

## Removal of Paranitrophenol from Water by Cyclodextrin Based Polymers

Atousa Heidari <sup>1</sup>, Nooshin Salman Tabrizi <sup>2\*</sup>, Leila Davarpanah <sup>2</sup>

<sup>1</sup> M.Sc., Department of Energy, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

<sup>2</sup> Assistant professor, Department of Energy, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

\*Corresponding Author's Email: [s.tabrizi@merc.ac.ir](mailto:s.tabrizi@merc.ac.ir)

### Paper History:

Received: 2023-03-26

Revised in revised form: 2023-07-12

Scientific Accepted: 2023-08-15

### Keywords:

Cyclodextrin  
Paranitrophenol  
Pollutant  
Adsorption

**Abstract:** To date, a number of methods have been employed to remove paranitrophenol (PNP) as one of the organic pollutants and nitroaromatic compounds from water. In the present study, the PNP removal process was investigated using surface adsorption and synthesizing cyclodextrin-based adsorbents. To this end, beta-cyclodextrin polymer insoluble in water was first obtained in a green way using citric acid as a cross-linking agent with the efficiency of 81.25% at the swelling rate of 166.7 and after structural characterization, it was used in the adsorption experiments. To expand the contact surface area, some bases such as sawdust and alumina were used as the cyclodextrin supports, and the effect of different parameters on their adsorption capacity such as the contact time, pH, PNP initial concentration, temperature, and adsorbent dosage were studied. The experimental data were then fitted to the kinetics models and adsorption isotherms. It was found that for the synthesized adsorbents, the adsorption kinetics followed the pseudo-second-order equation, and the equilibrium data were more consistent with the Freundlich model. The  $q_{max}$  values for  $\beta$ -cyclodextrin-citric acid,  $\beta$ -cyclodextrin-sawdust, and  $\beta$ -cyclodextrin-alumina adsorbents were obtained as 40.98 mg/g, 43.29 mg/g, and 38.46 mg/g, respectively. Finally, the adsorption thermodynamic was investigated and the standard enthalpy, entropy, and Gibbs free energy changes were calculated.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.389008.1269>

URL: [https://www.jamt.ir/article\\_177465.html](https://www.jamt.ir/article_177465.html)

## 1. INTRODUCTION

Paranitrophenol (PNP) is one of the nitroaromatic compounds that is a raw material or intermediate for the production of many chemical products such as explosives, drugs, pesticides, plastics, artificial colors, and wood preservatives. It is among the most toxic derivatives of parathion insecticide which is carcinogenic, dangerous, mutagenic, and toxic for mammals. These compounds are a type of organic molecules that contain at least one nitro group ( $\text{NO}_2^-$ ) attached to the aromatic ring. A low concentration of paranitrophenol (less than 100 mg/L) can be effectively degraded through biological treatment processes but its high concentration is difficult to biodegrade (Xiong, et al., 2018). Due to its high toxicity, carcinogenicity, and accumulation properties, paranitrophenol has been recognized by the US Environmental Protection Agency (EPA) as one of the priority pollutants (Xiong, et al., 2018). Various methods have been used so far to remove paranitrophenol from water including surface adsorption, catalytic oxidation with microwave, microbial degradation, photocatalytic degradation, electrofenton method, and electrochemical purification (Pandey & Mishra, 2014). Due to the ease of operation and availability of a wide range of adsorbents, surface adsorption has been proposed as one of the appropriate methods in water purification. Recently, several methods have been studied to develop cheaper adsorbents and materials that contain polysaccharides

such as chitin, starch, and their derivatives. These biopolymers have attracted considerable attention owing to their special structures, chemical properties, high reactivity, and excellent selectivity towards aromatic compounds and metals, which is due to the presence of reactive groups in their polymer chains. An important type of starch derivatives is cyclodextrins (CDs) or cycloamyloses. Due to the presence of hydroxyl groups in glucose molecules, they seem quite polar. The presence of hydroxyl groups at both ends of the cone is the cause of the solubility of this substance in water. In addition, the presence of the central hydrophobic cavity allows them to accommodate hydrophobic host molecules. Therefore, inside the cyclodextrin cone is relatively non-polar while the outside of the molecule is hydrophilic that can dissolve in water. For this reason, cyclodextrins can form inclusion complexes (guest-host complexes) with a wide range of compounds through molecular complexation mechanism. In these complexes, the guest molecule is kept in the cyclodextrin cavity of the host. The aim of this study is to synthesize a polymer from beta-cyclodextrin using a green cross-linking agent such as citric acid, two bases of sawdust (which contains lignin, cellulose, and hemicellulose and polyphenolic groups) as well as alumina in order to increase the contact surface and improve the adsorption of PNP. So far, very few comprehensive studies have been carried out on the



adsorption of the paranitrophenol in beta-cyclodextrin-based green polymers.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Synthesis of the adsorbents

*Beta-cyclodextrin polymeric adsorbent cross-linked with citric acid:* the method chosen for the synthesis of this adsorbent is the method proposed by Zhao et al. (Zhao, et al., 2009b). First, 1 g of polyvinyl alcohol was mixed in 25 ml of deionized water in a hot water bath in the temperature range of 70-80 °C for 90 min on the stirrer until it was completely dissolved in water and a completely clear solution was obtained. Then, 10 g of beta-cyclodextrin, 5 g of citric acid, 0.5 g of sodium dihydrogen phosphate, and another 25 ml of deionized water were added to the clear solution of polyvinyl alcohol. The resulting solution was still stirred in a hot water bath (for 30 min) until a completely homogeneous mixture was obtained. Next, the mixture was placed in a thermostatic oven at the temperature of 140 °C for four hours. In this synthesis, beta-cyclodextrin was the main reactant, citric acid the cross-linking agent, polyvinyl alcohol an additive that made beta-cyclodextrin more soluble in water, and sodium dihydrogen phosphate a catalyst.

*Beta-cyclodextrin-alumina adsorbent:* First, 0.1 g of polyvinyl alcohol was dissolved in five ml of deionized water using a hot water bath (temperature of 80 °C). Then, 1 g of alumina and 0.3 g of beta-cyclodextrin were added to the clear solution of polyvinyl alcohol, and the rest of the deionized water (5 ml) was consequently added to the mixture and then, it was placed in an ultrasonic bath for 10 min until it became homogeneous. In the next stage, the sample was again placed in a hot water bath until a uniform slurry was obtained and then, it was placed in the oven at the temperature of 45 °C for 24 h until the reaction was complete. Finally, the adsorbent became a powder.

*β-cyclodextrin-sawdust polymeric adsorbent (β-CD-SD):* The method chosen for the synthesis of β-cyclodextrin-sawdust polymer (β-CD-SD) is the method proposed by Hu et al. (Hu, et al., 2014). Here, the sawdust was sieved through a sieve with 60 and 80 meshes, carefully washed several times with deionized water, and then dried at 105°C for 24 h. Later, 2 g of sawdust, 5 g of beta-cyclodextrin, 3 g of citric acid, 0.5 g of sodium dihydrogen phosphate, and 50 ml of deionized water were mixed together and placed in an ultrasonic bath for 20 min, and the mixture was placed at the temperature of 160 °C for 15 min. The obtained solid was washed several times with hot water (75°C) and 50% alcohol and finally dried at 105°C. In this stage, the obtained solid was dark brown granules.

### 2.2. Characterization of the adsorbents

In order to characterize the synthesized adsorbents, XRD<sup>1</sup> analysis (Philips PW1825) was performed to determine the crystal phases. FTIR<sup>2</sup> (Bruker Vector 33) technique was employed to identify the chemical bonds,

and the functional groups of the compounds. SEM<sup>3</sup> (Cambridge S-360) was also used to study the morphology and structure of the samples.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

To determine the characteristics of the adsorbents, several techniques were employed. The XRD analysis of beta-cyclodextrin-citric acid, beta-cyclodextrin-sawdust, and beta-cyclodextrin-alumina polymer adsorbents showed the characteristic peak attributed to the beta-cyclodextrin polymers appeared at  $2\theta=18^\circ$  (Abarca, et al., 2016). The characteristic peaks of alumina (ICDD, card number 00-010-0173 of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) were also detected (Mohammed, Khodair, & Khadom, 2020). The SEM images of the beta-cyclodextrin samples, beta-cyclodextrin-citric acid polymer, sawdust, beta-cyclodextrin-sawdust, alumina, and beta-cyclodextrin-alumina showed the morphology differences of the adsorbents and their bases. In these samples, coating the particles with beta-cyclodextrin layer reduced their surface roughness. The FTIR spectra of the beta-cyclodextrin-citric acid, beta-cyclodextrin-sawdust, and beta-cyclodextrin-alumina were recorded. The peak at  $1746\text{ cm}^{-1}$  due to the stretching vibrations of C=O bonds belonged to the ester and carboxyl groups in the formed polymer. The peak at  $1458\text{ cm}^{-1}$  was due to the C-O-C stretching vibration of the ester groups. The absorption caused by the ester groups indicated that the hydroxyl groups of beta-cyclodextrin reacted and condensed with the carboxyl groups of citric acid to form the beta-cyclodextrin polymer. The peak at  $3448\text{ cm}^{-1}$  that emerged due to the stretching vibration of the O-H groups belonged to the hydroxyl and carboxyl groups in the beta-cyclodextrin polymer, indicating that the structure of beta-cyclodextrin was preserved in the formed polymer (Zhao, et al., 2009a, Patil Dipak, et al., 2012). The peaks of alumina at  $444\text{ cm}^{-1}$  and  $578\text{ cm}^{-1}$  were also detected in the structure of beta-cyclodextrin-alumina adsorbent, showing that the adsorbent was placed on the alumina.

In addition to the main polymer adsorbent (betacyclodextrin-citric acid), adsorption tests on the betacyclodextrin-sawdust and betacyclodextrin-alumina adsorbents were also carried out, and the obtained results were analyzed. The change in their adsorption capacity over time was also studied. The time required to reach equilibrium for the adsorbents was about 210 min. The kinetic data were fitted to pseudo-first-order and pseudo-second-order models, and the kinetic parameters were calculated. It was revealed that the correlation coefficients for fitting the data with the pseudo-second order model were larger than those of the other model (Li, et al., 2011). The tests showed that the removal percentage of paranitrophenol was reduced with the increase in the pH, and the maximum amount of removal was obtained at the pH of 4.48. According to the tests, paranitrophenol in the aqueous solution was moderately acidic (pKa ~7.15), and the formation of ionic form in water was highly dependent on pH. In case

<sup>1</sup> X-Ray diffraction

<sup>2</sup> Fourier-transform infrared spectroscopy

<sup>3</sup> Scanning Electron Microscopy

the pH value of the solution exceeds the pKa value (the environment becomes alkaline), paranitrophenol is converted to the negative phenolate ions. On the contrary, at the pH values lower than pKa, the molecular form of paranitrophenol is present in the solution, and paranitrophenol is adsorbed molecularly on the surface of the adsorbent. According to the findings, with the increase in the adsorbent dosage, the percentage of the paranitrophenol removal increased, and the removal percentages at the same dosage of the adsorbents were different. In order to investigate the adsorption isotherms, five concentrations were selected for paranitrophenol and after reaching the equilibrium, the concentration values were fitted to Langmeier and Freundlich isotherms. The values of the correlation coefficients ( $R^2$ ) for the Freundlich isotherm were larger, consistent with the results from the previous research (Tang, et al., 2007). The nature of reaction (either endothermic or exothermic) can be determined by examining the changes in the amount of adsorption based on temperature variations. Thermodynamic parameters were obtained from the thermodynamic distribution coefficients at different temperatures. The thermodynamic parameters for the adsorption of paranitrophenol by all the adsorbents were evaluated. The negative sign of the standard enthalpy changes ( $\Delta H^\circ$ ) indicated the exothermic nature of the process, the negative standard entropy changes ( $\Delta S^\circ$ ) confirmed the reduction of disorder in the solid-liquid interface, and the negative value of  $\Delta G^\circ$  denoted the spontaneity of the adsorption reaction (Cotoruelo, et al., 2012).

#### 4. CONCLUSION

In this study, three environmentally-friendly adsorbents with satisfactory efficiency and low risk were synthesized using beta-cyclodextrin. In fact, the greenness of beta-cyclodextrin and other reagents used in the synthesis process is one of the highlights of this research. The synthesized adsorbents were used to remove paranitrophenol from water. The kinetics of all three adsorption models followed the pseudo-second order model. The equilibrium data of the adsorbent showed more compatibility with the Freundlich model. The  $q_{\max}$  values for beta-cyclodextrin-citric acid, beta-cyclodextrin-sawdust, and beta-cyclodextrin-alumina adsorbents were obtained as 40.98, 43.29, and 38.46 mg/g, respectively. Upon increasing the pH, the removal

percentage of paranitrophenol by all three adsorbents decreased. In all of the adsorbents under study, increasing the adsorbent amount elevated the removal percentage of paranitrophenol. The thermodynamic analysis of the adsorption revealed that the reactions were spontaneous and exothermic with reduced entropy at the solid-liquid interface.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank Materials and Energy Research Center (MERC) for financial support and providing laboratory and analysis facilities.

#### 6. REFERENCES

1. Abarca R.L., et al. (2016). Characterization of beta-cyclodextrin inclusion complexes containing an essential oil component. *Food chemistry*, 196, 968-975. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.023>
2. Cotoruelo LM et al. (2012). Adsorbent ability of lignin-based activated carbons for the removal of p-nitrophenol from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 184,176-183. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.026>
3. Hu, Q. et al. (2014). Equilibrium and kinetics of aniline adsorption onto crosslinked sawdust-cyclodextrin polymers. *RSC Advances*, 4(75), 40071-40077. <https://doi.org/10.1039/C4RA05653A>
4. Li, X., Zhao, B., Zhu, K., & Hao, X. (2011). Removal of Nitrophenols by Adsorption Using  $\beta$ -Cyclodextrin Modified Zeolites. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(6), 938-943. doi:[https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60075-X](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60075-X)
5. Mohammed, A.A., Khodair, Z.T., Khadom, A.A., (2020). Preparation and investigation of the structural properties of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles using the sol-gel method. *Chemical Data Collections*, 29, 100531. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100531>
6. Pandey, S., Mishra, S.B., (2014). Catalytic reduction of p-nitrophenol by using platinum nanoparticles stabilised by guar gum. *Carbohydrate polymers*, 113, 525-531. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.047>
7. Patil Dipak, R., et al. (2012). FTIR, 1 H-NMR Spectral, Powder X-ray diffraction and DSC studies of  $\beta$ -cyclodextrin-para-chlorobenzonitrile. *Research Journal of Chemical Sciences*, 2(10), 60-63. [www.isca.in](http://www.isca.in)
8. Tang, D., Zheng, Z., Lin, K., Luan, J., Zhang, J., (2007). Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 49-56. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.066>
9. Xiong, Z., et al., (2018). Comparative study on degradation of p-nitrophenol in aqueous solution by mFe/Cu/O<sub>3</sub> and mFeO/O<sub>3</sub> processes. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 59, 196-207. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.024>
10. Zhao, D., et al. (2009). Water-insoluble  $\beta$ -cyclodextrin polymer crosslinked by citric acid: synthesis and adsorption properties toward phenol and methylene blue. *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*. 63(3-4), 195-201. <https://doi.org/10.1007/s10847-008-9507-4>



مقاله کامل پژوهشی

حذف پارانیتروفنل از آب توسط پلیمرهای بر پایه سیکلودکستین

آتوسا حیدری<sup>۱</sup>، نوشین سلمان تبریزی<sup>۲\*</sup>، لایلا داورپناه<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> کارشناس ارشد، پژوهشگاه انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

<sup>۲</sup> استادیار، پژوهشگاه انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۱/۰۶

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۰۴/۲۱

پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۵/۲۴

کلیدواژه‌ها:

سیکلودکستین،

پارانیتروفنل،

آلاینده،

جذب سطحی

**چکیده** تاکنون روش‌های زیادی برای حذف پارانیتروفنل (PNP) از آب به‌عنوان یکی از آلاینده‌های آلی و از ترکیبات نیتروآروماتیک به‌کار رفته است. در پژوهش حاضر، حذف این آلاینده توسط جذب سطحی و با سنتز جاذب‌ها بر پایه سیکلودکستین مورد بررسی قرار گرفت. از این رو، ابتدا پلیمر بتاسیکلودکستین نامحلول در آب به روشی سبز توسط سیتریک اسید به‌عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی، با راندمان ۸۱/۲۵ درصد و نرخ تورم ۱۶۶/۷ به‌دست آمد و پس از مشخصه‌یابی‌های ساختاری، در آزمایش‌های جذب مورد استفاده قرار گرفت. در ادامه با توجه به ظرفیت جذب به‌دست آمده برای پلیمر مورد نظر، از برخی پایه‌ها از جمله خاکاره و آلومینا به‌منظور افزایش سطح تماس استفاده شد و بعد از نشان دادن سیکلودکستین بر روی این پایه‌ها، اثر پارامترهای مختلف (از جمله زمان تماس، pH، غلظت اولیه پارانیتروفنل، دما و مقدار جاذب) بر روی ظرفیت جذب آن‌ها بررسی شد. همچنین معادلات سینتیکی و ایزوترم‌های جذب مورد تحلیل قرار گرفتند و مشخص شد که برای جاذب‌های سنتز شده، سینتیک جذب از مدل شبه‌درجه دوم پیروی می‌کند و داده‌های تعادلی با مدل فرن‌دلیچ سازگاری بیشتری دارند. مقادیر  $q_{max}$  برای جاذب‌های بتاسیکلودکستین-سیتریک، بتاسیکلودکستین-خاکاره و بتاسیکلودکستین-آلومینا به ترتیب ۴۰/۹۸، ۴۳/۲۹ و ۳۸/۴۶ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. همچنین ترمودینامیک جذب نیز بررسی و تغییرات آنتالپی، انترپی و انرژی آزاد گیبس استاندارد برای هر سه مدل جاذب محاسبه شد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.389008.1269>

URL: [https://www.jamt.ir/article\\_177465.html](https://www.jamt.ir/article_177465.html)

۱- مقدمه

پارانیتروفنل<sup>۱</sup> (PNP) یکی از ترکیبات نیتروآروماتیک است که یک ماده‌ی خام و یا حدواسط برای تولید بسیاری از محصولات شیمیایی مانند مواد منفجره، داروها، آفت‌کش‌ها، پلاستیک‌ها، رنگ‌های مصنوعی و مواد نگهدارنده چوب است. پارانیتروفنل یکی از سمی‌ترین مشتقات حشره‌کش پاراتیون<sup>۲</sup> است که برای پستانداران سرطان‌زا، خطرناک، جهش‌زا و سمی است. این ترکیبات نوعی از مولکول‌های آلی بوده که شامل

حداقل یک گروه نیترو ( $\text{NO}_2$ ) متصل به حلقه‌ی آروماتیک هستند. غلظت پایین پارانیتروفنل (کمتر از ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) می‌تواند به طور موثر توسط فرآیندهای تصفیه‌ی بیولوژیکی تجزیه شود، اما غلظت بالای آن به سختی تجزیه‌ی بیولوژیکی می‌شود. پارانیتروفنل به علت سمیت بالا، سرطان‌زایی و خاصیت تجمع، توسط آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا<sup>۳</sup> (EPA) به عنوان یکی از آلاینده‌های اولویت‌دار شناخته شده است. [Chern & Chien, 2003](#); [Nakatsuji](#).

<sup>۱</sup> Paranitrophenol

<sup>۲</sup> Parathion

<sup>۳</sup> Environmental Protection Agency

با یک عامل اتصال دهنده‌ی عرضی سبز مانند سیتریک اسید، و استفاده از دو پایه (خاک اره و آلومینا) به منظور بهبود ظرفیت جذب پارانیتروفنل است. خاک اره شامل لیگنین، سلولز و همی سلولز و گروه‌های پلی فنلی است که نقش مهمی در پیوند رنگ‌ها از طریق مکانیسم‌های مختلف دارد (Aydin, Bulut, & Yavuz, 2004).

در سال‌های قبل تحقیقاتی در این زمینه انجام شده است بعنوان مثال در سال ۲۰۱۶ قاسم ذوالفقاری (Zolfaghari, 2016) تعاملات میزبان-مهمان را با استفاده از کربن نانومتخلخل حاوی بتاسیکلودکستین به منظور حذف پارانیتروفنل و آفت‌کش‌ها بررسی کرد. این پژوهشگر در آزمایشات خود ظرفیت جذب ماکسیمم را ۱۰۰ میلی گرم بر گرم گزارش کرد. در سال ۲۰۱۷ سما سالگین و همکاران (Salgin, Salgin, & Vatansever, 2017) نانواسفنجی بر پایه‌ی سیکلودکستین با استفاده از هگزامتیلن دی ایزوسیانات (HMDI) به عنوان عامل اتصال عرضی سنتز نمودند و تاثیر پارامترهای واکنش را بر روی سنتز جاذب بررسی کردند و در نهایت از این جاذب به منظور حذف پارانیتروفنل استفاده نمودند. آزمایشات آن‌ها نشان داد که ایزوترم جذب سازگاری بیشتری با مدل لانگمویر دارد و ظرفیت جذب ماکسیمم آن‌ها ۱ میلی گرم بر گرم بود. در سال ۲۰۲۰ تیان و همکاران، با استفاده از اکسید گرافن و بتا سیکلودکستین به عنوان مواد اولیه و اپی کلروهیدرین به عنوان عامل اتصال عرضی، جاذبی سنتز نموده و عملکرد آن را در جذب پارانیتروفنل بررسی کردند. ظرفیت جذب این جاذب ۱۱۷٫۲۸ میلی گرم بر گرم در دمای جذب ۳۱۳ کلوین و در pH حدود ۸٫۰ گزارش شد (Tian, et al., 2020).

نوآوری تحقیق حاضر در استفاده از واکنشگرهای کاملاً سبز و استفاده از دو پایه مختلف به منظور افزایش سطح و بهبود ظرفیت جذب است. همچنین تاکنون بررسی جامعی در خصوص انجام آزمایشات کامل جذب و یافتن جزئیات فرایند جذب پارانیتروفنل بر روی پلیمرهای سبز بتاسیکلودکستین انجام نشده است.

[Salehi, & Kawase, 2015](#); [Pandey & Mishra, 2014](#); [Xiong et al., 2018](#); [Zhang et al., 2015](#)).

روش‌های مختلفی برای حذف پارانیتروفنل از آب مورد استفاده قرار گرفته که عبارتند از: جذب سطحی، اکسیداسیون کاتالیزوری با مایکروویو، تخریب میکروبی، تخریب فتوکاتالیستی، روش الکتروفتون و تصفیه‌ی الکتروشیمیایی (Pandey & Mishra, 2014). جذب سطحی به دلیل سهولت راهبری و در دسترس بودن طیف گسترده‌ای از جاذبها، به عنوان یکی از روش‌های مناسب در تصفیه‌ی آب مطرح شده است. به تازگی روش‌های متعددی برای توسعه جاذب‌های ارزان تر و موثرتر که حاوی پلی ساکاریدها هستند مورد مطالعه قرار گرفته است، به ویژه، پلی ساکاریدهایی مانند کیتین، نشاسته و مشتقات آن‌ها. این بیوپلیمرها به دلیل ساختار ویژه، خواص شیمیایی منحصر به فرد، واکنش پذیری بالا و انتخاب پذیری عالی نسبت به ترکیبات آروماتیک و فلزات، که به خاطر حضور گروه‌های واکنش پذیر در زنجیره‌های پلیمری آن‌هاست، توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند. یک نوع مهم از مشتقات نشاسته، سیکلودکستین‌ها<sup>۱</sup> (CDs) یا سیکلوآمیلوزها هستند. آنها به علت داشتن گروه‌های هیدروکسیل در مولکول‌های گلوکز کاملاً قطبی به نظر می‌آیند، ولی با توجه به ساختار فضایی خاصی که اختیار می‌کنند ویژگی‌های جالب و منحصر به فردی دارند. حضور گروه‌های هیدروکسیل در دو انتهای مخروط، موجب انحلال پذیری این ماده در آب می‌شود. حالیت بتاسیکلودکستین از سایر سیکلودکستین‌ها (آلفا- و گاما-سیکلودکستین) کمتر است. همچنین حضور حفره‌ی آب‌گریز مرکزی باعث می‌شود بتوانند ملکول‌های میزبان آب-گریز را در خود جای دهند. بنابراین داخل مخروط سیکلودکستین نسبتاً غیر قطبی است در حالی که بیرون مولکول آبدوست است و می‌تواند در آب حل شود. به همین دلیل سیکلودکستین‌ها می‌توانند کمپلکس‌های درهم جای (کمپلکس‌های مهمان-میزبان) را با گستره‌ی وسیعی از ترکیبات از طریق مکانیسم کمپلکس شدن مولکولی تشکیل دهند. در این کمپلکس‌ها، مولکول مهمان درون حفره سیکلودکستین میزبان نگه داشته می‌شود.

در این تحقیق هدف سنتز پلیمری از بتاسیکلودکستین

<sup>1</sup> Cyclodextrins

## ۲- روش تحقیق

نرخ تورم<sup>۱</sup> (SR) پلیمر در آب به صورت زیر محاسبه می‌شود  
(Farris, et al., 2009):

$$SR = \frac{W_1 - W_0}{W_0} * 100 \quad (\text{معادله ۲})$$

در این رابطه  $W_0$  وزن پلیمر بتاسیکلودکسترین و  $W_1$  وزن پلیمر متورم شده بر حسب گرم است.

- جاذب بتاسیکلودکسترین-آلومینا: ابتدا ۰/۱ گرم پلی وینیل الکل در ۵ میلی لیتر آب دیونیزه با استفاده از حمام آب داغ (دمای ۸۰ درجه سلسیوس) حل شد. سپس ۱ گرم آلومینا و ۰/۳ گرم بتاسیکلودکسترین به محلول شفاف پلی وینیل الکل افزوده شد و بقیه آب دیونیزه (۵ میلی لیتر) نیز به مخلوط اضافه گردید و بعد به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت<sup>۲</sup> قرار گرفت تا همگن شد. سپس نمونه مجدداً در حمام آب داغ قرار گرفت تا یک دوغاب یکدست به دست آمد. بعد از آن در گرم‌خانه در دمای ۴۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت تا واکنش تکمیل شد. در نهایت جاذب به صورت پودری درآمد.

**سنتر جاذب پلیمری بتاسیکلودکسترین-خاک اره**  
( $\beta$ -CD-SD): روشی که برای سنتر پلیمر بتاسیکلودکسترین-خاک اره ( $\beta$ -CD-SD) انتخاب شد روش هو و همکاران (Hu, et al., 2014) است. به این صورت که، ابتدا خاک‌اره (مش ۸۰-۶۰) توسط الک با مش‌های ۶۰ و ۸۰ الک شد و سپس چندین بار با دقت توسط آب دیونیزه شست‌وشو داده شد. بعد در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. ۲ گرم خاک‌اره، ۵ گرم بتاسیکلودکسترین، ۳ گرم سیتریک اسید، ۰/۵ گرم سدیم دی‌هیدروژن فسفات و ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه با هم مخلوط شده و در یک حمام فراصوت به مدت ۲۰ دقیقه قرار گرفتند. سپس مخلوط در دمای ۱۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفت. جامد به دست آمده چندین بار توسط آبگرم (دمای ۷۵ درجه سلسیوس) و الک ۵۰ درصد شست‌وشو داده شد و در نهایت در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک شد. در این مرحله، گرانول‌های جامد به دست آمده به رنگ قهوه‌ای تیره بود.

مواد شیمیایی استفاده شده در این تحقیق از شرکت مرک و با خلوص بالا (Analytical Grade) تهیه شدند.

## ۱-۲- سنتر جاذب‌ها

### جاذب پلیمری بتاسیکلودکسترین اتصال عرضی شده

با سیتریک اسید: روشی که برای سنتر این جاذب انتخاب شد روش دانگ ژاو و همکاران (Zhao, et al., 2009a) است. به این صورت که ابتدا ۱ گرم پلی وینیل الکل در ۲۵ میلی لیتر آب دیونیزه در یک حمام آب گرم در محدوده دمای ۷۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۰ دقیقه بر روی استیرر مخلوط و کاملاً در آب حل شد و یک محلول کاملاً شفاف به دست آمد. سپس ۱۰ گرم بتاسیکلودکسترین، ۵ گرم سیتریک اسید و ۰/۵ گرم سدیم دی‌هیدروژن فسفات و ۲۵ میلی لیتر دیگر آب دیونیزه به محلول کاملاً شفاف پلی وینیل الکل اضافه شد. محلول حاصله همچنان در حمام آب گرم همزده شد (به مدت نیم ساعت) تا زمانی که یک مخلوط کاملاً همگن به دست آمد. سپس مخلوط در یک آون ترموستاتیک در دمای ۱۴۰ درجه-۱ سانتی‌گراد و به مدت ۴ ساعت قرار گرفت. از آنجایی که ظرف واکنش در داخل آون کاملاً باز بود، آب موجود در واکنش به بیرون رانده شد و در نتیجه واکنش پلیمریزاسیون آغاز شد. در این سنتر بتاسیکلودکسترین واکنش دهنده اصلی، سیتریک اسید عامل اتصال عرضی، پلی وینیل الکل یک ماده‌ی افزودنی که باعث حلالیت بیشتر بتاسیکلودکسترین در آب شده و سدیم دی‌هیدروژن فسفات نیز کاتالیزور بود. راندمان اتصال عرضی عبارت است از (Zhao, et al., 2009a):

$$Y = \frac{W_c - W_p}{W_c} * 100 \quad (\text{معادله ۱})$$

در این رابطه پارامترهای  $W_c$  وزن جاذب بعد از پلیمریزاسیون در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد است و  $W_p$  وزن جاذب بعد از شست و شوی نهایی و خشک شدن در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد است که هر دو نیز بر حسب گرم هستند.

<sup>1</sup> Swelling rate

<sup>2</sup> Ultrasonic bath

## ۲-۲- مشخصه یابی جاذب‌ها

غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) اضافه گردید و بعد از رسیدن به زمان تعادل، مقدار جذب آن‌ها از روی دستگاه خوانده شد. برای بررسی اثر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب نیز مقادیر مختلفی از جاذب (۰/۳، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ گرم) در ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۵۰ میلی‌گرم در لیتر محلول پارانیتروفنل در پی اچ ۶/۲۵ و با ثابت در نظر گرفتن سایر عوامل (غلظت اولیه، زمان، دما و pH) انتخاب شد. به منظور بررسی اثر دما بر روی ظرفیت جذب چند دما (۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس) انتخاب و آزمایش‌های جذب در این دماها انجام شدند.

بعد از سنتز جاذب‌های موردنظر، جهت مشخصه‌یابی آن‌ها از آنالیزهای XRD (Philips PW1825) جهت تعیین ساختار بلوری، FTIR (Bruker Vector 33) جهت شناسایی پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عاملی ترکیبات، و SEM (Cambridge S-360) برای بررسی ریخت‌شناسی و ساختار استفاده شد.

## ۲-۳- آزمایش‌های جذب

جهت اندازه‌گیری غلظت پارانیتروفنل (PNP) در محلول، از روش طیف‌سنجی نوری<sup>۱</sup> (T80+ -PG Instruments Limited) و جذب بیشینه نور در  $\lambda_{max}$  حدود ۳۱۳/۵ نانومتر و تهیه منحنی کالیبراسیون استفاده شد.

به منظور بررسی سینتیک جذب، مقدار ۸۰۰ میلی‌گرم جاذب در ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول ۵۰ میلی‌گرم در لیتر از پارانیتروفنل قرار گرفت و سپس هر ۲۰ دقیقه یک‌بار، میزان جذب آن توسط دستگاه طیف‌سنج نوری خوانده شد و بعد از تبدیل این مقادیر جذب به غلظت (توسط نمودار کالیبراسیون با دقت ۰/۱ mg/L) ظرفیت جذب هر یک محاسبه شد. رابطه درصد حذف (R) و ظرفیت تعادلی جاذب به صورت زیر می‌باشد:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times 100 \quad (\text{معادله ۳})$$

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (\text{معادله ۴})$$

در این رابطه  $q_e$  ظرفیت جذب تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر گرم جاذب (mg/g)،  $V$  حجم محلول پارانیتروفنل بر حسب لیتر (L)،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی محلول پارانیتروفنل بر حسب mg/L و  $W$  مقدار جاذب مصرفی بر حسب گرم (g) است.

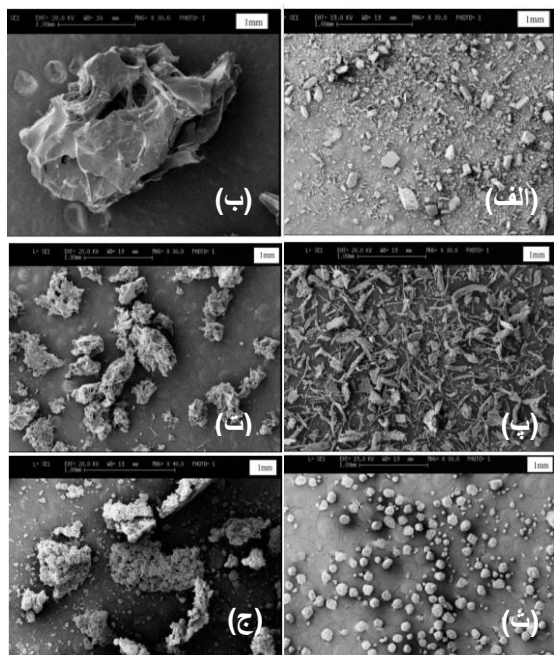
به منظور بررسی اثر pH بر روی ظرفیت جذب ابتدا چند pH (۲/۳۵-۲/۱۰) انتخاب شد که با استفاده از سولفوریک اسید و سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال، pH توسط دستگاه پی‌اچ متر بر روی این مقادیر تنظیم شد. سپس مقدار مشخص جاذب (۰/۱ گرم) به ارلن‌های حاوی پارانیتروفنل (۲۵ میلی‌لیتر با

## ۳- نتایج و بحث

اشکال (۱-الف، ب و ج) به ترتیب آنالیز XRD جاذب‌های پلیمر بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید، بتاسیکلودکسترین-خاک اره و بتاسیکلودکسترین-آلومینا را نشان می‌دهند. قله مشخصه مربوط به پلیمرهای بتاسیکلودکسترین در  $2\theta = 18$  درجه ظاهر می‌شود که در این اشکال دیده می‌شود (Abarca, et al., 2016). همچنین قله‌های مشخصه آلومینا ( $2\theta$  تقریباً ۵۲/۵، ۴۳/۸، ۳۵، ۵۷/۴، ۲۵/۴، ۶۸/۱، ۳۷/۷ و ۶۶/۵ درجه) در شکل (ج) دیده می‌شود. ICDD، کارت مرجع شماره ۰۱۰۱۰۰۱۷۳-۰۰ برای آلفا-آلومینا (Mohammed, et al., 2020).

شکل (۲) تصاویر SEM نمونه‌های بتاسیکلودکسترین (الف)، پلیمر بتاسیکلودکسترین-اسید سیتریک (ب)، خاک‌اره (پ)، بتاسیکلودکسترین-خاک‌اره (ت)، آلومینا (ث) و بتاسیکلودکسترین-آلومینا (ج) را در ابعاد ۱ میلی‌متر جهت مقایسه ریخت‌شناسی جاذب‌های ساخته‌شده و پایه‌هایشان نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد که در این نمونه‌ها، پوشش ذرات با لایه بتاسیکلودکسترین سبب کاهش زبری سطح شده است. شکل (۳) طیف‌های FTIR بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید، بتاسیکلودکسترین-خاک‌اره و بتاسیکلودکسترین-آلومینا را نشان می‌دهد.

<sup>1</sup> Spectrophotometry



شکل ۲. تصاویر SEM بتا سیکلودکسترین (الف)،

پلیمر بتا سیکلودکسترین-اسید سیتریک (ب)، خاک اره (پ)،

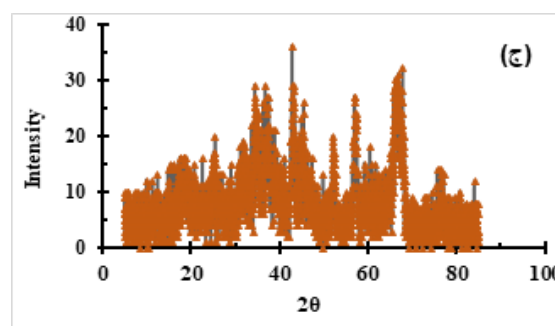
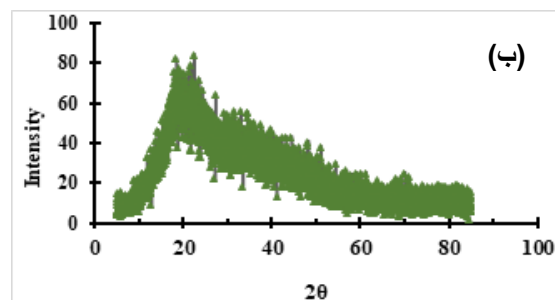
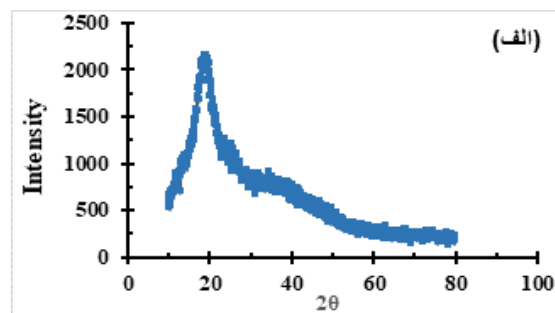
بتاسیکلودکسترین-خاک اره (ت)، آلومینا (ث)،

بتاسیکلودکسترین-آلومینا (ج)

با توجه به شکل (۳-ب)، پیک ظاهر شده در  $3451\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل در جذب مورد نظر می‌باشد و پیک ظاهر شده در  $1747\text{cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش کششی پیوندهای  $\text{C=O}$  مربوط به گروه‌های استر است. همچنین می‌توان دریافت که ساختار بتاسیکلودکسترین در جذب حفظ شده است. این بدین معناست که پلیمر بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید بر روی سطح خاک اره تشکیل شده است که با کار کیوآی هیو و همکاران (Hu et al., 2014) مطابقت دارد.

شکل (۳-ج) نشان می‌دهد که قله‌های ظاهر شده در  $3406$ ،  $2932$ ،  $1653$ ،  $1158$  و  $1031\text{cm}^{-1}$  مربوط به بتاسیکلودکسترین است و برخی قله‌های آلومینا نیز در ساختار جذب بتاسیکلودکسترین-آلومینا آمده‌اند (قله‌های  $578$  و  $444\text{cm}^{-1}$ ). بنابراین می‌توان دریافت که جذب مورد نظر بر روی آلومینا نشانده شده است.

در این بخش علاوه بر جذب پلیمری اصلی (بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید)، آزمایشات جذب بر روی جذب‌های بتاسیکلودکسترین-خاک اره و بتاسیکلودکسترین-آلومینا نیز انجام و نتایج بررسی می‌شوند.



شکل ۱. آنالیز XRD پلیمر بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید (الف)،

بتاسیکلودکسترین-خاک اره (ب)، بتاسیکلودکسترین-آلومینا (ج)

قله ظاهر شده در  $1746\text{cm}^{-1}$  در شکل (۳-الف) ناشی از ارتعاشات کششی پیوندهای  $\text{C=O}$  مربوط به گروه‌های استر و کربوکسیل در پلیمر تشکیل شده، است. همچنین قله‌ای در  $1458\text{cm}^{-1}$  وجود دارد که به دلیل ارتعاش کششی  $\text{C-O-C}$  گروه‌های استر است. جذب ناشی از گروه‌های استر می‌تواند به این معنا باشد که گروه‌های هیدروکسیل بتاسیکلودکسترین با گروه‌های کربوکسیل سیتریک اسید واکنش داده و متراکم شده و در نتیجه پلیمر بتاسیکلودکسترین تشکیل شده است.

همچنین پیک مشاهده شده در  $3448\text{cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش کششی گروه‌های  $\text{O-H}$  است که به گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل در پلیمر بتاسیکلودکسترین مرتبط است که نشان می‌دهد ساختار بتاسیکلودکسترین در پلیمر تشکیل شده حفظ شده است (Patil Dipak R., 2012; Zhao, et al., 2009a).

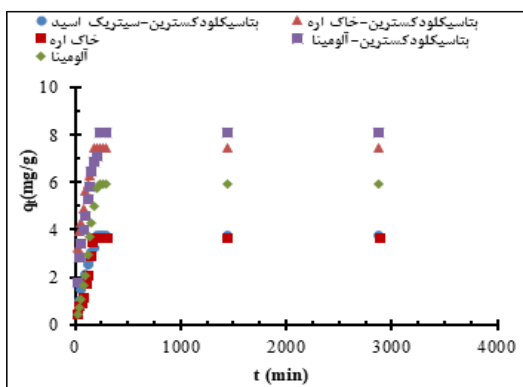


جدول ۱. پارامترهای سینتیکی جذب پارانیتروفنل

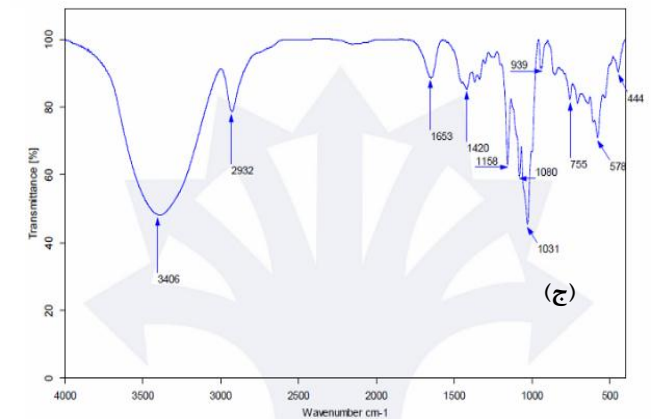
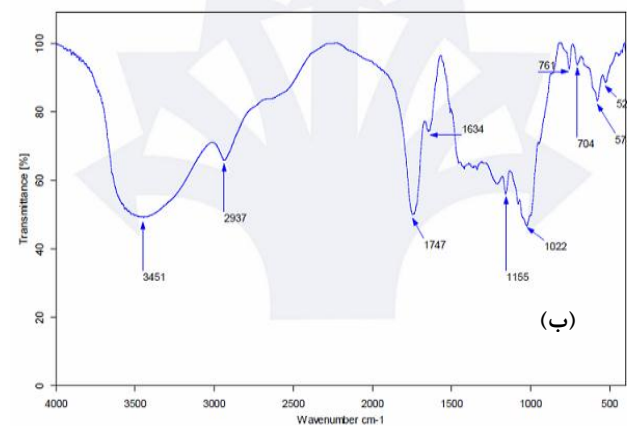
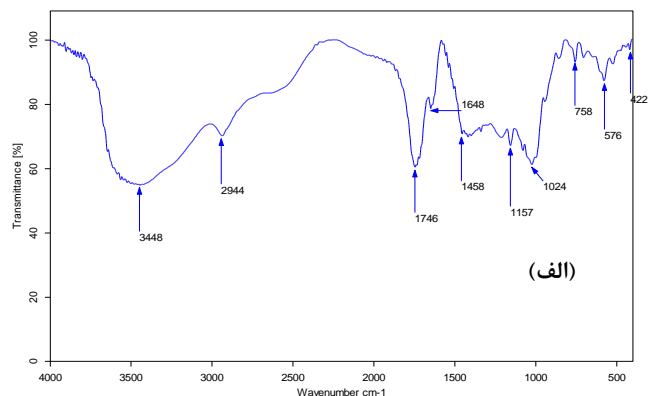
R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>1</sub> (1/min)	شبه درجه اول $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$
۰/۹۸۴۴	۴/۴۵	۰/۰۱۱۲	جاذب بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید
۰/۹۸۸۸	۵/۵۲	۰/۰۱۰۷	جاذب بتاسیکلودکسترین-خاک اره
۰/۹۸۹۴	۸/۷۱	۰/۰۱۰۳	جاذب بتاسیکلودکسترین-آلومینا
R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>2</sub> (g/mg.min)	شبه درجه دوم $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
۰/۹۹۲	۸/۸۹	۰/۰۰۰۳۶	جاذب بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید
۰/۹۸۹۲	۷/۹۵	۰/۰۰۳۰۵	جاذب بتاسیکلودکسترین-خاک اره
۰/۹۹۱۷	۱۲/۵۹	۰/۰۰۰۵	جاذب بتاسیکلودکسترین-آلومینا

در شکل (۴) تغییرات ظرفیت جذب با گذشت زمان برای سه مدل جاذب به همراه خاک‌اره و آلومینا نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل پیداست زمان رسیدن به تعادل برای جاذب‌ها حدود ۳ ساعت و ۳۰ دقیقه است. همچنین داده‌های سینتیکی با مدل‌های شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم برازش شده و پارامترهای سینتیکی در جدول (۱) نشان داده شده است. در شکل (۵) دیده می‌شود که ضریب هم‌بستگی برای برازش داده‌ها با معادله شبه‌درجه دوم، بزرگ‌تر و نزدیک به واحد است (Li, et al., 2011).

اثر pH بر درصد حذف پارانیتروفنل در شکل (۶) مشاهده می‌شود. همان‌طور که از شکل پیداست با افزایش pH درصد حذف پارانیتروفنل کاهش می‌یابد؛ البته این کاهش تا pH حدود ۶/۹۳ شدت ملایم‌تری دارد؛ اما بعد از این pH، کاهش بیشتری در درصد حذف به وجود می‌آید و بیشترین مقدار حذف در pH=۴/۴۸ رخ می‌دهد.



شکل ۴. نمودار تغییرات ظرفیت جذب با گذشت زمان



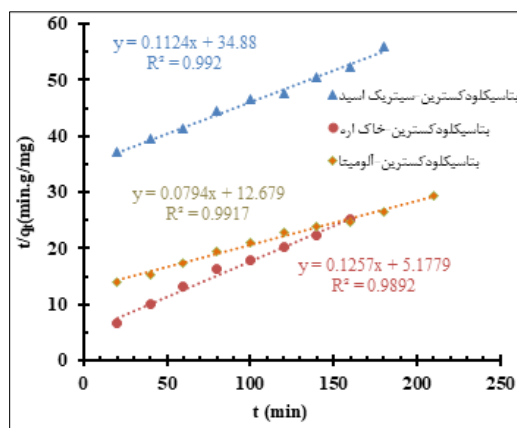
شکل ۳. طیف FTIR پلیمر بتا سیکلودکسترین-اسید سیتریک (الف)،

بتاسیکلودکسترین-خاک اره (ب)، بتاسیکلودکسترین-آلومینا (ج)

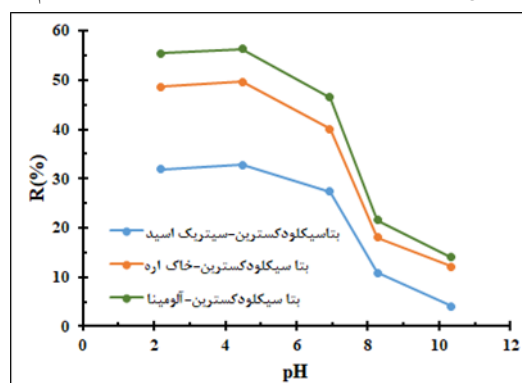
پارانیتروفنل در محلول آبی به‌طور متوسط اسیدی است ( $pK_a \sim 7/15$ ) و تشکیل فرم یونی در آب به‌شدت وابسته به pH است. زمانی که pH محلول بیشتر از  $pK_a$  شود (محیط بازی شود)، پارانیتروفنل به یون‌های منفی فنولات تبدیل می‌شود؛ درحالی‌که در pH های کمتر از  $pK_a$ ، فرم مولکولی پارانیتروفنل در محلول وجود دارد و پارانیتروفنل به‌صورت مولکولی و نه به‌صورت یونی (آنیون‌های فنولات)، بر سطح جاذب جذب می‌شود. به‌همین دلیل است که در pH های بازی، جذب پارانیتروفنل کمتر است. بنابراین می‌توان گفت که تعاملات مولکولی از جمله پیوند هیدروژنی، تعاملات آب‌گریز و نیروهای واندروالس عوامل مهم در جذب پارانیتروفنل بر روی جاذب هستند (Ofomaja, 2011). شکل (۷) تأثیر دُز جاذب بر روی درصد حذف پارانیتروفنل را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل پیداست با افزایش دُز جاذب، درصد حذف پارانیتروفنل مقداری افزایش یافته و درصد حذف در دُز یکسان برای جاذب‌ها متفاوت است.

به‌منظور بررسی ایزوترم‌های جذب، ۵ غلظت برای پارانیتروفنل انتخاب شد (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و ۲۵ میلی‌لیتر از هر یک در یک ارلن قرار گرفت. سپس مقدار ۰/۱ گرم جاذب در هر ارلن ریخته شد و بعد از رسیدن به تعادل، جذب نوری هر یک خوانده شد. سپس مقادیر تعادلی با ایزوترم‌های لانگمیر و فرن‌دلیچ تطبیق داده شدند. همان‌طور که از مقادیر ضرایب هم‌بستگی ( $R^2$ ) در جدول (۲) پیداست، برای هر سه مدل جاذب، مدل ایزوترم فرن‌دلیچ با داده‌های تعادلی سازگاری بیشتری دارد که با تحقیقات قبلی مطابقت دارد (Tang, et al., 2007). در این مدل، سطح ناهمگن و با مکان‌هایی با انرژی مختلف جذب، فرض می‌گردد. در رابطه فرن‌دلیچ  $n$  و  $K_f$  ثوابت فرن‌دلیچ هستند که پارامتر  $n$  نشان‌دهنده مطلوب بودن فرایند جذب و معیاری از قدرت جذب است. در اینجا  $n$  بزرگ‌تر از یک است که مطلوب بودن فرایند جذب را می‌رساند. همچنین  $K_f$  نیز نشان‌دهنده ظرفیت جذب است. جدول (۳) ظرفیت جذب گزارش شده توسط برخی از مطالعات قبلی را نشان می‌دهد.

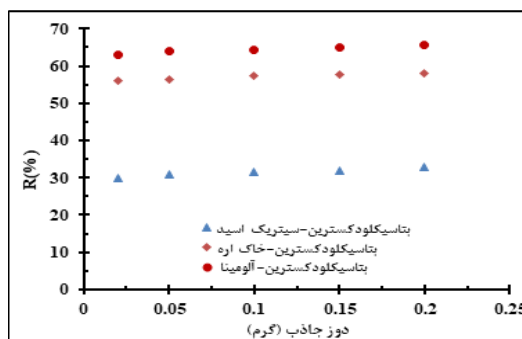
با بررسی تغییرات میزان جذب برحسب دما می‌توان ماهیت واکنش (گرماگیر یا گرماده بودن) را تعیین کرد.



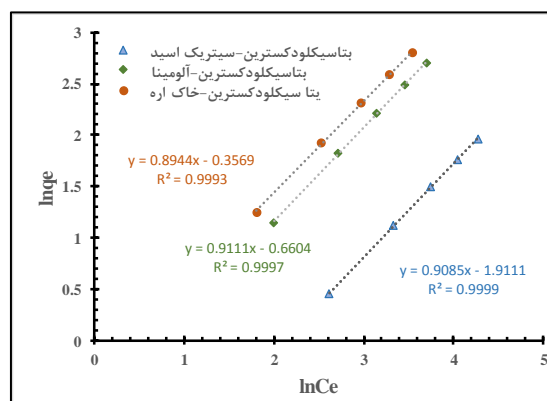
شکل ۵. نمودار برازش داده‌ها با معادله شبه درجه دوم



شکل ۶. نمودار اثر pH بر روی درصد حذف پارانیتروفنل



شکل ۷. نمودار اثر مقدار جاذب بر روی درصد حذف پارانیتروفنل



شکل ۸. نمودار ایزوترم جذب فرن‌دلیچ برای سه مدل جاذب

جدول ۲. پارامترهای تعادلی جذب پارانیتروفنل

مدل فرندلیچ $\ln(q_e) = \ln(K_f) + 1/n \ln(C_e)$	$K_f$	n	$R^2$
جاذب بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید	۰/۱۴	۱/۱۰	۰/۹۹۹۹
جاذب بتاسیکلودکسترین-خاک اره	۰/۶۹	۱/۱۱	۰/۹۹۹۳
جاذب بتاسیکلودکسترین-آلومینا	۰/۵۱	۱/۰۹	۰/۹۹۹۷
مدل لانگمویر $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_1 q_m}$	$K_1(L/mg)$	$q_m (mg/g)$	$R^2$
جاذب بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید	۰/۰۰۲۹	۴۰/۹۸	۰/۹۸۷۵
جاذب بتاسیکلودکسترین-خاک اره	۰/۰۰۵۸	۴۳/۲۹	۰/۹۹۱۲
جاذب بتاسیکلودکسترین-آلومینا	۰/۰۰۴۴	۳۸/۴۶	۰/۹۹۰۱

جدول ۳. ظرفیت جذب گزارش شده توسط برخی از مطالعات قبلی

مرجع	ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب
<a href="#">Shen et al., (2015)</a>	۴۱/۵	بتا سیکلودکسترین پیوند خورده به سیلیکاژل
<a href="#">Zolfaghari, (2016)</a>	۱۰۰	کربن نانومتخلخل حاوی بتاسیکلودکسترین
<a href="#">Salgin et al., (2017)</a>	۱	نانواسفنج بر پایه سییکلودکسترین
<a href="#">Tian et al., (2020)</a>	۱۱۷/۲۸	بتا سیکلودکسترین بر پایه اکسید گرافن
<a href="#">(Pratt, Wilson, Kozinski, &amp; Mohart, (2010)</a>	۴۰/۸۹	پلیمری از بتاسیکلودکسترین و اپی کلرو هیدرین
<a href="#">Wilson, Pratt, &amp; Kozinski, (2013)</a>	۴۵/۴	ترپلیمرهای بتاسیکلودکسترین-کیتوسان-گلو تار آلدهید

پارامترهای ترمودینامیکی از اختلاف ثابت تعادل

ترمودینامیکی K (ضریب توزیع ترمودینامیکی) برحسب تغییرات دما به دست می‌آیند. K برای واکنش جذب به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$K = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (\text{معادله ۵})$$

که  $C_{Ae}$  (mg/g) و  $C_e$  (mg/g) به ترتیب مقادیر آلاینده جذب شده بر جاذب و غلظت تعادلی آن در محلول هستند. مقادیر  $C_{Ae}$  و  $C_e$  می‌توانند از مدل ایزوترم مناسب فرآیند بدست آمده و در محاسبات استفاده شوند.

تغییرات آنتالپی استاندارد  $\Delta H^\circ$  (J/mol) و انتروپی استاندارد  $\Delta S^\circ$  (J/mol.K) جذب سطحی، از شیب و عرض از مبدأ منحنی وانت هوف<sup>۱</sup>،  $(\ln(K) \text{ versus } 1/T)$ ، به دست می‌آید ([Khan & Singh, 1987](#)), ([Kheirabadi, Tabrizi, & Sangpour, 2019](#))

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{معادله ۶})$$

که در آن R ثابت جهانی گاز (۸/۳۱۴ J/mol K)، و T درجه حرارت مطلق کلوین (K) است و تغییرات انرژی آزاد گیبس  $\Delta G^\circ$  (J/mol) نیز از رابطه زیر به دست می‌آید: ([Salman Tabrizi & Yavari, 2016](#)), ([Salman Tabrizi et al., 2018](#)).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) \quad (\text{معادله ۷})$$

جدول (۴) پارامترهای ترمودینامیکی را برای جذب پارانیتروفنل توسط سه جاذب سنتز شده نشان می‌دهد. علامت منفی تغییرات آنتالپی استاندارد، نشانگر گرمازا بودن فرایند، تغییرات منفی انتروپی استاندارد، نشان دهنده کاهش بی نظمی در فصل مشترک جامد-مایع در فرایند جذب سطحی و مقدار منفی  $\Delta G^\circ$  نیز نشان دهنده خودبه خودی بودن واکنش جذب است. ([Cotoruelo, et al., 2012](#)).

<sup>1</sup> Van't Hoff

جدول ۴. پارامترهای ترمودینامیکی جذب پارانیتروفنل

$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)	جاذب
۲۷۷ (K)	۲۹۳ (K)	۳۲۸ (K)			
-۱۱/۶۵	-۱۱/۶۳	-۱۱/۴۳	-۱۲/۹۲	-۴/۵۰	جاذب بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید
-۱۳/۹۰	-۱۳/۴۷	-۱۳/۴۶	-۱۵/۹۵	-۷/۸۰	جاذب بتاسیکلودکسترین-خاک اره
-۱۳/۲۶	-۱۲/۴۸	-۱۲/۰۰	-۱۹/۶۵	-۲۳/۶۱	جاذب بتاسیکلودکسترین-آلومینا

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده از بتاسیکلودکسترین، سه مدل جاذب با کارایی مناسب، کم خطر و دوستدار محیط زیست سنتز شد که در واقع سبب بودن بتاسیکلودکسترین و سایر واکنشگرهای مورد استفاده در فرایند سنتز از نکات برجسته این پژوهش است.

جاذب‌های سنتز شده، برای حذف پارانیتروفنل از آب استفاده شدند. سینتیک هر سه مدل جاذب از مدل شبه درجه دوم پیروی کرد. داده‌های تعادلی برای هر سه مدل جاذب با مدل فرندلیچ سازگاری بیشتری نشان داد. با افزایش pH درصد حذف پارانیتروفنل توسط هر سه جاذب کاهش یافت. مقدار  $q_{max}$  برای جاذب‌های بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید، بتاسیکلودکسترین-خاک اره و بتاسیکلودکسترین-آلومینا به ترتیب ۴۰/۹۸، ۴۳/۲۹ و ۳۸/۴۶ میلی گرم بر گرم به دست آمد. برای هر سه مدل جاذب، افزایش مقدار جاذب، درصد حذف پارانیتروفنل را بهبود بخشید. با بررسی ترمودینامیک جذب برای سه مدل جاذب مشخص شد که ماهیت واکنش جذب، گرماده، خودبه خودی و همراه با کاهش انترپنی بوده است.

#### ۵- سپاسگزاری

موفین از پژوهشگاه مواد و انرژی جهت حمایت مالی و در اختیار گذاشتن تسهیلات آزمایشگاهی و آنالیز تشکر و قدردانی می‌نمایند.

#### مراجع

- Abarca, R. L., Rodríguez, F. J., Guarda, A., Galotto, M. J., & Bruna, J. E. (2016). Characterization of beta-cyclodextrin inclusion complexes containing an essential oil component. *Food Chem*, 196, 968-975. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.023>
- Aydin, A. H., Bulut, Y., & Yavuz, O. (2004). Acid dyes removal using low cost adsorbents. *International Journal of Environment and Pollution*, 21(1), 97-104. <https://doi.org/10.1504/IJEP.2004.004179>
- Chern, J.-M., & Chien, Y.-W. (2003). Competitive adsorption of benzoic acid and p-nitrophenol onto activated carbon: isotherm and breakthrough curves. *Water Res*, 37(10), 2347-2356. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00038-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00038-1)
- Cotoruelo, L. M., Marqués, M. D., Díaz, F. J., Rodríguez-Mirasol, J., Rodríguez, J. J., & Cordero, T. (2012). Adsorbent ability of lignin-based activated carbons for the removal of p-nitrophenol from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 184, 176-183. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.026>
- Farris, S., Schaich, K. M., Liu, L., Piergiovanni, L., & Yam, K. L. (2009). Development of polyion-complex hydrogels as an alternative approach for the production of bio-based polymers for food packaging applications: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 20(8), 316-332. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2009.04.003>
- Hu, Q., Gao, D.-W., Pan, H., Hao, L., & Wang, P. (2014). Equilibrium and kinetics of aniline adsorption onto crosslinked sawdust-cyclodextrin polymers. *RSC Advances*, 4(75), 40071-40077. <https://doi.org/10.1039/C4RA05653A>
- Khan, A. A., & Singh, R. P. (1987). Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arsenosilicate in H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> forms. *Colloids and Surfaces*, 24(1), 33-42. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(87\)80259-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(87)80259-7)
- Kheirabadi, N. R., Tabrizi, N. S., & Sangpour, P. (2019). Removal of Nitrate from Water by Alginate-Derived Carbon Aerogel Modified by Protonated Cross-Linked Chitosan. *Journal of Polymers and the Environment*, 27(8), 1642-1652. <http://doi.org/10.1007/s10924-019-01458-3>
- Li, X., Zhao, B., Zhu, K., & Hao, X. (2011). Removal of Nitrophenols by Adsorption Using  $\beta$ -Cyclodextrin Modified Zeolites. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(6), 938-943. doi:[https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60075-X](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60075-X)
- Mohammed, A. A., Khodair, Z. T., & Khadom, A. A. (2020). Preparation and investigation of the structural properties of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles using the sol-gel method. *Chemical Data Collections*, 29, 100531. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100531>
- Nakatsuji, Y., Salehi, Z., & Kawase, Y. (2015). Mechanisms for removal of p-nitrophenol from aqueous solution using zero-valent iron. *J Environ Manage*, 152, 183-191. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.012>
- Ofomaja, A. E. (2011). Kinetics and pseudo-isotherm studies of 4-nitrophenol adsorption onto mansonia wood sawdust. *Industrial Crops and Products*, 33(2), 418-428. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.036>
- Pandey, S., & Mishra, S. B. (2014). Catalytic reduction of p-nitrophenol by using platinum nanoparticles stabilised by guar gum. *Carbohydr Polym*, 113, 525-531. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.047>
- Patil Dipak R., I. P. G., Singh Kripal, Dalal Dipak S. (2012). FTIR, 1 H-NMR Spectral, Powder X-ray diffraction and DSC studies of  $\beta$ -cyclodextrin-para-chlorobenzonitrile. *Research Journal of Chemical Sciences*, 2(10), 60-63. <http://www.isca.in/rjcs/Archives/v2/i10/10.ISCA-RJCS-2012-156.php>
- Abarca, R. L., Rodríguez, F. J., Guarda, A., Galotto, M. J., & Bruna, J. E. (2016). Characterization of beta-cyclodextrin inclusion complexes containing an essential oil component. *Food Chem*, 196, 968-975. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.023>

16. Pratt, D. Y., Wilson, L. D., Kozinski, J. A., & Mohart, A. M. (2010). Preparation and sorption studies of  $\beta$ -cyclodextrin/epichlorohydrin copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(5), 2982-2989. <https://doi.org/10.1002/app.31824>
17. Salgın, S., Salgın, U., & Vatansver, Ö. (2017). Synthesis and Characterization of  $\beta$ -Cyclodextrin Nanosponge and Its Application for the Removal of p-Nitrophenol from Water. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 45(10), 1500837. <https://doi.org/10.1002/clen.201500837>
18. Salman Tabrizi, N., Yavari, M., & Raeisi Kheirabadi, N. (2018). Fabrication of Adsorbent from Coconut Coir by EDM Method for Removal of Nitrate from Aqueous Solutions %J Journal of Advanced Materials and Technologies. 7(1), 45-52. <https://doi.org/10.30501/jamt.2018.91678>
19. Shen, H.-M., Zhu, G.-Y., Yu, W.-B., Wu, H.-K., Ji, H.-B., Shi, H.-X., . . . Zheng, Y.-F. (2015). Fast adsorption of p-nitrophenol from aqueous solution using  $\beta$ -cyclodextrin grafted silica gel. *Applied Surface Science*, 356, 1155-1167. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.203>
20. Tang, D., Zheng, Z., Lin, K., Luan, J., & Zhang, J. (2007). Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1), 49-56. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.066>
21. Tian, H., Zeng, H., Zha, F., Tian, H., & Chang, Y. (2020). Synthesis of Graphene Oxide-Supported  $\beta$ -Cyclodextrin Adsorbent for Removal of p-Nitrophenol. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(10), 495. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04865-8>
22. Wilson, L. D., Pratt, D. Y., & Kozinski, J. A. (2013). Preparation and sorption studies of  $\beta$ -cyclodextrin-chitosan-glutaraldehyde terpolymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 393, 271-277. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.10.046>
23. Xiong, Z., Cao, J., Lai, B., & Yang, P. (2018). Comparative study on degradation of p-nitrophenol in aqueous solution by mFe/Cu/O<sub>3</sub> and mFe<sub>0</sub>/O<sub>3</sub> processes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 59, 196-207. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.024>
24. Yavari, M., & Salman Tabrizi, N. (2016). Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Silk Cocoon %J International Journal of Engineering. 29(9), 1191-1197. [https://www.ije.ir/article\\_72783.html](https://www.ije.ir/article_72783.html)
25. Zhang, B., Li, F., Wu, T., Sun, D., & Li, Y. (2015). Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions using nanographite oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 464, 78-88. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.10.020>
26. Zhao, D., Zhao, L., Zhu, C.-S., Huang, W., & Hu, J. (2009b). Water-insoluble  $\beta$ -cyclodextrin polymer crosslinked by citric acid: synthesis and adsorption properties toward phenol and methylene blue. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 63, 195-201. <https://doi.org/10.1007/s10847-008-9507-4>
27. Zhao, D., Zhao, L., Zhu, C.-S., Huang, W.-Q., & Hu, J.-L. (2009a). Water-insoluble  $\beta$ -cyclodextrin polymer crosslinked by citric acid: synthesis and adsorption properties toward phenol and methylene blue. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 63(3), 195-201. doi:10.1007/s10847-008-9507-4. <https://doi.org/10.1007/s10847-008-9507-4>
28. Zolfaghari, G. (2016).  $\beta$ -Cyclodextrin incorporated nanoporous carbon: Host-guest inclusion for removal of p-Nitrophenol and pesticides from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 283, 1424-1434. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.110>