



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر  
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال پانزدهم، شماره‌ی ۵۷  
بهار ۱۴۰۳، صفحات ۵۴-۴۳

## "مقاله پژوهشی"

# بهینه‌سازی فرایند جذب رنگ کاتیونی مالاشیت سبز توسط بیوجاذب پلیمری کیتوسان- اتیل آکریلات با استفاده از مدل تاگوچی

نسیم ضیایی فر<sup>۱\*</sup>، صابر خدایی<sup>۲</sup>

استاد یار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مراغه، ایران

استاد یار گروه آمار، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مراغه، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱۰/۱۵ پذیرش نهایی: ۱۴۰۳/۰۲/۰۱)

## چکیده

بسیاری از رنگ‌زها نظیر مالاشیت سبز در اثر واکنش‌های گوناگون مواد جانبی سمی تولید می‌کنند که برای موجودات آبی و انسان زیانبار است. فناوری جذب سطحی کاربردهای وسیعی در تصفیه آب و پساب دارد. در این مطالعه، بیوپلیمر طبیعی کیتوسان با ترکیب آلی اتیل آکریلات اصلاح گردیده و برای جذب سطحی ماده رنگزای کاتیونی مالاشیت سبز بکار رفت. ترکیب بدست آمده با استفاده از طیفسنجی مادون قرمز شناسایی شد. برای بررسی ویژگی‌های رنگبری ترکیب سنتز شده، عوامل مؤثر مانند pH، غلظت جاذب، غلظت ماده رنگزا، دما و اثر نمک‌های مختلف بررسی گردید. نتایج نشان داد که افزایش pH و مقدار جاذب اثر مثبت در مقدار رنگبری دارد، برای بررسی تاثیر و تعیین شرایط بهینه هر یک از این پارامترها روش تاگوچی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج طراحی آزمایش بیش‌ترین پارامتر، گرم بیو جاذب نسبت به سایر پارامترها و کم‌ترین تأثیر مربوط به دما را در جذب سطحی ارایه داد.

**واژه‌های کلیدی:** بیوجاذب پلیمری، کیتوسان، مالاشیت سبز، تاگوچی

مقدمه

رنگ‌ها از جمله خطرناک‌ترین گروه‌های ترکیبات شیمیایی یافت شده در پساب‌های صنعتی بوده که بنا به دلایلی از قبیل کاهش قابلیت نفوذ نور و به دنبال آن ایجاد اختلال در انجام فرآیند فتوسنتز در منابع آبی از اهمیت قابل ملاحظه‌ای برخوردار می‌باشند [۱-۲]. این ترکیبات همچنین بر کیفیت آب برای مصارف شرب و سایر مصارف اثر منفی برجای گذاشته [۳] و در عین حال سبب بروز آلرژی، درماتیت، تحریک پوستی [۴]، سرطان [۵] و نیز جهش‌های ژنتیکی در انسان می‌شوند [۶]. مالاشیت سبز ماده رنگزا از گروه تری فنیل متان است که به طور وسیعی برای اهداف رنگرزی در صنایعی مانند ابریشم، چرم و کاغذ استفاده می‌گردد. حذف رنگ از فاضلاب معمولاً با روش‌های فیزیکی، فیزیکی-شیمیایی، بیولوژیکی و یا شیمیایی انجام می‌پذیرد (۷، ۸) برخی از این روش‌ها بنا به دلایلی از جمله هزینه‌های بهره برداری و مشکلات مربوطه از کارایی و کاربرد محدودی برخوردار می‌باشد. اخیراً بیش‌تر بررسی‌های محققین بر روی جاذب‌هایی متمرکز شده است که پایه طبیعی داشته و در مقادیر بالایی در طبیعت موجود باشند و برای محیط زیست مضر نباشند. همچنین، مشکلات اقتصادی و بازیابی جاذب‌ها باعث شده است تا محققین بر روی جاذب‌های با قیمت ارزان‌تر متمرکز شوند. کیتوسان بعنوان یک بیوجاذب پلیمری طبیعی برای حذف مواد رنگزای آنیونی از محلول‌های رنگی توسط محققین مورد استفاده قرار گرفته است. کیتوسان بعنوان یک جاذب ارزان قیمت و مؤثر، پتانسیل جذب خیلی زیاد برای کلیه مواد رنگزا به غیر از مواد رنگزای کاتیونی را دارد که بدلیل خصلت ذاتی

کاتیونی آن می‌باشد کیتوسان خود به تنهایی قابلیت حذف مواد رنگزای کاتیونی را از محلول‌های رنگی ندارد. لذا با اصلاح شیمیایی می‌توان ترکیبی بر پایه کیتوسان سنتز نمود که قابلیت جذب سطحی مواد رنگزای کاتیونی را داشته باشد. همانند تمام واکنش-های شیمیایی، جذب سطحی تحت تأثیر شرایط فیزیکی و شیمیایی فرایند قرار دارد. مانند؛ مساحت سطح جاذب، ماهیت ماده ی جذب شونده، pH، غلظت اولیه‌ی جذب شونده، گرم جاذب، زمان تماس، دما و ... با استفاده از طراحی آزمایش امکان حذف فاکتورهای غیر ضروری، محاسبه درصد اهمیت هر متغیر، تعیین میزان خطا و تعیین شرایط بهینه صورت می‌گیرد. انواع روش‌های طراحی آزمایش را می‌توان به صورت زیر طبقه‌بندی نمود: ۱- یک فاکتور در یک زمان ۲- چند فاکتور در یک زمان ۳- طراحی فاکتوریل کامل ۴- طراحی فاکتوریل جزئی، برخی از زیر مجموعه‌های مورد چهارم عبارتند از: ۱- طراحی تاگوچی ۲- روش رویه پاسخ ۳- طراحی مخلوط

در روش تاگوچی با استفاده از آرایه‌های متعامد تعداد آزمایش‌ها بسیار کاهش می‌یابد. مدل تاگوچی مدلی برای تحلیل آزمایش‌ها می‌باشد که با استفاده از تعداد معینی آزمایش میزان تاثیر و سطوح بهینه عوامل موثر را پیش بینی می‌نماید.

در ارتباط با این زمینه‌ی پژوهشی می‌توان به این کارهای تحقیقی اشاره کرد: سرخوش و همکارانش حذف مالاشیت سبز را با استفاده از ضایعات کشاورزی پوست جو دو سر بررسی کردند و نتیجه گرفتند که ساعت جذب تعادلی ۱۰۰ دقیقه و pH بهینه ۳ بود. با افزایش غلظت اولیه مالاشیت سبز ظرفیت

### ابزار و روش

رنگزای مالاشریت سبز از شرکت فلوکا خریداری شد. کیتوسان (استخراج شده از پوسته کیتینی خرچنگ) از سیگما آمریکا، اتیل آکریلات، تری اتیل آمین، بی کربنات سدیم، اسید استیک، متانول، استن، نیترات سدیم، سدیم کلرید، پتاسیم کربنات، سدیم سولفات، اسید کلریدریک و سدیم هیدروکسید با درصد خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک تهیه شدند. از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UV2100 ساخت شرکت یونیکو آمریکا و دستگاه FTIR مدل Tensor 27 از شرکت Bruker آلمان و غشای دیالیز با اندازه MWCO 12000 از شرکت سیگما آلدریچ استفاده گردید.

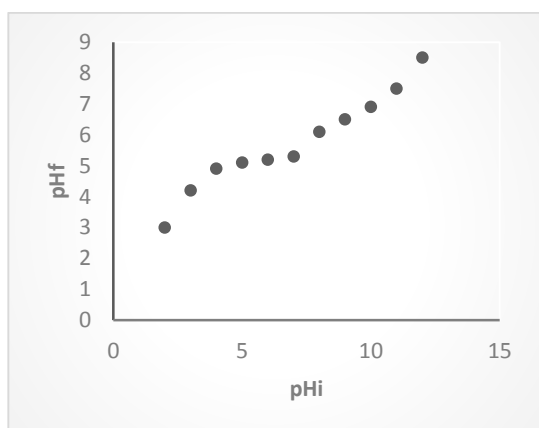
#### سنتز کیتوسان- اتیل آکریلات

برای سنتز بیو جاذب ۴۰۰ میلی گرم کیتوسان در ۴۰ میلی لیتر آب شامل اسید استیک و متانول حل گردید. به این محلول ۷۰ میلی گرم اتیل آکریلات و تری اتیل آمین در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد و در حال هم زدن اضافه شد. بعد از ۱۰ روز، مخلوط واکنش به دو قسمت تقسیم شد. محصول واکنش از طریق افزایش استن (۸۰ میلی لیتر) و بی کربنات سدیم رسوب داده شد. این رسوب فیلتر شده و در آب اشباع شده با بی کربنات سدیم دیسپرس شد. مخلوط حاصل در ۴ لیتر آب به مدت ۲ روز دیالیز شده و بدنال آن لیوفیلیز (خشک کردن انجمادی) گردید. در نهایت N-کربوکسی اتیل کیتوسان اتیل استر بدست آمد. رسوب حاصل در محلول سود ۱ مولار قرار داده شد تا pH به ۱۰ الی ۱۲ برسد. این عمل به منظور تبدیل اتیل استر به نمک سدیم انجام شد. مخلوط سپس بمدت ۲ روز دیالیز شد تا نمک موجود برطرف گردد [۱۲]. بدنال

جذب رنگ کاهش می یابد که دلیل آن دافعه بین بار منفی مالاشریت سبز و اکسید گرافن می باشد. فرایند گرماگیر بوده و از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند [۹]. ضیایی فر و همکارانش در پروژه‌ی خود روش RSM و تاگوچی را به منظور بررسی تأثیرات شرایط عملیاتی با استفاده از فرآیند جذب سطحی به کار بردند. آن‌ها از نانو ذره اکسید نیکل به عنوان جاذب در این کار استفاده کردند [۱۰]. حسنی مرند و همکارانش در پژوهشی حذف رنگ اسیدی توسط نانو کامپوزیت کیتوسان را بررسی کردند. نتایج بدست آمده نشان داد که ظرفیت جذب رنگ توسط نانو کامپوزیت سنتز شده با کاهش دوز جذب و افزایش غلظت در زمان تعادلی ۴۵ دقیقه ظرفیت جذب ۲۶۵ میلی گرم بر گرم بدست آمد [۱۱]. هدفی که در این مقاله دنبال می شود، اصلاح شیمیایی کیتوسان با اتیل اکریلات به منظور ایجاد شارژ منفی بواسطه گروه‌های کربوکسی بر روی کیتوسان است تا علاوه بر حفظ خصوصیات ذاتی و بی نظیر آن، قابلیت جذب مواد رنگزای کاتیونی نظیر مالاشریت سبز را نیز داشته باشد. برای این منظور، کیتوسان با اتیل اکریلات اصلاح می شود و از ترکیب بدست آمده، برای حذف ماده رنگی مالاشریت سبز استفاده می شود. بررسی عوامل مؤثر بر فرآیند رنگبری مثل pH، غلظت جاذب، غلظت ماده رنگزا، دما، زمان تماس و اثر نمک‌های مختلف بررسی گردید. در ضمن شرایط بهینه آزمایشی در فرایند جذب سطحی مالاشریت سبز توسط بیوجاذب پلیمری کیتوسان- اتیل آکریلات توسط طراحی آزمایش به روش تاگوچی بررسی شده است.

### اندازه‌گیری محدوده ایزوالکتریک

برای تعیین محدوده ایزوالکتریک بیوجاذب سنتز شده، ۰/۱ گرم از کیتوسان اصلاح شده با اتیل اکریلات به ۲۰ میلی لیتر محلول محلول نیترات سدیم ۰/۱ مولار اضافه شد. pH محلول در مقادیر مختلف ۲ تا ۱۲ تنظیم شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگه داشته شدند. سپس pH نهایی محلول‌ها اندازه‌گیری شدند. با رسم نمودار pH نهایی بر حسب pH اولیه محدوده ایزوالکتریک بیوجاذب کیتوسان اصلاح شده با اتیل اکریلات تعیین گردید. همانطور که از شکل ۱ مشخص است، می‌توان اشاره کرد که محدوده ایزوالکتریک برای این جاذب تقریباً بین ۴ تا ۷ می‌باشد.



شکل (۱): نمودار تعیین محدوده ایزوالکتریک برای بیوجاذب کیتوسان اصلاح شده با اتیل اکریلات

### طراحی آزمایش به روش تاگوچی

طراحی آزمایشات تاگوچی، یکی از روش‌های مورد استفاده در مبحث طراحی آزمایشات است که اجرای آن در صنایع مختلف با موفقیت‌های زیادی همراه بوده است. تاگوچی مجموعه ویژه‌ای از طرح‌های کلی برای آزمایشات فاکتوریلی ایجاد کرده است که اغلب کاربردها را پوشش می‌دهد. آرایه‌های

آن لیوفیلیز انجام شد و محصول با راندمان ۹۵ درصد بدست آمد.

### شناسایی ساختار شیمیایی بیوجاذب پلیمری

#### کیتوسان-اتیل اکریلات

طیف FTIR بیوجاذب پلیمری کیتوسان - اتیل اکریلات با استفاده از قرص KBr به منظور تایید گروه‌های عاملی مورد نظر بر روی ساختار شیمیایی کیتوسان بعد از اصلاح شیمیایی انجام شد. نتایج بدست آمده از دستگاه طیف سنجی FTIR بر روی کیتوسان خام و ترکیب کیتوسان اصلاح شده با اتیل اکریلات سنتز شده، صحت واکنش انجام شده را تأیید کرد.

### آزمایش‌های بیوجاذب پلیمری کیتوسان-اتیل

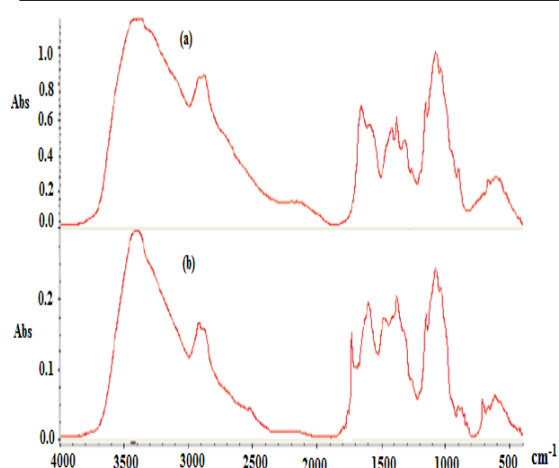
#### اکریلات

به منظور بررسی عملکرد جاذب، از ترکیب سنتز شده با غلظت‌های ۰/۵ - ۰/۱ گرم در لیتر برای رنگبری ماده رنگزای کاتیونی مالاویت سبز با غلظت‌های مختلف ۱۰۰-۲۵ میلی گرم در لیتر و در مقادیر مختلف pH ۱۰-۲ و زمان‌های ۸۰-۰ دقیقه استفاده شد. برای بررسی اثر مقدار نمک بر مقدار رنگبری، غلظت ۰/۰۰۱ مول از نمک‌های مختلف  $\text{NaCl}$ ،  $\text{NaHCO}_3$ ،  $\text{K}_2\text{CO}_3$  و  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  بکار رفتند.

برای بدست آوردن درصد حذف رنگ مالاویت سبز در فواصل زمانی مختلف با توجه به معادله ۱ که در زیر آورده شده است استفاده می‌شود:

$$\text{معادله ۱} \quad = [(C_i - C_f) / C_i \times 100] \text{ درصد حذف}$$

که  $C_i$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی رنگ مالاویت سبز در فاز مایع بر حسب میلی گرم بر لیتر می‌باشد.



شکل (۲): طیف FTIR مربوط به (a) کیتوسان خام، (b) کیتوسان اصلاح شده با اتیل آکریلات

### بررسی متغیرهای تاثیرگذار بر فرایند حذف رنگ

#### مالاشیت سبز توسط بیوجاذب

سنتر کیتوسان اصلاح شده بواسطه حضور گروه‌های کربوکسی، باعث ایجاد بار منفی شده است. در نتیجه ماده سنتز شده به جذب مواد کاتیونی تمایل پیدا می‌کند. به همین منظور عوامل مؤثر در مقدار برداشت ماده رنگزای کاتیونی مالاشیت سبز از محلول‌های آبی شامل pH، غلظت بیوجاذب، غلظت جذب شونده، زمان، دما و اثر نمک‌های معدنی مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرد.

#### اثر pH

یکی از عوامل مهم در فرایند حذف رنگ pH محلول می‌باشد. pH می‌تواند بر روی خصوصیات جاذب و جذب شونده تأثیر بگذارد. برای بررسی اثر این عامل، کلیه آزمایش‌های جذب به منظور اثر pH در مقادیر ۲ تا ۱۰ بررسی شد. با توجه به نتایج بدست آمده از آزمایشات تعیین محدوده ایزوالکتریک، انتظار می‌رفت که جاذب سنتز شده در مقادیر pH بالای ۶ به ماده رنگزای مالاشیت سبز تمایل پیدا کند. شکل ۳ نیز

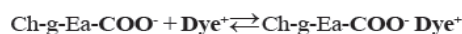
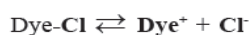
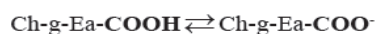
ارتوگونال، جزئی از این مجموعه طراحی‌ها می‌باشد. استفاده از این آرایه‌ها ما را در تعیین کم‌ترین تعداد آزمایشات مورد نیاز برای مجموعه‌ای از فاکتورها یاری می‌کند. چهار متغیر مؤثر در فرایند جذب مالاشیت سبز، شامل دما، مقدار جاذب، pH و مقدار آلاینده به‌عنوان متغیرهای اصلی در نظر گرفته شد که این آرایه با ۴ فاکتور در ۳ سطح تغییر می‌کند. هر سطر از ماتریس نشان دهنده‌ی یک آزمایش می‌باشد. در نتیجه جمعاً ۹ آزمایش با در نظر گرفتن شرایط سطوح برای بهینه‌سازی و تعیین درجه‌ی تأثیر هریک از فاکتورها لازم است. جهت کاهش خطا هر آزمایش ۲ بار تکرار شده است.

### یافته‌ها و بحث

#### شناسایی بیوجاذب سنتز شده

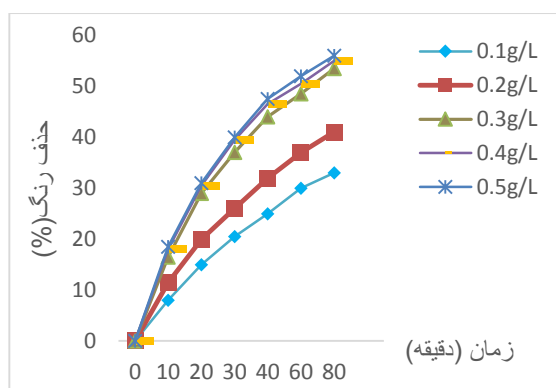
به منظور بررسی ساختار شیمیایی کیتوسان خام و کیتوسان اصلاح شده با اتیل آکریلات از طیف سنجی FTIR استفاده شد. طیف کیتوسان خام منحنی (a) و کیتوسان اصلاح شده منحنی (b) در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که می‌بینیم، تفاوت‌های آشکاری با همدیگر دارند که بیانگر انجام واکنش بین گروه‌های اتیلن (-CH<sub>2</sub>=CH) اتیل آکریلات و گروه‌های NH<sub>2</sub> کیتوسان می‌باشد (واکنش اضافی مایکل). این اختلافات عبارتند از: کاهش شدت نوار از ۱/۲۱ Cm<sup>-1</sup> به ۰/۳، تبدیل شدن نوار پهن و دو شانه‌ای در محدوده ۳۴۴۹ Cm<sup>-1</sup> که مربوط به گروه‌های آمین، آمید و هیدروکسیل کیتوسان خام به یک نوار تک شانه‌ای در محدوده ۳۴۰۹ Cm<sup>-1</sup> و همچنین مشاهده نوار در محدوده ۱۷۰۰ Cm<sup>-1</sup> که مربوط به گروه‌های گروه کربونیل کربوکسیلیک اسید می‌باشد [۱۳].

نتیجه، جذب بین جاذب و جذب شونده از طریق پیوند یونی (الکترواستاتیکی) صورت می‌گیرد.



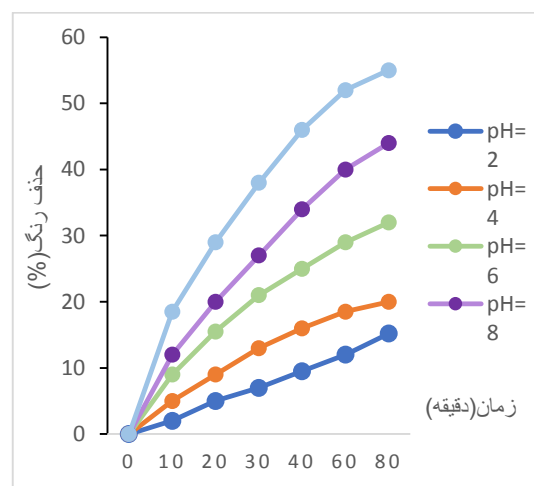
### اثر مقدار بیوجاذب

مقدار بیو جاذب نیز بر روی میزان رنگبری در فرآیند جذب سطحی عامل بسیار مهمی می‌باشد. به منظور بررسی این عامل در فرآیند رنگبری مقادیر مختلفی از جاذب سنتز شده (۰/۱-۰/۵ g/L) در حجم ۵۰ میلی لیتر از محلول ۵۰ mg/L ماده رنگزای مالا شیت سبز قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار بیوجاذب، رنگبری نیز افزایش می‌یابد (شکل ۴). این پدیده را می‌توان به افزایش مکان‌های سطح تماس جاذب و افزایش بیش‌تر دسترسی به مکان‌های جذب توسط مولکول‌های ماده رنگزا نسبت داد [۱۶]. در غلظت ۰/۳ g/L مقدار قابل توجهی ماده رنگزا جذب شد، لذا غلظت ۰/۳ g/L بیوجاذب به عنوان مقدار بهینه برای آزمایشات بعدی انتخاب گردید.



شکل (۴): تاثیر مقدار بیوجاذب بر روی حذف ماده رنگزا با استفاده از بیوجاذب کیتوسان اصلاح شده با اتیل اکریلات در زمان‌های مختلف، در دمای ۴۰ °C، pH=۱۰، در غلظت ۵۰ ppm ماده رنگزا

نشان می‌دهد که با افزایش pH مقدار رنگبری نیز افزایش یافته است. افزایش pH، باعث می‌شود تا گروه‌های آمین دارای بار مثبت موجود در کیتوسان از لحاظ کمی کم‌تر شوند و گروه‌های کربوکسی ایجاد شده بر روی آن فعال‌تر شوند و با مولکول‌های دارای بار مثبت ماده رنگزا پیوند الکترواستاتیکی برقرار نمایند، در نتیجه مقدار رنگبری نیز افزایش می‌یابد [۱۵-۱۴]. در pH برابر ۱۰، بیش‌ترین مقدار جذب ماده رنگزا اتفاق افتاده است و به همین دلیل بعنوان pH بهینه در نظر گرفته شد.



شکل (۳): تاثیر pH بر روی حذف ماده رنگزا با استفاده از بیوجاذب کیتوسان اصلاح شده با اتیل اکریلات در زمان‌های مختلف، در دمای ۴۰ °C، در غلظت ۵۰ ppm ماده رنگزا و غلظت ۰/۳ g/L بیوجاذب

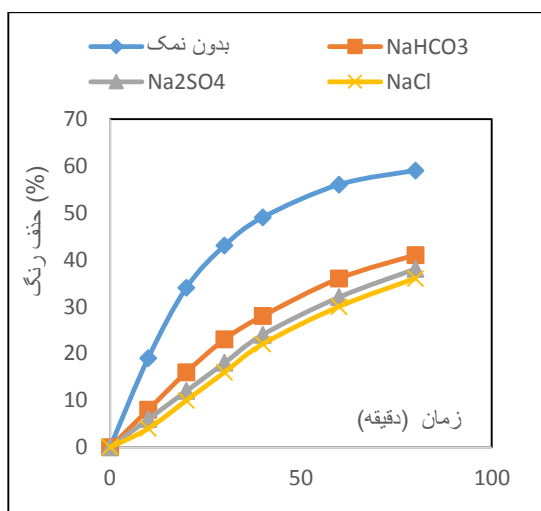
در واکنش‌های زیر مکانیزم جذب مواد رنگزای کاتیونی بر روی بیوجاذب پلیمری کیتوسان اصلاح شده با اتیل اکریلات (Ch-g-Ea) بصورت خلاصه آورده شده است. در بالای نقطه ایزوالکتریک، گروه‌های کربوکسی (-COO-) ایجاد شده بر روی جاذب، فعال‌تر شده و جاذب دارای بار سطحی منفی می‌شود. از طرف دیگر، پس از انحلال، مواد رنگزای کاتیونی تفکیک شده و دارای شارژ مثبت می‌شوند. در

## اثر غلظت اولیه ماده رنگزا

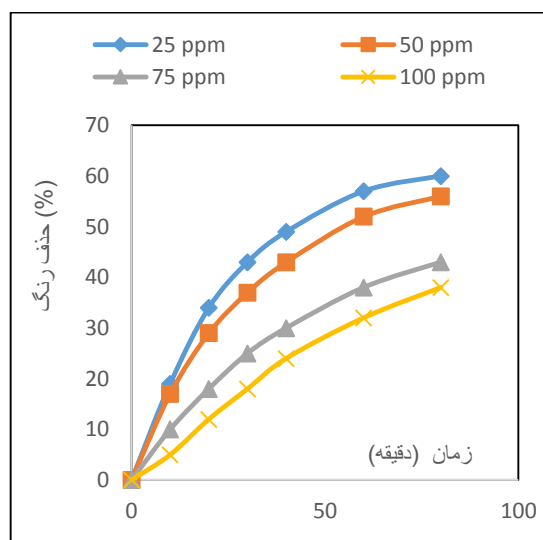
یکی از پارامترهای مهم از دیدگاه کاربردی، بررسی تاثیر غلظت اولیه ماده رنگزا بر میزان حذف است. اثر غلظت اولیه ماده رنگزا بر روی مقدار رنگبری در غلظت‌های مختلف ۲۵-۱۰۰ mg/L و در زمان‌های مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۵ دیده می‌شود با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا مقدار جذب کاهش یافته است، که آن را می‌توان به دافعه ایجاد شده از سوی مولکول‌های ماده رنگزا قرار گرفته 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 [۱۷]. در غلظت ۵۰ mg/L محلول ماده رنگزا مقدار رنگبری بصورت قابل قبولی صورت گرفته است و بعنوان غلظت بهینه در نظر گرفته شد.

## اثر نمک‌های معدنی

به منظور بررسی اثر نمک‌های معدنی بر فرآیند رنگبری، ۰/۰۰۱ مول از نمک‌های  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ،  $\text{NaCl}$  و  $\text{NaHCO}_3$  به محلول pH برابر ۱۰، جاذب ۰/۳ g/L، غلظت ماده رنگزای ۵۰ mg/L اضافه شد و از محلول هر ۱۰ دقیقه یکبار نمونه‌برداری شد. همانطور که در شکل ۶ دیده می‌شود، افزودن نمک باعث کاهش مقدار رنگبری شده است. این پدیده را می‌توان به اندازه کوچک مولکول‌های نمک و بار منفی آن‌ها نسبت داد که ممکن است با بار مثبت مولکول‌های ماده رنگزا کمپلکس ضعیفی تشکیل داده و مانع جهت گیری مولکول‌های ماده رنگزا به سمت جاذب شوند [۱۳]. افزودن نمک‌های معدنی تأثیر منفی بر مقدار رنگبری دارد در نتیجه در شرایط بهینه از نمک‌های معدنی استفاده نمی‌گردد.



شکل (۶): تاثیر نمک‌های معدنی بر روی حذف ماده رنگزا با استفاده از بیوجاذب کیتوسان اصلاح شده با اتیل اکریلات در زمان‌های مختلف، در دمای  $40^\circ\text{C}$ ، در غلظت ppm ۵۰ ماده رنگزا و غلظت ۰/۳ g/L بیوجاذب



شکل (۵): تاثیر مقدار غلظت اولیه ماده رنگزا بر روی حذف ماده رنگزا با استفاده از بیوجاذب کیتوسان اصلاح شده با اتیل اکریلات در زمان‌های مختلف، در دمای  $40^\circ\text{C}$ ، در غلظت ۰/۳ g/L بیوجاذب

### اثر دما

به منظور بررسی اثر دما بر فرآیند رنگبری بیوجاذب پلیمری کیتوسان اصلاح شده با اتیل آکریلات، آزمایش‌ها در دماهای  $30-50^{\circ}\text{C}$  انجام شد. شکل ۷ نشان می‌دهد که افزایش دما اثر مثبتی بر مقدار رنگبری دارد. بنظر 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 قابل قبولی صورت می‌گیرد و بعنوان دمای بهینه در نظر گرفته می‌شود [۱۷].

از طریق بیوجاذب و تعیین سهم هر یک از پارامترهای مؤثر در فرآیند جذب سطحی از طراحی آزمایش با استفاده از روش تاگوچی بهره برده شده است. برای بدست آوردن تعداد آزمایش‌های لازمه از خاصیت آرایه‌های متعامد استفاده می‌شود. چهار متغیر مؤثر در فرآیند حذف مالا شیت سبز شامل اثر دما، مقدار بیوجاذب، pH و غلظت مالا شیت سبز به عنوان متغیرهای اصلی در نظر گرفته شد. هر یک از این فاکتورها نیز در سطح مورد بررسی قرار گرفته که فاکتورهای مورد استفاده و سطوح آن‌ها در جدول ۱ آورده شده است.

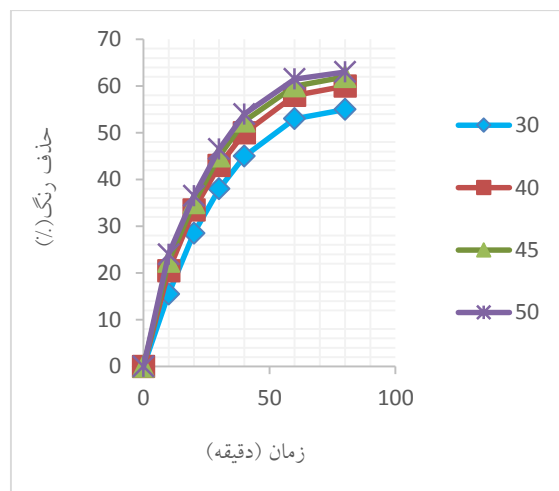
جدول (۱): فاکتورها و سطوح آن‌ها برای طراحی آزمایش

فاکتور	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
مقدار بیوجاذب (gr)	۰/۱	۰/۳	۰/۵
T °C	۳۰	۴۰	۵۰
مالا شیت سبز (mg/L)	۲۵	۵۰	۱۰۰
pH	۳	۶	۸

با در نظر گرفتن ۴ فاکتور در ۳ سطح تغییر برای هر کدام، باید آرایه‌ی متعامد مناسب برای آن انتخاب گردد. از آنجایی که هر فاکتور دارای درجه‌ی آزادی ۲ می‌باشد، در نتیجه کل درجه‌ی آزادی برابر با ۸ خواهد شد، از این رو آرایه‌ی مناسب، آرایه‌ی  $L_8$  خواهد بود. به منظور تعیین شرایط بهینه و تعیین سهم هر یک از پارامترهای تأثیرگذار در فرآیند حذف، از روش S/N و رسم نمودارهای مربوط به آن استفاده شده است. مقدار نسبت S/N با استفاده از معادله ۲ محاسبه شده و در جدول ۲ گزارش شده است.

$$\frac{S}{N} = -10 \log \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r \frac{1}{Y_i^2} \quad \text{معادله ۲}$$

r: تعداد آزمایش  $y_i$ : نتیجه‌ی آزمایش  $i$ ام برای هر یک از تعداد آزمایش



شکل (۷): تاثیر دما بر روی حذف ماده رنگزا با استفاده از بیوجاذب کیتوسان اصلاح شده با اتیل آکریلات در زمان‌های مختلف، در دمای  $40^{\circ}\text{C}$ ، در غلظت  $50\text{ ppm}$  ماده رنگزا و غلظت  $0/3\text{ g/L}$  بیوجاذب

طراحی آزمایش حذف مالا شیت سبز از محیط‌های آبی از طریق بیوجاذب کیتوسان اصلاح شده با اتیل آکریلات براساس خواص آرایه‌های متعامد به منظور کسب اطلاعات بیشتر در مورد بهینه‌سازی فرآیند حذف مالا شیت سبز از محیط‌های آبی



جدول (۲): مقدار S/N برای آزمایش‌های مختلف

شماره آزمایش	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
S/N پاسخ	۲۵/۷۳۱	۲۴/۱۸۸	۲۱/۰۹۷	۳۲/۳۵۹	۲۶/۶۲۶	۳۶/۰۰۷	۳۲/۵۱۶	۳۵/۷۹۸	۳۰/۴۶۱

در روش تاگوچی برای تعیین اثر هر یک از پارامترهای ورودی و سهم هر کدام از فاکتورها در میزان پاسخ، از آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده می‌شود. نتایج آنالیز ANOVA در جدول ۵ گزارش شده است. همانطور که در جدول ۴ و شکل ۸ مشخص است، مقدار جاذب و مقدار آلاینده‌ها بیش‌ترین تأثیر را در میان فاکتورهای انتخابی دارند. دما کم‌ترین تأثیر را در راندمان فرآیند حذف دارد.

متوسط مقدار S/N برای هر سطح از پارامترها به عنوان S/N پاسخ در جدول ۳ گزارش شده است.

جدول (۳): پاسخ آنالیز تاگوچی برای فرآیند جذب سطحی حذف مالاشریت سبز از طریق بیو جاذب

فاکتور	S/N متوسط		
	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
مقدار بیو جاذب (gr)	۲۳/۶۷۲	۳۱/۶۶۴	۳۲/۹۲۵
T °C	۳۰/۲۰۲	۲۸/۸۷۱	۲۹/۱۸۸
مالاشریت سبز (mg/L)	۳۲/۵۱۲	۲۹/۰۰۳	۲۶/۷۴۶
pH	۲۷/۶۰۶	۳۰/۹۰۴	۲۹/۷۵۱

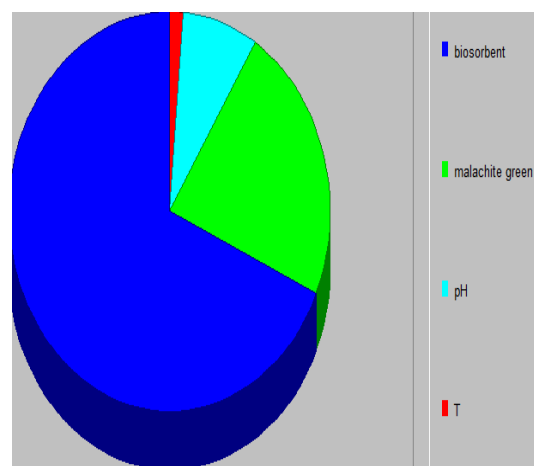
جدول (۵): نتایج بدست آمده از تحلیل واریانس به منظور تعیین درصد تأثیر فاکتورهای مختلف در فرآیند حذف مالاشریت سبز از محیط‌های آبی به وسیله ی بیو جاذب

فاکتور	DOF (f)	Sum of Squares(S)	Variance (V)	F-Ratio (F)	Pure Sum (S <sup>2</sup> )	Perct (P%)
مقدار بیو جاذب (gr)	۲	۱۵۱/۰۸۱	۷۵/۵۴	-	۱۵۱/۰۸۱	۶۸/۲۲۹
T °C	۲	۲/۸۹۹	۱/۴۴۹	-	۲/۸۹۹	۱/۳۰۹
مالاشریت سبز (mg/L)	۲	۵۰/۶۴۷	۲۵/۳۲۳	-	۵۰/۶۴۷	۲۲/۸۷۲
pH	۲	۱۶/۸۰۲	۸/۴۰۱	-	۱۶/۸۰۲	۷/۵۸۸

با توجه به اینکه مقدار S<sup>2</sup> برای دما کم می‌باشد، می‌توان از این پارامتر در تخمین شرایط بهینه چشم پوشی کرد.

### نتیجه‌گیری

بطور کلی یک جاذب مناسب برای جذب مواد رنگزا می‌بایست دارای شرایط لازم زیادی مانند کارآمد برای حذف رنگزا، سرعت و ظرفیت بالای جذب، گزینش پذیری برای غلظت‌های مختلف و قابلیت تحمل در محدوده وسیعی از عوامل موثر در پساب باشد. در این مطالعه بیوپلیمر طبیعی کیتوسان با ترکیب آلی اتیل



شکل (۸): نمودار اهمیت فاکتورهای مؤثر در فرآیند حذف مالاشریت سبز به وسیله ی بیو جاذب

- [3] Royer, B.CN., Lima, EC., Macedo, TR., Airoidi, C.A., 2015, useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal. *Journal of Hazardous Materials*;181:366-74.
- [4] Factors, DS.B., 2009, Factors associated with textile pattern dermatitis caused by contact allergy to dyes, finishes, foams, and preservatives. *Dermatologic Clinics*; 27:309-22.
- [5] Lima, ROA.de.BA., Salvadori, DMF., Rech, CM., Oliveira, DP., Umbuzeiro, GA., 2017, Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutation Research Genetic Toxicology Environmental Mutagenesis*;626:53-60.
- [6] Carneiro, PA.UG., Oliveira, DP., Zanoni, MVB., 2010, Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *Journal of Hazardous Materials.*;174:694-9
- [7] Vijayaraghavan, K.YY., 2008, Biosorption of reactive black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria sp.* *Dyes Pigments.*;76:726-32.
- [8] Aksu, Z.KG., 2008, Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of Gryfalan Black RL metalcomplex dye. *Bioresource Technology*; 99(16):7730-41.
- [9] Sarkhosh, M., Atafar, Z., Nazari, Sh., Fakhri, Y., Rezae S., Sheikh Mohamadi,A., Mohseni, SM., Baziar, B., 2016, Removal of malachite green, ahazardous dye using graphene oxide as an adsorbent from aqueous phase. *J Chem Pharm Res*; 8:624-33.
- [10] Ziaiefar, N.KM., Behnajady, M.A., Sohrabi ,M.R., Modirshahla, N., 2015, Optimizing adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by NiO nanoparticles using Taguchi and response surface methods. *Water science and technology*;72(5):721-9.
- [11] Hosni.Marand, M.BA., Anbia, M., 2018, Synthesis of clay nanocomposite modified with chitosan in order to remove acid color from water environment. *National Conference of Nanostructures, Science and Nano Engineering*; Kashan, Iran: Azad University, Kashan Branch.

اکریلات اصلاح شد و برای رنگبری پساب حاوی ماده رنگزای مالاثیت سبز بکار رفت. نتایج نشان داد که جاذب سنتز شده پتانسیل رنگبری پساب حاوی ماده رنگزای مالاثیت سبز را دارد. افزایش مقدار بیوجاذب اثر مثبت در مقدار رنگبری داشت، درحالیکه افزودن نمک و افزایش غلظت محلول ماده رنگزای باعث کاهش مقدار جذب ماده رنگزای بر روی جاذب شد. همچنین آزمایش‌ها نشان داد که بهترین شرایط به منظور رنگبری ماده رنگزای مالاثیت سبز با جاذب سنتز شده در مقادیر pH برابر ۱۰، دمای ۴۰°C، مقدار جاذب ۵۰ g/L و غلظت محلول ماده رنگزای ۵۰ ppm است. طراحی آزمایش به روش تاگوشی که ابزاری قدرتمند در تعیین شرایط بهینه حذف می باشد، نشان می دهد که از پارامترهای موثر در راندمان حذف مالاثیت سبز، بیشترین تأثیر مربوط به مقدار جاذب و کمترین تأثیر مربوط به دما می باشد. نتایج این تحقیق نشان داد که بیوجاذب پلیمری کیتوسان اصلاح شده با اتیل اکریلات می تواند یک بیوجاذب خوب برای حذف ماده رنگزای مالاثیت سبز از آلاینده های رنگی و پساب های صنعتی باشد.

## منابع

- [1] Royer, B.CN., Lima, EC., Vagheti, JCP., Simon, NM., Calvete. T., Veses, RC., 2009, Applications of Brazilian-pine fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions - kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*;164:1213-22.
- [2] Lima, EC.RB., Vagheti, JCP., Simon, NM., Cunha, BM., Pavan, FA., Benvenutti, EV., 2008, Cataluna-Veses R, Airoidi C. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution Kinetics and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*;155:536-55.

- [12] Sashiwa, H.YN., Ichinose, Y., Sunamoto, J., Aiba, S., 2003, Chemical Modification of Chitosan, 17, Michael Reaction of Chitosan with Acrylic Acid in Water. *Macromol Biosci* ; 3:231-3.
- [13] Salehi, R.AM., Mahmoodi, NM., Bahrami, H., Khorramfar, S., 2010, Novel biocompatible composite (Chitosan–zinc oxide nanoparticle): Preparation, characterization and dye adsorption properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*; 80:86-93.
- [14] Lazaridis, NK.KG., Vassiliou, AA., Bikiaris, DN., 2007, Chitosan Derivatives as Biosorbents for Basic Dyes. *Langmuir*; 23:7634-43.
- [15] Kyzas, GZ.BD., Lazaridis, NK., 2008, Low-Swelling Chitosan Derivatives as Biosorbents for Basic Dyes. *Langmuir*; 24:4791-9.
- [16] Crini, G.GF., Robert, C., Martel, B., Adam, O., Crini, NM., Giorgi, FD., Badot, PM., 2008, The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: batch studies. *J Hazard Mater*; 153:96-106.
- [17] Uzun, I., 2006, Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. *Dyes Pigments*; 70:76-83.

“Research article”

## Optimization of malachite green cationic dye adsorption process by chitosan-ethyl acrylate polymer biosorbent using Taguchi model

Nasim Ziaei far<sup>1\*</sup>, Saber Khodaei<sup>2</sup>

1. Assistant Prof. of applied Chemistry, Department of science, branch, Islamic Azad University, Maragheh, Iran
2. Department of Statistics, Maragheh branch, Islamic Azad University, Maragheh, Iran

### Abstract

Many dyes, such as malachite green, produce toxic by-products due to various reactions, which are harmful to aquatic organisms and humans. surface absorption technology has wide applications in water and wastewater treatment. in this study, the natural biopolymer chitosan was modified with the organic compound of ethyl acrylate and was used for the surface absorption of malachite green cationic dye. the obtained compound was identified using infrared spectroscopy. to investigate the decolorization characteristics of the synthesized compound, effective factors such as pH, concentration of adsorbent, concentration of dye, temperature and the effect of different salts were investigated. the results showed that increasing the pH and amount of adsorbent has a positive effect on the amount of color removal, taguchi method was used to investigate the effect and determine the optimal conditions of each of these parameters. the results of the experiment design showed the highest parameter, gram of bioadsorbent compared to other parameters and the lowest effect related to temperature in surface absorption.

**Key words:** Polymeric bioadsorbent, Chitosan, Malachite green, Taguchi