



دانشگاه گواران و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک
جلد بیست و ششم، شماره سوم، ۱۳۹۸
۱۰۹-۱۲۵

<http://jwsc.gau.ac.ir>
DOI: 10.22069/jwsc.2019.15762.3094

حذف رنگدانه متیلن بلو از محلول‌های آبی توسط کامپوزیت بتا سیکلودکستین / اکسیدروی

حسینعلی فغانی^۱ و *عباس حشمتی جنت‌مقام^۲

^۱ دانشجوی دکتری تخصصی گروه شیمی فیزیک، دانشگاه پیام‌نور، تهران، ایران، آستادیار گروه شیمی، دانشگاه پیام‌نور، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۸/۰۶؛ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۲/۲۶

چکیده

سابقه و هدف: استفاده زیاد از سموم دفع آفت در کشاورزی و ورود مقداری از این ترکیبات در آب و سپس محصولات سبب شده است تا یکی از مسائل مورد توجه پژوهشگران، استفاده کم‌تر از سموم دفع آفات و جداسازی حداکثری سموم موجود در آب‌های آلوده قبل از رهاسازی در محیط‌زیست باشد. بیش‌تر سم‌ها به‌ویژه اگر دارای حلقه آروماتیک باشند به آسانی تجزیه نمی‌شوند. بنابراین جداسازی آن‌ها از آب با استفاده از جاذب‌های مناسب از روش‌های مورد توجه پژوهشگران است. هدف از این پژوهش حذف یک ترکیب آلاینده نوعی و آروماتیک به نام متیلن‌بلو از محلول آبی با استفاده از جذب سطحی آن توسط کامپوزیت بتا سیکلودکستین/اکسیدروی است.

مواد و روش‌ها: کامپوزیت بتا سیکلودکستین/اکسیدروی از روش سل-ژل در محلول آبی و تحت جو نیتروژن سنتز شده و با استفاده از تکنیک‌های FTIR، SEM و XRD با موفقیت شناسایی شد. طول موج جذب بیشینه متیلن‌بلو، با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-VIS و اسکن محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر در ۶۶۵ نانومتر تعیین شد. جذب سطحی متیلن‌بلو بر کامپوزیت بتا سیکلودکستین/اکسیدروی به صورت ناپیوسته ارزیابی شد. اسیدیتیه اولیه (۱، ۴، ۷، ۹ و ۱۲)، مقدار اولیه جاذب (۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۱۵ و ۰/۰۲ گرم)، غلظت اولیه متیلن‌بلو (۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر) و زمان تماس تا ۴۰ دقیقه و نیز فرایند و جذب بررسی مورد مطالعه قرار گرفتند. مدل‌های همدمای جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بررسی شدند. داده‌های تجربی با مدل‌های سینتیکی مختلف مطالعه شدند. پارامترهای ترمودینامیکی در جذب سطحی شامل تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG^0)، تغییر آنتروپی (ΔS^0) و تغییر آنتالپی (ΔH^0) با بررسی فرایند جذب در چند دمای مختلف اندازه‌گیری شدند.

یافته‌ها: کم‌ترین مقدار جذب در pH=۷ و بیش‌ترین مقدار در اسیدیتیه ۱ مشاهده می‌شود. به‌نظر می‌رسد افزایش جذب متیلن‌بلو در pH اسیدی به‌دلیل تبدیل آلاینده به آنیون است که موجب جذب سطحی قدرتمندتر می‌شود. تا ۱۵ دقیقه پس از شروع فرایند، جذب با سرعت انجام شده و سپس با سرعت کم‌تری انجام می‌شود. جذب بعد از ۳۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. بیش‌ترین ظرفیت جذب در غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر از آلاینده در حضور ۰/۰۰۵ گرم در لیتر از

* مسئول مکاتبه: heshmati@pnu.ac.ir

جاذب و در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد. فرایند جذب گرمازا و با کاهش آنتروپی همراه است. مقادیر ثابت‌های ترمودینامیکی ΔH^0 و ΔS^0 به ترتیب $55/185 \frac{kJ}{mol}$ و $195/62 \frac{J}{K.mol}$ می‌باشند. در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد مقدار انرژی آزاد ژیبس $2131/65 \frac{J}{K.mol}$ است و با افزایش بیش‌تر دما تا ۳۷ درجه تا $5457/19 \frac{J}{K.mol}$ افزایش می‌یابد. ایزوترم لانگمویر با ضریب همبستگی $0/871$ و ثابت $0/178$ - مطابقت خوبی با داده‌های تجربی دارد. مدل سینتیکی شبه درجه دوم با ضریب همبستگی $0/9578$ و ثابت سرعت $0/07 \text{min}^{-1} \text{M}^{-1}$ مدل سینتیکی مناسبی برای توصیف جذب است.

نتیجه‌گیری: بیش‌ترین مقدار جذب در pHهای پایین و بالا و به‌دلیل تبدیل رنگدانه به فرم یونی اتفاق می‌افتد بنابراین در pH پایین و بالا کامپوزیت بتاسیکلودکسترین/اکسیدروی برای حذف آلاینده متیلن‌بلو به خوبی قابل استفاده است.

واژه‌های کلیدی: آب سالم، جذب سطحی، سنتز، کامپوزیت، متیلن‌بلو

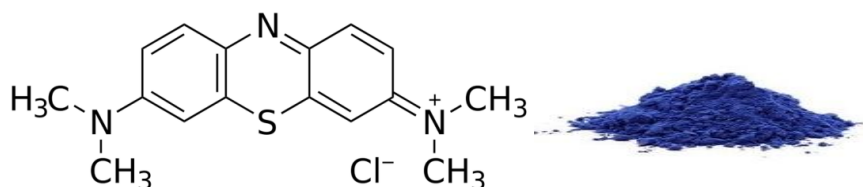
مقدمه

سلامتی در جامعه انسانی از عوامل اصلی رشد و توسعه است. اصلی‌ترین عامل در حفظ سلامتی جوامع انسانی، تأمین غذای سالم و مطمئن است. امروزه به‌دلیل استفاده فزاینده از کودهای شیمیایی، آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها و قارچ‌کش‌ها در صنعت کشاورزی، آب با انواع ترکیبات سمی مانند ترکیبات آلی و یون‌های سنگین آلوده می‌شود که خطر قابل‌توجهی برای سلامت غذا و سلامت جامعه هستند (۵، ۱۰، ۱۵، ۱۶، ۲۰ و ۲۳). در حال حاضر آلودگی محیط‌زیست به‌عنوان یک مشکل و معضل جهانی مطرح می‌باشد (۱۸) تمرکز برای حذف آلاینده‌های سخت تجزیه‌شونده، استفاده از روش‌هایی مانند جذب سطحی برای حذف آلاینده‌ها است. رنگ‌ها از جمله خطرناک‌ترین گروه ترکیبات شیمیایی در پساب‌ها هستند که بنا به دلایلی مانند کاهش قابلیت نفوذ نور و به دنبال آن ایجاد اختلال در انجام فرایند فوتوسنتز در منابع آبی از اهمیت قابل‌توجهی برخوردار است (۱۱ و ۲۱). متیلن‌بلو رایج‌ترین ترکیب رنگی مورد استفاده جهت رنگ‌آمیزی پنبه، پشم، ابریشم و غیره است. استنشاق بخار این ماده سبب

اختلال در تنفس شده و مواجهه مستقیم با آن سبب آسیب دائمی به چشم، سوختگی موضعی، تهوع و استفراغ، افزایش تعریق، اختلالات ذهنی و غیره می‌شود (۹ و ۱۲). از میان روش‌های مختلف تصفیه پساب حاوی رنگدانه‌ها، جذب سطحی به‌دلیل مقرون به صرفه بودن و توانایی استفاده در مقیاس بالا از مقبولیت زیادی برخوردار است (۱۴). سیکلودکسترین‌ها مولکول‌های حلقوی هستند که از اتصال ۶، ۷ یا ۸ مولکول گلوکز ایجاد شده‌اند و به ترتیب α ، β و γ سیکلودکسترین نامیده می‌شوند (۲). سیکلودکسترین‌ها به‌علت داشتن گروه‌های هیدروکسیل قطبی می‌باشند و با توجه به ساختار فضایی خاص، ویژگی‌های منحصر به فردی دارند (۲۷). سیکلودکسترین‌ها توانایی کپسوله‌کردن گستره وسیعی از مواد از جمله داروها را دارند، بنابراین به‌طور گسترده در داروسازی به‌عنوان عوامل افزایش‌دهنده حلالیت داروهای کم‌محلول در آب و پایدارکننده استفاده می‌شوند. به‌دلیل حلالیت نسبتاً پایین و سمیت کم سیکلودکسترین‌های طبیعی، اصلاح آن‌ها با گروه‌های عاملی مناسب یک روش برگزیده جهت افزایش حلالیت و گزینش‌پذیری آن‌ها می‌باشد (۱۷). موسوی و محمدی با موفقیت از

حذف آفت‌کش پرمیترین از نمونه آب با موفقیت گزارش کردند (۱۳). در پژوهش حاضر، مطالعه اثر کامپوزیت بتا سیکلودکستین / اکسیدروی در حذف رنگ‌دانه متیلن‌بلو از محیط آبی انجام شده است.

نانوکامپوزیت بتاسیکلودکستین / اکسید روی در حذف چند ترکیب آلی از آب و پساب نساجی استفاده کرده‌اند (۶). همچنین دهقانی و همکاران استفاده از نانوکامپوزیت کیتوسان / روی اکسید را در



شکل ۱- پودر و ساختار شیمیایی رنگ‌دانه متیلن‌بلو.

Figure 1. Powder and chemical structure of methylene blue pigment.

آن را توسط هیدروکسید آمونیم ۲۵٪ در عدد ۷ تنظیم می‌کنیم. عمل هم زدن را به مدت یک ساعت توسط هیتر مگنت با همان سرعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس ادامه دادیم تا یک سوسپانسیون ژله‌ای سفیدرنگ حاصل شود. نمونه حاصل را بعد از سرد کردن سانتریفیوژ نموده و آن را سه بار توسط آب مقطر شستشو می‌دهیم. ژل سفید رنگ حاصل را به مدت ۲۴ ساعت در آون در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک کردیم. کامپوزیت ZnO/β-CD حاصل برای شناسایی و گرفتن طیف XRD (آزمایشگاه دانشکده فیزیک دانشگاه علم و صنعت)، تصویر SEM (دانشگاه امیرکبیر) و IR (دانشگاه پیام نور مشهد) ارسال و برای آزمایش‌های جذب (دانشگاه پیام نور مشهد) به کار گرفته شد.

آزمایش جذب: مطالعه حاضر در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شد. در این مطالعه حذف رنگ‌دانه متیلن‌بلو مورد ارزیابی قرار گرفت. مقدار اولیه جاذب کامپوزیتی (۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۱۵ و ۰/۰۲ گرم)، غلظت متیلن‌بلو (۰/۰۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر)، زمان تماس (تا ۴۰ دقیقه)، دما، هم‌دماها و سینتیک مختلف جذب، ترمودینامیک جذب و قابلیت بازیابی جاذب مورد بررسی قرار گرفتند. برای

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده محصول شرکت مرک و شامل اسید استیک، نیترات روی ۶ آب، بتاسیکلودکستین، هیدروکسید آمونیم و متیلن‌بلو می‌باشند. همچنین از دستگاه‌های اسپکتروفوتومتر UV-VIS مدل JENWAY-6310، پراش اشعه ایکس مدل Philips-1800 و میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TESCAN-VEGA استفاده شد. آزمون‌های آماری همه با استفاده از نرم‌افزار Excell انجام گرفت.

سستز کامپوزیت ZnO/β-CD: مقدار ۰/۵ گرم بتا-سیکلودکستین را در ۵۰ میلی‌لیتر اسید استیک ۱٪ حل نموده و آن را به مدت ۲۰ دقیقه توسط هیترمگنت با سرعت ۴۰۰rpm در دمای اتاق هم می‌زنیم. در مرحله بعد ۸/۱۱ گرم نیترات روی ۶ آب را در ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل نموده و آن را به مدت ۲۰ دقیقه توسط هیترمگنت با همان دما و سرعت هم زده تا محلول کاملاً شفاف حاصل شود. در ادامه محلول اول را قطره‌قطره به محلول دوم اضافه نموده و به مدت ۳۰ دقیقه روی هیترمگنت با همان سرعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس هم می‌زنیم. محلول حاصل خلصت اسیدی دارد که pH

حساب میلی‌گرم بر لیتر، K_L ثابت لانگمویر بر حسب لیتر بر میلی‌گرم و q_m حداکثر ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم است. هر یک از ثابت‌های K_L و q_m به ترتیب، از روی شیب و عرض از مبدا نمودار $1/q_e$ بر حسب $1/C_e$ به دست می‌آیند. معادله خطی ایزوترم جذب فروندلیچ به صورت رابطه ۳ می‌باشد.

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (۳)$$

که در آن، q_e مقدار آلاینده جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی آلاینده بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، n و K_f ثابت‌های فروندلیچ هستند. مقادیر n و K_f به ترتیب از روی شیب و عرض از مبدا نمودار خطی $\log q_e$ بر حسب $\log C_e$ تعیین می‌شوند (۸).

معادله خطی همدمای جذب تمکین به صورت رابطه ۴ می‌باشد (۲۲).

$$q_e = B_T \ln(C_e) + B_T \ln(K_T) \quad (۴)$$

که در آن، B_T و K_T ثابت‌های همدمای تمکین می‌باشند و به ترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار خطی q_e بر حسب $\ln C_e$ به دست می‌آیند.

سیستیک جذب: برای تطابق داده‌های تجربی مربوط به جذب سطحی آلاینده روی جاذب، مدل‌های سیستیکی متفاوتی مانند شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ بین ذره‌ای گزارش شده است. مدل سیستیکی شبه درجه اول از رابطه ۵ پیروی می‌کند (۱).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (۵)$$

که در آن، q_e و q_t به ترتیب مقدار رنگ جذب شده در حالت تعادل و در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر گرم و K_1 ثابت سرعت شبه درجه اول بر حسب min^{-1} می‌باشند.

اندازه‌گیری غلظت رنگ‌دانه متیلن‌بلو از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-VIS استفاده شد. طول موج در محدوده ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر بررسی و طول موج جذب بیشینه برای متیلن‌بلو در ۶۶۵ نانومتر تعیین گردید. نمونه‌ها با حجم مشخص ۵۰ میلی‌لیتر که مقدار مشخصی از جاذب به آن اضافه شده است بر روی هم‌زن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه مخلوط گردید. هر یک از محلول‌ها به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ و در نهایت میزان جذب نمونه‌ها با دستگاه طیف‌سنجی در طول موج تعیین شده اندازه‌گیری شد. با توجه به نتایج به دست آمده در حالت تعادلی، ظرفیت جذب و همدمای مناسب جذب تعیین گردید. جهت تعیین ظرفیت جذب از رابطه ۱ استفاده شد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (۱)$$

که در آن، q_e ظرفیت جذب متیلن‌بلو بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_0 و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی رنگدانه بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و m جرم جاذب بر حسب گرم است.

همدمای جذب سطحی: جهت بررسی مدل‌های همدمای 0.1 گرم جاذب به محلول متیلن‌بلو با غلظت‌های ۲، ۳، ۴ و ۵ میلی‌گرم بر لیتر اضافه شد. محلول‌ها بر روی هم‌زن مغناطیسی و در دمای اتاق با سرعت ۴۰۰ rpm قرار داده شد. بعد از ۴۰ دقیقه غلظت باقی‌مانده متیلن‌بلو به روش اسپکتروفوتومتری تعیین مقدار گردید. در این پژوهش داده‌های تجربی تعادل جذب توسط مدل‌های همدمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بررسی شد. معادله خطی ایزوترم لانگمویر در رابطه ۲ مشاهده می‌شود (۹).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (۲)$$

که در آن، q_e مقدار آلاینده جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی آلاینده بر

شدند. توابع ترمودینامیکی مورد اشاره با رابطه ۸ با هم مرتبط می‌شوند (۷).

$$\Delta H_0 - T\Delta S_0 = \Delta G_0 \quad (8)$$

طبق معادله وانت هوف شیب و عرض از مبدا منحنی $\ln(q/C_e)$ بر حسب $1/T$ به ترتیب تغییرات آنتالپی و آنتروپی فرایند می‌باشد که با رابطه ۹ تعیین می‌شوند.

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

که در آن، R ثابت جهانی گازها ($8.314 \frac{J}{K.mol}$) و T دمای مطلق بر حسب کلوین است (۲۵).

نتایج و بحث

بررسی خصوصیات کامپوزیت: به منظور بررسی ساختار فازی کامپوزیت، طیف XRD گرفته شد. شکل ۲ الگوی پراکندگی پودر ZnO/ β -CD را نشان می‌دهد که با توجه به پیک‌های شاخص مشاهده شده در $2\theta = 8, 17, 25, 31, 36, 47, 56, 63, 68$ ساختار ZnO اثبات می‌شود (۴).

معادله مدل سینتیکی شبه درجه دوم به صورت رابطه ۶ است (۲۴).

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

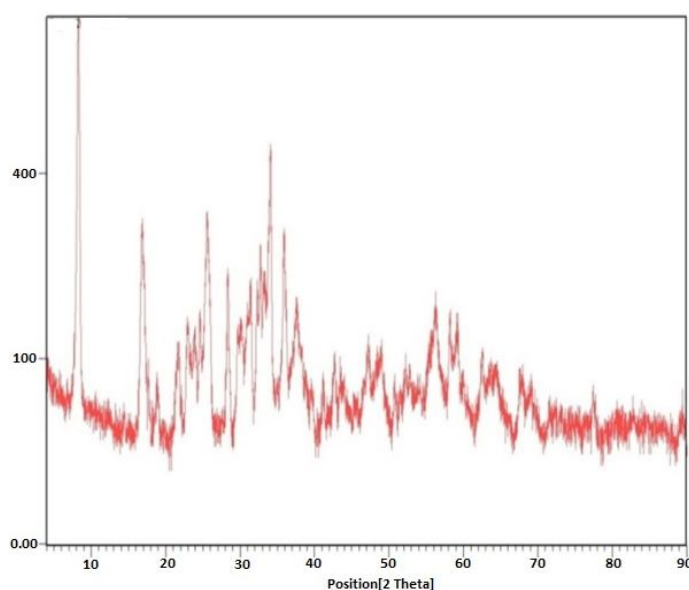
که در آن، k_2 ثابت سرعت جذب درجه دو بر حسب $g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ است.

مدل سینتیکی نفوذ بین ذره‌ای از رابطه ۷ پیروی می‌کند (۳).

$$q_t = K_p t^{\frac{1}{2}} + C \quad (7)$$

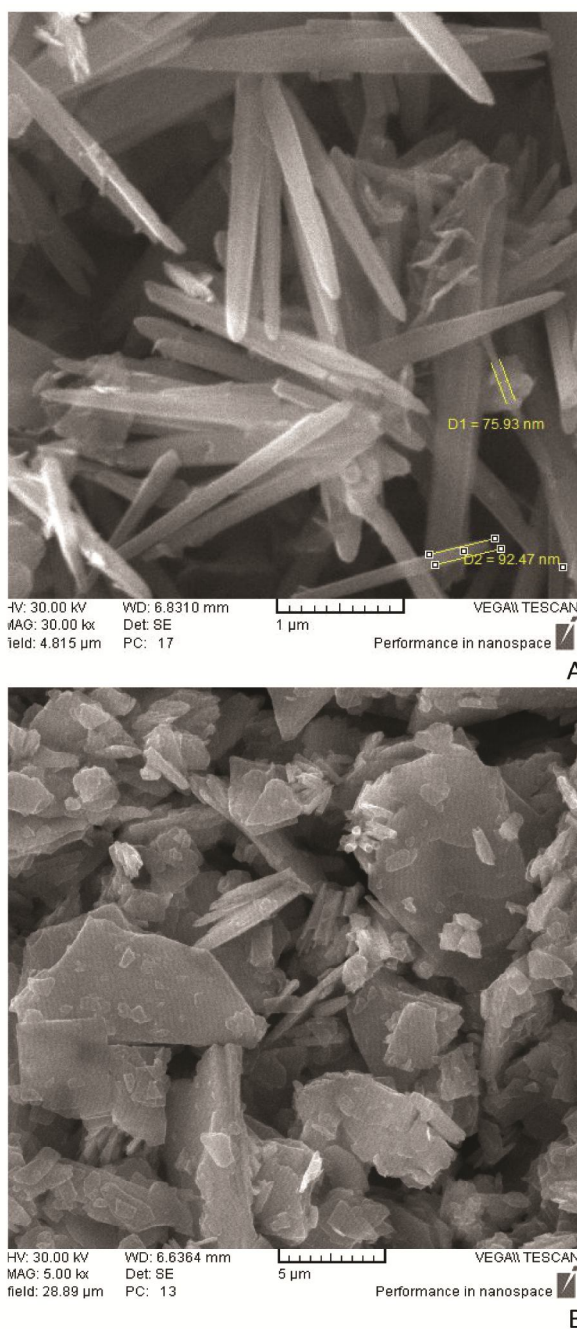
که در این آن، C عرض از مبدا و K_p ثابت سرعت نفوذ بین ذره‌ای بر حسب $mg \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ است.

ترمودینامیک جذب: به منظور بررسی اثر دما بر فرایند جذب سطحی متیلن‌بلو بر روی کامپوزیت مورد نظر تحت شرایط بهینه (میزان جاذب ۰/۰۱ گرم و زمان تماس ۴۰ دقیقه) در محدوده دمایی ۲۹۳، ۳۰۰، ۳۰۵ و ۳۱۰ درجه کلوین، تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG^0)، تغییر آنتروپی (ΔS^0) و تغییر آنتالپی (ΔH^0) به عنوان ثابت‌های ترمودینامیکی جذب سطحی استخراج



شکل ۲- تصویر پراش اشعه ایکس از کامپوزیت ZnO/ β -CD

Figure 2. XRD pattern of ZnO/ β -CD composite.

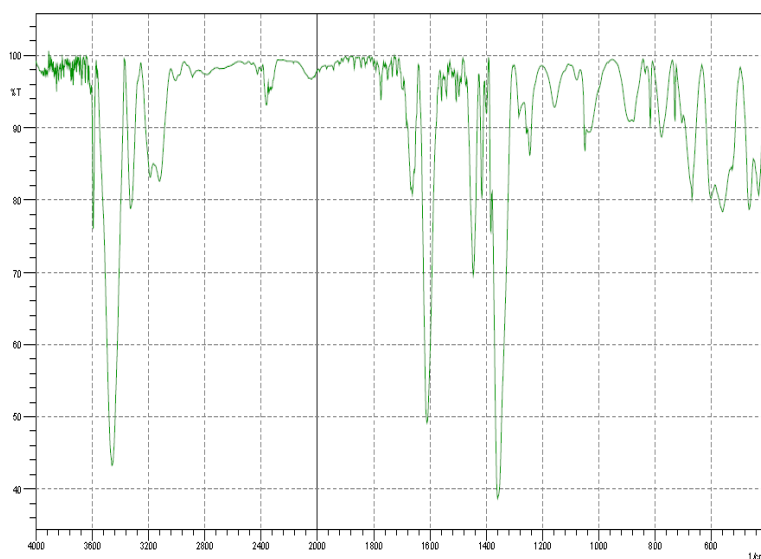


شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی: (A) نانومیله‌های ZnO، (B) کامپوزیت ZnO/ β -CD
 Figure 3. Scanning electron microscope (SEM) images: A) ZnO nanorodes, B) ZnO/ β -CD composite

در این رابطه D اندازه ذرات بلوری، λ طول موج اشعه X برای مس $(\lambda=0/15406 \text{ nm})$ ، B_p پهنای قله بیشینه در نصف ارتفاع و Θ زاویه براگ است.
 (۱۴)

در این طیف با استفاده از رابطه دبای شرر، اندازه نانوذرات ZnO برابر ۲۰ نانومتر محاسبه شد. رابطه دبای شرر به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B_p \cos\theta} \quad (11)$$

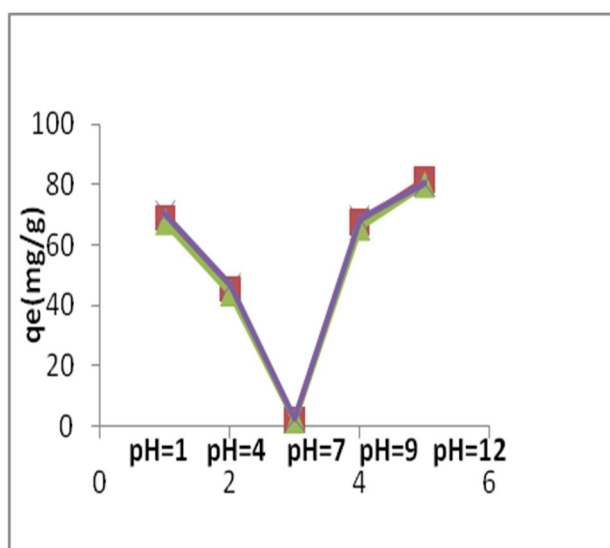


شکل ۴- طیف فرسرخ از کامپوزیت ZnO/β-CD.
Figure 4. The infrared spectrum (FTIR) of the ZnO/β-CD composite.

۱، ۴، ۷، ۹ و ۱۲ آزمایش انجام گرفت و برای اطمینان از نتیجه در هر اسیدیته، سه بار آزمایش تکرار گردید. به این منظور ۵۰ میلی‌لیتر محلول متیلن‌بلو با غلظت ۲ میلی‌گرم بر لیتر در تماس با ۰/۰۱ گرم پودر کامپوزیت ZnO/β-CD قرار داده شد. در شکل ۵ تأثیر اسیدیته بر کارایی حذف متیلن‌بلو ملاحظه می‌شود. با افزایش و کاهش اسیدیته از ۷ میزان حذف متیلن‌بلو افزایش می‌یابد. چون در اسیدیته پایین و بالا رنگدانه به یون تبدیل می‌شود جذب آن بر جاذب افزایش می‌یابد. در pH=۱ جذب آن‌قدر زیاد است که محلول آبی رنگ متیلن‌بلو کاملاً بی‌رنگ شده است (شکل ۶).

ساختار نانومیله ZnO و کامپوزیت ZnO/β-CD توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفت که با توجه به شکل ۳ اندازه نانومیله‌های ZnO حدود ۹۰ نانومتر و اندازه ذرات کامپوزیت ZnO/β-CD کم‌تر ۷۰۰ نانومتر گزارش شد. در ادامه به‌منظور بررسی بیشتر ساختار کامپوزیت از طیف FTIR استفاده شد. در شکل ۴ نوار جذبی 432Cm^{-1} به پیوند Zn-O در کامپوزیت ZnO/β-CD مربوط می‌شود. نوارهای جذبی $3300\text{--}3600\text{Cm}^{-1}$ و $1000\text{--}1300\text{Cm}^{-1}$ به ترتیب به پیوندهای O-H، C-O و C-O-C در کامپوزیت مربوط می‌شوند (۲۶).

تأثیر اسیدیته محلول بر جذب: برای مطالعه اثر اسیدیته بر کارایی حذف متیلن‌بلو، در اسیدیته‌های



شکل ۵- تأثیر اسیدیته محلول بر میزان جذب متیلن بلو.

Figure 5. pH effect on methylene blue adsorption.

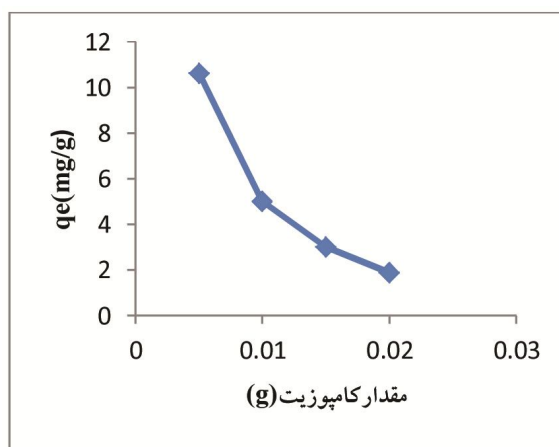


شکل ۶- جذب مؤثر رنگدانه متیلن بلو در pH=۱ (از راست به چپ: لحظه شروع فرایند جذب - ۱۵ دقیقه - پس از ۴۰ دقیقه).

Figure 6. Effective adsorption of methylene blue at pH=1 (Right to left: Adsorption start time, 15 minutes- After 40 minutes).

در دمای ۲۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. پس از نمونه‌برداری در زمان تماس ۴۰ دقیقه، نتایج به صورت شکل ۷ مشاهده شد. همان‌طور که دیده می‌شود با افزایش مقدار جاذب میزان جذب متیلن بلو کاهش می‌یابد.

تأثیر مقدار جاذب بر فرایند جذب: به منظور تعیین اثر مقدار جاذب بر فرایند جذب، محلول متیلن بلو با غلظت ۲ میلی‌گرم بر لیتر در pH=۷ در تماس با کامپوزیت ZnO/ β -CD با غلظت‌های ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۱۵ و ۰/۰۲ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر محلول متیلن بلو

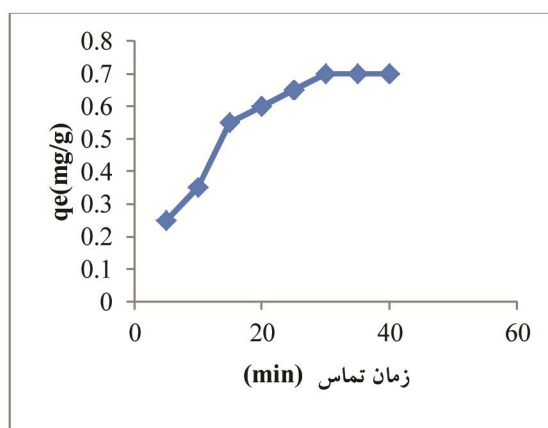


شکل ۷- اثر مقدار کامپوزیت بر جذب متیلن‌بلو.

Figure 7. Effect of composite amount on methylene blue adsorption.

توسط جاذب ZnO/ β -CD بعد از ۳۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. برای این آزمایش مقدار جاذب ۰/۰۱ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۲ میلی‌گرم بر لیتر از متیلن‌بلو، pH=۷، با سرعت اختلاط ۴۰۰ rpm و دمای ۲۰ درجه سلسیوس است.

تأثیر زمان تماس بر میزان جذب متیلن‌بلو: اثر زمان تماس بر میزان جذب متیلن‌بلو در شکل ۸ مشاهده می‌شود. همان‌گونه که در شکل ملاحظه می‌شود، نرخ جذب در مراحل اولیه سریع‌تر بوده و به تدریج با گذشت زمان کاهش می‌یابد که پس از رسیدن به حالت تعادل تقریباً ثابت می‌شود. جذب متیلن‌بلو

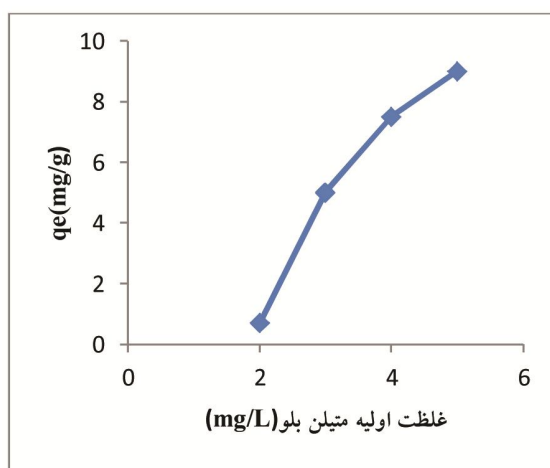


شکل ۸- اثر زمان تماس بر مقدار جذب متیلن‌بلو.

Figure 8. Contact time effect on methylene blue adsorption.

آزمایش مقدار جاذب ۰/۰۱ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر محلول متیلن‌بلو، pH=۷، غلظت متیلن‌بلو ۲ تا ۵ میلی‌گرم بر لیتر، سرعت اختلاط ۴۰۰ rpm و دمای ۲۰ درجه سلسیوس در نظر گرفته شده است.

تأثیر غلظت اولیه رنگدانه متیلن‌بلو بر جذب سطحی: در شکل ۹ اثر غلظت اولیه متیلن‌بلو بر جذب سطحی نمایش داده شده که در غلظت ۲ میلی‌گرم بر لیتر بالاترین ظرفیت جذب اتفاق می‌افتد. در این

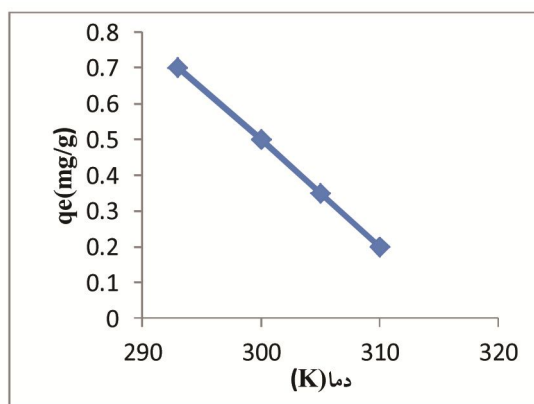


شکل ۹- اثر غلظت اولیه بر جذب سطحی.

Figure 9. Effect of initial concentration on adsorption.

افزایش دما مقدار جذب افزایش می‌یابد. برای انجام این آزمایش مقدار جاذب ۰/۰۱ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۲ میلی‌گرم بر لیتر از متیلن‌بلو، $\text{pH}=7$ و سرعت اختلاط ۴۰۰ rpm در نظر گرفته شده است.

تأثیر دما بر جذب: آزمایش‌های متعدد در شرایط یکسان ولی در دماهای مختلف ۲۹۳، ۳۰۰، ۳۰۵ و ۳۱۰ کلوین صورت پذیرفت که نتایج آن در شکل ۱۰ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با



شکل ۱۰- تأثیر دما بر جذب متیلن‌بلو.

Figure 10. Temperature effect on methylene blue adsorption.

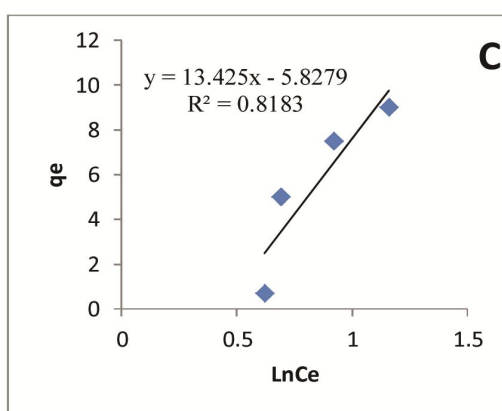
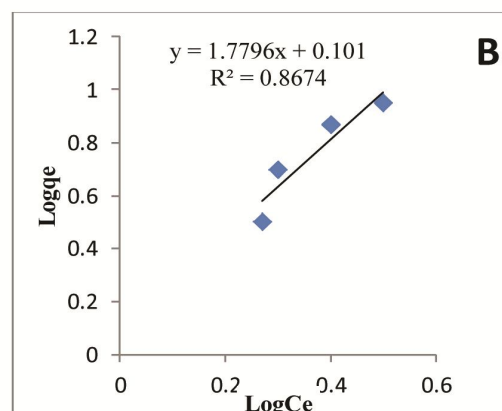
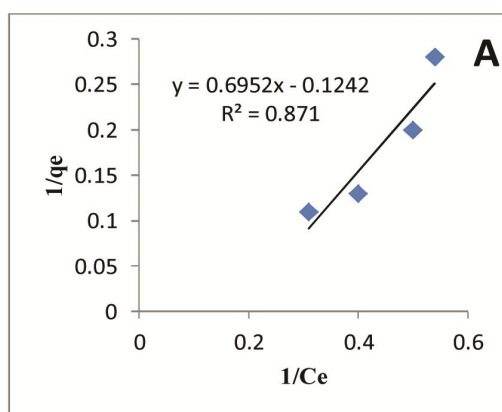
روی کامپوزیت و ترجیح جذب تک‌لایه‌ای است. در این پژوهش ۵۰ میلی‌لیتر محلول متیلن‌بلو با غلظت‌های ۲ تا ۵ میلی‌گرم در لیتر، حاوی ۰/۰۱ گرم جاذب، زمان تماس ۴۰ دقیقه، $\text{pH}=7$ و سرعت اختلاط ۴۰۰rpm در دمای ۲۰ درجه سلسیوس استفاده شده است.

بررسی هم‌دما برای جذب: در این پژوهش هم‌دماهای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفتند. بر اساس داده‌های حاصل از مطالعات مربوط به معادلات جذب و نتایج جدول ۱ و شکل ۱۱، ضریب همبستگی مدل جذب لانگمویر بالاتر از مدل‌های دیگر بوده که این امر بیانگر تناسب بهتر این مدل جهت توصیف تعادل جذب رنگ متیلن‌بلو بر

جدول ۱- مقایسه همدم‌های مختلف.

Table 1. Comparison of various isotherms

متغیرها Parameters	ایزوترم Isotherm
$R^2=0.871$ $q_m=-8.05$ $K_L=-0.178$	لانگمویر Langmuir
$R^2=0.8674$ $n=0.561$ $K_F=1.261$	فروندلیچ Freundlich
$R^2=0.818$ $B_T=13.425$ $K_T=0.368$	تمکین Tempkin

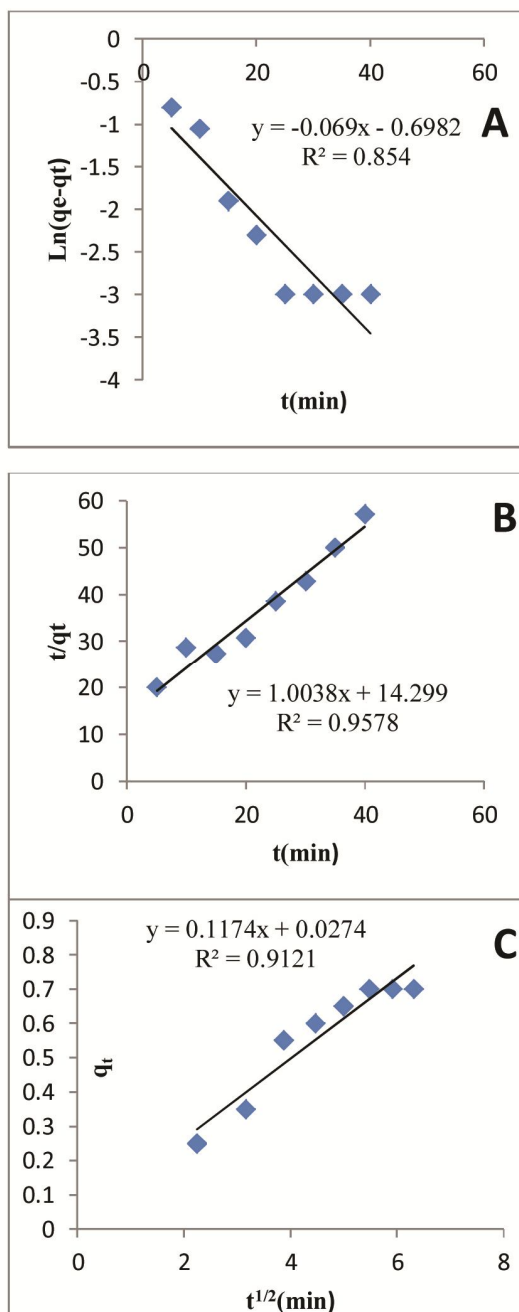


شکل ۱۱- منحنی‌های همدم: A- لانگمویر، B- فروندلیچ و C- تمکین.

Figure 11. Isotherm curves: A. Langmuir, B. Freundlich, C. Tempkin.

و دمای ۲۰ درجه سلسیوس مورد استفاده قرار گرفت. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با توجه به شکل ۱۲ و مقایسه مقادیر جدول ۲ مشخص می‌شود مدل سینتیکی شبه درجه دوم با آرگومان ۰/۹۵۷۸ با داده‌های تجربی تطابق بهتری دارد.

بررسی سینتیک جذب: مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ بین‌ذره‌ای مورد مطالعه قرار گرفت. در این پژوهش ۰/۰۱ گرم جاذب، ۵۰ میلی‌لیتر محلول متیلن‌بلو با غلظت ۲ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۴۰ دقیقه، سرعت اختلاط ۴۰۰ rpm



شکل ۱۲- مدل‌های سینتیکی A- شبه درجه اول، B- شبه درجه دوم، C- نفوذ بین‌ذره‌ای.

Figure 12. Kinetic models, A. Pseudo-first order, B. Pseudo-second order, C. Intra-particle Influences model.

جدول ۲- مدل‌های مختلف سینتیکی.

Table 2. Different kinetic models.

پارامترها Parameters	مدل‌های سینتیکی Kinetic models
$R^2=0.854$ $q_e = 0.200$	$k_1 = 0.069$ Pseudo-first order
$R^2=0.9578$ $q_e=1$	$k_2= 0.07$ Pseudo-second order
$R^2=0.9121$ $C=0.027$	$k_p=0.117$ Intra-particle influences model

نشان‌دهنده انجام فرایند جذب به صورت غیر خودبخودی است. در مطالعه ترمودینامیکی از ۰/۰۱ گرم جاذب، $pH=7$ ، ۵۰ میلی‌لیتر محلول متیلن‌بلو با غلظت ۲ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۴۰ دقیقه، سرعت اختلاط ۴۰۰ rpm و دماهای ۲۹۳، ۳۰۰، ۳۰۵ و ۳۱۰ کلوین استفاده شده است.

ترمودینامیک جذب: در جدول ۳ پارامترهای ترمودینامیکی جذب متیلن‌بلو بر جاذب ZnO/ β -CD مشاهده می‌شود. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، مقدار منفی ΔH^0 نشان‌دهنده گرماده بودن طبیعت جذب است. مقدار منفی ΔS^0 بازتاب کاهش بی‌نظمی در سطح مشترک مایع- جامد در طول جذب متیلن‌بلو روی جاذب بوده و همچنین مقادیر مثبت ΔG^0

جدول ۳- پارامترهای ترمودینامیکی جذب متیلن‌بلو بر جاذب ZnO/ β -CDTable 3. Thermodynamic parameters of methylene blue adsorption on ZnO/ β -CD.

دما (K)	ΔG^0 (j/mol)	ΔH^0 (j/mol)	ΔS^0 (j/mol.K)
293	2131.654		
300	3500.994		
305	4479.094	-55185.006	-195.620
310	5457.194		

می‌توان به تشکیل پیوندهای قطبی بین جاذب کامپوزیت و مولکول‌های باردار متیلن‌بلو و نیز جذب متیلن‌بلو به صورت چند لایه بر روی جاذب نسبت داد. با افزایش دما مقدار جذب افزایش می‌یابد. داده‌های تعادلی و تجربی از بین همدماهای مختلف بررسی مانند لانگمویر، فروندلیچ و تمکین نشان داد که داده‌های تجربی مطابقت بهتری با همدمای لانگمویر دارد که نشانه ترجیح جذب تک‌لایه‌ای است. با توجه نزدیک بودن ضریب همبستگی در همدمای فروندلیچ (۰/۸۶۷۴) به ضریب همبستگی در

نتیجه‌گیری

بیش‌ترین مقدار جذب در $pH=1$ انجام گرفت. مقدار بهینه جاذب و زمان تماس به ترتیب ۰/۰۰۵ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول متیلن‌بلو پس از زمان ۴۰ دقیقه به دست آمد. نرخ جذب در مراحل اولیه سریع‌تر بوده و به تدریج با گذشت زمان کاهش می‌یابد و پس از بعد از ۳۰ دقیقه، تقریباً ثابت می‌شود. در $pH=1$ به دلیل تبدیل رنگدانه به فرم یونی، جذب آن‌قدر زیاد می‌شود که محلول آبی رنگ متیلن‌بلو کاملاً بی‌رنگ می‌شود. رشد قابل‌توجه جذب در pH پایین را

متیلن‌بلو روی کامپوزیت مورد نظر گرمازا بوده و با کاهش آنتروپی همراه است. همچنین واکنش غیرخودبخودی است. در این مطالعه برای جداسازی یک مولکول آلاینده نوعی از جاذب کامپوزیتی استفاده شد که نتایج مشاهده شده در شرایط آزمایشگاهی بیانگر عملکرد مطلوب در جداسازی متیلن‌بلو است. بررسی جداسازی در مقیاس صنعتی نیاز به مطالعه بیش‌تر دارد که در این مطالعه انجام نشده است.

همدمای لانگمویر (۰/۸۷۱) احتمال وقوع جذب چندلایه‌ای نیز محتمل است. مدل‌های سینتیکی متعددی مانند شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ بین‌ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که مدل سینتیکی شبه درجه دوم با ضریب همبستگی ۰/۹۵۷۸ و ثابت سرعت جذب $0.07 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ نسبت به دیگر مدل‌های سینتیکی با داده‌های تجربی تطابق بهتری دارد. مطالعه ترمودینامیکی صورت گرفته روی جذب متیلن‌بلو نشان داد که فرایند جذب

منابع

1. Ayad, M.M., and El-Nasr, A.A. 2010. Adsorption of Cationic Dye (Methylene Blue) from Water Using Polyaniline Nanotubes Base. *J. Phys. Chem. C*. 114: 34. 14377-14383.
2. Banerjee, S.S., and Chen, D.H. 2007. Fast removal of copper ions by gum Arabic modified magnetic nano-adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 147: 3. 792-799.
3. Chen, Y., Ma, Y., Lu, W., Guo, Y., Zhu, Y., Lu, H., and Song, Y. 2018. Environmentally Friendly Gelatin/b-Cyclodextrin Composite Fiber Adsorbents for the Efficient Removal of Dyes from Wastewater. *Molecules*. 23: 2473-2490.
4. Colak, F., Atar, N., and Olgun, A. 2009. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *J. Chem. Eng.* 150: 1. 122-130.
5. Damalas, C.A., and Eleftherohorinos, I.G. 2011. Pesticide Exposure, Safety Issues, and Risk Assessment Indicators. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 8: 1402-1419.
6. Dehaghi, S.M., Rahmanifar, B., Mashinchian Moradi, A., and Aberoomand Azar, P. 2014. Removal of permethrin pesticide from water by chitosan-zinc oxide nanoparticles composite as an adsorbent. *J. Saudi Chem. Soc.* 18: 348-355.
7. El Nemr, A. 2009. Potential of pomegranate husk carbon for Cr(VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies. *J. Hazard. Mater.* 161: 1. 132-141.
8. Iram, M., Guo, C.Y., and Guan, Y. 2010. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe_3O_4 hollow nanospheres. *J. Hazard. Mater.* 181: 1039-1050.
9. Kakavandi, B., Jonidi, A., Rezaei, R., Nasser, S., Ameri, A., and Esrafil, A. 2013. Synthesis and Properties of Fe_3O_4 activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: Equilibrium, Kinetic and thermodynamic studies. *J. Environ. Health Sci. Engin.* 10: 1-9.
10. Khashei-Siuki, A., Shahidi, A., Taherian, P., and Zeraatkar, Z. 2017. Exploring the possibility of removing chromium (IV) from aqueous solution using zeolite clinoptilolite. *J. Water Soil Cons.* 24: 4. 243-258. (In Persian)
11. Lima, E.C., Royer, B., Vagheti, J.C.P., Simon, N.M., Cunha, B.M., Pavan, F.A., Benvenuti, E.V., Catalunaveses, R., and Aioldi, C. 2008. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution kinetics and equilibrium study. *J. Hazard. Mater.* 155: 536-550.
12. Liu, L., Fan, S., and Li, Y. 2018. Removal Behavior of Methylene Blue from Aqueous Solution by Tea Waste: Kinetics, Isotherms and Mechanism, *Inter. J. Environ. Res. Pub. Health*. 15: 1321-1336.

13. Loftsson, T., and Masson, M. 2001. Cyclodextrins in Topical Drug Formulations: Theory and Practice. *Int. J. Pharm.* 225: 15-30.
14. Madaeni, S.S., and Salehi, E. 2009. Adsorption of cations on nanofiltration membrane: Separation mechanism, isotherm confirmation and thermodynamic analysis. *J. Chem. Engin.* 150: 1. 114-130.
15. Massoudi Nejad, M.R., Khashij, M., and Soltanian, M. 2014. Survey of Electrocoagulation Process in the Removal of Pathogen Bacteria from wastewater before Discharge in the Acceptor Water. *J. Prom. Int. Pre.* 2: 1. 9-14. (In Persian)
16. Mosafer, E., and Rezaei, B. Adsorption of Cadmium from aqueous solutions using modified silicon dioxide nanoparticles. *J. Water Soil Cons.* 24: 4. 179-193. (In Persian)
17. Mousavi, S.H., and Mohammadi, A. 2018. A cyclodextrin/glycine-functionalized TiO₂ nanoadsorbent: Synthesis, characterization and application for the removal of organic pollutants from water and real textile wastewater, Process Safety and Environmental Protection. 114: 1-15.
18. Paul, J., Rawat, K.P., Sarma, K.S.S., and Sabharwal, S. 2011. Decoloration and degradation of Reactive Red 120 dye by electron beam irradiation in aqueous solution, *Applied Radiation and Isotopes.* 69: 982-987.
19. Ponnusami, V., Madhuran, R., Krithika, V., and Srivastava, S.N. 2008. Effects of process Variables on Kinetics of Methylene Blue Sorption onto Untreated Guava (psidium guajava) Leaf Powder: Statistical Analysis. *Chem. Engin. J.* 140: 609-617.
20. Rezaee-Mofrad, M.R., Miranzadeh, M.B., Pourgholi, M., Akbari, H., and Dehghani, R. 2013. Evaluating the efficiency of advanced oxidation methods on dye removal from textile wastewater. *J. Kashan Univ. Med. Sci.* 17: 1. 12-19. (In Persian)
21. Royer, B., Cardoso, N.F., Lima, E.C., Vagheti, J.C.P., Simon, N.M., Calvete, T., and Veses, R.C. 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 . *J. Hazard. Mater.* 164: 1213-1222.
22. Saeed, S.M., Zandi, M., and Mirzadeh, H. 2012. Effect of solution surface tension on morphology of PLGA and gelatin electrospun fibers. *Iran. J. Polymer Sci. Technol.* 25: 3-10.
23. Sánchez-Bayo, F., Van den Brink, P.J., and Mann, R.M. 2011. *Ecological Impacts of Toxic Chemicals*, P 63-87, Bentham Science Publishers Ltd. (Eds), *Impacts of Agricultural Pesticides on Terrestrial Ecosystems*. Centre for Ecotoxicology, University of Technology Sydney, Australia.
24. Shaban, M., Abukhadra, M.R., Parwaz Khan, A.A., and Jibali, B.M. 2017. Removal of Congo red, methylene blue and Cr (VI) ions from water using natural serpentine. *J. Taiwan Inst. Chem. Engin.* 18: 1-15.
25. Srinivasa, R.K., Chaudhury, R.G., and Mishra, B.K. 2010. Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions from aqueous solutions using Duolite ES 467 resin. *J. Miner. Process.* 97: 68-73.
26. Wang, H., Baek, S., Lee, J., and Lim, S. 2009. High photocatalytic activity of Silver-loaded ZnO-SnO₂ Coupled catalysts. *Chem. Engin. J.* 146: 355-361.
27. Ways, T.M.M., Lau, W.M., and Khutoryanskiy, V.V. 2018. Chitosan and its derivatives for application in muco-adhesive drug delivery systems. *Polymers.* 10: 3. 267-305.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Water and Soil Conservation, Vol. 26(3), 2019

<http://jwsc.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwsc.2019.15762.3094

Removal of methylene blue from aqueous solutions by β -cyclodextrin / Zinc oxide composite

H.A. Faghani¹ and *A. Heshmati Jannat Magham²

¹Ph.D. Student, Dept. of Physical Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran,

²Assistant Prof., Dept. of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

Received: 10.28.2018; Accepted: 03.17.2019

Abstract

Background and Objectives: The high use of pesticides in agriculture and the entry of some of these compounds in water and then products has led to one of the issues of concern to researchers, less use of pesticides and the maximum separation of pesticides in contaminated water before release in The environment. Most of the toxins, especially those with an aromatic ring, can be not easily decomposed. Therefore, their separation from water using suitable adsorbents is one of the methods that researchers are interested in. The purpose of this study was to remove a typical aromatic compound called methylene blue from aqueous solution using its adsorption by β -cyclodextrin / Zinc oxide composite.

Materials and Methods: β -cyclodextrin / Zinc oxide nanocomposite was synthesized by sol-gel method in aqueous solution under nitrogen atmosphere and successfully identified using FTIR, SEM and XRD techniques. The maximum methylene blue absorbance wavelength was determined using a UV-VIS spectrophotometer and a range of 400 to 800 nm wavelength range at 665 nm. The methylene blue adsorption on β -cyclodextrin /Zinc oxide composite was evaluated discontinuously. The initial pH (1, 4, 7, 9 and 12), the initial amount of adsorbent (0.005, 0.01, 0.015 and 0.02 grams), the initial methylene blue concentration (5, 10, 20 and 30 mg/L) and contact time up to 40 minutes as well as the desorption process were studied. Langmuir, Freundlich, and Tempkin isotherm adsorption models were investigated. Experimental data were studied with different kinetic models. Thermodynamic parameters in surface adsorption including Gibbs free energy change (ΔG^0), entropy change (ΔS^0) and enthalpy change (ΔH^0) were measured by examining the adsorption process at several different temperatures.

Results: The lowest amount of adsorption was observed at pH 7 and highest in acidic pH=1. It seems that increasing methylene blue adsorption in acidic pH is due to the conversion of the pigment to anion, which results in more potent adsorption. Up to 15 minutes after the start of the process, adsorption is performed at more and then performed at a lower rate. The adsorption takes to equilibrium after 30 minutes. The maximum adsorption capacity occurs at a concentration of 5 milligrams per liter than the contaminant in the presence of 0.005 grams per liter of adsorbent material at 20 degrees Celsius. The process of adsorption is accompanied by the reduction of entropy. The thermodynamic constants of ΔH^0 and ΔS^0 are 55.15 kJ / mol and 195.62 j/k.mol respectively. At 20 °C, the amount of ΔG^0 is 2131.65 j/k.mol and increases with increasing temperature up to 37° to 5457.19 j/k.mol. The Langmuir isotherm has a good correlation with experimental data with a correlation coefficient of 0.871 and a constant K_T of -0.178. The kinetic model of pseudo-second order with a correlation coefficient of 0.9578 and a constant speed of 0.07 min⁻¹M⁻¹ is a suitable kinetic model for describing adsorption.

* Corresponding Author; Email: heshmati@pnu.ac.ir

Conclusion: The highest adsorption rate occurs at low and high pHs, because of the pigment transformation to ionic form, so at low and high pH, β -cyclodextrin / Zinc oxide composite are useful for removing methylene blue contaminant from aqueous solution.

Keywords: Adsorption, Composite, Healthy water, Methylene blue, Synthesis

