

استفاده از نانومتخلخل کوکوروبیت (۶) اوریل به عنوان جاذبی جدید برای حذف رنگ‌های کنگورد و اریتروسین از اکوسیستم‌های آبی

آرش لرکی^{۱*}، سید جعفر سقائزاد^۲

۱. گروه شیمی دریا، دانشکده علوم دریایی و اقیانوسی و پژوهشکده علوم دریایی، دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر
۲. پژوهشکده تکنولوژی تولید، جهاد دانشگاهی خوزستان

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۷/۱۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۲/۱۲

شناسه دیجیتال (DOI): [10.22113/jmst.2016.34087](https://doi.org/10.22113/jmst.2016.34087)

چکیده

در این تحقیق از نانو متخلخل‌های کوکوروبیت‌وریل به عنوان جاذبی جدید برای حذف رنگ‌های آنیونی از جمله کنگورد و اریتروسین استفاده شد. در این پروژه جهت حذف رنگ‌های آنیونی از اکوسیستم‌های آبی، روش ناپیوسته به کار برده شد و به منظور دستیابی به حداکثر درصد حذف رنگ‌ها، اثر عواملی مانند میزان اسیدیته محیط، مقدار جاذب و زمان هم‌زدن نمونه آبی و جاذب مورد بررسی قرار گرفت و بهینه شد. در شرایط بهینه، مطالعه فرآیند جذب با استفاده از مدل‌های مختلف ایزوترم پیگیری شد و داده‌های حاصل، پیروی فرآیند جذب را با مدل لانگمویر نشان داد. حداکثر ظرفیت جاذب بر اساس این مدل برای رنگ کنگورد و اریتروسین به ترتیب برابر با $128/2 \text{ mg g}^{-1}$ و 1 mg g^{-1} است. ۹۵/۹ درصد از این روش پیشنهادی برای حذف رنگ‌های کنگورد و اریتروسین از نمونه‌های آب رودخانه‌های کارون و بهمن شیر و خلیج فارس استفاده شد و میزان حذف برای تمامی نمونه‌ها بیش از ۹۰ درصد به دست آمد.

واژگان کلیدی: حذف رنگ، نانو متخلخل کوکوروبیت (۶) اوریل، کنگورد، اریتروسین، جاذب.

* نویسنده مسئول، پست الکترونیک: arash_larki@yahoo.com

۱. مقدمه

یکی از مهمترین منابع آلاینده آب‌ها و مضر برای سلامت انسان و محیط‌زیست آلاینده‌های رنگی بوده به گونه‌ای در پساب خروجی بسیاری از صنایع و کارخانجات حضور دارند (Abu Shawish, et al., 2013). صنایع زیادی از جمله نساجی، فرش، کاغذسازی، چرم و صنعت غذا و دارو برای رنگ کردن محصولات خود از مواد رنگی استفاده می‌کنند، همچنین بسیاری از محصولات مصرفی و صنعتی در جوامع پیشرفته به منظور داشتن ظاهری زیبا، جذابیت عمومی و قابل قبول برای مصرف نهایی با مواد رنگ‌گری رنگ می‌شوند (Pourreza, et al., 2011). به خاطر انحلال‌پذیری خوب، رنگ‌های سنتزی جزء آلاینده‌های متداول در آب‌ها و پساب‌ها هستند، بنابراین متناوباً در پساب‌های صنعتی حضور دارند. در حال حاضر تخمین زده می‌شود که حدود ۱۰,۰۰۰ نوع رنگ تجاری مختلف وجود داشته و بالغ بر ۷۰۰,۰۰۰ تن رنگ در سراسر دنیا تولید می‌شود که حدود ۲ الی ۳ درصد از رنگ‌های مصرف شده وارد محیط‌زیست می‌شوند؛ به عبارت دیگر روزانه حدود ۵۰-۶۰ تن رنگ وارد محیط‌زیست می‌شود (Noroozian, et al., 1987; Forgacs, et al., 2004). ورود رنگ‌ها به محیط‌زیست و منابع آبی سبب از بین رفتن موجودات آبی، ماهی‌ها، جلبک‌ها و تداخل در فرآیند فتوسنتز گیاهان و در نتیجه صدمه رسیدن به چرخه غذایی می‌شود. از سوی دیگر بسیاری از رنگ‌ها هنگام ورود به بدن غیرقابل جذب بوده و نمی‌توانند از دیواره روده عبور کنند بنابراین از طریق جریان خون به اعضای مثل کبد و کلیه‌ها و دیگر نقاط بدن می‌روند. مواد رنگ‌گری می‌توانند باعث انواع سمیت (حاد، مزمن و نیمه‌مزمن) شوند و بسیاری از آن‌ها علاوه بر سمیت موجب جهش و سرطان‌زا نیز می‌باشند. بنابراین پساب خروجی از کارخانجات نیازمند حذف رنگ‌ها پیش از تخلیه آن‌ها به درون محیط‌زیست می‌باشند. با این وجود تصفیه پساب‌های حاوی رنگ‌ها به خاطر مقاومت آن‌ها در مقابل هضم

هوازی و پایداری در مقابل نور و عوامل اکسندنده دلیل ساختار مولکولی آنها بسیار مشکل است (Zargar, et al., 2009; El Haddad, et al., 2013).

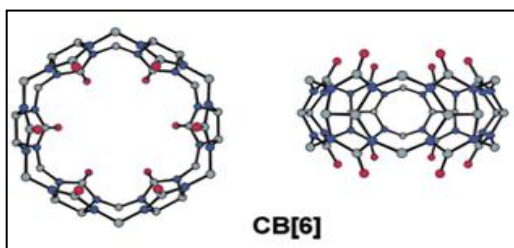
بسیاری از روش‌های بیولوژیکی، فیزیکی و شیمیایی برای حذف و زدودن رنگ‌ها از پساب‌های صنعتی و اکوسیستم‌های آبی به کار می‌روند. روش‌هایی مثل انعقاد، ته‌نشینی، جداسازی بوسیله غشاء، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، تبادل یون و جذب سطحی از جمله این روش‌ها می‌باشند. از این میان جذب سطحی اخیراً به خاطر پتانسیل و قدرت جداکنندگی بالاتر، هزینه کمتر، تنوع بسیار بالا و نوع جذب‌ها، سادگی، راحتی کار با آن، سهولت اتوماتیک شدن و کارایی بالا در حذف کامل تقریباً انواع رنگ‌ها و آلودگی‌ها به فراوانی به کار گرفته شده است (Zhang and Misra, 2007; Ranjbari, et al., 2015).

کوکوروبیت (۶) اوریل (CB[6]) به عنوان یک ماده ماکرومتخلخل اولین بار در سال ۱۹۰۵ سنتز شد. با این وجود، ساختار این ترکیب تا سال ۱۹۸۱ ناشناخته باقی ماند. ماک ساختار این ترکیب را به صورت شش واحد گلایکول اوریل متصل شده با ۱۲ پل متیلن تعیین کرد (شکل ۱). این ساختارهای کدو-مانند دارای یک حفره صلب آگریز می‌باشند که از طریق دو ورودی قطبی که در حاشیه آن گروه‌های کربونیل قرار دارد، قابل دسترس می‌باشد (Day, et al., 2002; Cheng, et al., 2013). به طور ویژه، خصوصیات تشخیص ملکولی و کوئوردیناسیون ممتاز این ترکیبات در محیط آبی، توجه زیادی را در شیمی سوپرا ملکولی در دهه گذشته به خود معطوف کرده است. بسیاری از گونه‌های سوپراملکولی مانند برهمکنش‌های میزبان-میهمان، آرایه‌های سوپراملکولی و ماشین‌های ملکولی حاوی کوکوروبیتوریل‌ها گزارش شده است. کاربردهای دیگر CB[n] ها استفاده به عنوان کاتالیزور، حسگر و همچنین کاربرد در دارورسانی، تشخیص ملکولی و مواد پلیمری بررسی شده است. همچنین مطالعات

اما بافت پیچیده آن‌ها برای آزمون کارایی روش مناسب بود، مقادیر مشخصی از رنگ‌های مورد مطالعه به آن‌ها افزوده شد و فرآیند حذف دنبال گردید. برای رسم تمامی طیف‌ها و جذب محلول‌ها در یک طول موج ثابت، از دستگاه اسپکتروفتومتر-UV-Vis، Jenway مدل ۶۲۰ استفاده شد. به منظور جداسازی فازها دستگاه سانتریفیوژ به کار برده شد. جذب رنگ‌ها توسط نانو حفرات کوکوروبیتوریل‌ها با استفاده از روش ناپیوسته و در دمای اتاق انجام شد. مقدار ۱۰۰ میلی‌گرم از جاذب را به بشری که حاوی ۲۵ میلی‌لیتر محلول رنگ مورد مطالعه بود افزوده شد. سپس بشر را روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده و به مدت زمان ۵ دقیقه با دور ۱۰۰۰ rpm هم زده شد. پس از گذشت این زمان، سوسپانسیون حاصل به مدت زمان ۱۰ دقیقه با دور ۴۰۰۰ rpm سانتریفیوژ و جذب رنگ باقی‌مانده در محلول فوقانی با دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis اندازه‌گیری شد. در انتها، درصد حذف رنگ مورد نظر با استفاده از جاذب مذکور، مطابق با معادله زیر محاسبه شد:

$$\text{درصد حذف} = [(C_0 - C_1) / C_0] \times 100$$

که در آن C_0 غلظت اولیه رنگ (mg L^{-1}) و C_1 غلظت رنگ باقیمانده در محلول (mg L^{-1}) می‌باشد.



شکل ۱- ساختار پراش اشعه ایکس CB[6]

۳. نتایج

برای پیدا کردن شرایط بهینه و به‌دست آوردن بیش‌ترین درصد حذف رنگ‌های کنگورد و اریتروسین با استفاده از جاذب کوکوروبیتوریل، اثر عوامل مختلف به روش تغییر یک متغیر در زمان مورد بررسی قرار

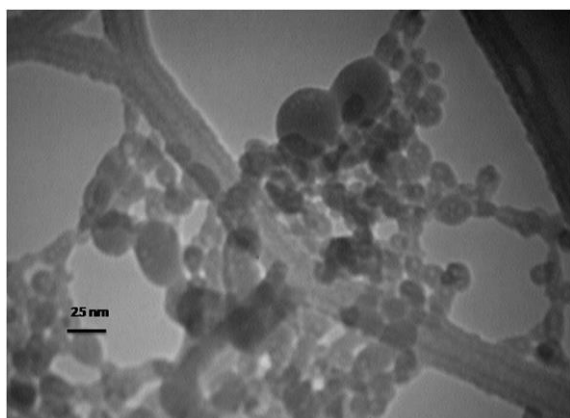
آخر نشانگر کوئوردیناسیون CB[n]s با یون‌های فلزی در حضور گونه‌های سوم (مانند ملکول‌های آروماتیک و آنیون‌های معدنی) می‌باشد (Masson, et al., 2012; Lagona, et al., 2005). از این رو در این تحقیق از جاذب نانومتخلخل کوکوروبیت (۶) اوریل برای حذف رنگ‌های آنیونی کنگورد (شکل ۲-الف) و اریتروسین (شکل ۲-ب) از نمونه‌ها و اکوسیستم‌ها آبی استفاده می‌شود. در این تحقیق فرآیند حذف رنگ به روش ناپیوسته انجام می‌پذیرد و جهت بهینه سازی از روش یک متغیر در زمان استفاده می‌شود و برای دستیابی به بیشترین میزان حذف رنگ از نمونه‌هایی آبی اثر عوامل موثر بر کارایی استخراج مورد بررسی قرار گرفته و بهینه می‌شوند.

۲. مواد و روش‌ها

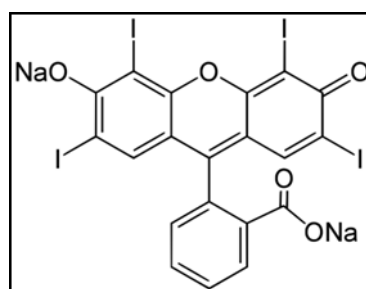
سنتز نانو متخلخل‌های کوکوروبیت (۶) اوریل به روش گزارش شده و با همکاری محققین پژوهشگاه تکنولوژی تولید جهاد دانشگاهی خوزستان سنتز و تهیه گردید (Saghanezhad, et al., 2016). جهت اطمینان از اندازه ذرات جاذب، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به کار برده شد. همانگونه که از شکل ۳ (الف) مشخص است، اندازه ذرات زیر ۲۵ nm می‌باشد. علاوه بر این با استفاده از تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) این استنباط تکمیل گردید. تصویر AFM جاذب کوکوروبیت (۶) اوریل در شکل ۳ (ب) نشان می‌دهد که میانگین اندازه ذرات برابر ۱۷٫۸ nm است. محلول‌های استاندارد از رنگ‌های کنگورد و اریتروسین به غلظت 100 mg L^{-1} از نمونه جامد آنها (Merck) آماده و محلول‌های رقیق‌تر بصورت روزانه از آن‌ها تهیه شد. سه نمونه آب رودخانه‌های کارون و بهمن شیر و خلیج فارس پس از جمع‌آوری، از کاغذ صافی واتمن عبور داده شد تا ذرات معلق موجود در آن‌ها حذف شود. با توجه به اینکه این نمونه‌ها حاوی رنگ نبودند

به عنوان بهینه در مطالعات پیش‌رو انتخاب شد. L^{-1} ۰/۰۵ اسید به بعد ثابت است، بنابراین این مقدار

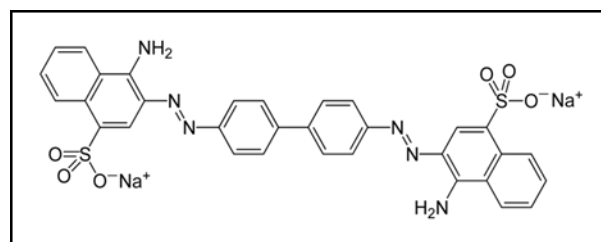
گرفت. لازم به ذکر است که بهینه‌سازی عوامل موثر در غلظت ثابت L^{-1} ۵ از هر رنگ انجام شده است.



(الف)

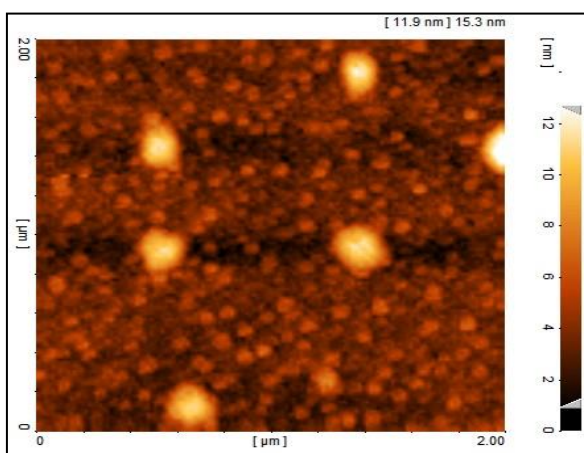


(الف)



(ب)

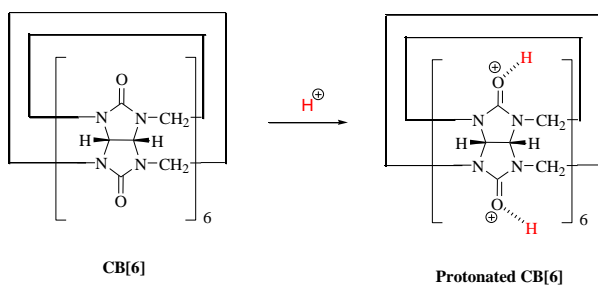
شکل ۲- ساختار رنگ‌های آنیونی (الف) کنگورد و (ب) اریتروسین



(ب)

شکل ۳- (الف) تصویر TEM و (ب) تصویر AFM جاذب کوکوربیت (۶) اوریل

pH محلول نقش مهمی در فرآیند جذب ایفا می‌کند به دلیل این‌که نه تنها بر تفکیک گروه‌های عاملی تاثیر می‌گذارد بلکه واکنش‌های تشکیل کمپلکس یا برهمکنش‌های الکترواستاتیکی سطح جاذب را نیز تحت تاثیر قرار می‌دهد. بررسی اولیه نشان داد که عمل جذب رنگ‌های کنگورد و اریتروسین در محیط اسیدی صورت می‌گیرد. با توجه به ساختار ملکولی CB[6] (شکل ۴)، در محیط اسیدی گروه‌های کربونیل در بالا و پایین این ترکیب پروتونه شده و در نتیجه دارای بار مثبت می‌شود. در این حالت CB[6] پروتونه شده، می‌تواند آنیون‌ها را جذب سطحی نماید (Hettiarachchi, et al., 2010; Ni, et al., 2013).

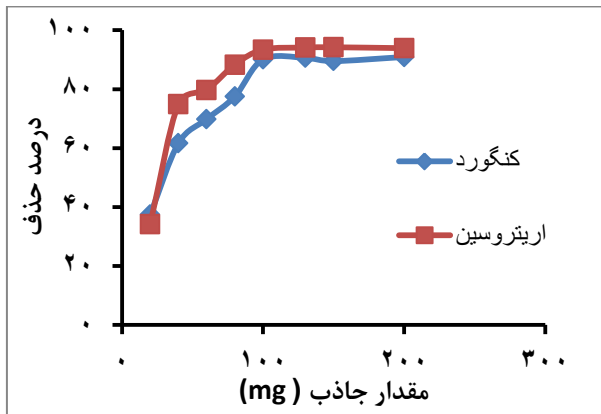


شکل ۴- ساختار مولکولی کوکوربیت (۶) اوریل و پروتون دار شدن آن در محیط آبی

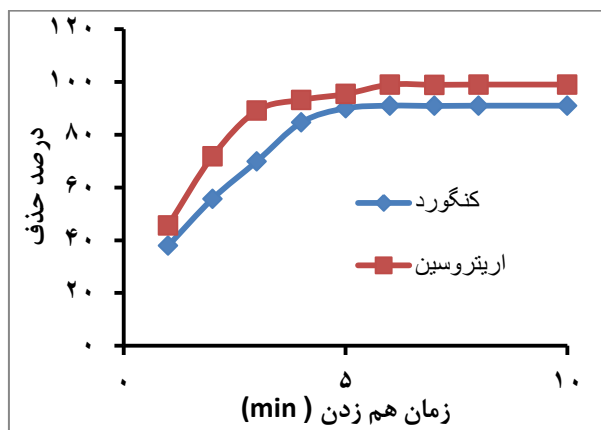
به‌منظور بررسی اثر مقدار جاذب بر درصد حذف رنگ‌های کنگورد و اریتروسین، مقادیر متفاوتی از جاذب کوکوربیت‌وریل به تعدادی بشر حاوی هر دو

بنابراین به محلول حاوی رنگ‌های کنگورد و اریتروسین غلظت‌های مختلف هیدروکلریک اسید در محدوده L^{-1} ۰/۰۵ - ۰/۱ افزوده شد و روش حذف دنبال شد. نتایج ارایه شده در شکل ۵ نشان می‌دهد که درصد حذف هر دو رنگ از غلظت mol

جاذب جذب می‌شود و پس از گذشت زمان ۵ دقیقه دیگر تغییر محسوسی در درصد حذف مشاهده نمی‌شود. بنابراین ۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای هم‌زدن جاذب در حضور محلول حاوی رنگ‌های کنگورد و اریتروسین انتخاب شد.



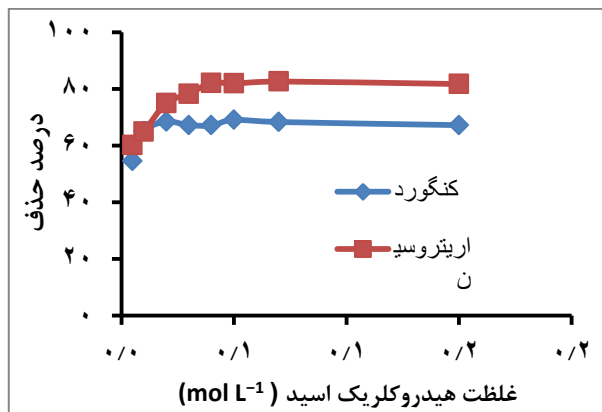
شکل ۶- بررسی اثر مقدار جاذب کوکوروبیتوریل بر میزان حذف رنگ



شکل ۷- اثر زمان هم‌زدن بر حذف رنگ

در این مرحله از تحقیق، اثر غلظت‌های مختلف الکترولیت بر روی جذب رنگ‌های کنگورد و اریتروسین بر روی جاذب مورد بررسی قرار گرفت. به تعدادی بشر حاوی هر دو رنگ با غلظت 5 mg L^{-1} و مقادیر یکسان جاذب و اسید، مقادیر متفاوتی از نمک NaCl (0.1 mol L^{-1}) افزوده شد و فرآیند حذف دنبال گردید. با توجه به نتایج بدست آمده در شکل ۸، حضور نمک NaCl تا غلظت 0.1 mol L^{-1} مولار

رنگ با غلظت 5 mg L^{-1} و اسید، افزوده شد و فرآیند حذف دنبال گردید. نتایج آرایه شده در شکل ۶ نشان داد که مقدار جاذب نقش مهمی در فرآیند جذب دارد و با افزایش مقدار آن تا 100 میلی گرم، درصد حذف رنگ‌های کنگورد و اریتروسین به بیش از 90% افزایش می‌یابد و پس از آن تقریباً ثابت می‌ماند.

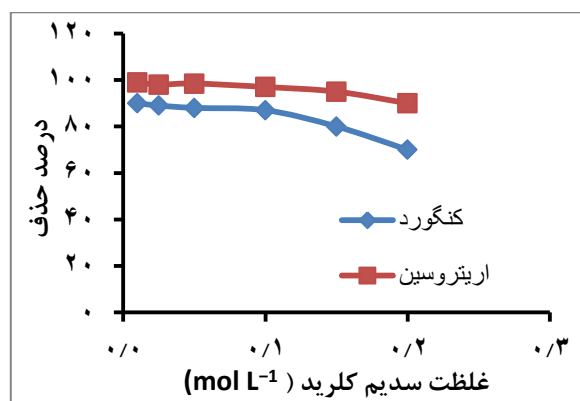


شکل ۸- اثر غلظت هیدروکلریک اسید بر حذف رنگ‌های کنگورد و اریتروسین

این افزایش در کارایی حذف را می‌توان به این امر نسبت داد که با افزایش مقدار جاذب، جرم فاز جامد و در نتیجه آن تعداد سایت‌های موجود برای دریافت آنالیت افزایش می‌یابد. بنابراین به منظور انتخاب کمترین جاذب مصرفی و دریافت بیشترین درصد حذف در ادامه تحقیق، مقدار 100 میلی گرم از جاذب به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

اثر مدت زمان هم‌زدن جاذب و محلول رنگ به عنوان فاکتور موثر دیگری در فرآیند حذف رنگ‌های کنگورد و اریتروسین مورد مطالعه قرار گرفت. بدین گونه که به محلول‌های حاوی رنگ، مقدار 100 میلی گرم از جاذب کوکوروبیتوریل افزوده و در مدت زمان‌های متفاوتی ($10-1$ دقیقه) هم زده شد. در انتها جذب رنگ‌های باقی‌مانده در محلول فوقانی با دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل در شکل ۷ نشان می‌دهد که سینتیک فرآیند جذب سریع بوده و در دقایق اول هم‌زدن رنگ بر روی

تأثیر چندانی در بازده استخراج ندارد ولی در غلظت-های بالاتر، درصد حذف کاهش می‌یابد.



شکل ۸- اثر غلظت الکترولیت بر حذف رنگ‌های کنگورد و اریتروسین

بررسی‌های تکمیلی نشان داد که جاذب بکار رفته در این تحقیق قابلیت استفاده مجدد در حذف رنگ‌های کنگورد و اریتروسین را ندارد، زیرا واجذب رنگ‌های جذب شده از جاذب به سختی صورت پذیرفته و به طور کامل انجام نمی‌شود. رابطه بین مقدار یک گونه جذب سطحی شده و غلظت تعادلی آن در محلول در دمای ثابت، ایزوترم جذب سطحی نامیده می‌شود. ایزوترم جذب سطحی در طراحی یک سیستم جذبی دارای اهمیت است. شکل یک ایزوترم حاوی اطلاعاتی درباره تمایل مولکول‌های گونه به جذب سطحی است

و همچنین شیوه ممکن جذب مولکول‌های گونه را نشان می‌دهد. برای بهینه سازی طراحی یک سیستم جذب سطحی، داشتن بیشترین همبستگی برای اطلاعات هر سیستم مهم می‌باشد. رایج‌ترین روش برای دستیابی به ایزوترم جذب، تعیین غلظت گونه در محلول قبل و بعد از فرآیند جذب گونه می‌باشد. چندین معادله ایزوترم جذب سطحی در دسترس است که در این مطالعه ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ بررسی گردید (Adelman, et al., 1999).

به منظور محاسبه حداکثر مقدار رنگ جذب شده به وسیله مقدار معینی از جاذب، درون تعدادی بالن حجم‌سنجی ۲۵ میلی‌لیتری محلول‌های از رنگ کنگورد (به عنوان نمونه‌ای از رنگ‌های آنیونی) با غلظت‌های $120 - 60 \text{ mg L}^{-1}$ تهیه شده و به هر کدام اسید افزوده شد. سپس محلول‌های تهیه شده به تعدادی بشر که هر کدام حاوی ۱ گرم از جاذب شده بودند، اضافه گردید. آنگاه هر کدام از مخلوط‌های حاصل سانتریفیوژ و در انتها میزان رنگ باقیمانده اندازه‌گیری شد و به وسیله معادله خط منحنی کالیبراسیون داده‌های جذب نهایی به غلظت تبدیل شدند. نتایج حاصل در جدول ۱ آورده شده است و با استفاده از این داده‌ها معادلات لانگمویر و فروندلیچ بررسی شد.

جدول ۱- نتایج مربوط به بررسی ایزوترم جذب رنگ کنگورد

$\ln C_e$	$\log q_e$	$\log C_e$	C_e/q_e (g L^{-1})	q_e (mg g^{-1})	C_e (mg L^{-1})	C_0 (mg L^{-1})
-۶.۹۱	۱.۹۳	-۲.۰۰	1.2×10^{-5}	۸۵.۷۱	۰.۰۱	۶۰
-۰.۳۳	۱.۹۹	-۰.۱۴	7.3×10^{-3}	۹۸.۹۷	۰.۷۲	۷۰
۱.۴۳	۲.۰۳	۰.۶۲	3.8×10^{-2}	۱۰۸.۳۱	۴.۱۸	۸۰
۱.۸۲	۲.۰۷	۰.۷۹	5.1×10^{-2}	۱۱۹.۷۶	۶.۱۷	۹۰
۱.۹۶	۲.۰۹	۰.۸۵	5.6×10^{-2}	۱۲۵.۶۰	۷.۰۸	۱۰۰
۲.۴۲	۲.۱۰	۱.۰۵	8.9×10^{-2}	۱۲۶.۷۳	۱۱.۲۹	۱۱۰
۲.۷۷	۲.۰۶	۱.۲۰	۰.۱۲۶	۱۲۷.۱۶	۱۵.۹۹	۱۲۰

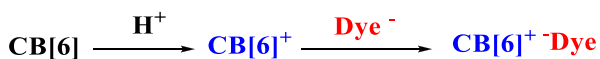
نام رنگ	شماره نمونه	غلظت افزوده شده (mg L ⁻¹)	درصد حذف
رودخانه	۱	۵	> ۹۰
کارون	۲	۱۰	> ۹۰
رودخانه	۱	۵	> ۹۲
بهمنشیر	۲	۱۰	> ۹۱
خلیج	۱	۵	> ۸۹
فارس	۲	۱۰	> ۹۰

جدول ۳- بررسی حذف رنگ اریتروسین در نمونه‌های حقیقی

نام رنگ	شماره نمونه	غلظت افزوده شده (mg L ⁻¹)	درصد حذف
رودخانه	۱	۵	> ۹۸
کارون	۲	۱۰	> ۹۷
رودخانه	۱	۵	> ۹۹
بهمنشیر	۲	۱۰	> ۹۹
خلیج فارس	۱	۵	> ۹۵
	۲	۱۰	> ۹۴

۴. بحث و نتیجه گیری

در مطالعه حاضر، رفتار جذب رنگ‌های کنگورد و اریتروسین روی جاذب نانومتخلخل کوکوروبیتوریل با استفاده از روش ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. معلوم شد که میزان این جذب در محیط‌های اسیدی به خوبی صورت پذیرفته و درصد حذف رنگ‌های آنیونی به شدت وابسته به مقدار جاذب و زمان تماس محلول‌ها با جاذب کوکوروبیتوریل می‌باشد. همان‌گونه که اشاره شد، در محیط اسیدی سطح جاذب نانو متخلخل کوکوروبیتوریل دارای بار مثبت شده و رنگ آنیونی با جاذبه الکترواستاتیکی جذب می‌گردد. شماتیک مکانیسم این فرآیند جذب در شکل ۸ آورده شده است.



شکل ۸- مکانیسم فرآیند جذب رنگ بر روی جاذب نانو متخلخل کوکوروبیتوریل

تمامی پارامترهای تعیین شده برای ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ (روابط اشاره شده در بند نتایج) در جدول ۴ گزارش شده است. از مقایسه داده‌های

مدل لانگمویر فرض می‌کند که جذب در مکان‌های ویژه همگنی از جاذب صورت می‌گیرد و معادله آن به صورت زیر است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

که C_e غلظت تعادلی (μg mL⁻¹)، q_e مقدار گونه جذب شده در حالت تعادل (mg g⁻¹)، q_m حداکثر ظرفیت جاذب (mg g⁻¹) و K_L ثابت تعادلی جاذب لانگمویر می‌باشند (Langmuir, 1918). مقادیر q_m و K_L به ترتیب از شیب و عرض از مبدا منحنی خطی C_e/q_e بر حسب C_e قابل محاسبه می‌باشد. مدل فروندلیچ تعادل روی سطح ناهمگن جاذبی که گروه‌های مختلفی از سایت‌های جذبی را دارد، توصیف می‌کند و بنابراین ظرفیت تک لایه‌ای را در نظر نمی‌گیرد. این ایزوترم با معادله زیر بیان می‌شود (Frimmel, et al., 1996):

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

شکل لگاریتمی معادله فوق به صورت زیر است:

در این معادله K_F و $1/n$ به ترتیب مربوط به ظرفیت جذب و شدت جذب می‌باشند که به ترتیب از عرض از مبدا و شیب منحنی $\log q_e$ بر حسب $\log C_e$ به دست می‌آیند. این دو پارامتر تعیین کننده مطلوب یا نامطلوب بودن فرآیند جذب هستند.

به منظور ارزیابی کاربرد روش ارائه شده در نمونه‌های حقیقی، این روش برای حذف رنگ کنگورد و اریتروسین از آب رودخانه‌های کارون و بهمین شیر و خلیج فارس مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه این نمونه‌ها حاوی آنالیت‌های مورد مطالعه نبودند، مقادیر مشخصی از رنگ‌های کنگورد و اریتروسین به نمونه‌های آب افزوده و با افزودن جاذب نانو کوکوروبیتوریل به آن‌ها، فرآیند حذف مطابق با روش کار انجام شد. نتایج حاصل در جدول ۲ و ۳ ارائه شده است.

جدول ۲- بررسی حذف رنگ کنگورد در نمونه‌های حقیقی

جدول‌های ۲ و ۳ نتایج موفقیت آمیزی را نشان می‌دهد که درصد حذف برای تمامی نمونه‌ها بیش از ۹۰ درصد بوده و می‌توان بیان کرد که پیچیدگی بافت و تنوع یونی نمونه‌های آبی کم‌ترین مزاحمت و تداخل را در حذف رنگ‌ها با روش پیشنهادی ایجاد کرده است.

حذف رنگ سنتزی کنگورد با استفاده از جاذب‌های متفاوتی از جمله؛ جاذب زیستی ساقه آناناس (Chan, et al., 2016)، جاذب پوست تخم مرغ اصلاح شده با کربن فعال (Seyahmazegi, et al., 2016)، آنیلین پروپیل سیلیکازیروزل (SiAn) (Pavan, et al., 2008)، جاذب زیستی دانه *Phoenix dactylifera* (Pathania, et al., 2016) و دیگر مطالعات انجام شده است.

جدول ۴- مقایسه ثابت‌های جذب برای ایزوترم‌های لانگمویر و

فروندلیچ		مدل ایزوترم
مقدار	پارامتر	
۱۲۸٫۲	$(\text{mg g}^{-1}) q_m$	لانگمویر
۳٫۳۹	$(\text{L g}^{-1}) K_L$	
-۰٫۸۰۸	R_L	
۰٫۷۶۶	R^2	
۰٫۹۹۷۹	R^2	فروندلیچ
۱۰۹	$[(\text{mg g}^{-1})/(\text{mg L}^{-1})^{1/n}] K_F$	
۲۶٫۵۹۶	n	
۰٫۷۹۱۱	R^2	

این جدول در دو مدل ایزوترم مورد مطالعه، این نتیجه حاصل می‌شود که فرآیند جذب رنگ کنگورد بر روی جاذب نانومتخلخل کوکوروبیتوریل از مدل لانگمویر پیروی کرده و داده‌های حاصل به خوبی با این مدل هم‌خوانی دارند. دلیل این ادعا این می‌باشد که داده‌های قرار داده شده در معادله مدل لانگمویر با یکدیگر هم‌خوانی بیشتری داشته و ضریب همبستگی بین این داده‌ها برابر ۰٫۹۹۷۹ به دست آمد، این در حالی است که همین داده‌ها با معادله مدل فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت و ضریب همبستگی بین داده‌ها برابر ۰٫۷۹۱۱ شد. بنابراین می‌توان گفت که فرآیند جذب رنگ آنیونی کنگورد بر روی جاذب نانو متخلخل کوکوروبیتوریل از مدل جذبی لانگمویر تبعیت می‌کند. بر اساس این مدل حداکثر ظرفیت جاذب برای رنگ کنگورد برابر با 128.2 mg g^{-1} محاسبه شد. لازم به ذکر است که در مطالعات تکمیلی این دو ایزوترم بر روی جذب رنگ اریتروسین مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

برای ارزیابی روش پیشنهادی به عنوان یک روش مناسب و قابل کاربرد در حذف دو نمونه رنگ آنیونی کنگورد و اریتروسین از نمونه‌های حقیقی، سه نمونه آب رودخانه‌های کارون و بهمن شیر و خلیج فارس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج اولیه حاکی از این بود که در این نمونه‌ها رنگی وجود نداشته اما جهت بررسی حذف رنگ‌ها از بافت‌های پیچیده نمونه‌های آبی، به آن‌ها مقادیر مشخصی از رنگ‌ها افزوده شد و با افزودن جاذب نانو متخلخل کوکوروبیتوریل فرآیند حذف در شرایط بهینه انجام شد. داده‌های حاصل در

جدول ۵- مقایسه ظرفیت جذب روش پیشنهادی با برخی از مطالعات در زمینه حذف رنگ کنگورد و اریتروسین

منبع	ظرفیت جاذب (mg g^{-1})	نوع جاذب	رنگ آنیونی
Seyahmazegi, et al., 2016	۱۳۶٫۹۹	پوست تخم مرغ اصلاح شده با کربن فعال	کنگورد
Chan, et al., 2016	۱۱٫۹۷	جاذب زیستی ساقه آناناس	
Pavan, et al., 2008	۲۲٫۶۲	آنیلین پروپیل سیلیکازیروزل	
Pathania, et al., 2016	۶۱٫۷۲	جاذب زیستی دانه <i>Phoenix dactylifera</i>	
مطالعه حاضر	۱۲۸٫۲	جاذب نانو متخلخل کوکوروبیتوریل	

Al-Degs, et al., 2012	۸۹٫۳	کربن فعال تجاری	اریتروسین
Ghaedi, et al., 2015	۵۷٫۸	کربن فعال پرشده با نانو ذرات ZnS	
Ghaedi, et al., 2015	۸۹٫۷	کربن فعال پرشده با نانو ذرات AgOH	
Roosta, et al., 2015	۵۰٫۰	کربن فعال پرشده با نانو ذرات سولفید	
مطالعه حاضر	۹۵٫۹	جاذب نانو متخلخل کوکوروبیتوریل	

تشکر و قدردانی:

این مقاله مستخرج از نتایج طرح تحقیقاتی اجرا شده با شماره قرارداد ۹۸ مورخ ۷ تیرماه ۱۳۹۴ از محل bones on the biosorption removal efficiency of safranin as cationic dye from aqueous solutions, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 44: 13-18.

Frimmel, F.H. and Huber, L. 1996. Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases. Environ. Int., 22: 507- 517.

Forgacs, E., Cserhádi, T., and Oros, G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environ. Int., 30: 953-971.

Ghaedi, M., Rozkhoosh, Z., Asfaram, A., Mirtamizdoust, B., Mahmoudi, Z. and Bazrafshan, A.A., Comparative studies on removal of Erythrosine using ZnS and AgOH nanoparticles loaded on activated carbon as adsorbents: Kinetic and isotherm studies of adsorption. Spectrochim. Acta A, 138:176–186
Hettiarachchi, G., Nguyen, D., Wu, J., Lucas, D., Ma, D., Isaacs, L. and Briken, V., 2010. Toxicology and Drug Delivery by Cucurbit[n]uril TypeMolecular Containers. PLoS One, 5 : No. e10514.

Lagona, J., Mukhopadhyay, P., Chakrabarti, S. and Isaacs, L., 2005. The Cucurbit[n]uril Family. Angewandte Chemie International., 44: 4844-4870.

Masson, E., Ling, X.X., Joseph, R., Kyeremeh-Mensah, L. and Lu, X.Y., 2012. Cucurbituril Chemistry: A Tale of Supramolecular Success. RSC Advances., 24: 1213-1247.

Ni, X. L., Xiao, X., Cong, H., Liang, L. L., Cheng, K., Cheng, X. J., Ji, N. N., Zhu, Q. J., Xue, S. F. and Tao, Z., 2013. Cucurbit[n]uril-BasedCoordination Chemistry: From Simple Coordination Complexes toNovel Poly-

اعتبارات ویژه پژوهشی دانشگاه علوم و فنون دریایی
خرمشهر می‌باشد.

منابع

- Abu Shawish, H.M., Abu Ghalwa, N., Saadeh, S.M. and El Harazeen, H., 2013. , Development of novel potentiometric sensors for determination of tartrazine dye concentration in foodstuff products. Food Chem., 138: 126-132.
- Adelman, N.B., Beckman, K.J., Campbell, D.J., Ellis, A.B. and Lisensky, G.C. 1999. Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid. J. Chem. Educ., 76: 943-955.
- Al-Degsa, Y.S., Abu-El-Halawab, R. and Abu-Alrub, S.S., 2012. Analyzing adsorption data of erythrosine dye using principal component analysis. Chem. Eng. J., 191: 185- 194
- Chan, S.L., Chan, Y.P., Abdullah, A.H. and Ong, S.T., 2016. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a new potential biosorbent for the removal of Basic Blue 3 and Congo Red dyes: Pineapple (Ananas comosus) plant stem. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 61, 306–315.
- Cheng, X. J., Liang, L.L., Chen, K., Ji, N.N., Xiao, X., Zhang, J.X., Zhang, Y.Q., Xue, S.F., Zhu, Q.J., Ni, X. L. and Tao, Z.,2013. TwistedCucurbit[14]uril. Angewandte Chemie International., 52:7252-7255.
- Day, A.I., Blanch, R.J., Arnold, A.P., Lorenzo, S., Lewis, G.R. and Dance, I.A, 2002. Cucurbituril-Based Gyroscane. Angewandte Chemie International., 41: 275-277.
- El Haddad, M., Slimani, R., Mamouni, R., Laamari, M.R., Rafqah, S. and Lazar, S., 2013. Evaluation of potential capability of calcined

- Dimensional Coordination Polymers. *Chem. Soc. Rev.*, 42: 9480-9508.
- Noroozian, E., Maris, F.A., Nielen, M.W.F., Frei, R.W., de Jong, G.J. and Brinkman, U.A.Th., 1987. Liquid chromatographic trace enrichment with on-line capillary gas chromatography for the determination of organic pollutants in aqueous samples. *J. High Resolut. Chromatogr.*, 10:17- 24.
- Pavan, F.A., Dias, S.L.P., Lima, E.C. and Benvenuti, E.V., 2008. Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel. *Dyes Pigm.*, 76, 64-69.
- Pourreza, N., Rastegarzadeh, S. and Larki, A., 2011. Determination of Allura red in food samples after cloud point extraction using mixed micelles. *Food Chem.*, 126: 1465–1469.
- Ranjbari, E., Hadjmohammadi, M.R., Kiekens, Filip. and De Wael Bleau, K., 2015. Mixed Hemi/Ad-Micelle Sodium Dodecyl Sulfate-Coated Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for the Efficient Removal and Trace Determination of Rhodamine-B and Rhodamine-6G. *Anal Chem.*, 87: 7894-7901.
- Roosta, M., Ghaedi, M., Daneshfar, A., Sahraei, R. and Asghari, A., 2015. Optimization of combined ultrasonic assisted/tin sulfide nanoparticle loaded on activated carbon removal of erythrosine by response surface methodology. *J. Ind. Eng. Chem.*, 21: 459-469.
- Saghanezhad, S.J., Nazari, Y. and Davod, F., 2016. Cucurbit[6]uril-OSO₃H: a novel acidic nanocatalyst for the one-pot preparation of 14-aryl-14Hdibenzo[a,j]xanthenes and 1,8-dioxo-octahydroxanthenes, *RSC Adv.*, 6: 25525–25529.
- Seyahmazegi, E.N., Mohammad-Rezaei, R. and Razmi, H., 2016. Multiwall carbon nanotubes decorated on calcined eggshell waste as a novel nano-sorbent: Application for anionic dye Congo red removal. *Chem. Eng. Res. Des.*, 109, 824-834.
- Zargar, B., Parham, H. and Hatamie, A., 2009. Modified iron oxide nanoparticles as solid phase extractor for spectrophotometric determination and separation of basic fuchsin. *Talanta*, 77: 1328-1331.
- Zhang, J. and Misra, R.D.K., 2007. Magnetic drug-targeting carrier encapsulated with thermosensitive smart polymer: core-shell nanoparticle carrier and drug release response. *Acta Biomaterialia*, 3: 838-850.

Application of cucurbit [6]uril nonporous as a new adsorbent for removal of dyes from aqueous ecosystems

Larki, Arash^{1*}. Saghanezhad, Seyed Jafar²

1-Department of Marine Chemistry, Faculty of Marine Science & Marine Science Research Institute, Khorramshahr University of Marine Science and Technology, Khorramshahr, Iran

2-bACECR-Production Technology Research Institute, Ahvaz, Iran

Abstract

In this study, the removal of congo red and erythrosine as anionic dyes were investigated by using the cucurbit[6]uril nonporous as a new adsorbent. In the proposed mythology, the Batch removal method was applied. In order to obtain maximum removal efficiency, the effects of acidity of solution, adsorbent dosage and contacting time were investigated and optimized. Adsorption experimental data were analyzed using Langmuir and Freundlich isotherm models and the best-fitted data was obtained with the Langmuir model. The maximum adsorption capacity was 128.2 mg g⁻¹ and 95.9 mg g⁻¹ for congo red and erythrosine, respectively. This method was successfully applied for the removal of congo red and erythrosine dyes from Karron and Bahmanshir water river and Persian Gulf water samples.

Keywords: Removal of dye, Cucurbit[6]uril nonporous, Congo red, Erythrosine, adsorbent

Figure 1. X-ray diffraction structure of CB[6]

Figure 2. Structure of anionic dyes; (a) Congo red and (b) Erythrosine.

Figure 3. (a) TEM image and (b) AFM image of cucurbit[6]uril adsorbent.

Figure 4. The molecular structure of cucurbit[6]uril and its protonation in aqueous medium.

Figure 5. Effect of concentration of hydrochloric acid on the removal of Congo red and Erythrosine colors.

Figure 6. Investigating the effect of cucurbit[6]uril adsorbent on the color removal.

Figure 7. The effect of stirring time on the color removal.

Figure 8. Effect of electrolyte concentration on the removal of Congo red and Erythrosine colors.

Table 1. The results of adsorption isotherm for Congo red color.

Table 2. Investigation of the removal of Congo red color in real samples.

Table 3. Investigation of the removal of Erythrosine color in real samples.

Table 4. Comparison of adsorption constants for Langmuir and Freundlich isotherms.

Table 5. Comparison of the absorption capacity of the proposed method with some studies in the field of removing of congo red and erythrosine colors.

*Corresponding author, E-mail: arash_larki@yahoo.com