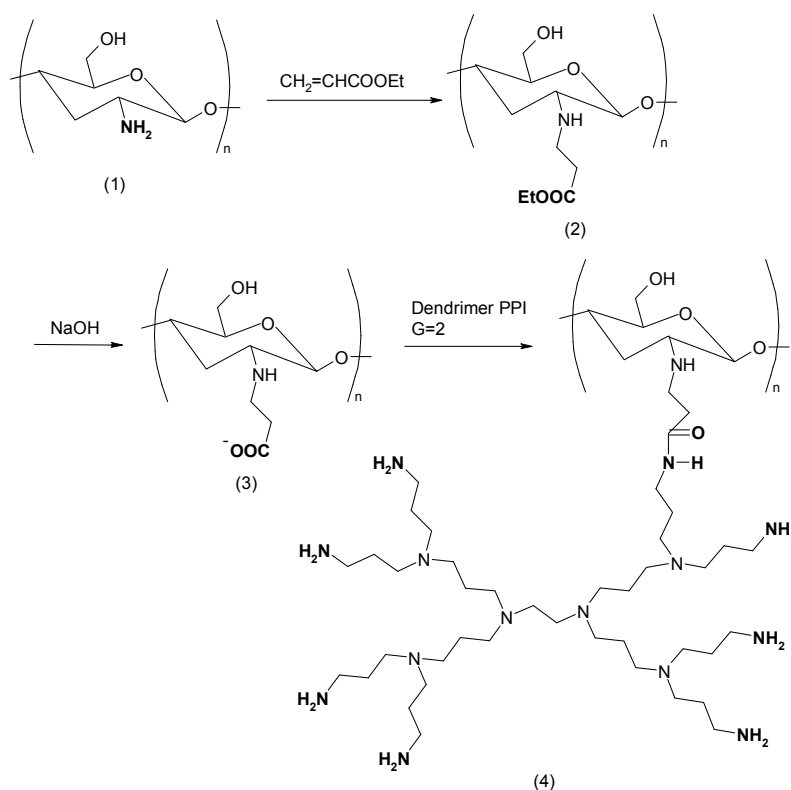
بررسی‌های ما نشان می‌دهد که ترکیب‌های کیتوسان و دندریمر را به تنهایی برای رنگبری محلول‌های رنگی به کار برده‌اند و هر یک دارای پتانسیل جذب بالایی نیز می‌باشند [۲۶، ۱۱]، اما تاکنون استفاده از ترکیب کیتوسان- دندریمر برای رنگبری پساب‌های رنگی حاوی مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ انجام نشده است (شکل ۱). به نظر می‌رسد که با اصلاح زیست پلیمر طبیعی کیتوسان با استفاده از ترکیب‌های دندریمری، کارایی 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: ایمیددار کردن) برای استفاده در فرآیند رنگبری محلول‌های رنگی حاوی مواد رنگزای 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 (ایمیددار کردن) (شکل ۲). متغیرهای تأثیرگذار بر فرآیند رنگبری محلول‌های رنگی مثل pH، غلظت ماده رنگزا، 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.

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 تعیین طول موج بیشینه و مقادیر جذب محلول‌های رنگی، از اسپکتروفوتومتر انتقالی Cecil 2021 استفاده شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

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

۲-۲- روش کار

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 تری اتیل آمین در حال هم زدن به محلول اضافه گردید. بعد از انجام واکنش، مخلوط واکنش سرد شد. محصول واکنش از طریق افزایش استن و بی کربنات سدیم رسوب داده شد. این رسوب صاف شده و در آب اشباع شده با بی کربنات 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 ۰,۱ مولار قرار داده شد تا pH به ۱۰-۱۲ 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.

سوپانسیون از N-کربوکسی اتیل کیتوسان (شکل ۲، ۳) در متانول تهیه شد. سپس دندریمر پلی پروپیلن ایمین نسل ۲ به محلول اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۳ روز در دمای اتاق هم زده 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 همگن کردن اندازه ترکیب کیتوسان-دندریمر برای استفاده در فرآیند رنگبری، پودر تهیه شده با استفاده از الک‌های با اندازه ۰,۲-۰,۴ میلی متر یکسان شدند.

۲-۲-۲- آزمایش‌های جذب

طراحی آزمایش‌ها به روش CCD

برای بررسی اثر عوامل اصلی و بهینه‌سازی فرآیند جذب سطحی با استفاده از جاذب زیستی سنتز شده در حذف مواد رنگزای موجود در پساب رنگرزی کالای نساجی از روش CCD استفاده شد. داشتن قابلیت دوران پذیری^۱ یکی از خاصیت‌های این روش است. این روش با

انتخاب یک مقدار مناسب برای ضریب α 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 عواملی 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 رنگزای 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 η 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 مقادیر مستقل در آزمایش به صورت کدنویسی شده می‌باشد.

1- Rotatability

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

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

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

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 رنگرزی تأیید می‌کند. علی‌رغم اهمیت خود عوامل، کلیه عبارت‌های مربعی به جز عبارت‌های مربوط به تداخل پارامترها با در نظر گرفتن سطح اطمینان ۹۵٪ برای پاسخ با اهمیت می‌باشند.

۳-۱- 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 ۰,۹۷۳ و ۰,۹۷۲ همبستگی بالا بین مقادیر مشاهده شده و پیش‌بینی شده برای بازدهی حذف مواد رنگزا از پساب رنگرزی را به ترتیب برای مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ نشان می‌دهد که تأییدکننده اعتبار مدل می‌باشد.

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

عبارت	۲۳			۸۱		
	ضریب	T	P	ضریب	T	P
ثابت	۵۵,۷۶	۶۵,۷۸	۰,۰۰۰	۷۸,۸۶	۳۳,۱۷	۰,۰۰۰
X ₁	-۲۴,۱۹	-۵۲,۸۴	۰,۰۰۰	-۲۶,۸۹	-۲۰,۹۴	۰,۰۰۰
X ₂	-۴,۷۰	-۱۰,۲۶	۰,۰۰۱	-۳,۶۹	-۲,۸۷	۰,۰۱۱
X ₃	۴,۰۳	۸,۸۱	۰,۰۰۰	۴,۴۵	۳,۴۶	۰,۰۰۳
X ₄	۳,۸۵	۸,۴۲	۰,۰۰۰	۳,۴۹	۲,۷۲	۰,۰۱۵
X ₁ ²	-۲,۴۴	-۵,۸۲	۰,۰۰۰	-۸,۴۷	-۷,۲۰	۰,۰۰۰
X ₂ ²	-۲,۶۵	-۶,۳۲	۰,۰۰۰	-۷,۱۱	-۶,۰۴	۰,۰۰۰
X ₃ ²	-۰,۸۳	-۱,۹۸	۰,۰۶۵	-۴,۸۸	-۴,۱۵	۰,۰۰۱
X ₄ ²	-۱,۱۷	-۲,۸۰	۰,۰۱۳	-۳,۳۲	-۲,۸۳	۰,۰۱۲
X ₁ X ₂	۳,۶۷	۶,۵۶	۰,۰۰۰	۴,۰۳	۲,۵۶	۰,۰۲۱
X ₁ X ₃	-۰,۴۲	-۰,۷۶	۰,۰۴۵	-۱,۲۲	-۰,۷۷	۰,۰۴۴
X ₁ X ₄	-۲,۲۱	-۳,۹۵	۰,۰۰۱	-۰,۵۰	-۰,۳۲	۰,۰۷۵
X ₂ X ₃	۱,۰۳	۱,۸۴	۰,۰۸۴	۰,۵۰	۰,۳۱	۰,۰۷۵
X ₂ X ₄	۰,۰۸	۰,۱۴	۰,۰۸۸	۰,۸۴	۰,۵۳	۰,۵۹۸
X ₃ X ₄	۰,۰۱	۰,۰۲	۰,۰۹۸۲	۰,۷۵	۰,۴۸	۰,۶۳

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

منبع	درجه آزادی		مجموع مربعات		میانگین مربعات		F		P	
	۲۳	۸۱	۲۳	۸۱	۲۳	۸۱	۲۳	۸۱	۲۳	۸۱
	رگرسیون	۱۴	۱۴	۱۵۹۹۳,۱	۲۲۳۳۷,۷	۱۱۴۲,۴	۱۵۹۵,۶۵	۲۲۷,۰۷	۴۰,۳۴	۰,۰۰۰
خطی	۴	۴	۱۵۳۲۵,۷	۱۸۴۵۰,۷	۳۸۳۱,۴	۴۶۱۲,۷	۷۶۱,۵۸	۱۱۶,۶۲	۰,۰۰۰	۰,۰۰۰
مربع	۴	۴	۳۵۲,۱	۳۵۷۳,۷	۸۸,۰	۸۹۳,۴	۱۷,۴۹	۲۲,۵۹	۰,۰۰۰	۰,۰۰۰
اثر تداخل	۶	۶	۳۱۵,۴	۳۱۳,۴	۵۲,۶	۵۲,۲	۱۰,۴۵	۱,۳۲	۰,۰۰۰	۰,۳۰۴
خطای باقیمانده	۱۶	۱۶	۸۰,۵	۶۳۲,۹	۵,۰	۳۹,۶	-	-	-	-
عدم برازش	۱۰	۱۰	۷۷,۳	۶۳۱,۱	۷,۷	۶۳,۱	۱۴,۵۷	۲۱۵,۹۴	۰,۰۰۲	۰,۰۰۰
خطای خالص	۶	۶	۳,۲	۱,۸	۰,۵	۰,۳	-	-	-	-
کل	۳۰	۳۰	۱۶۰,۷۳	۲۲۹۷۰,۶	-	-	-	-	-	-

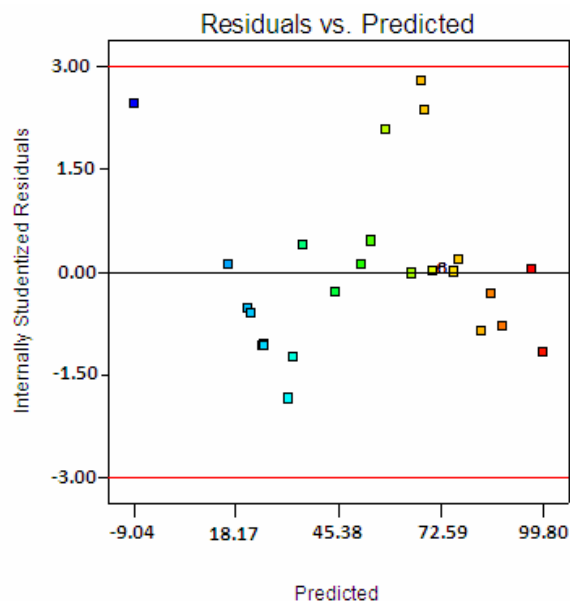
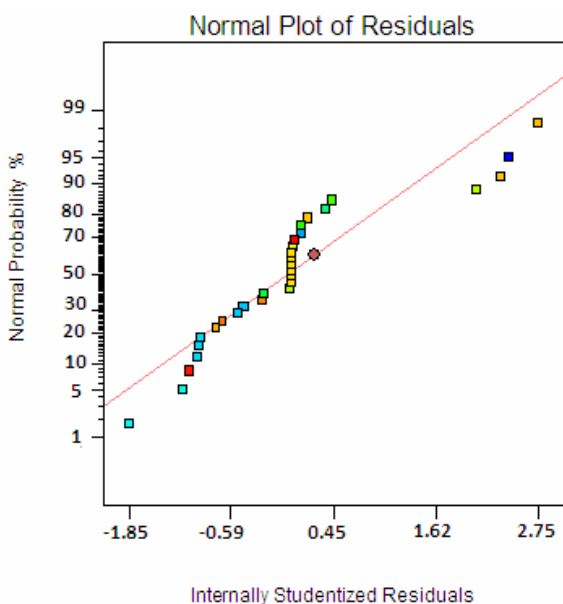
رنگزای به کار رفته شبیه یک خط مستقیم می‌باشد. بنابراین فرض نرمال بودن برای مدل رضایت‌بخش می‌باشد. همچنین درستی تطبیق مدل توسط نمودار مانده‌ها در مقابل مقادیر تطبیق یافته بررسی گردید. برای اطمینان از مدل و معتبر بودن آن، نباید یکسری نقاط در خارج از محدوده مجاز مشاهده شوند. شکل ۳ الگوی تصادفی مانده‌ها 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 در نظر گرفتن سطح اطمینان ۰,۹۵) است که نشان می‌دهد مدل چندجمله‌ای درجه دوم با نتایج آزمایشگاهی به خوبی منطبق شده است.

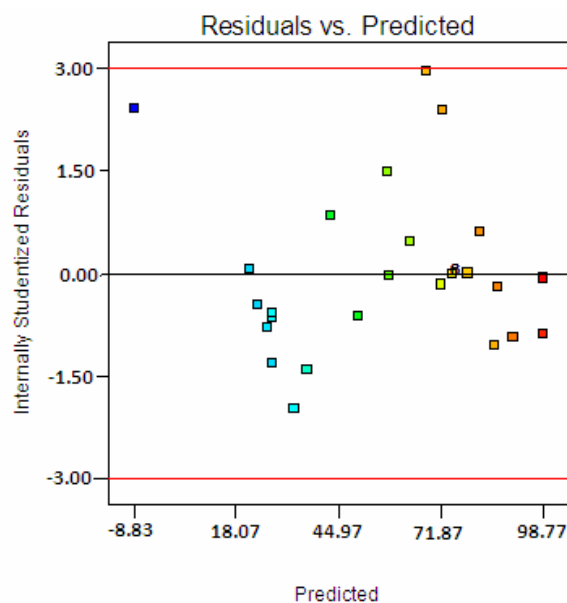
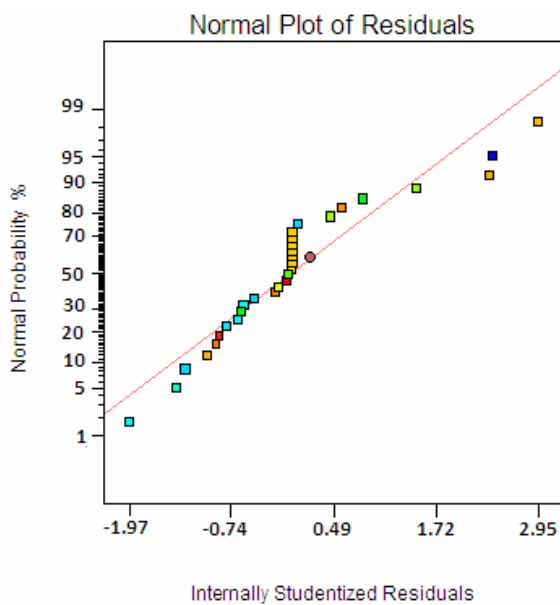
نمودارهای مانده: نمودارهای احتمال نرمال و نمودارهای مانده در مقابل مقادیر تطبیق یافته در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در نمودار احتمال نرمال مشاهده می‌شود، نمودار برای هر دو ماده

مثبت شود، در نتیجه به جذب مواد آنیونی مثل مواد رنگزای مستقیم تمایل پیدا می کند. به همین منظور عوامل مؤثر در مقدار برداشت مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ از محلول های آبی مورد بررسی قرار می گیرد.

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 آمیددار کردن باعث شده است تا جاذب زیستی سنتز شده در محیط اسیدی دارای بار



(a)



(b)

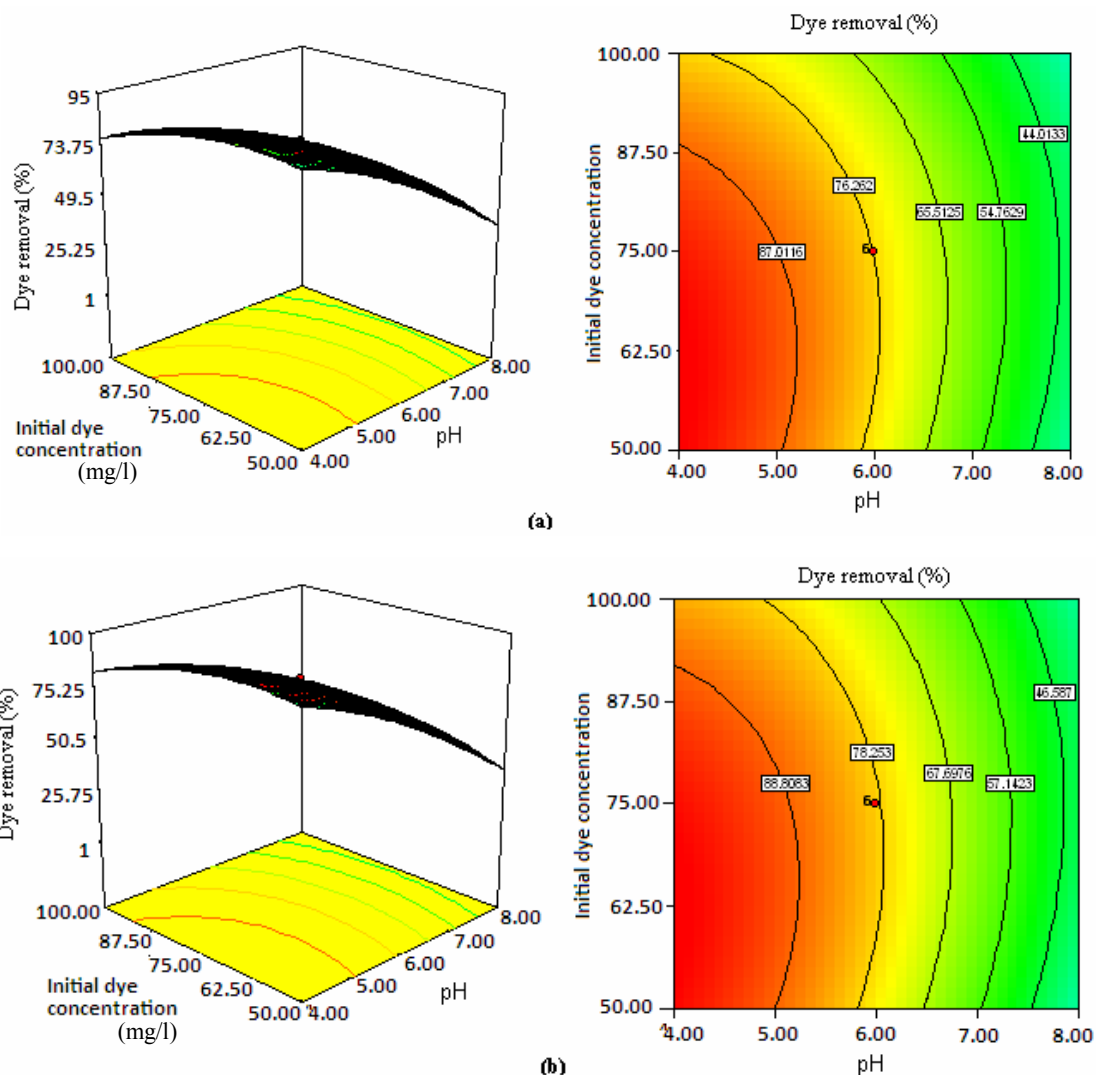
شکل ۳: نمودار احتمال نرمال و نمودار مانده ها در مقابل مقادیر تطبیق یافته برای حذف مواد رنگزای مستقیم از پساب رنگرزی (a) ماده رنگزای مستقیم قرمز ۲۳، (b) ماده رنگزای مستقیم قرمز ۸۱.

۳-۲-۱- اثر pH

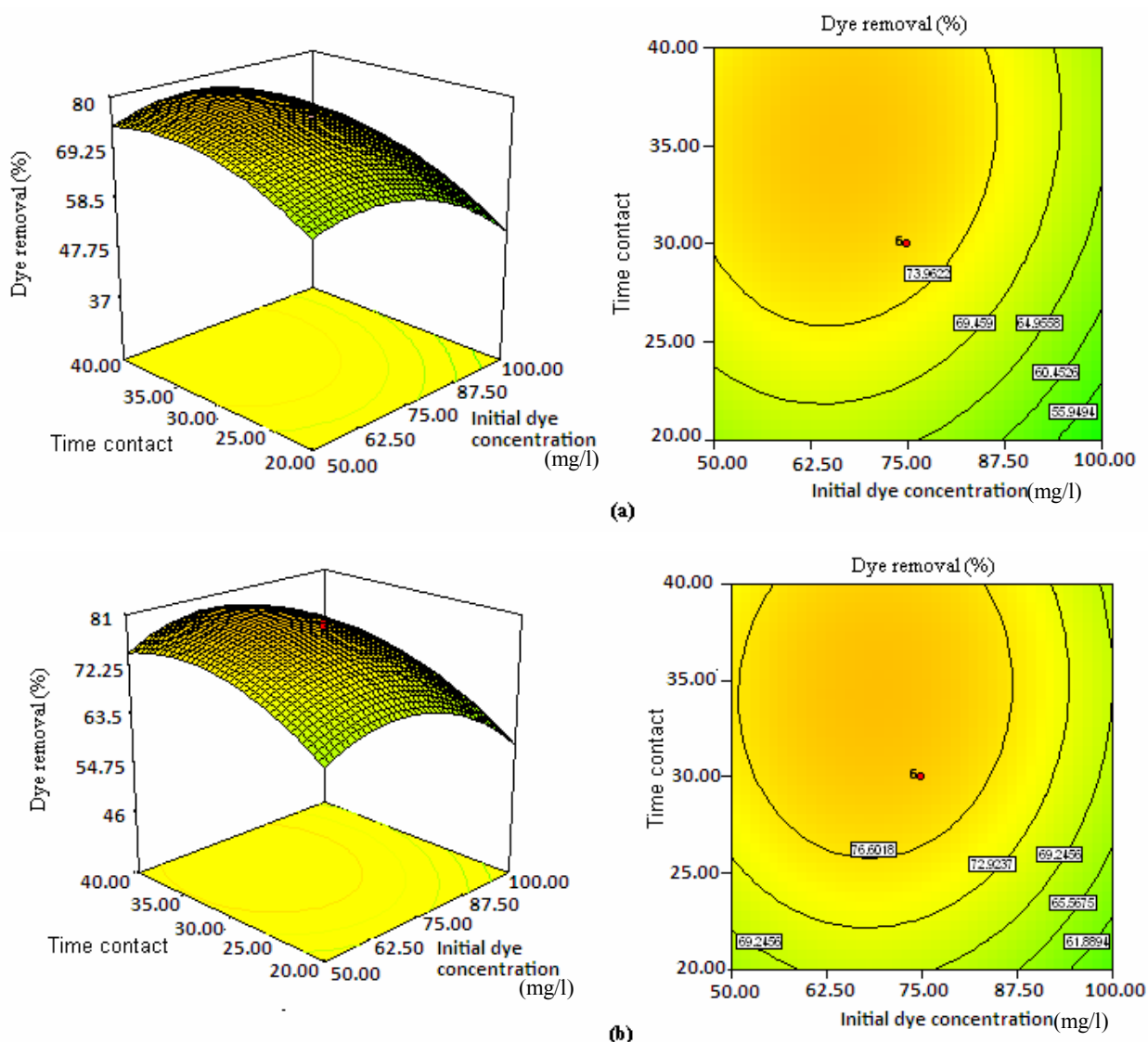
یکی از عوامل مهم در فرآیند رنگبری pH محلول است. pH می‌تواند بر روی خصوصیات جاذب و جذب شونده تأثیر بگذارد. برای بررسی اثر این عامل، ابتدا پایداری مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و ۸۱ در مقادیر مختلف pH بررسی شد و مشخص گردید که ماده رنگزا در pH محدوده ۱۰-۲ پایدار است. لذا کلیه آزمایش‌های جذب به منظور اثر pH در مقادیر ۱۰-۲ 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 [۳۴، ۴]. نتایج نشان می‌دهد که در pH برابر ۲، بیشترین مقدار جذب ماده رنگزا اتفاق افتاده است.

۳-۲-۲- اثر غلظت اولیه ماده رنگزا

اثر غلظت اولیه ماده رنگزا بر روی مقدار رنگبری در غلظت‌های مختلف ۱۰۰-۲۵ 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 رنگزای 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 ۷۵ mg/l محلول ماده رنگزا مقدار رنگبری به صورت قابل قبولی صورت گرفته 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 هم‌زمان 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:

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

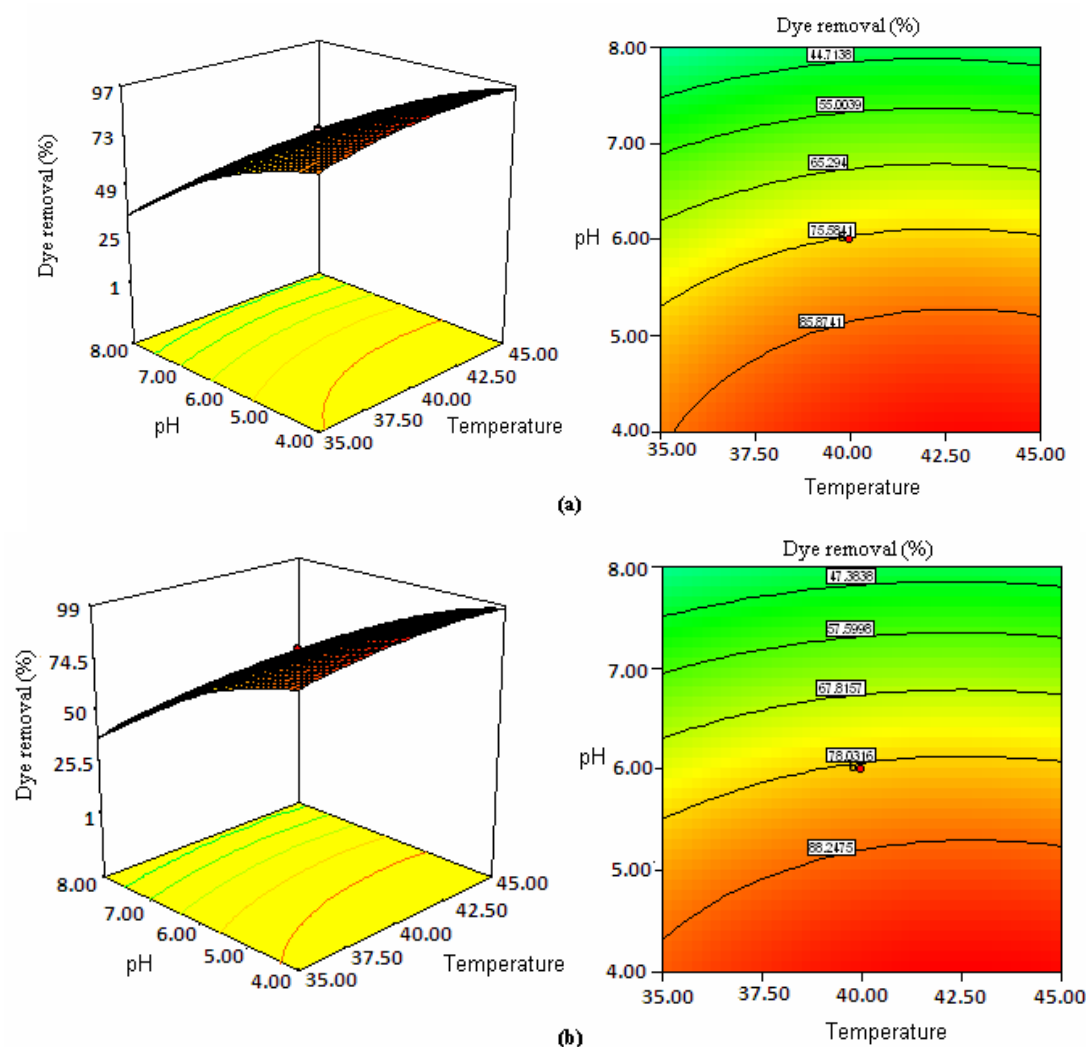
به طوری که q_e مقدار ماده رنگزای جذب شده در حالت تعادل (mg.g^{-1}) ، q_t مقدار ماده رنگزای جذب شده در زمان t ، k_1 ثابت تعادلی سرعت سینتیکی مرتبه اول (min^{-1}) می‌باشد.

۳-۲-۳- 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 مثبتی 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°C ، مقدار رنگبری به مقدار قابل قبولی صورت می‌گیرد [۱۹].

۳-۳- 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 (mg g^{-1}) در زمان t و k_p ثابت سرعت برای نفوذ درون ذره‌ای می‌باشد.

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

مقادیر q_e ، K_1 ، K_2 و R^2 (ضریب همبستگی) در مقادیر مختلف غلظت ماده رنگزا ($100-25 \text{ mg/l}$) 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 مجذور تعداد مکان‌های اشغال نشده است [۳۶-۳۸]. شکل خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بصورت رابطه (۴) می‌باشد:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (4)$$

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (۶)$$

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 لانگمیر 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:

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (۷)$$

به طوری که K_L ثابت لانگمیر و C_0 غلظت اولیه ماده رنگزا می‌باشد. R_L نشان‌دهنده نوع ایزوترم می‌باشد و $R_L = 0$ برگشت ناپذیر، $0 < R_L < 1$ 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.

۳-۴- بررسی ایزوترم جذب

معادله‌های ایزوترم زیادی مثل لانگمیر، 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 لانگمیر، 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 (pH=۲, T=۴۰ °C و مقدار جاذب ۰.۰۲ g/l).

ماده رنگزا	مدل نفوذ درون ذره ای			معادله شبه مرتبه دوم		
	R_3^2	c	K_p	R_2^2	K_2	(qe)Cal.
مستقیم	۰.۹۶۵	۹۶.۶۲	۱۴۴.۴	۰.۹۹۵	7.4×10^{-5}	۱۴۲۸.۵۷
	۰.۹۶۵	۷۱.۳۹	۲۹۴.۱	۰.۹۹۱	1.8×10^{-5}	۳۳۳۳.۳۳
	۰.۹۶۹	۶۸.۲۵	۴۲۲.۷	۰.۹۷۷	1.05×10^{-5}	۵۰۰۰
قرمز ۲۳	۰.۹۷۵	۶۷.۷	۵۳۹.۴	۰.۹۸۸	5.02×10^{-6}	۷۱۴۲.۸۵
	۰.۹۱۱	۶۶۴.۱	۶۵۴.۴	۰.۹۹۹	1.6×10^{-4}	۱۴۲۸.۵۷
	۰.۹۱۴	۵۲۲.۲	۵۴۶.۷	۰.۹۹۹	8.8×10^{-5}	۲۵۰۰
مستقیم	۰.۹۰۱	۴۵۸.۸	۴۲۰.۳	۰.۹۹۹	5.2×10^{-5}	۴۰۰۰
	۰.۸۹۲	۳۲۴.۰	۲۸۰.۳	۰.۹۹۹	3.2×10^{-5}	۵۲۶۳.۱۵
	۰.۹۹۱	۰.۰۹۰	۱۱۷۵.۹۸	۰.۹۹۱	۱۱۹۷.۹۱	۲۵
مستقیم	۰.۹۵۲	۰.۰۷۳	۲۴۳۱.۶۴	۰.۹۵۲	۲۳۸۵.۴۱	۵۰
	۰.۹۷۶	۰.۰۷۰	۳۳۶۶.۶۶	۰.۹۷۶	۳۳۹۸.۴۳	۷۵
	۰.۹۸۵	۰.۰۹۷	۶۱۱۵.۰۴	۰.۹۸۵	۴۱۱۴.۰۶	۱۰۰
قرمز ۲۳	۰.۹۸۰	۰.۰۹۴۶	۹۷۵.۱۹	۰.۹۸۰	۱۲۴۵.۶۹	۲۵
	۰.۹۸۴	۰.۹۴۱	۱۹۷۸.۳۳	۰.۹۸۴	۲۴۲۵.۲۸	۵۰
	۰.۹۷۷	۰.۰۸۸	۲۸۸۰.۰۴	۰.۹۷۷	۳۶۲۶.۴۳	۷۵
مستقیم	۰.۹۹۶	۰.۱۰۲	۴۴۷۵.۰۷	۰.۹۹۶	۴۶۷۹.۵۹	۱۰۰

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 g/l). (۰،۰۲)

ماده رنگزا	ایزوترم تمکین			ایزوترم فرندلیچ			ایزوترم لانگمیور		
	R_2^2	K_T	B_1	R_1^2	K_F	n	Q_0	K_L	R_L
مستقیم ۲۳	۰،۹۲۳	۳،۰۷۰	۴۲،۳۰	۰،۹۹۶	۱۴۱۲،۲۱	۲،۳۷۱	۵۵۵۵،۵۵	۰،۲۷۸	۰،۹۸۶
مستقیم ۸۱	۰،۹۷۳	۳۰،۷۴۲	۱۱۴۷،۲	۰،۹۷۵	۲۵۴۳،۸۹	۳،۲۳۲	۶۱۳۴،۹۷	۰،۶۷۶	۰،۹۹۴

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 آمیددار کردن 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 ۷۵ ppm و دمای 40°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 ۵۵۵۵،۵۵ mg/g و ۶۱۳۴،۹۷ mg/g و R^2 برابر ۰،۹۹۶ و ۰،۹۷۵ 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 آنیونی 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:

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

در مدل ایزوترم فرویندلیش، یک سطح ناهمگن با توزیع نایکنواختی 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 اگر $1/n$ 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، C_e 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 جذب‌شونده کاهش می‌یابد و در ثانی جذب با توزیع یکنواختی 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

۵- 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. Wawrzkiwicz, 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 protonation 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 Biochemica Polonica.* 48(2001), 199-208.
24. G. R. Newkome, C. D. Shreiner, Poly (amidoamine), polypropylenimine, 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 triarylmetane 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 Pigment*. 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.