



حذف ماده رنگزای کاتیونی بازیک بنفش ۱۶ (BV16) از محلول‌های آبی با استفاده از دندریمر

پلی آمیدوآمین نسل ۲ (PAMAM-G2)

خدیجه دیده‌بان^{۱*}، سید احمد میرشکرایه^۲، غلامرضا رجیبی^۳، جعفر عظیم‌وند^۴
۱- استادیار، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۹۳۹۵-۳۶۹۷۲
۲- استاد، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۹۳۹۵-۳۶۹۷۲
۳- کارشناس ارشد، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۹۳۹۵-۳۶۹۷۲
۴- دانشجوی دکتری، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۹۳۹۵-۳۶۹۷۲
تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۷/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۳۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۶/۷/۲۳

چکیده

در این مطالعه دندریمر پلی آمیدوآمین نسل ۲ (PAMAM-G2) به عنوان جاذب برای رنگبری پساب حاوی ماده رنگزای بازیک بنفش ۱۶ (BV16) استفاده شد. به منظور مطالعه ویژگی‌های رنگبری جاذب، عوامل موثر بر فرآیند رنگبری همچون pH مقدار جاذب، غلظت ماده رنگزا و زمان تماس بررسی گردید. با افزایش pH، زمان تماس و غلظت اولیه ماده رنگزا، ظرفیت جذب q_e نیز افزایش یافت. در حالی که مقدار جاذب، با ظرفیت جذب رابطه معکوس داشت که می‌توان آن را به کاهش رقابت در میان مولکول‌های ماده رنگزا برای اتصال به جاذب نسبت داد. شرایط بهینه برای جذب ماده رنگزا در pH برابر ۱۱٫۸، مقدار جاذب 0.6 gr.L^{-1} ، غلظت ماده رنگزای 40 mg.L^{-1} و زمان تماس 100 min تعیین شد. از میان عوامل بررسی شده، pH بیشترین تاثیر را در ظرفیت جذب و درصد حذف ماده رنگزا فراهم نمود. به گونه‌ای که با تغییر pH از ۸ به ۱۱٫۸ درصد حذف ماده رنگزا از 68 mg.g^{-1} به 102 mg.g^{-1} افزایش یافت. ایزوترم حالت تعادل با مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مطابقت داده شد. نتایج تطابق خوبی با مدل ایزوترمی لانگمویر با ضریب همبستگی 0.994 نشان داده و بیشترین ظرفیت جذب در شرایط بهینه 114.38 mg.g^{-1} ارزیابی گردید. برای بررسی سینتیک جذب سطحی داده‌ها، از سه مدل شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای استفاده شد. سینتیک جذب سطحی در فرآیند جذب از مدل‌های شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای تبعیت نمود که با مقدار تجربی آن بسیار نزدیک بوده و نشان دهنده توانایی کنترل فرآیند جذب به وسیله عامل شیمیایی غلظت و نفوذ درون ذره‌ای است. نتایج نشان دهنده بازده و ظرفیت جذب مناسب در حذف ماده رنگزای BV16 به وسیله دندریمر PAMAM-G2 می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: رنگبری، دندریمر پلی آمیدوآمین نسل ۲، بازیک بنفش ۱۶، ایزوترم جذب، سینتیک جذب.

The Removal of the Cationic Dye Basic Violet 16 from Aquatic Solutions by Poly(amidoamine) G-2 Dendrimer (PAMAM-G2)

Kh. Didehban*, S. A. Mirshokraie, Gh. Rajabi, J. Azimvand

Department of chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran, P.O.Box: 19395-36972
Received: 16-10-2016 Accepted: 18-02-2017 Available online: 15-10-2017

Abstract

In this study, poly(amidoamine) G-2 dendrimer (PAMAM-G2) were applied as adsorbents for the removal of the dye from the effluent containing dye basic violet 16 (BV16). With increasing pH, contact time and initial dye concentration, increased adsorption capacity q_e . While the amount of adsorbent, the adsorption capacity was inversely. Which can be attributed to reduced competition among dye molecules to bind to the sorbent. The optimum conditions for dye adsorption was determined at pH 11.8, the amount of adsorbent 0.6 gr.L^{-1} , dye concentration 40 mg.L^{-1} and contact time 100 min . Among the factors studied, pH has provided the greatest impact on the adsorption capacity and the percentage of dye removal. So that by changing the pH from 8 to 11.8, increased the percentage of dye removal from 68 mg.gr^{-1} to 102 mg.gr^{-1} . Isotherm equilibrium was consistent with Langmuir isotherm models, Freundlich and Temkin. The results show good agreement with Langmuir isotherm model with a correlation coefficient 0.994 and the maximum adsorption capacity was evaluated at optimal conditions 114.38 mg.g^{-1} . For adsorption kinetics data, was used three models Pseudo-first-order, pseudo-second-order and influence between the particles. The sorption kinetics in the adsorption process followed the pseudo-second-order and intraparticle diffusion models. That is very close to the experimental value, and represents the ability to control the adsorption process by chemical agent concentration and intraparticle diffusion. The results indicate the proper efficiency and adsorption capacity in removal of BV16 by the PAMAM-G2 dendrimer. J. Color Sci. Tech. 11(2017), 173-185©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Dye removal, Poly(amidoamine)G-2 dendrimer, Basic violet 16, Adsorption isotherm, Adsorption kinetic.

۱- مقدمه

حذف مواد خطرناک از قبیل ترکیبات آروماتیک، فلزات سنگین و مواد رنگزا از فاضلاب‌های صنعتی یکی از مسائل و نگرانی‌های بزرگ زیست‌محیطی می‌باشد [۱، ۲]. مواد رنگزای مصنوعی به طور گسترده‌ای در رنگرزی پارچه، به عنوان افزوده در محصولات نفتی [۳، ۴]، پلاستیک‌سازی، تهیه مواد غذایی، مواد آرایشی، کاغذسازی و صنعت فرش [۵] مورد استفاده قرار می‌گیرند. بیش از 7×10^5 تن و حدود ۱۰۰۰۰ نوع از مواد رنگزا و رنگدانه‌ها سالانه در جهان تولید می‌شوند که حدود ۱۰ تا ۱۵ این ترکیبات از طریق فاضلاب فرآیندهای مختلف رنگرزی دفع می‌شوند. قابل توجه است که بسیاری از پساب‌ها، همچون کارخانجات کاغذسازی و نساجی دارای پساب‌هایی با pH بسیار بالا می‌باشند که جهت حذف ماده رنگزای آنها که نوعا کاتیونی و سمی می‌باشند؛ می‌توان از موادی با pH بهینه در محیط قلیایی استفاده نمود. دندریمرها یک نوع از مواد جدیدی هستند که با توجه به گروه عاملی آمینی بر روی شاخه آنها، این شرایط را فراهم می‌آورند [۶، ۷].

ماده رنگزای BV16 در آب بسیار محلول و غیرفرار بوده و در گروه مواد رنگزای بازیگ قرار دارد و فام آن بنفش مایل به قرمز روشن است. این ماده رنگزا خطرناک و سمی محسوب می‌شود و اگر توسط انسان و یا حیوانات بلعیده شود، باعث بروز حساسیت، واکنش بر روی پوست و چشم، حمله تنفسی، سرطان‌زایی، سمیت برای دستگاه تناسلی و سیستم عصبی خواهد شد [۸]. از روش‌هایی که برای حذف مواد رنگزا استفاده می‌شود می‌توان به روش‌های فیزیکوشیمیایی، زیستی و شیمیایی اشاره نمود که روش‌هایی مانند ترسیب، شناورسازی، تبادل یونی، جذب سطحی [۹، ۱۰]، اکسایش با استفاده از کلر، ازن و یا سایر روش‌های پیشرفته اکسایش [۱۱] مانند الکترو اکسایش، فنتون، کاتالیزور نوری و ترکیبی از این روش‌ها، روش‌های غشایی مانند اسمز معکوس، استخراج حلال [۱۲-۱۴]، کاویتاسیون هیدرودینامیک [۱۵]، تجزیه زیستی هوازی، بی‌هوازی، انوکسیک و جذب زیستی توسط باکتری‌ها و قارچ‌ها را شامل می‌شوند [۱۶]. متأسفانه بسیاری از روش‌های فوق به علت هزینه‌های بالا و عدم کنترل در شرایط معمول، با استقبال کمی مواجه شده‌اند. از این میان استفاده از روش جذب سطحی با استفاده از مواد جدید بسیار مورد توجه واقع شده است [۱۶-۱۰]. از این مواد می‌توان به دندریمرها اشاره نمود که با ابعاد در حد نانو و سطح گسترده تماس، ظرفیت فوق‌العاده‌ای را جهت جذب فراهم می‌آورند [۱۷].

دندریمرها ماکرومولکول‌های دارای ساختار سه‌بعدی، منظم و پرشاخه‌اند. ساختار خاص این ترکیبات، آنها را دارای خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه نموده و از پلیمرهای خطی معمولی متمایز می‌سازد.

این خواص شامل دارا بودن شکل فشرده و تعداد زیادی گروه‌های انتهایی فعال و فضای خالی آزاد جهت جذب مولکول‌های میزبان بین شاخه‌ها می‌باشد [۱۹، ۱۸]. دندریمرها می‌توانند علاوه بر پیوندهای شیمیایی و جاذبه‌های الکترواستاتیکی، مولکول‌های ماده رنگزا را به وسیله گروه‌های موجود در سطح خود حمل و یا درون حفرات موجود در بین شاخه‌ها کپسوله کنند و از این طریق میزان درصد جذب را افزایش دهند [۲۰، ۲۱]. در حال حاضر بیش از ۵۰ خانواده از دندریمرها وجود دارند. سطوح چند عاملی آنها و حضور حفره‌های داخلی باعث شده که دندریمرها در موارد مختلف مانند استخراج مایع-مایع، نگهداری و انتقال فوتون‌های نور، صنعت کاغذ، علوم پزشکی و بهداشتی، پتروشیمی، فناوری اطلاعات، جوهرهای چاپ لیزری، کروماتوگرافی، حس‌گرهای نوری، کاتالیزورهای مؤثر و صنایع نساجی به کار گرفته شوند [۱۹، ۱۸]. اصلاح خواص سطحی الیاف پلی‌پروپیلن و پلی‌استر [۲۰]، بهبود خواص مواد رنگزای آلی [۲۱]، استخراج مواد رنگزا [۲۲]، اصلاح رفتار رنگرزی الیاف پنبه‌ای با مواد فعال [۲۳] و در نهایت بهره‌گیری از آنها به عنوان یک جاذب با بازده بالا جهت حذف مواد رنگ‌دهنده، از جمله کاربردهای انواع دندریمرها در صنایع نساجی محسوب می‌شوند [۲۴]. برای مثال رنگبری انواع مواد رنگزا با استفاده از دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین (PAMAM) و پلی‌پروپیلن ایمین (PPI) توسط محققین بررسی گردیده است [۲۵]. در این تحقیق دندریمر PAMAM-G2 به عنوان یک جاذب با شرایط بهینه در محیط‌های قلیایی جهت حذف ماده رنگزای کاتیونی BV16 مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه تاثیر جاذبه‌های الکترواستاتیکی که در دندریمرها بسیار حائز اهمیت بوده و در pH قلیایی ایجاد می‌شود مورد ارزیابی قرار گرفت و بدین ترتیب از بررسی محیط‌های اسیدی که فقط پیوندهای هیدروژنی در آنها مؤثرند و با پروتونه شدن ترکیب جاذب دندریمری، کاتیون ایجاد نموده و با ماده رنگزای کاتیونی دافعه شدید فراهم می‌آورد، صرف‌نظر شد. عوامل مؤثر بر فرآیند جذب ماده رنگزا مثل pH، مقدار جاذب، غلظت ماده رنگزا، زمان تماس و نیز مدل‌های ایزوترم و سینتیک‌های جذب جهت ارزیابی راندمان و ظرفیت جذب در جاذب مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

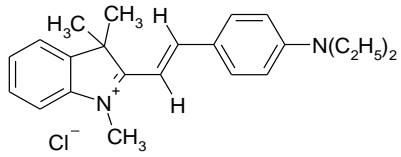
۲-۱- مواد

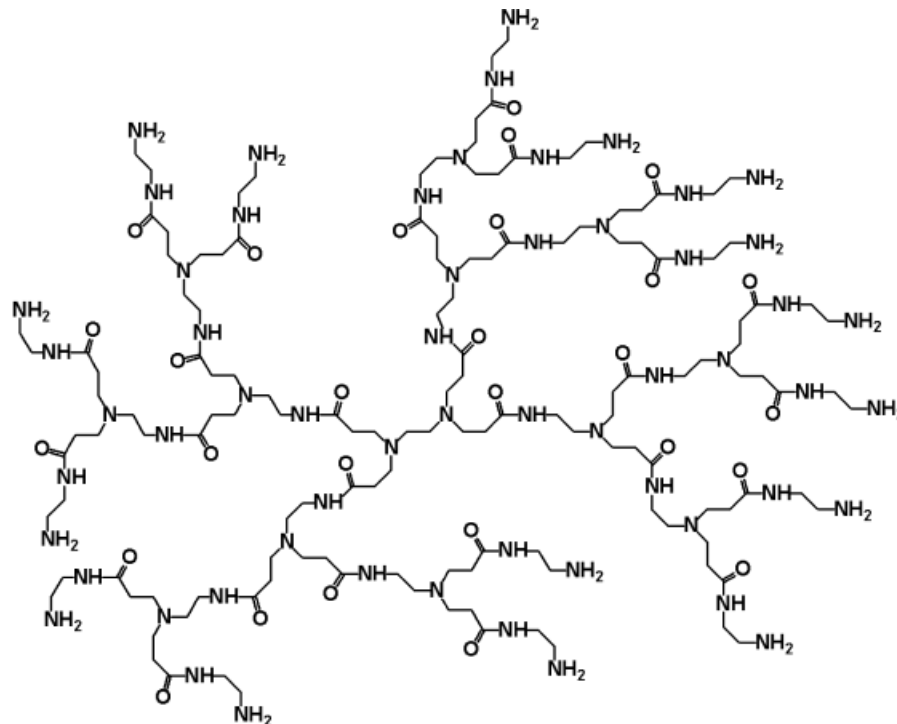
ماده رنگزای BV16 از شرکت الوان تاب خریداری گردید. ماده رنگزا بدون خالص‌سازی و به صورت محلول در آب دو بار تقطیر شده مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات فیزیکی و شیمیایی ماده رنگزا در جدول ۱ نشان داده شده است. دندریمر PAMAM-G2 با وزن مولکولی 3272 g/mol از دانشگاه فردوسی مشهد تهیه گردید.

۵۰ ml و بر روی شیکر با سرعت ۲۰۰ rpm انجام شد. نمونه‌های گرفته شده جهت سنجش غلظت نهایی ماده رنگزا بعد از هر مرحله آزمایش، از فیلتر عبور داده و میزان جذب محلول عبوری با دستگاه طیف‌سنج مدل Shimadzo-1700 ساخت ژاپن در طول موج بیشینه ۵۴۷ nm به دست آمد.

ساختار شیمیایی و ویژگی‌های آن به ترتیب در شکل ۱ و جدول ۲ ارائه گردیده است. همچنین سدیم هیدروکسید (۹۹٪) و هیدروکلریک اسید (۳۷٪) از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. جهت تهیه محلول ماده رنگزا، ۰.۰۵ g از BV16 را در حجم ۵۰۰ ml آب مقطر به حجم رسانده و تا زمان انجام آزمایشات در دمای ۴ °C نگهداری گردید. تمام آزمایشات در ارلن با حجم

جدول ۱: مشخصات فیزیکی و شیمیایی ماده رنگزای BV16 [۲۶].

نام شیمیایی	بازیک بنفش ۱۶
نام اختصاری	BV16
فرمول شیمیایی	C ₂₃ H ₂₉ ClN ₂
وزن مولکولی	۳۶۸,۵ g.mol ⁻¹
C.I.number	۶۳۵۹-۴۵-۱
λ _{max}	۵۴۷ nm
حلالیت در آب (۲۰ °C)	زیاد
ساختار شیمیایی	



شکل ۱: ساختار شیمیایی دندریمر PAMAM-G2.

۳- نتایج و بحث

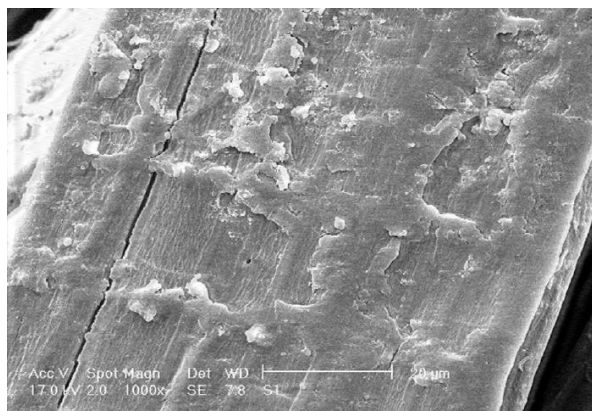
۳-۱- ریخت‌شناسی

به منظور بررسی ریخت‌شناسی در دندریمر از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده می‌گردد. ریخت‌شناسی جاذب دندریمر در شکل ۲ نشان داده شد [۱۷]. جاذب دارای ذرات همگن و به هم پیوسته است که در طول زنجیره‌ها به یکدیگر متصل و سطح همواری ایجاد شده است. اندازه ذرات ۲-۳ nm گزارش شده است. لذا با افزایش مساحت سطح، ظرفیت جذب ماده رنگزای کاتیونی را نیز افزایش می‌دهد. قابل توجه است که دندریمر دارای تخلخل بسیار کمی است و این بیانگر جذب شیمیایی توسط گروه‌های عاملی جاذب است.

۳-۲- عوامل موثر بر جذب

۳-۲-۱- تاثیر pH اولیه

نتایج حاصل از آزمایش تعیین pH بهینه در شکل ۳ به صورت R/ و q_e همراه با مقادیر انحراف معیار ثبت شد. با توجه به اینکه ماده رنگزای مورد استفاده کاتیونی می‌باشد؛ لذا جهت ایجاد جاذبه الکترواستاتیک، بار منفی در دندریمر ایجاد شد؛ برای این منظور هیدروژن‌های آمینی در جاذب دندریمر که خاصیت اسیدی پایینی دارند به وسیله محیطی با pH بالا کنده می‌شوند. بنابراین محدوده بررسی pH، محیط قلیایی انتخاب گردید. به عبارت دیگر در صورت استفاده از محیط اسیدی گروه‌های آمین موجود در دندریمر پروتونه شده و با ایجاد NH_3^+ نیروی دافعه شدیدی را با ماده رنگزای کاتیونی فراهم می‌آورد. بر این اساس در شرایط غلظت ماده رنگزا 20 mg.l^{-1} ، حجم محلول ماده رنگزا ۵۰ ml، مقدار جاذب 2 mg.l^{-1} و زمان ۲ min، تغییرات pH در فاصله ۸ تا ۱۲،۵ بررسی گردید. با افزایش pH از ۸ تا ۱۰ میزان حذف ماده رنگزا به ترتیب از ۷۸،۸۳ تا ۷۹،۷۲٪ به آرامی افزایش می‌یابد و پس از آن تا رسیدن به pH بهینه ۱۱،۸ روند افزایشی سریعی را به میزان ۹۲،۲۲٪ مشاهده می‌نمائیم.



شکل ۲: تصویر SEM در دندریمر PAMAM-G2 [۱۷].

جدول ۲: ویژگی‌های دندریمر PAMAM در سطوح G_0 ، G_1 ، G_2 [۱۹، ۲۰].

شماره سطح	وزن مولکولی	اندازه ابعاد (nm)	تعداد گروه‌های عاملی فعال در سطح
۰	۵۱۷	۱،۵	۴
۱	۱۴۳۰	۲،۲	۸
۲	۳۲۵۶	۲،۳	۱۶

۳-۲-۲- روش کار

تنظیم pH در تمام مراحل آزمایش با استفاده از سدیم هیدروکسید ۱N و هیدروکلریک اسید ۱N انجام گردید. عوامل مورد بررسی در این پژوهش شامل مقدار pH اولیه ۱۲،۵، ۱۲، ۱۱،۸، ۱۰، ۸، مقدار جاذب 0.6 ، 0.4 ، 0.2 ، 0.08 ، 0.05 ، غلظت اولیه ماده رنگزا 40 ، 30 ، 20 ، 10 ، 5 و زمان تماس واکنش 100 ، 90 ، 80 ، 70 ، 60 ، 50 ، 40 ، 30 ، 20 ، 10 می‌باشد. برای اطمینان از تکرارپذیری نتایج هر آزمایش دوبار تکرار و میانگین اعداد گزارش شد. شروع آزمایش‌ها جهت تعیین pH بهینه در شرایط مقدار جاذب 0.6 gr ، غلظت ماده رنگزا 40 mg.l^{-1} ، دمای $25 \pm 2^\circ \text{C}$ و با تغییر pH انجام شد. در مراحل بعدی مقادیر بهینه برای دیگر متغیرهای مقدار جاذب، غلظت ماده رنگزا و زمان تماس به دست آمد. مقدار ماده رنگزای جذب شده در زمان تعادل ($q_e(\text{mg.gr}^{-1})$) و بازده حذف ماده رنگزا (R/%) به ترتیب توسط رابطه‌های ۱ و ۲ تعیین گردید [۲۷، ۲۸].

$$q_e = (C_0 - C_e) V / M \quad (1)$$

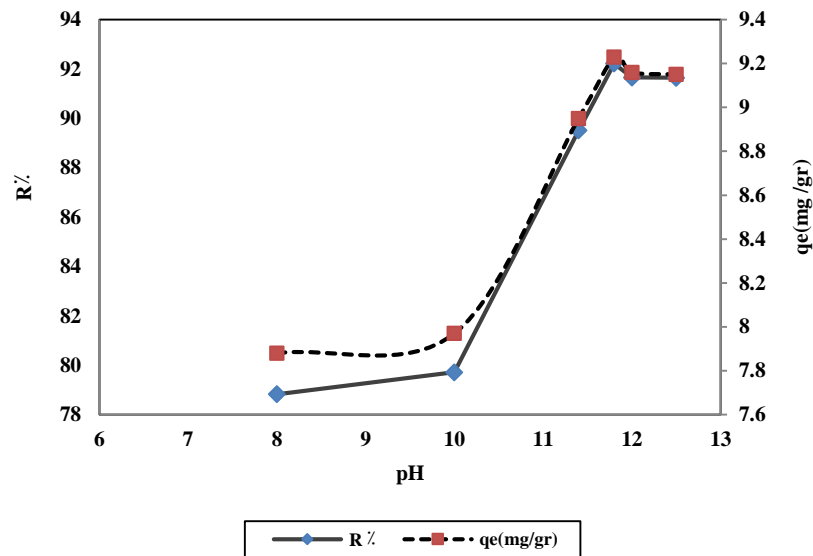
$$\%R = 100(C_0 - C_e) / C_0 \quad (2)$$

در این روابط C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی ماده رنگزا در محلول (mg.l^{-1})، V حجم محلول (l)، M جرم جاذب (gr)، q_e مقدار ماده رنگزای جذب شده در زمان تعادل (mg.gr^{-1}) می‌باشد.

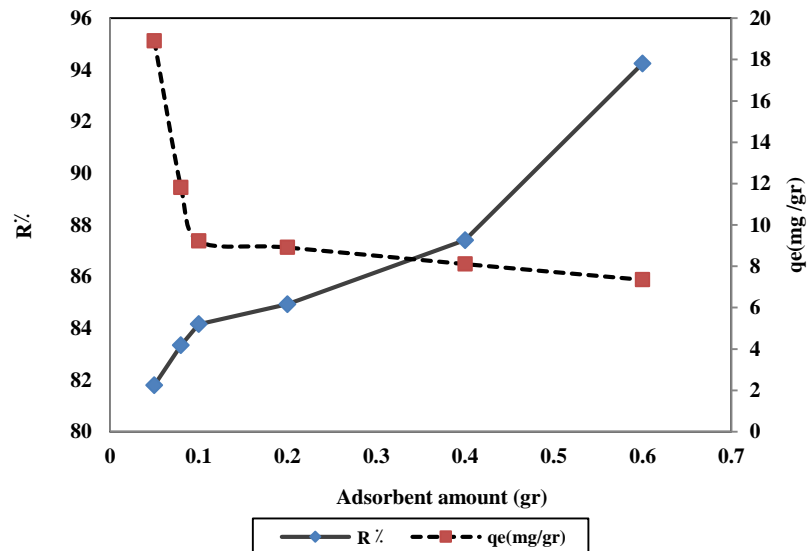
برای تعیین pH نقطه بار صفر (pH_{zpc})، از محلول NaCl با غلظت 0.01 M در بشر 250 ml ریخته و pH_0 آن با استفاده از هیدروکسید سدیم و هیدروکلریک اسید ۱N بین ۲ تا ۱۲ تنظیم و سپس به هر بشر جداگانه 0.5 gr جاذب اضافه شد. پس از 24 h ، pH_F محلول‌ها اندازه‌گیری و نمودار $\text{pH}_F - \text{pH}_0$ برحسب pH_0 رسم شد. نقطه طلاق نمودار با محور x ، pH_{zpc} و نقاط قبل و بعد از آن به ترتیب بیانگر حضور بار مثبت و منفی در جاذب است. pH_{zpc} برای جاذب مورد نظر برابر با ۷،۵ ارزیابی شد. لذا جهت بررسی جذب از طریق جاذبه‌های الکترواستاتیک pH بالاتر از ۷،۵ بررسی گردید.

ضایعات کشاورزی، حذف دو ماده رنگزای متیلن آبی و سبزی در محلول‌های آبی انجام گردید. مشاهده شد که با افزایش pH، کارایی حذف نیز افزایش می‌یابد [۲۹]. همچنین در مطالعه دیگری که توسط پاون و همکارانش انجام شد، مشاهده گردید با افزایش pH تا حدود ۱۲ بازده فرآیند تا ۹۶٪ افزایش می‌یابد [۳۰].

زیرا با افزایش pH میزان آمین‌هایی با بار منفی در محیط افزایش یافته و درصد جذب روند صعودی یافت. پس از آن به علت کاهش کمی آمین‌های دارای بار منفی، درصد جذب کاهش یافته و کمی روند نزولی مشاهده شد. ظرفیت جذب در pH بهینه ۱۱۰٫۵ mg/g مشاهده شد. این نتایج در مطالعات اخیر تایید گردید. در مطالعه کوشواها و همکارانش در سال ۲۰۱۱ بر روی کربن فعال حاصل از



شکل ۳: تاثیر pH در حذف ماده رنگزای BV16 (غلظت ماده رنگزا ۴۰ mg.l⁻¹، مقدار جاذب ۰٫۶ gr.l⁻¹ و زمان تماس ۱۰۰ min).



شکل ۴: تاثیر مقدار جاذب در حذف ماده رنگزای BV16 (غلظت ماده رنگزا ۴۰ mg.l⁻¹، pH برابر با ۱۱٫۸ و زمان تماس ۱۰۰ min).

و ظرفیت جذب ماده رنگزا برای جاذب دندریمر در ابتدا سریع و پس از گذشت حدود ۶۰ min، مقدار جذب با سرعت کمتری افزایش یافت. جذب سریع ماده رنگزا توسط جاذبها در زمانهای ابتدایی را می توان به مساحت سطح بالا در شکل جاذبها نسبت داد. بالاترین مقدار حذف ماده رنگزای BV16 از محلولهای آبی در زمان ۱۰۰ min به دست آمد. اما پس از گذشت این زمان، کارایی حذف تغییر نکرده و به حالت تعادل می رسد. این نتیجه به علت کاهش مکانهای فعال با گذشت زمان می باشد. به طور کلی با افزایش زمان تماس، ظرفیت جذب افزایش یافته و در یک زمان مشخص ثابت می ماند و پس از آن ماده رنگزای موجود در محلول حذف نمی شود. در این حالت مقدار ماده رنگزای جذب شده با مقدار واجذب شده در حالت تعادل قرار دارد. در زمان ۱۰۰ min، ظرفیت حذف و درصد حذف ماده رنگزا به ترتیب برابر 122.5 mg.g^{-1} و 94.31% به دست آمد و پس از آن بازده فرآیند حذف تقریباً به حالت تعادل رسید.

۳-۲-۴- تاثیر غلظت اولیه ماده رنگزا

اثر غلظت ماده رنگزای BV16 بر روی ظرفیت جذب و درصد حذف ماده رنگزا توسط جاذب دندریمر با تغییر غلظت اولیه ماده رنگزا مطالعه شد. نتایج در شکل ۶ به صورت $R\%$ و q_e همراه با مقادیر انحراف معیار ثبت شد. نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا، مقدار بیشتری از ماده رنگزا با سطح جاذب برهم کنش داشته و سبب افزایش ظرفیت جذب می شود. ظرفیت جذب در غلظت بهینه 40 mg.l^{-1} برابر با 95 mg.g^{-1} به دست آمد.

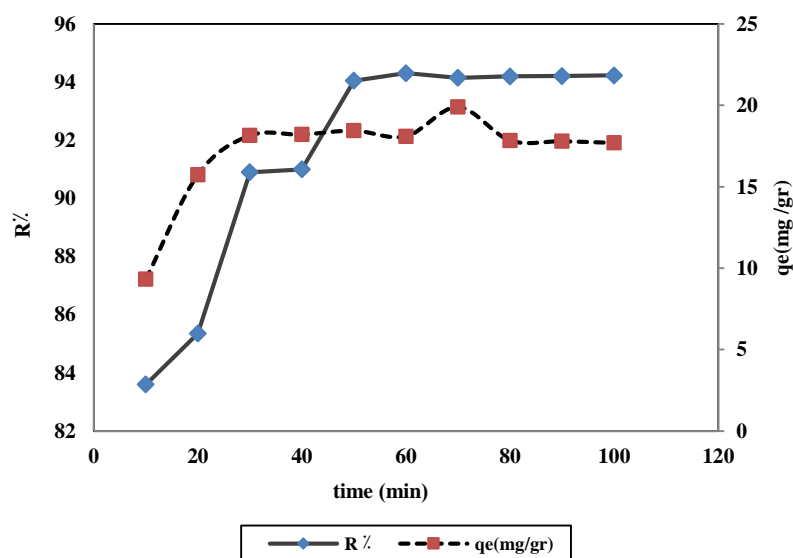
۳-۲-۳- تاثیر مقدار جاذب

تاثیر مقدار جذب در شکل ۴ به صورت $R\%$ و q_e همراه با مقادیر انحراف معیار ثبت شد. با افزایش در مقدار جاذب، درصد حذف ماده رنگزای BV16 نیز افزایش یافت و مقدار جاذب بهینه برابر با 0.5 g تعیین گردید. درصد حذف ماده رنگزا برای مقدار بهینه 0.6 g جاذب، برابر با 94.25% تعیین شد. همچنین با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب به طور قابل توجهی کاهش می یابد. زیرا در مقادیر پایین جاذب، رقابت شدیدتری میان مولکولهای ماده رنگزا برای اتصال با جاذب وجود دارد. در حالی که با افزایش مقدار جاذب، رقابت برای اتصال کاهش یافته و ظرفیت جذب نیز کاهش می یابد. قابل ذکر است که میزان ظرفیت جذب در مقدار جاذب بهینه برابر با 102.5 mg.g^{-1} است.

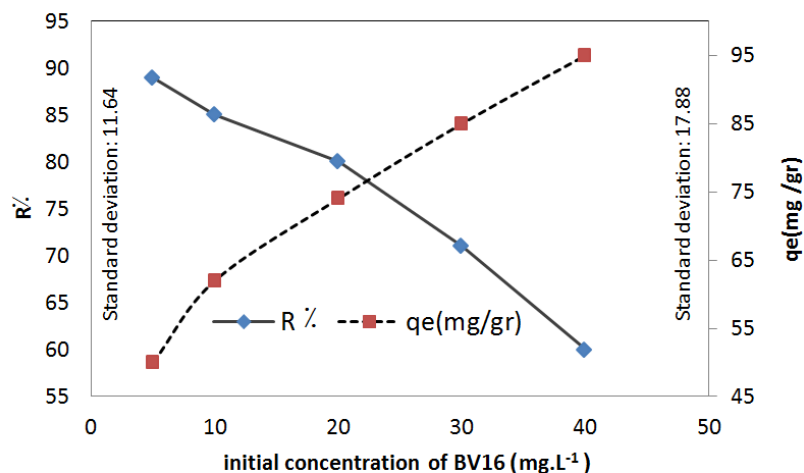
در این مطالعه با افزایش در میزان جاذب، کارایی فرآیند حذف ماده رنگزا از 81.8 به 94.25% افزایش می یابد. در واقع با افزایش مقدار جاذب در شرایط ثابت، مکانهای فعال و در دسترس برای جذب ماده رنگزا توسط PAMAM-G2 افزایش می یابد و در نتیجه بازده حذف ماده رنگزا R افزایش و ظرفیت جذب q_e کاهش می یابد. این نتیجه در مطالعه گانگ و همکارانش در حذف ماده رنگزای کاتیونی توسط پودر پوست بادام زمینی از فاضلاب مصنوعی، نیز بیان گردیده است [۳۱].

۳-۲-۳- تاثیر زمان تماس

اثر زمان تماس بر جذب ماده رنگزای BV16 در شکل ۵ به صورت $R\%$ و q_e همراه با مقادیر انحراف معیار ثبت شد. فرآیند درصد حذف



شکل ۵: تاثیر زمان تماس در حذف ماده رنگزای BV16 (غلظت ماده رنگزا 40 mg.l^{-1} ، pH برابر با ۱۱،۸ و مقدار جاذب 0.6 g.l^{-1}).



شکل ۶: تاثیر غلظت ماده رنگزای اولیه در حذف ماده رنگزای BV16 (زمان تماس ۱۰۰ min، pH برابر با ۱۱٫۸ و مقدار جاذب ۰٫۶ g.L⁻¹).

در مدل لانگمویر، فرض بر این است که جذب در یک سری مکان‌های همگن خاصی در درون جاذب اتفاق می‌افتد. مشخصه اساسی ایزوترم لانگمویر که شکل منحنی ایزوترم را نشان می‌دهد، یک پارامتر تعادلی ثابت و بدون بعد به نام R_L است، که از رابطه ۵ به دست می‌آید.

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (5)$$

در رابطه ۵ C_0 (mg.L⁻¹) غلظت اولیه ماده رنگزا در محلول است. اساس ایزوترم‌ها، در توصیف رفتارهای جزء جذب شونده و جاذب و همچنین ارائه مهمترین طرح از نوع جذب می‌باشد. در مدل لانگمویر، یک لایه از مولکول‌های ماده رنگزا، جذب شده و مقدار انرژی جذب در تمام سطوح جاذب یکسان گردیده و پیوندهای جذب برگشت‌پذیر فرض می‌شوند. در مدل فروندلیچ، مناطق موجود روی سطح جاذب، یکنواخت نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند [۳۵]. در واقع در مدل ایزوترم فروندلیچ، یک سطح ناهمگن با توضیح غیریکنواختی از گرمای جذب، فرآیند جذب را انجام می‌دهد. K_F ظرفیت جذب در غلظت واحد و $1/n$ شدت جذب سطحی است. ارتباط مقدار R_L با نوع ایزوترم لانگمویر و n با نوع ایزوترم فروندلیچ در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳: ارتباط میان مقادیر R_L و $1/n$ با نوع ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ [۳۵].

ایزوترم لانگمویر		ایزوترم فروندلیچ	
مقدار R_L	نوع ایزوترم	مقدار n	نوع ایزوترم
$R_L > 1$	نامطلوب	$1/n > 1$	نامطلوب
$R_L = 1$	خطی	$1/n = 0$	برگشت‌پذیر
$0 < R_L < 1$	مطلوب	$0 < 1/n < 1$	مطلوب
$R_L = 0$	برگشت‌ناپذیر		

مطالعات مشابهی در بررسی غلظت اولیه برای حذف ماده رنگزا BR2 انجام شده است. مطابق این مطالعات با افزایش غلظت اولیه، ظرفیت جذب نیز افزایش یافته است [۴۳]. از سوی دیگر، با افزایش غلظت‌های بیشتر ماده رنگزا، تعداد مولکول‌های ماده رنگزا در واحد سطح افزایش و درصد حذف ماده رنگزا کاهش یافت. به طوری که با افزایش غلظت از ۵ تا ۴۰ mg.L⁻¹، درصد حذف ماده رنگزا در شرایط بهینه از ۸۹٫۲٪ به ۶۰٫۱٪ کاهش یافت. در مطالعه‌ای که توسط انتظار و همکارانش بر روی حذف سریع و موثر راکتیو بلک ۵ با روش ترکیبی فراصوت و جذب انجام گرفت، نتیجه بالا به دست آمد [۳۲]. در مطالعه دیگری ختری و همکارانش نشان دادند که بازده حذف سبز مالاکیت بر روی خاک اره، با افزایش غلظت ماده رنگزا کاهش می‌یابد [۳۳].

۳-۳- ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب، معادلاتی را برای تشریح حالت تعادل جزء جذب شونده بین فاز جامد و سیال ارائه می‌نماید [۱۸]. داده‌های تجربی جذب، با مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. معادله خطی آنها به ترتیب برابر رابطه‌های ۳ و ۴ می‌باشد.

$$C_e/q_e = 1 / (q_{max} \cdot K_L) + (C_e/q_{max}) \quad (3)$$

$$\log q_e = \log K_F + 1/n (\log C_e) \quad (4)$$

در روابط بالا K_L (l.g⁻¹) ثابت ایزوترم لانگمویر، q_{max} (mg.g⁻¹) حداکثر ظرفیت جذب، n و K_F (mg.L⁻¹) ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ، C_e (mg.L⁻¹) غلظت ماده جذب شونده در فاز مایع پس از رسیدن به حالت تعادل و q_e (mg.g⁻¹) مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب است [۳۴].

همچنین ایزوترم فروندلیچ $1/n$ برابر ۱٫۱ بوده و نامطلوب خواهد بود. همچنین ایزوترم لانگمویر در مقایسه با ایزوترم تمکین ضریب همبستگی بزرگتری دارد. لذا مدل ایزوترمی لانگمویر با ضریب همبستگی $R^2=0.994$ مناسب ترین مدل برای جذب سطحی رنگزای BV16 است که نشان می دهد جذب سطحی عمدتاً به صورت تک لایه و سطح جاذبها همگن است. بیشترین ظرفیت جذب در مدل لانگمویر برابر با $114.38 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ به دست آمد که به مقادیر تجربی به دست آمده از آزمایشها نزدیک بوده و آنها را تایید می نماید.

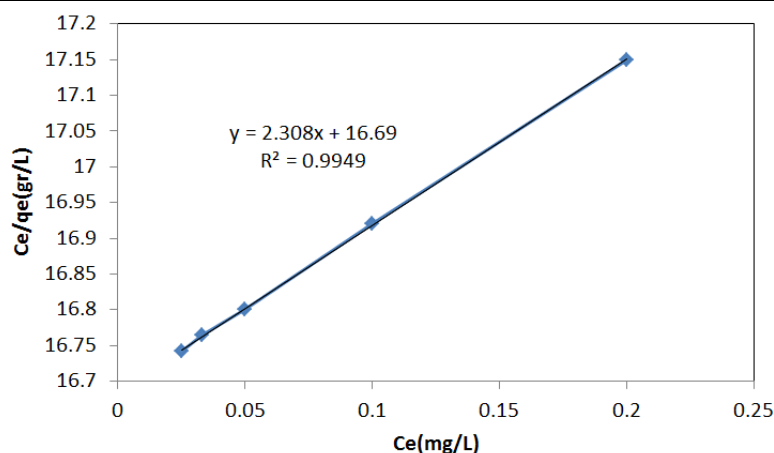
همچنین ایزوترم تمکین به صورت خطی و با رابطه ۶ می شود.

$$q_e = B_t \cdot \ln K_t + B_t \cdot \ln C_e \quad (6)$$

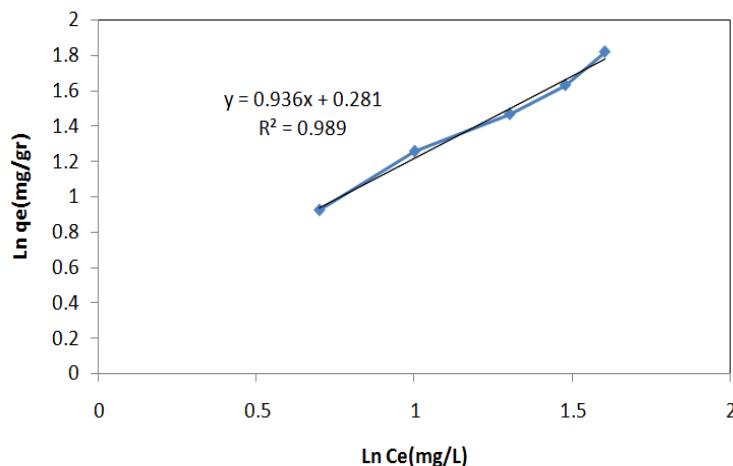
با استفاده از منحنی q_e بر حسب $\ln C_e$ می توان ثابت های ایزوترم B_t و K_t را به ترتیب از شیب و عرض از مبدا منحنی تعیین نمود [۳۵]. ضرایب تئوری در مدل های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین همراه با ضرایب همبستگی R^2 در جدول ۴ و شکل های ۷، ۸ و ۹ ارائه شده است. ایزوترم لانگمویر دارای R_L برابر ۰٫۰۸ و مطلوب است. اما در

جدول ۴: ضرایب ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب ماده رنگزای BV16 به وسیله (غلظت ماده رنگزا $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ، pH برابر با ۱۱٫۸، مقدار جاذب $6 \text{ gr}\cdot\text{l}^{-1}$ و زمان تماس 100 min).

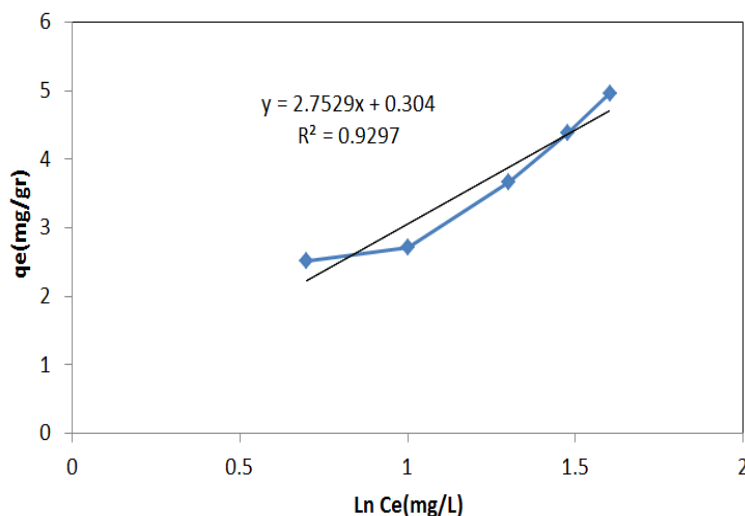
جاذب	دما (°C)	ایزوترم تمکین			ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمویر		
		R^2	B_t	K_t	R^2	R_L	n	R^2	q_m	K_L
دندریمر PAMAM-G2	۲۵	۰/۹۲۹	۲/۷۵	۱/۱۱۶	۰/۹۸۹	۰/۰۸	۰/۹۰۹	۱/۱۴	۱۱۴/۳۸	۰/۱۴۶



شکل ۷: منحنی ایزوترم لانگمویر برای حذف ماده رنگزای BV16.



شکل ۸: منحنی ایزوترم فروندلیچ برای حذف ماده رنگزای BV16.



شکل ۹: منحنی ایزوترم تمکین برای حذف ماده رنگزای BV16.

جدول ۵: مقایسه قابلیت جذب مواد رنگزای کاتیونی با استفاده از جاذب‌های گوناگون.

منبع	ظرفیت جذب ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-1}$)	جذب شونده کاتیونی	جاذب
۳۹	۶۷,۹۳	رودامین-B	پرلیت (نوعی سنگ آتشفشانی در طبیعت)
۴۰	۲۸	متیلن بلو	ساقه علف کرافتون
۴۱	۸۲,۶۴	متیلن بلو	دانه‌های کانوچو
۴۲	۲۶,۵۴	بیسمارک قهوه‌ای Y	پوسته کربنی آرکا
۴۳	۸,۹۸	بنفش متیل	کامپوزیت مغناطیسی کاپاکاراگینان و آکرلیک اسید
۴۴	۱۱,۶	بیسیک بلو ۱۵۹	پوست خام موز
۴۵	۱۴	بنفش متیل	هیدروژل بر پایه پلی‌آکریل آمید - کائولین
تحقیق حاضر	۱۱۴,۳۸	بازیک بنفش ۱۶	دندریمر پلی‌آمیدوآمین نسل ۲

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - (K_1 t) \quad (7)$$

q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) مقدار ماده رنگزای جذب شده در حالت تعادل، q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) مقدار ماده رنگزای جذب شده در زمان t و K_1 (min^{-1}) ثابت تعادلی سرعت سینتیکی مرتبه اول می‌باشد.

مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی، مرحله کندکننده سرعت است و فرآیندهای جذب سطحی را کنترل می‌کند و بر مبنای جذب فاز جامد می‌باشد که در آن سرعت اشغال مکان‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد مکان‌های اشغال نشده است. شکل خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به صورت رابطه ۸ است.

$$t/q_t = 1/(k_2 \cdot q_e^2) + (t/q_e) \quad (8)$$

K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) ثابت تعادلی سرعت سینتیکی مرتبه دوم می‌باشد [۳۶، ۳۷].

در جدول ۵، ظرفیت جذب به دست آمده از جذب ماده رنگزای BV16 توسط جاذب دندریمری، با تعدادی از مطالعات دیگر، مقایسه شد است. نتایج نشان می‌دهد که جاذب دندریمر PAMAM-G2، پتانسیل حذف ماده رنگزای کاتیونی BV16 از پساب‌های صنعتی، با بازده بالا را دارد.

۳-۴- سینتیک جذب

سینتیک جذب به منظور بررسی عوامل مؤثر بر سرعت فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای بیان کمی سینتیک جذب به کار می‌روند. مدل سینتیکی شبه مرتبه اول نشان می‌دهد که نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد و بر مبنای ظرفیت جامد می‌باشد. در این مدل تغییر در مقادیر جذب-زمان، متناسب با تعداد مکان‌های اشغال نشده در سطح جاذب است. شکل خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول به صورت رابطه ۷ است.

ضرایب همبستگی (R^2) برای مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای به یکدیگر نزدیک و بیش از ضریب همبستگی برای مدل سینتیکی شبه مرتبه اول است. این امر نشان می‌دهد فرآیند رنگبری با هر دو مدل شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای به خوبی توصیف می‌شود. لذا می‌توان نتیجه گرفت ماده رنگزا پس از گذر از فاز محلول، تحت تاثیر غلظت از فیلم جاذب دندریمر عبور و در خلل و فرج موجود در سطح جاذب قرار گرفته و جذب شیمیایی کامل گردیده است. همچنین ظرفیت جذب محاسباتی برای مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برابر $111,1 \text{ mg.g}^{-1}$ تعیین شد که با ظرفیت جذب تجربی $123,9 \text{ mg.g}^{-1}$ مطابقت خوبی را نشان می‌دهد و دلیل دیگری بر تبعیت سازوکار جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم می‌باشد.

البته با توجه به اینکه مقادیر ضریب C در مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای مخالف صفر بوده و از مبدا مختصات عبور نمی‌نماید. لذا غلظت و فرآیند نفوذ تنها مرحله‌های تعیین کننده سرعت جذب ماده رنگزا توسط جاذب دندریمر نبوده و فرآیندهای دیگری همچون تشکیل کمپلکس و یا تبادل یون از عوامل موثر در اتصال ماده رنگزای BV16 به جاذب دندریمری PAMAM-G2 محسوب شده و می‌توانند کنترل کننده جذب سطحی باشند.

همچنین برای انجام پدیده جذب سطحی سه مرحله مجزا باید انجام شود. مولکول‌های جذب شونده باید از فاز توده‌ای محلول به سطح ذره جاذب انتقال یابند. در این عمل، مولکول‌های جذب شونده باید از فیلم حلالی که ذره جاذب را احاطه کرده است عبور کنند. این مرحله به فرآیند نفوذ در فیلم معروف است. سپس مولکول‌های جذب شده به مکان‌هایی از جاذب که در داخل تخلخل‌ها موجودند انتقال می‌یابد. این فرآیند نیز به عنوان نفوذ در تخلخل بیان می‌شود. در ادامه ذره به سطح جاذب متصل و جذب می‌شود. بیان ریاضی مدل نفوذ درون ذره‌ای به صورت رابطه ۹ است [۳۷].

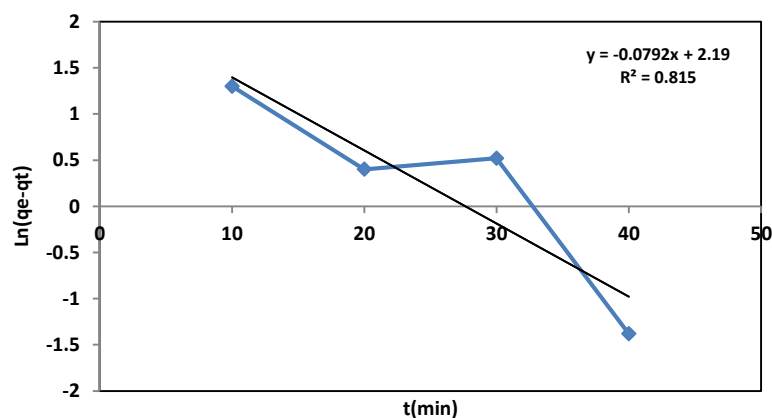
$$q_t = K_p \cdot t^{1/2} + C \quad (9)$$

که K_p ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای برحسب $\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ و C ثابت نفوذ درون ذره ای برحسب mg.g^{-1} است. با رسم q_t بر حسب $t^{1/2}$ مقادیر K_p و C به دست می‌آید.

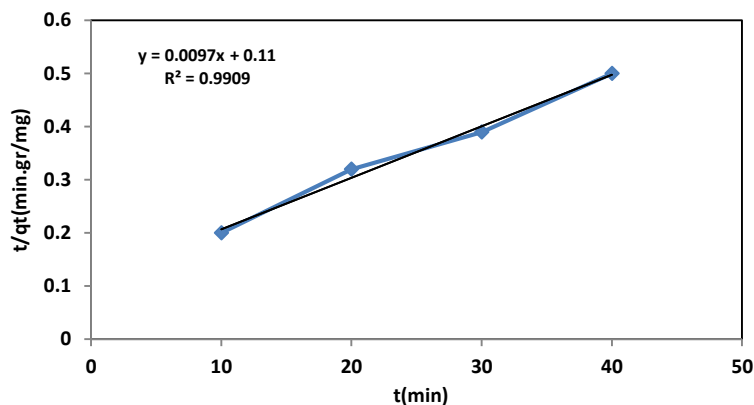
مقادیر K ، q_e و R^2 مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ بین ذره‌ای در جدول ۶ و معادلات آنها به ترتیب در نمودارهای ۱۰، ۱۱ و ۱۲ ارائه گردیده است. ضریب همبستگی R^2 در جاذب دندریمر برای مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، دوم و نفوذ بین ذره‌ای به ترتیب برابر ۰،۸۱، ۰،۹۹ و ۰،۹۷ محاسبه گردید.

جدول ۶: مقادیر مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای جذب ماده رنگزای BV16 (غلظت ماده رنگزا 40 mg.l^{-1} ، pH برابر با ۱۱،۸، مقدار جاذب $0,6 \text{ g.l}^{-1}$ و زمان تماس 100 min).

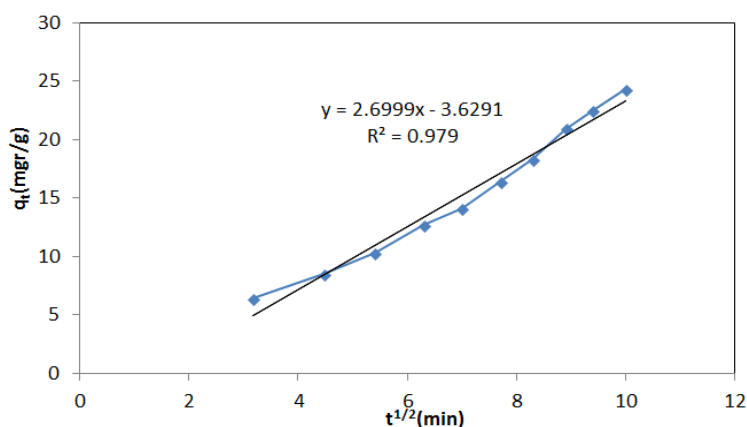
مدل نفوذ بین ذره‌ای			مدل شبه درجه اول			مدل شبه درجه دوم			$(q_e)_{Exp}$	دما ($^{\circ}C$)	نوع جاذب
R^2	K_p	C	R^2	$(q_e)_{Cal}$	K_1	R^2	$(q_e)_{Cal}$	K_2			
۰،۹۷	۲،۶۹	۳،۶۲	۰،۸۱	۸،۹	۰،۰۷۹	۰،۹۹	۱۱۱،۱	۰،۰۲۷	۱۲۳،۹	۲۵	دندریمر PAMAM-G2



شکل ۱۰: منحنی سینتیک شبه درجه اول برای حذف ماده رنگزای BV16.



شکل ۱۱: منحنی سینتیک شبه درجه دوم برای حذف ماده رنگزای BV16.



شکل ۱۲: منحنی سینتیک نفوذ درون ذره‌ای برای حذف ماده رنگزای BV16.

۴- نتیجه‌گیری

که یکی از دلایل محدودیت استفاده از جاذب دندریمری PAMAM-G در محیط‌های قلیایی، وجود هیدروژن‌هایی با خاصیت اسیدی پایین می‌باشد که می‌توان در مطالعات آتی با ایجاد کامپوزیت‌های سازگار، علاوه بر رفع این مسأله، هزینه‌های اقتصادی را نیز تقلیل داد. بررسی ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی در حذف ماده رنگزای BV16 با مدل‌های ایزوترمی لانگمویر با ضریب همبستگی ۰,۹۹۴ مطابقت بالایی را نشان داد. همچنین داده‌ها به خوبی از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم با مقادیر $q_e = 114,38 \text{ mg.gr}^{-1}$ و $R^2 = 0,99$ و نفوذ درون ذره‌ای با ضریب همبستگی ۰,۹۷ پیروی می‌نماید.

تشکر و قدردانی

از حامیان مالی، صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری و دانشگاه پیام نور که در انجام این طرح مشارکت داشته‌اند قدردانی می‌شود.

افزایش pH، زمان تماس و غلظت محلول ماده رنگزای، اثر مستقیم بر رنگبری داشتند اما افزایش مقدار جاذب، باعث کاهش مقدار جذب ماده بر روی جاذب شد. مهم‌ترین عامل تاثیرگذار در رنگبری ماده رنگزای BV16، pH محلول است. این نتیجه را می‌توان با در نظر گرفتن کشش الکترواستاتیکی موجود بین شارهای منفی در سطح جاذب توضیح داد. به عبارت دیگر با افزایش pH، یون H^+ موجود در محلول کاهش و از تعداد کمی کاتیون‌های NH_3^+ کاسته شده و در عوض با کنده شدن هیدروژن‌های اسیدی از گروه‌های آمینی بر روی سطح جاذب، NH^- بر روی ساختار دندریمری جاذب تشکیل می‌شود. در ادامه با ایجاد جاذبه الکترواستاتیک میان کاتیون‌های ماده رنگزای و بار منفی بر روی جاذب، شاهد روند صعودی ظرفیت و درصد حذف ماده رنگزای خواهیم بود. شرایط بهینه برای حذف ماده رنگزای در pH برابر ۱۱,۸، مقدار جاذب $0,6 \text{ g.l}^{-1}$ ، زمان تماس ۱۰۰ min و غلظت محلول ماده رنگزای 40 mg.l^{-1} به دست آمد. قابل توجه است

۵- مراجع

1. M. Ben Mana, B. Schmaltz, M. Bouaicha, V. François Tran, A. Ben Lamine, Modeling of adsorption isotherms of dye N719 on titanium oxide using the grand canonical ensemble in statistical physics for dye sensitized solar cells. *Solar Energy*. 135(2016), 177-187.
2. V. M. Daskalaki, Timotheatou ES, Katsaounis A, Kalderis D. Degradation of Reactive Red 120 using hydrogen peroxide in subcritical water. *Desalination*. 274(2011), 200-205.
3. S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha. Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives. *Chem. Eng. J.* 158(2010), 550-557.
4. M. Y. Arica, G. Bayramoglu. Biosorption of Reactive Red - 120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*. *J. Hazard. Mater.* 149(2007), 499-507.
5. L. Qingwen, G. Mengfan, Ch. Jiali, M. Hongzhu, Adsorption properties of crosslinking carboxymethyl cellulose grafting dimethyldiallylammonium chloride for cationic and anionic dyes. *Carbohydr. Polym.* 151(2016), 283-294.
6. A. Celekli, M. Yavuzatmaca, H. Bozkurt. Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of reactive red 120 from aqueous solution on *Spirogyra majuscula*. *Chem. Eng. J.* 152(2009), 139-145.
7. V. Nair, R. Vinu, Peroxide-assisted microwave activation of pyrolysis char for adsorption of dyes from wastewater, *Bioresour. Technol.* 216(2016), 511-519.
8. L. Liu, J. Zhang, R. Ch. Tang, Adsorption and functional properties of natural lac dye on chitosan fiber. *React. Funct. Polym.* 73(2013), 1559-1566
9. A. Mohammadi, A. Aliakbarzadeh Karimi, H. Fallah Moafi, Adsorption and photocatalytic properties of surface-modified TiO₂ nanoparticles for Methyl Orange removal from aqueous Solutions. *Prog. Color Colorants Coat.* 4(2015), 248-258.
10. S. Abedini khorrani, M. E. Olya, F. Motiee, N. Khorshidi, Synthesis of CuO-ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity. *Prog. Color, Colorants Coat.* 9(2016), 207-215.
11. N. M. Mahmoodi, S. Soltani-Gordefaramarzi, Dye removal from single and quaternary systems using surface modified nanoparticle: isotherm and kinetics. *Prog. Color, Colorants Coat.* 9(2016), 85-97
12. A. Ziapour, M. Sefidrooh, M. Moadeli, Adsorption of remazol Black B Dye from aqueous solution using bagasse. *Prog. Color, Colorants Coat.* 9(2016), 99-108
13. M. Khajeh mehrizi, A. Mahmudi, Decoloration of Disperse blue 56 by using of UV/H₂O₂/MWCNT's. *Prog. Color, Colorants Coat.* 8(2015), 123-133.
14. E. Radaei, M. Alavi moghaddam, M. Arami, Adsorption of reactive Blue 19 onto activated carbon prepared from pomegranate residual by phosphoric acid activation: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic studies. *Prog. Color, Colorants Coat.* 7(2014), 245-257
15. A. Salem, M. Saghapour, Effect of activation factors on adsorption of cationic dye, methylene blue, by activated bentonite. *Prog. Color Colorants Coat.* 6(2013), 97-107
16. W. Xinbo, W. Dingcai, F. Ruowen, Z. Wei, Preparation of carbon aerogels with different pore structures and their fixed bed adsorption properties for dye removal. *Dyes Pigm.* 95(2012), 689-694.
17. A.A. Zolriasatein, M. E. Yazdanshenas, R. Khajavi, A. Rashidi, The application of poly(amidoamine) dendrimers for modification of jute yarns: Preparation and dyeing properties. *J. Saudi Chem. Soc.* 19 (2015), 155-162.
18. N. Yuzhong, Q. Rongjun, S. Changmei, W. Chunhua, Ch. Hou, J. Chunnuan, Z. Ying, Sh. Xia, B. Fanling, Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by silica-gel supported hyperbranched polyamidoamine dendrimers. *J. Hazard. Mater.* 244(2013), 276-286.
19. Q. Xiaole, F. Yuchao, H. Huan, W. Zhenghong, Hyaluronic acid-grafted polyamidoamine dendrimers enable long circulation and active tumor targeting simultaneously. *Carbohydr. Polym.* 126(2015), 231-239.
20. P.F. Méndez, S. Sepulveda, J. Manríquez, F.J. Rodríguez, E. Bustos, A. Rodríguez, Luis A. Godínez, Growth dynamics of polyamidoamine dendrimer encapsulated CdS nanoparticles. *J. Cryst. Growth.* 361(2012), 108-113.
21. J. P. Eun, Ch. Hoon, W.K. Si, H.N. Dong, Chromatographic methods for characterization of poly(ethylene glycol)-modified polyamidoamine dendrimers. *Anal. Biochem.* 449(2014), 42-44.
22. T.N. Feliu, V. W. Marie, I.M. Maria, A. Kunzmann, A. Hult, A. Nyström, M. Malkoch, B. Fadeel, Biocompatibility of polyester dendrimers in comparison to polyamidoamine dendrimers. *Toxicol. Lett.* 211(2012), 203-204.
23. M. Dodangeh, K. Gharanjig, M. Arami, S. Atashrouz, Surface alteration of polyamide fibers by polyamidoamine dendrimers and optimization of treatment process using neural network towards improving their dyeing properties. *Dyes Pigm.* 111(2014), 30-38.
24. Y. Zhang, M. Y. Xu, T.K. Jiang, W.Z. Huang, J.Y. Wu, Low generational polyamidoamine dendrimers to enhance the solubility of folic acid: A "dendritic effect" investigation. *Chin. Chem. Lett.* 25(2014), 815-818.
25. G. Ying, G. Yujun, Q. Weidong, Polyamidoamine dendrimers as sweeping agent and stationary phase for rapid and sensitive open-tubular capillary electrophoretic determination of heavy metal ions. *Talanta.* 121(2014), 50-55.
26. B. A. Fil, M. T. Yilmaz, S. Bayar, M. T. Elkoca, Investigation of adsorption of the dyestrazon red violet 3m (basic violet 16) on montmorillonite clay. *Brazilian J. Chem. Eng.* 31(2014), 171-182.
27. J-M. Fanchiang, D-H. Tseng, Degradation of anthraquinone dye C.I, reactive Blue 19 in aqueous solution by ozonation. *Chemosphere.* 77(2009), 214-221.
28. T. Madrakian, A. Afkhami, M. Ahmadi, Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples. *Spectroch. Acta Part A.* 99(2012), 102-109.
29. A. K. Kushwaha, N. Gupta, Chattopadhyaya MC, Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *J. Saudi Chem. Soc.* 1(2011), 15-26.
30. F. A. Pavan, A.C. Mazzocato, Y. Gushikem, Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresour. Technol.* 99(2008), 3162-3165.
31. R. Gong, M. Li, C. Yang, Y. Sun, J. Chen, Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. *J. Hazard. Mater.* 121(2005), 247-250.
32. M. H EZ-H, N A, Fast and efficient removal of reactive Black 5 from aqueous solution by a combined method of ultrasound and sorption process. *Ultrason. Sonochem.* 15(2007), 433-437.
33. S. D. Khattri, M.K. Singh, Removal of malachite green from

- dye wastewater using neem sawdust by adsorption. *J. Hazard. Mater.* 167(2009), 1089-1094.
34. N. Caner, I. Kiran, S. Ilhan, C.F. Iscen, Isotherm and kinetic studies of Burazol Blue ED dye biosorption by dried anaerobic sludge. *J. Hazard. Mater.* 165(2009), 279-284.
35. M. S. Mahmoud, J.Y. Farah, T.E. Farrag, Enhanced removal of Methylene Blue by electrocoagulation using iron electrodes. *Egyptian J. Pet.* 22(2013), 211-216.
36. A. Gil, F.C.C. Assis, S. Albeniz, S.A. Korili, Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chem. Eng. J.* 168(2011), 1032-1040.
37. M. Siddique, R. Farooq, A. Khalid, A. Farooq, Q. Mahmood, U. Farooq, et al, Thermal-pressure-mediated hydrolysis of Reactive Blue 19 dye. *J. Hazard. Mater.* 172(2009), 1007-1012.
38. Río AId, Fernández J, Molina J, Bonastre J, Cases F, Electrochemical treatment of a synthetic wastewater containing a sulphonated azo dye, Determination of naphthalenesulphonic compounds produced as main by-products. *Desalination.* 273(2011), 428-435.
39. G. Vijayakumar, R. Tamilarasan, M. Dharmendirakumar, Adsorption, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite. *J. Mater. Environ. Sci.* 3(2012), 157-170.
40. W. Lijuan, L. I. Jian, Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto crofton weed stalk. *Bioresou.* 8(2013), 2521-2536.
41. N. A. OLADOJA, Studies on the sorption of basic dye by rubber (*Hevea brasiliensis*) seed shel. *Turkish J. Eng. Env. Sci.* 32(2008), 143-152.
42. A. Basker, P. S. Syed Shabudeen, P. Vignesh Kumar and A. P. Shekhar, Sequestration of Basic dye from textile industry waste water using agro-wastes and modeling with anova, *Rasayan. J. Chem.* 7(2014), 64-74.
43. H. Ghasemzadeh, S. Shidran, Methyl Violet dye absorption from aqueous solutions by nanomagnetic hydrogels based on κ -carrageenan and acrylic acid, Iran. *J. Polym. Sci. Technol.* 29(2016), 365-376.
44. M. Pishgar, M. Esmail Yazdanshenas, M. H. Ghorbani, Removal of basic blue 159 from aqueous solution using banana peel as a low-cost adsorbent. *J. Appl. Chem. Res.* 7(2013), 51-62.
45. R. ShirsathS, P. PatilA, A. BhanvaseB, H. SonawaneS, Ultrasonically prepared poly(acrylamide)-kaolin composite hydrogel for removal of crystal violet dye from wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.* 629(2015), 1-11.