

Modified Calix[4] Resorcinarenes Oligomer as Adsorbent in Dye Adsorption: Investigation of Optimal Adsorption Conditions

Afsaneh Barekat^{1,2}, Behzad Shirkavand Hadavand^{*3}, Ayeh Rayatzadeh¹, Rashid Badri²

1- Department of Chemistry, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, P. O. Box: 1915, Ahvaz, Iran

2- Department of Chemistry, Khuzestan Science and Research Branch, Islamic Azad University, P.O.Box: 1915, Ahvaz, Iran

3- Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 30-01-2022

Accepted: 09-04-2022

Available online: 21-02-2023

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.4.2.0

Keywords:

Calix[4] resorcinarene

Chemical modification

Dye adsorption

Experimental design

ABSTRACT

Calix [4] resorcinarene belongs to the calixarenes group. Calix is synthesized via a condensation reaction of resorcinol and aldehydes in acidic conditions. These compounds can be suitable hosts for cations, anions, or neutral molecules. Selective absorption can be created in them by modifying and creating side groups. This research decided to study the optimal conditions for the absorption of cationic blue 41 dye by modified calix[4] resorcinarene oligomer. The optimal conditions were determined using the response surface methodology with three variables: adsorbent amount, time, and pH. The results showed that in the adsorption of dye by modified calix[4], resorcinarene oligomer is the most positive linear effect related to the adsorbent, followed by the time of adsorption process; however, pH has little effect. Also, for more than 61 % absorption, 3.9 % by weight of the adsorbent is required in 180 minutes or 5 % by weight in 127 minutes. Also, with the obtained contour diagram, the adsorption efficiency can be predicted with the amount of adsorbent and time.

*Corresponding author: shirkavand@icrc.ac.ir





الیگومر کلیکس [۴] رزورسین آرن اصلاح شده به عنوان جاذب در جذب رنگزا: بررسی شرایط بهینه جذب

افسانه برکت^۱، بهزاد شیرکوند هداوند^{۲*}، آیه رعیت زاده^۳، رشید بدری^۴

۱- دانشجوی دکترا، گروه شیمی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران، صندوق پستی: ۱۹۱۵

۲- دانشجوی دکترا، گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات خوزستان، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران، صندوق پستی: ۱۹۱۵

۳- دانشیار، گروه رزین و افزودنی‌ها، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۴- استادیار، گروه شیمی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران، صندوق پستی: ۱۹۱۵

۵- استاد، گروه شیمی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران، صندوق پستی: ۱۹۱۵

چکیده

اطلاعات مقاله

کلیکس [۴] رزورسین آرن از گروه کلیکس آرن‌ها هستند که از واکنش تراکمی رزورسینول و آلدهیدها در محیط اسیدی ساخته می‌شوند. این ترکیبات می‌توانند میزبان مناسبی برای کاتیون‌ها، آنیون‌ها یا مولکول‌های خنثی باشند. با اصلاح و ایجاد گروه‌های جانبی می‌توان جذب انتخابی را در آنها بوجود آورد. این تحقیق به بررسی شرایط بهینه جذب ماده رنگزای کاتیونی آبی ۴۱ توسط الیگومر کلیکس [۴] رزورسین آرن اصلاح شده می‌پردازد. برای تعیین شرایط بهینه از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ با سه متغیر مقدار جاذب، زمان و pH استفاده شد. نتایج نشان داد که در جذب رنگزا به وسیله الیگومر کلیکس [۴] رزورسین آرن اصلاح شده بیشترین اثر خطی مثبت مربوط به ماده جاذب و سپس زمان انجام فرآیند جذب می‌باشد و pH تاثیر چندانی ندارد. همچنین برای دستیابی به جذب بالای ۶۱ درصد به مقدار ۳،۹ درصد وزنی از ماده جاذب و در زمان ۱۸۰ دقیقه و یا ۵ درصد وزنی ماده جاذب در مدت زمان ۱۲۷ دقیقه لازم است. همچنین با نمودار کانتور بدست آمده، می‌توان بازده جذب را با مقدار جاذب و زمان پیش‌بینی کرد.

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۱۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۲۰

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۱۲/۲

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.4.2.0

واژه‌های کلیدی:

کلیکس [۴] رزورسین آرن

اصلاح شیمیایی

جذب رنگزا

طراحی آزمایش



۱- مقدمه

شیمیایی (صاف کردن، استفاده از غشا، انعقادسازی جذب) و زیستی تخریب شده و ماده رنگزا را از پساب حذف می‌کنند. از بین روش‌های متعددی که ذکر شد، فرآیند جذب یکی از روش‌هایی است که با موفقیت برای حذف موادرنگزا از پساب استفاده شده است [۱۵-۱۳]. در این راستا، هر روش دارای محدودیت‌ها و مزایای خاص خود است، که شامل عواملی مانند ماهیت رنگزاها، ترکیب و غلظت پساب، ماهیت خطرناک پساب‌ها، هزینه مواد شیمیایی مورد نیاز، هزینه‌های اجرایی و غیره است. این عوامل امکان‌سنجی فنی و اقتصادی هر روش تصفیه پساب و تخریب یا حذف رنگزا را تعیین می‌کنند [۱۶]. به همین دلیل تعیین شرایط بهینه در حذف ماده رنگزا می‌تواند صرفه‌جویی‌های اقتصادی و زمانی را در بر داشته باشد. یکی از بهترین روش‌های تعیین این شرایط استفاده از طراحی آزمایش است. استفاده از طراحی آزمایش می‌تواند امکان بررسی دقیق‌تر چند عامل را بطور هم‌زمان فراهم کند [۱۷، ۱۸].

هدف از این مطالعه توسعه یک فرآیند جذب مناسب و کارآمد برای حذف رنگزای کاتیونی آبی ۴۱ از محلول‌های آبی با استفاده از الیگومر کلیکس [۴] رزورسین آرن اصلاح شیمیایی شده و تعیین شرایط بهینه جذب به روش طراحی آزمایش با بررسی سه عامل مقدار جاذب، زمان و pH است. استفاده از رزین پخت‌شونده با پرتو فرابنفش یورتان آکریلات به عنوان رزین دوست‌دار محیط‌زیست می‌تواند کامپوزیت مناسبی را با الیگومر کلیکس [۴] رزورسین آرن اصلاح شیمیایی شده بوجود آورد که به عنوان غشای جاذب در فرآیند حذف ماده رنگزا عمل کند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

فرمالدئید، استالدهید، رزورسینول، ایزوپروپیل الکل، و هیدروکسید سدیم، اتانل، اسید کلریدریک و جفت‌کننده سیلانی وینیل تری متوکسی سیلان (VTMS)، ایزوفورن دی ایزوسیانات، دی‌ال بنزوفنون، تری اتانل آمین کاتالیزور دی بوتیل تین دی‌لورات از شرکت مرک (آلمان) خریداری شد. گاز آرگون از شرکت‌های داخلی تهیه شد. از نانو کاتالیزور کرومیت مس ($CuCr_2O_4.CuO$) ساخته شده در پژوهشگاه رنگ استفاده شد [۱۹]. رنگزای کاتیونی آبی ۴۱ از شرکت الوان ثابت همدان تهیه شد.

۲-۲- روش کار

۲-۱-۲- روش تهیه الیگومر کلیکس [۴] رزورسین آرن اصلاح شده کلیکس [۴] رزورسین آرن از واکنش مولی رزورسینول و استالدهید در مجاورت نانو کاتالیزور کرومیت مس مطابق با کار قبلی تهیه شد که بطور مختصر در ادامه آورده شده است [۲۰]. برای تهیه الیگومر، ۷.۶ گرم کلیکس [۴] رزورسین آرن سنتز شده را با ۴۰ میلی‌لیتر محلول

پساب رنگی ممکن است که از فرآیندهای مختلف در تولید محصولات گوناگون به خصوص در نتیجه استفاده از مواد رنگی در صنایع نساجی و تولید چرم به وجود آید. پساب رنگی که از صنایع نساجی و تولید چرم به دست می‌آید به عنوان آلاینده‌ترین در بین تمام بخش‌های صنعتی رتبه‌بندی می‌شود. حضور این مواد آلی رنگی در آب، حتی در غلظت‌های بسیار پایین بر فعالیت‌های زیستی تأثیرگذار است علاوه بر این، بیشتر پساب‌های رنگی سرطان‌زا و بسیار سمی شناخته شده‌اند. بسیاری از این آلودگی‌ها به خودی خود قابلیت تخریب و از بین رفتن را نداشته و می‌تواند خطرات جبران‌ناپذیری را به محیط‌زیست وارد کند [۱]. جلوگیری از ورود مواد رنگزای شیمیایی که در پساب صنایع مختلف وجود دارد از ضروریات حفظ محیط‌زیست و سلامت موجودات زنده است. به همین دلیل آلودگی‌های رنگی نامطلوب قبل از تخلیه به محیط‌زیست، لازم است از فاضلاب حذف شوند. برای این منظور چندین روش تصفیه فیزیکی و شیمیایی مانند جذب، اکسیدشدن، تجزیه زیستی، انعقاد شیمیایی، لخته‌شدن و رسوب شیمیایی برای تصفیه فاضلاب حاوی مواد رنگزا استفاده شده است [۴-۲]. فرآیند جذب یک روش اقتصادی و موثر برای حذف آلاینده‌های رنگ از فاضلاب و در مقایسه با سایر فرآیندها دارای مزایای متعددی از جمله هزینه کم، سادگی در طراحی، عملکرد آسان با بازده بالا می‌باشد [۵، ۶]. طیف وسیعی از جاذب‌ها وجود دارد که می‌توان آنها را به دو دسته کلی طبیعی و سنتزی تقسیم‌بندی کرد. برای جذب بیشتر، مواد جاذب مختلفی با توجه به ساختار مواد رنگزا طراحی و سنتز شده‌اند. با این حال کماکان تحقیقاتی برای ساخت جاذب‌های جدید با عملکرد بالا برای حذف مواد رنگزا در حال انجام است [۷]. کلیس آرن‌ها به عنوان سومین نسل از ترکیبات ماکروسیکلیک، بعد از اترهای تاجی و سیکلودکسترین‌ها به ویژه در شیمی جداسازی اهمیت دارد. توجه زیاد به این ترکیبات به دلیل سنتز ساده، وجود ساختار سه‌بعدی منحصر به فرد جامی شکل و همچنین سهولت ایجاد اصلاحات شیمیایی متنوع به منظور ایجاد قابلیت‌های جدید بر روی آنها می‌باشد [۸]. اگرچه از این ساختار ویژه کلیس آرن‌ها بیشتر برای جذب یون‌های فلزی استفاده می‌شود [۹] اما از این ترکیبات در سنتز پلیمرهای کووالانسی با کلیس آرن‌ها برای جذب ید [۱۰]، حذف رنگزاهای آزو [۱۱]، حامل‌های دارویی [۱۲]، و سایر موارد دیگر استفاده شده است. مواد رنگزای آزو یک گروه مهم از مواد رنگزا هستند که در صنایع نساجی، صنایع چرم‌سازی، کاغذ، لوازم آرایشی و موارد دیگر کاربرد زیادی دارند. مسلماً بخشی از این مواد در پساب کارخانجات تولیدی که از مواد رنگزای آزو استفاده می‌کنند وجود دارد که اثرات سمی و سرطان‌زایی بر موجودات زنده دارند. بنابراین فاضلاب حاوی رنگ آزو باید قبل از تخلیه تصفیه شود. رنگزاهای آزو موجود در پساب با استفاده از روش‌های فیزیکی-

۳-۲- روش های دستگاهی

طیف‌سنجی محلول‌های حاوی رنگزا به کمک طیف‌سنج Perkin Elmer مدل Lambda 25 ساخت آمریکا اندازه‌گیری شد. برای تنظیم pH نمونه‌ها از متر Metrohm مدل pH 713 استفاده شد.

۴-۲- طراحی آزمایش

برای بررسی و تاثیر متقابل مشخصه‌های آزمایش از روش طراحی آزمایش سطح پاسخ (RSM^۱) که روش‌های آماری و ریاضی برای بهینه‌سازی عوامل موثر بر واکنش است، استفاده شد [۲۱، ۱۸]. داده‌های بدست آمده از آزمایش‌های مناسب توسط طرح مرکب مرکزی (CCD^۲) برای برآورد شرایط بهینه و معادله مدل رگرسیون استفاده شد. اثر سه متغیر زمان، میزان ماده جاذب و pH در سه سطح و سه عامل مورد بررسی قرار گرفت. محدوده و سطوح متغیرهای مورد بررسی (زمان، میزان ماده جاذب و pH) در این تحقیق در جدول ۱ آمده است. سطوح پارامترها از -۱ تا +۱ متغیر بوده و سطوح صفر متغیرها مقادیر میانگین را نشان می‌دهد.

نتایج با استفاده از نمودارهای پاسخ و تجزیه واریانس (ANOVA) در نرم‌افزار Design Expert Version 7.0 مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت [۲۳، ۲۲]. این نرم‌افزار ۲۰ آزمایش را مطابق جدول ۲ پیشنهاد کرد. در ادامه تمامی ۲۰ آزمایش انجام و پاسخ آن میزان جذب رنگزا (درصد) به دست آمد.

هیدروکسید سدیم ۱۰ درصد در جو آرگون هم زده شد تا یک محلول قرمز به دست آید. سپس ۱.۲۶ گرم فرمالدئید قطره قطره به محلول اضافه شد و دما را به ۹۰ درجه سانتی‌گراد رسانده و به مدت ۲۰ دقیقه در این دما هم‌زده شد. الیگومر به دست آمده صاف، خنثی‌سازی و چندین بار با آب مقطر شسته شد و سپس به مدت ۱۰ ساعت در آن خشک شد. برای اصلاح شیمیایی الیگومر، ۱۰ گرم آن را در ۱۰۰ میلی‌لیتر ایزوپروپیل الکل ریخته و ۱ میلی‌لیتر وینیل تری متوکسی سیلان و ۲ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۱۰ درصد به مدت ۲۴ ساعت مخلوط شد. پلیمر اصلاح شده تهیه شده چندین بار با آب مقطر شسته و در آن خشک شد. در شکل ۱ ساختار شیمیایی مواد اولیه به کار برده شده، الیگومر کلیکس [۴] رزورسین آرن اصلاح شده و ساختار رنگزای کاتیونی آبی ۴۱ نشان داده شده است.

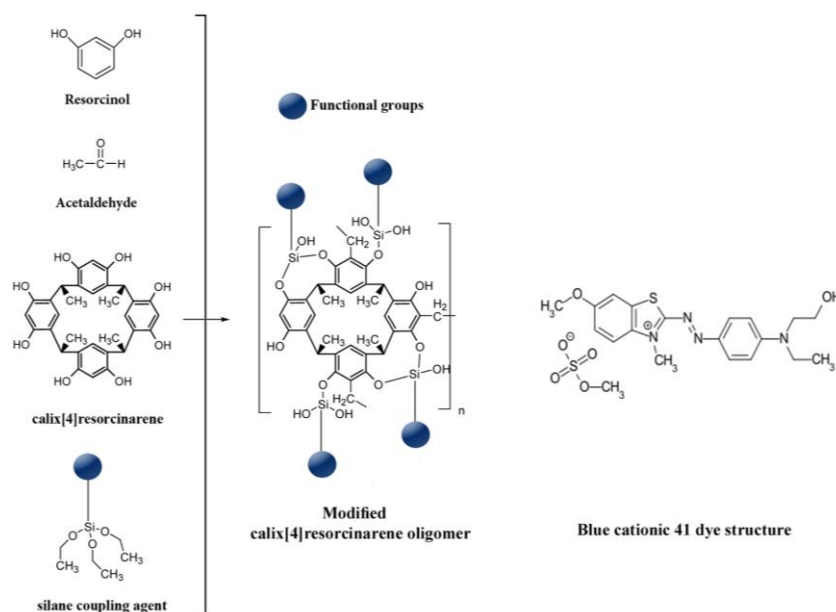
۲-۲-۲- روش بررسی میزان جذب ماده رنگزا

محلولی از ماده رنگزا تهیه شد و در ظرف آزمایش به همراه آهن‌ربا بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد و با سرعت یکسان هم‌زده شدند. ظرف‌های نمونه بر اساس مقادیر مشخص شده در طراحی آزمایش به pH مناسب برای هر آزمایش رسانده شد و به همراه مقدار مشخص شده جاذب در زمان مشخص هم‌زده شدند. در پایان هر آزمایش از محلول اولیه و پایانی مقدار غلظت ماده رنگزا به روش طیف‌سنجی بدست آمد و درصد جذب بر اساس رابطه ۱ مشخص شد.

$$R = [(C_0 - C) / C_0] \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه R مقدار جذب رنگزا، C₀ غلظت اولیه و C غلظت نهایی ماده رنگزا است.

- 1- Response Surface Methodology
- 2- Central Composite Design



شکل ۱: ساختار شیمیایی مواد اولیه، الیگومر ساخته شده و ماده رنگزا.

Figure 1: Chemical structure of raw materials, fabricated oligomers and dyes.

جدول ۱: سطوح متغیرها در RSM.

Table 1: Levels of variables in RSM.

Max.(+1)	Mid. (0)	Min (-1)	Sign	Parameters
5	3	1	A	Absorbent (%)
9	7	5	B	pH
180	105	30	C	Time (min.)

جدول ۲: شرایط طراحی شده برای حذف رنگزا و پاسخ‌های RSM.

Table 2: Conditions designed to remove dyes and RSM responses

Response Dye absorption (%)	Time (min.)	pH	Absorbent (%)	No	Row
22	180	5	1	5	1
51	180	9	5	8	2
56	105	7	3	18	3
36	105	7	1	9	4
18	30	7	3	13	5
59	180	7	3	14	6
51	180	5	5	6	7
35	105	9	3	12	8
13	30	9	1	3	9
17	30	5	5	2	10
49	105	7	3	20	11
68	180	7	5	10	12
49	105	7	3	16	13
51	105	7	3	19	14
47	90	7	3	17	15
22	105	5	3	11	16
29	180	9	1	7	17
53	105	7	3	15	18
9	30	5	1	1	19
13	30	9	5	4	20

داد که مدل و شرایط مدل از نظر آماری معنی‌دار هستند. اینها نشان می‌دهد که مدل درجه دوم برای این تحقیق معتبر است. در رگرسیون، بیشترین آمار مورد استفاده برای ارزیابی میزان برآزش یک مدل، ضریب رگرسیون (R^2) است که نشان می‌دهد چقدر تغییرات در پاسخ توسط مدل توضیح داده شده است. هرچه R^2 بالاتر باشد، مدل بهتر با داده‌ها مطابقت دارد. در تحقیق حاضر ضریب رگرسیون

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج طراحی آزمایش

با توجه به نتایج حاصل از آزمایش‌های انجام شده (جدول ۲) و مدل درجه دوم ANOVA برای نتایج عملکرد انجام شد و در جدول ۳ ارائه شد. نتایج ANOVA در جدول ۳ نشان داد که عدم تناسب مقدار F نسبت به خطای خالص و مقادیر p کمتر از ۰,۰۰۰۱ نشان

وزنی، pH و مدت زمان جذب (دقیقه) می‌باشند. برای اطمینان از صحت مدل انتخاب شده، نمودار احتمال پراکندگی مطابق شکل ۲ رسم شد. نمودار احتمال پراکندگی تناسب و توزیع داده‌های به دست آمده از نرم‌افزار را نشان می‌دهد. اگر نمودار خطی است و داده‌ها در خط یا نزدیک آن پراکنده شده‌اند و تعداد کمتری از داده‌ها از خط مستقیم فاصله دارند، داده‌ها با توزیع احتمال معمولی مطابقت دارند و مدل صحیح انتخاب شده است در غیر این صورت مدل انتخابی مناسب نمی‌باشد. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، داده‌ها نزدیک خط مستقیم هستند و هیچ داده‌ای خارج از استاندارد وجود ندارد (ضریب همبستگی در حدود ۹۵ درصد) و یک مدل رگرسیون خطی مناسب مشاهده می‌شود [۲۴، ۲۵].

- 1- Coded factors
2- Actual factors

$R^2=0.951952$ است (جدول ۳) که این مقدار مناسب بودن مدل را تأیید می‌کند [۲۲].

۲-۳- مقایسه داده‌های نظری و تجربی

رابطه بین پاسخ (درصد جذب) و متغیرهای مستقل (زمان، میزان ماده جاذب و pH) از نظر عوامل کد شده^۱ و عوامل واقعی^۲ به ترتیب توسط رابطه‌های ۲ و ۳ بیان می‌شوند.

$$\text{Adsorption} = +49.21 + 7.95 * A + 2.00 * B + 14.06 * C - 1.87 * A * B + 5.23 * A * C + 0.88 * B * C + 0.54 * A^2 - 17.21 * B^2 - 7.79 * C^2 \quad (2)$$

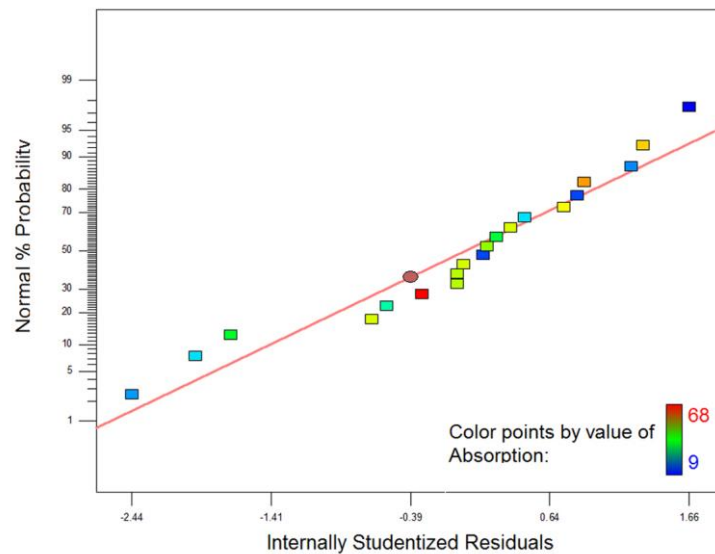
$$\text{Adsorption} = -208.88479 + 2.78712 * A + 62.03526 * B + 0.33310 * C - 0.46875 * A * B + 0.034834 * A * C + 5.83333E-003 * B * C + 0.13531 * A^2 - 4.30296 * B^2 - 1.38546E-003 * C^2 \quad (3)$$

که در این رابطه‌ها، A، B و C به ترتیب مقدار ماده جاذب (درصد

جدول ۳: آنالیز واریانس بدست آمده از نتایج طراحی آزمایش.

Table 3: Analysis of variance obtained from experimental design results

Source	Sum of Squares	df	Mean square	F value	p-Value Prob > F	
Model	5950.46	9	661.16	22.014	< 0.0001	significant
A-Absorbent	595.93	1	595.93	19.84	0.0012	
B-pH	40	1	40	1.33	0.2753	
C-Time	2097.23	1	2097.23	69.83	< 0.0001	
AB	28.13	1	28.13	0.94	0.3560	
AC	233.75	1	233.75	7.78	0.0191	
BC	6.13	1	6.13	0.20	0.6612	
A^2	0.60	1	0.60	0.02	0.8904	
B^2	894.16	1	894.16	29.77	0.0003	
C^2	141.81	1	141.81	4.72	0.0549	
Residual	300.348	10	30.034			
Lack of Fit	265.14	6	44.19	5.021531	0.0701	not significant
Pure Error	35.2	4	8.8			
Cor Total	6250.8	19				
Std. Dev.	5.48		R-Squared	0.951952		
Mean	37.4		Adj R-Squared	0.908709		
C.V. %	14.65		Pred R-Squared	0.703023		
PRESS	1856.35		Adeq Precision	16.57658		

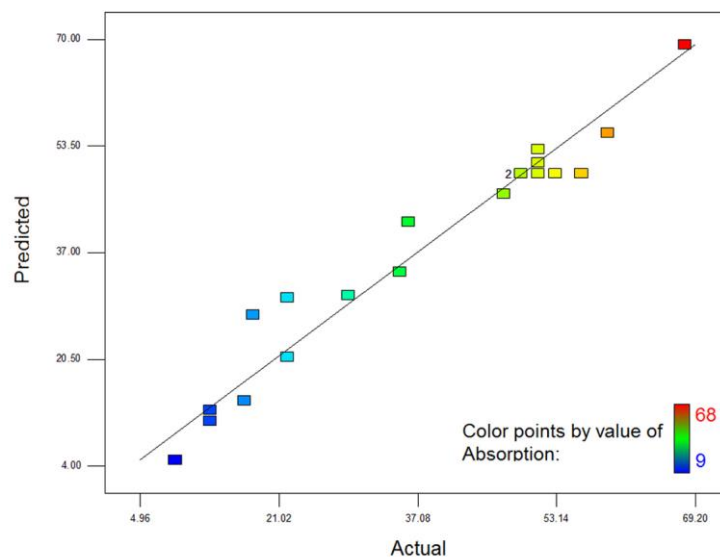


شکل ۲: نمودار تحلیل پراکندگی در جذب ماده رنگزا.

Figure 2: The normal probability diagram for dye adsorption

است. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، نتایج نسبتاً در اطراف و نزدیک به خط هستند همچنین هشت نقطه در نواحی مختلف از ابتدا تا انتها بر روی خط هستند که دقت مدل را نشان می‌دهد [۲۴، ۲۶].

نمودار مقادیر پیش‌بینی شده و مقادیر واقعی به دست آمده از نتایج تجربی در شکل ۳ نشان داده شده است. این نمودار در واقع دقت مدل انتخاب شده را در مقابل نتایج نشان می‌دهد. از آنجا که نتایج تا حد امکان به خط نزدیک هستند، دقت مدل نشان داده شده



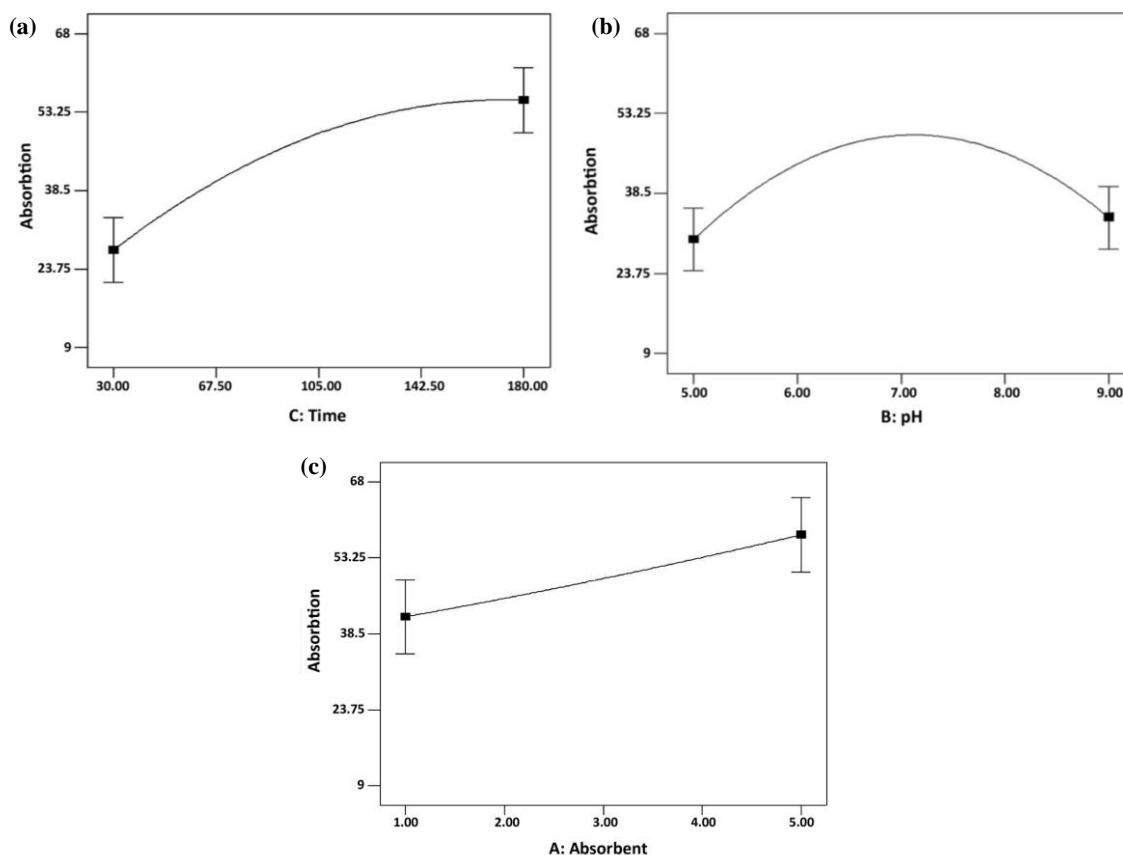
شکل ۳: نمودار مقادیر پیش‌بینی شده در برابر مقادیر واقعی.

Figure 3: Graph of predicted values versus actual values.

همانطور که در این شکل مشخص است بیشترین اثر خطی مثبت در جذب رنگزا مربوط به ماده جاذب است (A) و سپس زمان انجام فرآیند جذب (C) می باشد. تاثیر pH (B) در حد وسط می باشد. شکل ۶ نمودارهای سه بعدی بدست آمده از مدل و اثرات مشخصه های موثر بر رنگبری را نشان می دهد. در شکل ۶ a تاثیر مقدار جاذب در میزان جذب را نشان می دهد که تاثیر مقدار جاذب به خوبی مشاهده می شود. هرچقدر میزان جاذب افزایش یابد درصد جذب نیز افزایش می یابد که به دلیل مقدار بیشتر تماس ماده جاذب با ماده رنگزا است. همچنین pH در محدوده ۷ بیشترین تاثیر را دارد و در pH های پایین و بالا تاثیر کمتری را دارد. شکل ۶ b اثر مقدار جاذب و زمان را در مقدار جذب نشان می دهد. نتایج به دست آمده در این نمودار حاکی از آن است که افزایش زمان نیز بر جذب ماده رنگزا تاثیر مثبتی دارد و جذب بیشتری صورت می گیرد. همچنین مشخص است که افزایش میزان ماده جاذب در طول زمان میزان جذب را دوچندان می کند. شکل ۶ c تاثیر pH و زمان را بر مقدار جذب نشان می دهد و همانطور که قبلا نیز مشخص شده بود تاثیر pH در محدوده وسط و در حوالی ۷ می باشد.

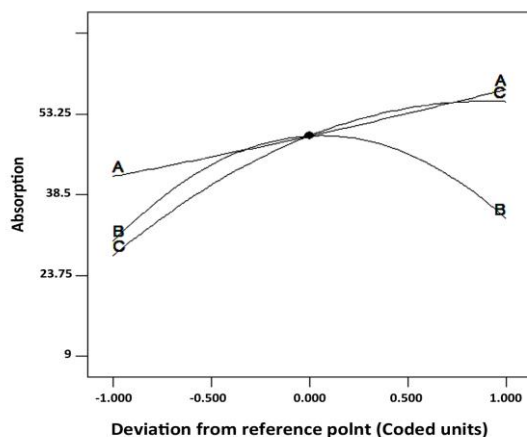
۳-۳ وابستگی مشخصه های موثر در جذب

در شکل ۴، نمودارهای a, b, c به ترتیب وابستگی زمان، pH و مقدار ماده جاذب را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، درصد جذب با افزایش زمان جذب و مقدار جاذب وابستگی کامل دارد و منحنی ها دارای شیب افزایشی است. در زمان ۱۸۰ دقیقه بیشترین مقدار جذب مشاهده می شود و در ادامه میزان جذب رشد چندانی ندارد (شکل ۴ a). شکل ۴ b، وابستگی جذب به pH را نشان می دهد. همان طور که مشخص است، میزان جذب توسط جاذب در pH های از ۵ تا ۷ افزایشی و سپس در pH های ۷ تا ۹ کاهش می شود. بنابراین می توان نتیجه گرفت که جذب رنگزا در pH برابر با ۷ بهترین عملکرد را دارد. از این نتایج چنین بنظر می رسد که در بررسی های بعدی برای این جاذب می توان pH برابر با ۷ را بصورت ثابت در نظر گرفت. شکل ۴ c مقدار ماده جاذب در جذب رنگزا را نشان می دهد که روند صعودی دارد و در مقدار ۵ درصد به بیشترین حد خود رسیده است. بنابراین با اضافه کردن مقدار ماده جاذب فرآیند جذب می تواند سریع تر و همچنین درصد جذب افزایش یابد. تاثیر اثرات خطی بر مدل در شکل ۵ نشان داده شده است.

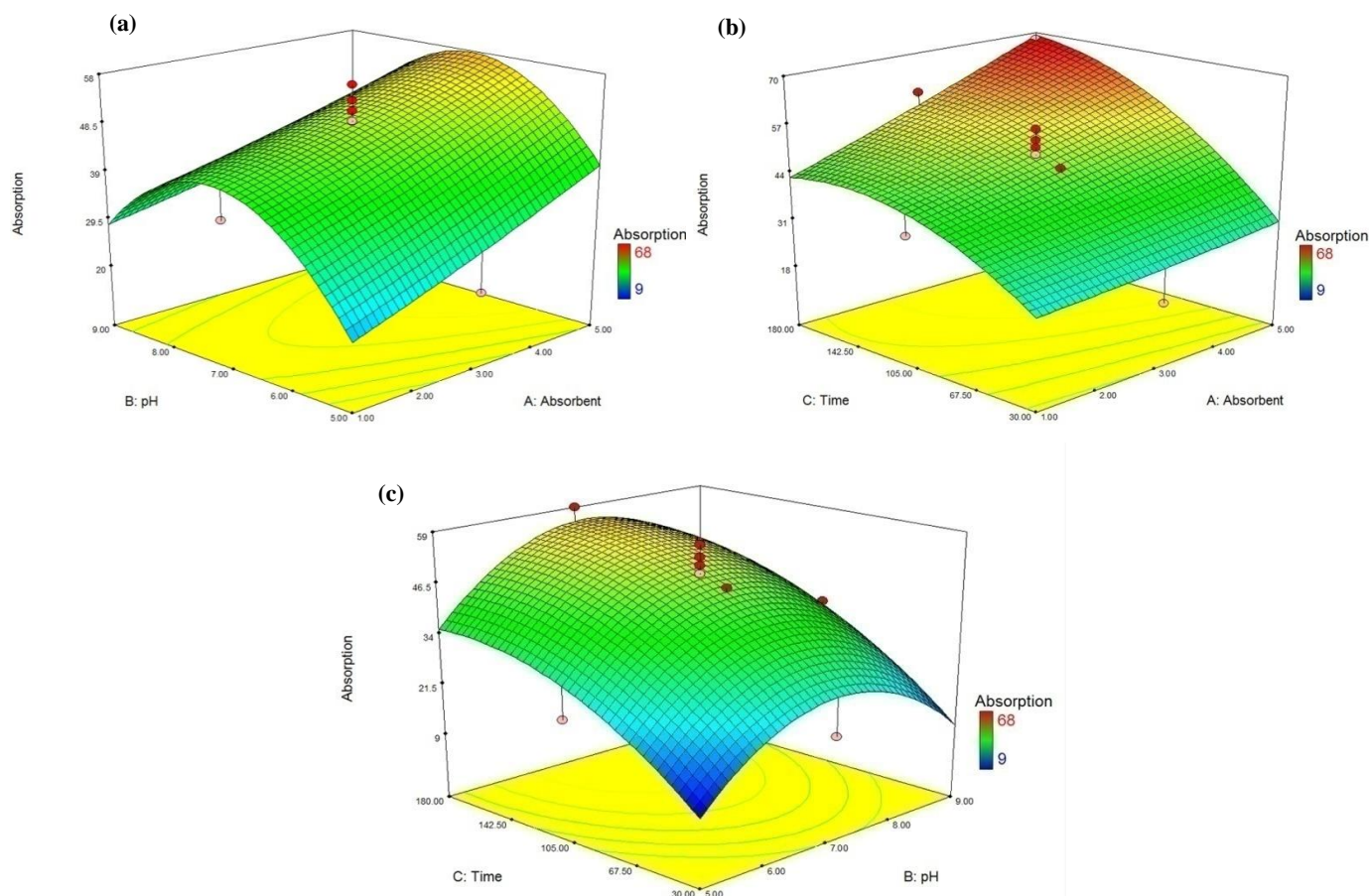


شکل ۴: وابستگی زمان (a)، pH (b) و مقدار ماده جاذب (c) نسبت به بازده جذب ماده رنگزا.

Figure 4: Dependence of time (a), pH (b) and the amount of adsorbent (c) on the adsorption yield of the dye.

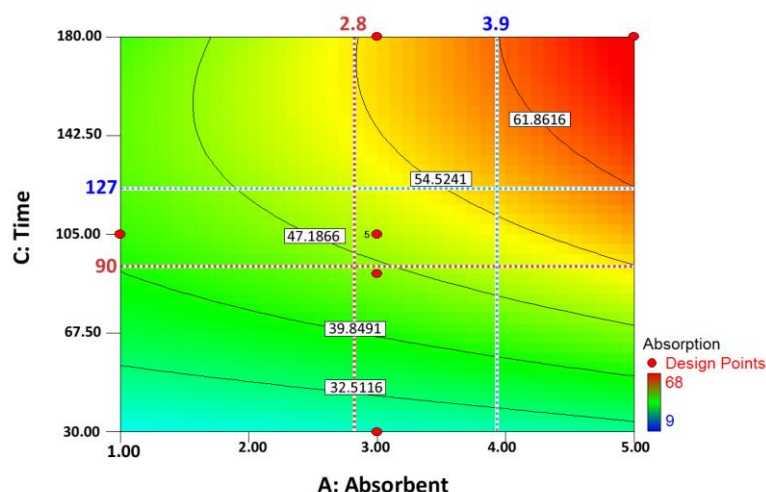


شکل ۵: اثرات خطی سه متغیر ماده جاذب (A)، pH (B) و زمان (C) بر روی مدل انتخابی.
Figure 5: Linear effects of three variables of adsorbent (A), pH (B) and time (C) on the selected model.



شکل ۶: نمودار سه بعدی اثرات مقدار ماده جاذب (درصد وزنی)، pH و مدت زمان جذب (دقیقه) در جذب ماده رنگزا.

Figure 6: Three-dimensional diagram of the effects of adsorbent content (weight percentage), pH and adsorption time (minutes) on dye adsorption



شکل ۷: نمودار کانتور شرایط بهینه در جذب ماده رنگزا.

Figure 7: Contour diagram of optimal conditions for dye adsorption.

رنگزا بالای ۶۱ درصد خواهد بود و اگر مقدار ماده جاذب را ۵ درصد وزنی در نظر بگیریم برای دستیابی به درصد جذب ماده رنگزا بالای ۶۱ درصد مدت زمان ۱۲۷ دقیقه لازم است (خطوط نقطه چین آبی).

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق الیگومر کلیکس [۴] رزورسین آرن بعد از اصلاح شیمیایی با کمک جفت کننده سیلانی به عنوان ماده جاذب برای حذف ماده رنگزای کاتیونی آبی ۴۱ مورد استفاده قرار گرفت. روش طراحی آزمایش ۲۰ حالت را ارائه داد و بعد از بدست آمدن پاسخها، نمودارهای بدست آمده مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. از عوامل اصلی در حذف ماده رنگزا می توان در درجه اول به اثر مقدار ماده جاذب و سپس زمان تماس اشاره کرد. به کمک طراحی آزمایش برای این مورد خاص شرایط بهینه انتخاب می شود و می توان از نمودار کانتور به دست آمده، بازده جذب را در شرایط مختلف از زمان و مقدار جاذب پیش بینی کرد.

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

تشکر و قدردانی

از دانشگاه آزاد اسلامی اهواز به منظور حمایت های خود از این تحقیق تقدیر و تشکر می شود.

همان طور که قبلا اشاره شد مقدار ماده جاذب و زمان واکنش از عوامل اصلی در فرآیند جذب ماده رنگزا می باشند. برای درک بهتر فعل و انفعالات این عوامل بر بازده جذب و تعیین شرایط بهینه جذب با توجه به نتایج به دست آمده، طرح کانتور تهیه و در شکل ۷ ارائه شده است. این نمودار به طور مطلوب برهم کنش هم زمان آنها را بر فرآیند جذب نشان می دهد. مناطق قرمز در این نمودار بازده بالای جذب ماده رنگزا را نشان می دهد. هرچقدر به سمت تغییر رنگ های زرد، سبز و آبی حرکت کنیم به نواحی خواهیم رسید که میزان جذب ماده رنگزا کاهش می یابد. بنابر این به کمک این نمودار می توان شرایط بهینه برای جذب، با توجه به اهمیت مقدار ماده جاذب و طول زمان جذب را تعیین کرد.

خطوط منحنی شکل ۷ محدوده بالاتر اعداد نوشته شده بر روی آن برای میزان جذب را نشان می دهد و بنابراین برای هر نقطه فرضی مورد نظر با عمود کردن خطوط به دو محور نمودار می توان شرایط تشکیل این مقدار جذب انتخاب شده را بدست آورد. بنابراین با مقدار ۲،۸ درصد وزنی از ماده جاذب و در زمان ۱۸۰ دقیقه درصد جذب ماده رنگزا بالای ۵۴ درصد است و اگر مقدار ماده جاذب را ۵ درصد وزنی انتخاب کنیم این مقدار جذب به زمان ۹۰ دقیقه نیاز دارد (خطوط نقطه چین قرمز). برای تعیین شرایط بهینه استفاده از این ماده جاذب یا به عبارتی حرکت به سمت مناطق قرمزتر، با مقدار ۳،۹ درصد وزنی از ماده جاذب و در زمان ۱۸۰ دقیقه درصد جذب ماده

۵- مراجع

1. N. Rajesh Jesudoss Hynes, J. Senthil Kumar, H. Kamyab, J. Angela Jennifa Sujana, O. A. Al-Khashman, Y. Kuslu, A. Ene, B. Suresh Kumar, Review: Modern enabling

techniques and adsorbents based dye removal with sustainability concerns in textile industrial sector -A comprehensive *J. Clean. Prod.* 272 (2020), 122636.

2. S. Shakoor, A. Nasar, Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 66 (2016), 154-163.
3. H. Daneshvar, M. S. Seyed Dorraji, M. H. Rasoulifard, A. Salami, Adsorption of organic dye on ZnFeAl-LDH and derived mixed metal oxide. *J. Color Sci. Tech.* 15(2021), 153-163. [In Persian]
4. C. Ozer, M. Imamoglu, Y. Turhan, F. Boysan, Removal of methylene blue from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon produced from hazelnut husks. *Toxiol Environ Chem.* 94(2012), 1283-1293.
5. H. Pazhand, A. A. Sabbagh Alvani, H. Sameie, R. Salimi, H. Saeedi, Cationic Metal-organic Frameworks (MOFs) for dye degradation in waste water. *J. Stud. Color World*, 9(2019), 45-53. [In Persian]
6. W. Wang, G. Huang, C. An, S. Zhao, X. Chen, P. Zhang, Adsorption of anionic azo dyes from aqueous solution on cationic gemini surfactant-modified flax shives: Synchrotron infrared, optimization and modeling studies. *J. Clean. Prod.* 172 (2018), 1986-1997.
7. F. Wei, M. Jawad Shahid, G. S. H. Alnusairi, M. Afzal, A. Khan, M. A. El-Esawi, Z. Abbas, K. Wei, I. Elahi Zaheer, M. Rizwan, Sh. Ali, Implementation of floating treatment wetlands for textile wastewater management: A review, *Sustainability.* 12 (2020), 1-29.
8. J. Konczyk, A. Nowik-Zajac, C. A. Kozłowski, Calixarene-based extractants for heavy metal ions removal from aqueous solutions. *Sep Sci Technol.* 51 (2016), 2394-2410.
9. A. Yilmaz, E. Yilmaz, M. Yilmaz, R.A. Bartsch, Removal of azo dyes from aqueous solutions using calix[4]arene and β -cyclodextrin. *Dyes Pigm.* 74 (2007), 54-59.
10. D. An, L. Li, Z. Zhang, A. M. Asiri, K. A. Alamry, X. Zhang, Amino-bridged covalent organic Polycalix[4]arenes for ultra efficient adsorption of iodine in water. *Mater. Chem. Phys.* 239 (2020), 122328.
11. Ö. Güngör, Efficient removal of carcinogenic azo dyes by novel pyrazine-2-carboxylate substituted calix[4, 8]arene derivatives. *Supramol Chem.* 31 (2019), 776-783.
12. F. Yang, Z. Yingmei, H. Guo, X. Wei. Highly efficient liquid membrane transport of dyes using calix[4]arene-linked triphenylene dimers as carriers. *Sep. Sci. Technol.* 48 (2013), 1565-1571.
13. K. T. Chung, Azo dyes and human health: A review. *J. Environ. Sci. Health C: Toxicol. Carcinog. Part C.* 34 (2016), 233-261.
14. A. Bafana, S. Saravana Devi, T. Chakrabarti, Azo dyes: Past, present and the future. *Environ. Impact Assess. Rev.* 19 (2011), 350-371.
15. S. Sharma, R. Saxena, Gh. Gaur, Study of removal techniques for azo dyes by biosorption: A review. *J. Appl. Chem.* 7 (2014), 6-21.
16. V. Selvaraj, T. Swarna Karthika, C. Mansiya, M. Alagar, An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications. *J. Mol. Struct.* 1224 (2021), 129195.
17. O. Ounas, B. Lekhlif, J. Jamal-Eddine, Effect of three operating variables on degradation of direct blue 199 by TiO₂ immobilized into a polymer surface: response surface methodology. *Prog. Color Colorants Coat.* 14 (2021), 161-178.
18. B. Shirkavand Hadavand, M. R. Saeb, F. Najafi, A. R. Malekian, Response surface analysis for understanding the effects of synthesis parameters on the microstructure of hyperbranched polyesters. *J. Macromol. Sci. A.* 53 (2016), 741-749.
19. S. M. Pouresmaeily, M. Shahidzadeh, B. Shirkavand Hadavand, S. Ebrahimi, Synthesis of Cu-Chromite catalyzer by citrate sol-gel. *Open J. Synth. Theory Appl.* (2017), 13-22.
20. A. Barekat, B. Shirkavand Hadavand, A. Rayatzadeh, R. Badri, Silane-functionalized organic macrocyclic compounds -modified UV-curable polyurethane coatings: Synthesis and properties. *J. Appl. Chem.* Accepted Manuscript, 2021.
21. N. Shohani, S. Pourmahdian, B. Shirkavand Hadavand, Response surface methodology for design of porous hollow sphere thermal insulator. *Mater. Sci. Eng.* 269 (2017), 1-5.
22. M. Mohamadpour, M. Pirdashti, A. A. Rostami, B. Shahrokhi, Response surface methodology for the evaluation of lysozyme partitioning in poly (vinyl pyrrolidone) and potassium phosphate aqueous two-phase system, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 38 (2019), 197-208.
23. A. Mohammadi Doust, M. Rahimi, M. Feyzi, An optimization study by response surface methodology (RSM) on viscosity reduction of residue fuel oil exposed ultrasonic waves and solvent injection. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 13 (2016), 3-19.
24. M. Galedari, M. Mehdipour Ghazi, S. R. Mirmasoomi, Photocatalytic process for the tetracycline removal under visible light: Presenting a degradation model and optimization using response surface methodology (RSM). *Chem. Eng. Res. Des.* 145 (2019), 323-333.
25. V. Singh, L. Belova, B. Singh, Y. Chandra Sharma, Biodiesel production using a novel heterogeneous catalyst, magnesium zirconate (Mg₂Zr₅O₁₂): Process optimization through response surface methodology (RSM). *Adv. Energy Convers.* 174 (2018), 198-207.
26. S. K. Behera, H. Meena, S. Chakraborty, B. C. Meikap, Application of response surface methodology (RSM) for optimization of leaching parameters for ash reduction from low-grade coal. *Int. J. Min. Sci. Technol.* 28 (2018), 621-629.

How to cite this article:

A. Barekat, B. Shirkavand Hadavand, A. Rayatzadeh, R. Badri, Modified Calix [4] resorcinarenes Oligomer as Adsorbent in dye Adsorption: Investigation of Optimal Adsorption Conditions. *J. Color Sci. Tech.* 16, 4(2023), 293-303.

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.4.2.0