

حذف رنگ آزو (زرد مستقیم ۸۶) از پساب واحدهای رنگزنی پارچه‌های کتانی با ۴-

## سولفو کالیکس [۴]آرن

مجتبی قربانی<sup>۱\*</sup>، سعید تقوایی گنجعلی<sup>۲\*</sup>، علی اکبر طرلانی<sup>۳</sup> و مرسته ملک‌زاده<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی دکترا دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. استاد دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۳. دانشیار پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

۴. استادیار دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

## چکیده

مقاله حاضر روش سنتز ۲۳،۱۷،۱۱،۵-پاراترشیوبوتیل کالیکس [۴]آرن و ۲۳،۱۷،۱۱،۵-تتراسولفونیک اسید کالیکس [۴]آرن (4-S-calix[4]) و استفاده از 4-S-calix[4] یا همان مشتق سولفونه ۲۳،۱۷،۱۱،۵-پاراترشیوبوتیل کالیکس [۴]آرن به‌عنوان میزبان مولکولی مؤثری برای جذب رنگ آزو زرد مستقیم ۸۶ در محیط آبی را نشان می‌دهد. پاراترشیوبوتیل کالیکس [۴]آرن و مشتق سولفونه شده آن با طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) شناسایی شدند. این ماده شیمیایی به‌دلیل ثبات و داشتن شکل مخروطی سخت، توان بالقوه‌ای را در برهم‌کنش‌های میزبان و مهمان نشان می‌دهد. از این‌رو، مولکول 4-S-calix[4] برای بررسی ویژگی کمپلکس و شدت جذب رنگ زرد مستقیم ۸۶ به‌عنوان مهمان استفاده شدند. ثابت تشکیل (K<sub>f</sub>) برای کمپلکس 4-S-calix[4]\*DY86 با مقایسه شدت جذب، تخمین زده شد. مقدار تخمین‌زده شده برای ثابت تشکیل برابر با  $10^4 \times 4/6$  بود. نسبت استوکیومتری کمپلکس با نمودار بنسی هیلدبراند به‌صورت ۱:۱ تعیین شد.

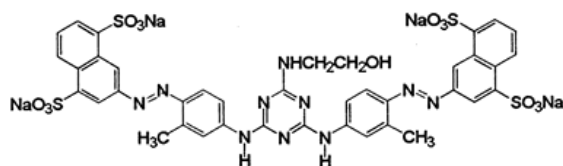
**واژه‌های کلیدی:** زرد مستقیم ۸۶، نمودار بنسی هیلدبراند، ۴-سولفو کالیکس [۴]آرن، جذب.

رنگ‌های آزو، گروهی از رنگ‌ها هستند که از راه جفت‌شدن ترکیب‌های دیازونیم با فنل‌ها یا آمین‌های آروماتیک، سنتز می‌شوند. این رنگ‌ها در صنایع متفاوت، از جمله لیاف و منسوجات، چرم، رنگرزی، مواد غذایی، بنزین، فناوری لیزر، کاغذ، رنگ، جوهر، چاپگر، نمایشگرهای بلوری مایع، سامانه‌های الکترواپتیکال و لوازم‌آرایی کاربردی گسترده‌ای دارند. به‌طور تقریبی ۱۰ تا ۱۵ درصد از خروجی کلی رنگ‌های آزو به محیط منتشر می‌شود [۱ و ۲]. رنگ‌های آزو و فراورده‌های تخریب به‌دست‌آمده از آن‌ها سمیت ذاتی هستند و توانایی سرطان‌زایی و جهش‌زایی در بسیاری از گونه‌های زنده را دارند. بنابراین، به‌کارگیری یک روش پیش‌تصفیه برای حذف مؤثر پساب حاوی رنگ‌های آزو لازم است [۳]. آمین‌های آروماتیک با فرایند کاهش رنگ‌های آزو سنتز می‌شوند. برخی از آمین‌های آروماتیک که شامل گروه‌های هیدروکسیل یا کربوکسیل هستند با تماس مستقیم یا قرارگرفتن در محیط، خطر چشمگیری برای سلامتی انسان ایجاد می‌کنند. اکسایش زیست‌شیمیایی راه‌حل مؤثری برای تصفیه رنگ‌های آزو نیست. یک رویکرد بسیار کارآمد برای حذف این رنگ‌ها از پساب، به‌کارگیری روش استخراج جامد-مایع است. این روش شامل استفاده از جاذب‌های معدنی یا آلی است که از منابع طبیعی و مصنوعی مشتق شده‌اند. برای مثال، می‌توان به کربن فعال، زئولیت‌ها، دانه‌های کوارتز و پلی‌آمین‌ها اشاره کرد. به‌طور معمول ترکیبی از روش‌های فیزیکوشیمیایی و زیستی برای تصفیه پساب رنگی به‌کارگرفته می‌شود. این روش‌ها، شامل صافش و لخته‌سازی [۴]، اکسایش از طریق ازن‌زنی [۵]، انعقاد [۴]، جذب [۶ و ۷]، رنگ‌زدایی با قارچ [۸]، تجزیه الکتروشیمیایی و فوتوکاتالیستی است. در مقایسه با سایر روش‌های حذف، جذب دارای ظرفیت حذف کل مولکول رنگ، سادگی، سرعت، مقرون‌به‌صرفه‌بودن و قابلیت به‌کارگیری دوباره است [۶]. جاذب‌های متفاوتی، مانند کربن فعال، کیتین، خاک رس، خاکستر بادی، زغال‌سنگ نارس، سیلیکا و بیوجار در مطالعه‌های پیشین به‌کارگرفته شده‌اند [۷ و ۹]. میتال<sup>۱</sup> و همکارانش از ضایعات خاکستر و کیک سویا به‌عنوان جاذب برای جذب متیل اورانژ استفاده کردند [۱۰]. لیسنکو<sup>۲</sup> و همکارانش [۱۱] مفهوم به‌کارگیری جاذب‌های کربنی مبتنی بر سلولز را برای تصفیه آب آلوده به‌رنگ‌های آلی، مطرح کردند. ناماسیوایام<sup>۳</sup> و همکارانش یک روش جذب با به‌کارگیری کربن فعال مشتق‌شده از مغز گشنیز برای حذف مؤثر کنگو قرمز از پساب را ارائه کردند [۱۲]. پاون<sup>۴</sup> و همکارانش روش سل-ژل را برای سنتز ژروژل هیبریدی آنیلین-پروپیل سیلیکا به‌منظور جذب قرمز کنگو از محلول‌های آبی، به‌کارگرفتند [۱۳]. در سال‌های اخیر، بر مطالعه روش‌های جداسازی شیمیایی و توسعه مواد استخراج جدید به‌منظور جداسازی مولکول‌ها و یون‌ها، تمرکز چشمگیری شده است.

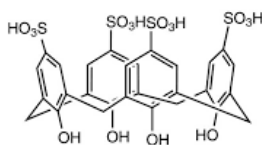
ساختارهای فوق مولکولی می‌توانند به‌عنوان بلوک‌های ساختمانی برای ساخت ترکیب‌های پیچیده و مکان‌هایی برای پیوند گروه‌های عاملی استفاده شوند. گیرنده‌های درشت‌حلقه، شامل اترهای تاجی [۱۴]، کریپتاند‌ها، سیکلودکسترین‌ها، اسفراندها [۱۵ و ۱۶] و کالیکس‌آرن‌ها [۱۷] و [۱۸] هستند.

1. Mittal
2. Lysenko
3. Namasivayam
4. Pavan

الیگومرهای حلقوی فنل که گروه‌های اتیلن آن‌ها را به هم پیوند می‌دهند، به‌عنوان ترکیب‌های کالیکس‌آرن شناخته می‌شوند [۱۹]. کالیکس‌آرن استوانه‌ای هستند و دارای ابعاد حفره متفاوتی هستند. از این رو تشکیل بسیاری از کمپلکس‌های میزبان-مهمان را تسهیل می‌کنند. قطر حفره داخلی کالیکس [۴]آرن حدود  $3.7 \text{ \AA}$  است. جذب و فلورسانس پرتو فرابنفش به دلیل وجود واحدهای فنلی در داخل کالیکس‌آرن‌ها رخ می‌دهد. در نتیجه، پژوهش‌های زیادی روی فتوفیزیک کالیکس‌آرن‌ها انجام شده است. کالیکس‌آرن‌ها به دلیل ویژگی‌های چشمگیر خود، به‌عنوان مولکول میزبان استفاده می‌شوند [۲۰]. برهم‌کنش‌های ضعیف، مانند پیوندهای هیدروژنی، الکترواستاتیکی،  $\pi$ - $\pi$  و گشتاورهای دوقطبی-دوقطبی، تأثیر زیادی بر تشکیل ساختارهای پیچیده دارند [۲۱ و ۲۲]. از آنجایی که پاراتریشیوبوتیل کالیکس [۴]آرن‌ها حلالیت محدودی در آب دارند، می‌توان با فرایند مشتق‌سازی، کالیکس‌آرن‌های محلول در آب به‌دست آورد [۱۹]. سنتز انواع متفاوت کالیکس‌آرن‌ها با ویژگی انحلال‌پذیری مشخص شرح داده شده است [۲۳ تا ۲۶]. انواع متفاوتی از مشتق‌های محلول در آب کالیکس‌آرن‌ها، از جمله سولفوناتو، آمینو، نیترو، کربوکسیل و فسفوناتو کالیکس‌آرن‌ها سنتز شده است. کالیکس‌آرن‌های سولفونه‌شده، حلالیت بالایی در آب از خود نشان می‌دهند. کالیکس‌آرن‌های محلول در آب ویژگی‌های آب‌گریز و آب‌دوست دارند و می‌توانند، به‌طور مؤثر مولکول‌های شیمیایی خنثی و گونه‌های یونی را در خود محصور کنند. هدف از این مطالعه تبدیل محیط آب‌گریز کالیکس [۴]آرن‌ها به محیط آب‌دوست کالیکس [۴]آرن‌ها از راه پیوند سرهای آب‌دوست  $\text{SO}_3^-$  بود. مولکول میزبان آب‌دوست که یک مشتق سولفونه‌شده از پاراتریشیوبوتیل کالیکس [۴]آرن‌هاست، در بررسی ویژگی‌های کمپلکس و شدت جذب رنگ زرد مستقیم ۸۶ (DY86)، به‌عنوان مهمان، استفاده شد. شکل ۱ طرح‌واره ساختارهای شیمیایی پاراسولفوناتو کالیکس [۴]آرن و رنگ آزو را نشان می‌دهد که دارای حلالیت در آب هستند.



(ب)



(الف)

شکل ۱ طرح‌واره ساختارهای شیمیایی پاراسولفوناتو کالیکس [۴]آرن  
(الف) و زرد مستقیم ۸۶ (ب)

## بخش تجربی

### مواد و روش‌ها

ترکیب پاراترشیوبوتیل فنل از شرکت آکروس<sup>۱</sup>، فرمالدئید، سدیم هیدروکسید، سولفوریک اسید، دی‌فنیل‌اتر، اتیل استات، اتانول، متانول، استون،  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  و  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ، از شرکت مرک و رنگ زرد مستقیم ۸۶ از شرکت الوان ثابت، تهیه شد.

سنتز ۵،۱۱،۱۷،۲۳-پاراترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن

سنتز پاراترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن برپایه روش گوتچ و همکارانش انجام شد [۲۷]. ۲۰ گرم (۰/۱۳۳ مول) پارا ترشیو بوتیل فنل پودر شده به یک بالن دو لیتری سه دهانه که به همزن مکانیکی، مبرد بازروانی و دماسنج مجهز بود، منتقل شد. ۰/۲۴ گرم (۰/۰۰۶ مول) سدیم هیدروکسید با ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۳۷ درصد فرمالدئید در یک ظرف مجزا مخلوط و سپس به بالن اصلی منتقل شد. محلول به‌دست‌آمده ۴۰ دقیقه در دمای اتاق هم‌زده شد. پس‌از آن، دمای بالن با حمام پارافینی به ۱۲۰ درجه سلسیوس افزایش یافت و تا تبدیل رنگ محلول از روشن به یک توده زرد تیره، در این دما نگه داشته شد. سپس، بالن از حمام روغن خارج شد تا به دمای اطراف برسد. پس از سرد کردن، ۱۶۰ میلی‌لیتر دی‌فنیل اتر گرم به‌داخل بالن حاوی محلول افزوده شد. مخلوط به‌دست آمده به‌مدت ۲ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد تا انحلال کامل مخلوط واکنش در دی‌فنیل اتر به‌دست آمد. بالن دوباره وارد حمام روغن شد و تا دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس گرم و به‌مدت ۲ ساعت، به‌طور مداوم هم‌زده شد و در طی آن گاز نیتروژن از یک دهانه وارد و از دهانه دیگر خارج شد. در طول این مدت، رنگ محلول از زرد به خاکستری تبدیل شد. پس از توقف تبخیر آب، دهانه بالن بسته شد و محتویات داخل بالن با شوف بالن به‌مدت ۴ ساعت در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس، تحت بازروانی قرار گرفت. رنگ خاکستری به قهوه‌ای و سپس به سیاه تغییر کرد. پس‌از آن، ۱۶۰ میلی‌لیتر اتیل استات برای ایجاد رسوب به بالن افزوده شد. ترکیب به‌دست آمده به‌مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. این ترکیب به‌مدت ۴۸ ساعت دست‌نخورده باقی ماند تا رسوب سفیدرنگی به‌دست آید. رسوب جمع‌آوری‌شده، با به‌کارگیری صافی شیشه‌ای، صاف شد. رسوب به‌دست آمده به‌ترتیب با ۲۰ میلی‌لیتر اتیل استات و ۱۰ میلی‌لیتر استیک اسید ۱N و در پایان با ۱۰ میلی‌لیتر استون، شسته شد. در پایان، کالیکس[۴]آرن بلوری با رنگ سفید درخشان با بازده ۴۸ درصد به‌دست آمد که نقطه ذوب آن ۳۴۲-۳۴۴ درجه سلسیوس و داده‌های طیفی آن به شرح زیر بود.

$^1\text{H-NMR } \delta$  (ppm): 0.34 (s, 4H), 1.21 (s, 36H), 3.50 (d, 4H,  $J=12.8$  Hz), 4.26 (d, 4H,  $J=12.8$  Hz), 7.05 (s, 8H);  
 $^{13}\text{C-NMR } \delta$  (ppm): 31.5, 32.4, 34.0, 126.1, 128.2, 144.5, 146.8; FTIR  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1200, 1400, 2953, 3169.

سنتز 4-S-calix[4] بر پایه روش لامارتین<sup>۱</sup> و همکارانش انجام شد [۲۸]. ۱۰ میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ (با خلوص ۹۷ درصد) به یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری دو دهانه مجهز به چگالنده و همزن مغناطیسی ریخته و ۲/۵ گرم تتر-پارا-ترشیو-بوتیل کالیکس[۴]آرن، به تدریج افزوده شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس تحت بازروانی قرار گرفت. مخلوط واکنش با صافی شیشه‌ای با تخلخل ۳، صاف شد. رسوب تیره باقی مانده روی صافی دو بار با ۲/۵ میلی لیتر اتانول در دمای ۰ درجه سلسیوس شسته شد. رسوب به دست آمده به ۵۰ میلی لیتر متانول افزوده شد. سپس، ۰/۵ گرم زغال فعال به محلول به دست آمده، افزوده شد. پس از آن، مخلوط به ظرفی حاوی ۲۵۰ میلی لیتر اتیل استات، افزوده شد. در پایان، محلول با کاغذ صافی، صاف شد. رسوب به دست آمده در گستره دمایی ۳۰ تا ۴۰ درجه سلسیوس در خلاء خشک شد. در پایان، بلورهای قهوه‌ای روشن [4-S-calix[4] با بازده ۵۰ درصد به دست آمد که نقطه ذوب آن ۳۰۰ درجه سلسیوس و داده‌های طیفی آن به شرح زیر بود.

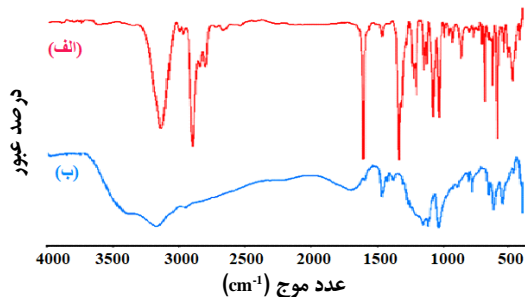
<sup>1</sup>H-NMR  $\delta$  (ppm): 5.80 (s, 4Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 5.97 (s, 14H, (8 acidic H exchanged +3H<sub>2</sub>O)), 8.66 (s, 8H of Ar);  
<sup>13</sup>C-NMR  $\delta$  (ppm): 35.02 (Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 131.02 (C(H) of Ar), 132.53 (Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 140.29 and 155.95 (C-OH and C-SO<sub>3</sub>H); FTIR  $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 1049, 1187, 3188, 3431.

## نتیجه‌ها و بحث

### بررسی طیف‌های FTIR

شکل ۱-الف طیف فروسرخ تبدیل فوریه ترکیب کالیکس[۴]آرن را نشان می‌دهد. گروه‌های فنلی در ۳۱۷۹ cm<sup>-1</sup> نشان داده می‌شوند. ناحیه طیفی ۱۴۰۰ تا ۱۶۰۰ cm<sup>-1</sup> به وجود حلقه‌های آروماتیک نسبت داده می‌شود. نوار مشاهده شده در ۲۹۵۴ cm<sup>-1</sup> مربوط به فرکانس ارتعاشی گروه‌های CH<sub>3</sub> است. نوار مشاهده شده در ۱۰۴۱ cm<sup>-1</sup> مربوط به C-O-C اتر است. نوارهایی که در عدددهای موجی ۲۹۰۴ و ۲۸۶۷ مشاهده می‌شوند، به ترتیب به ارتعاش‌های متقارن C-H گروه‌های متیل و متیلن مربوط هستند. نوارهایی که در عدددهای موج ۱۶۰۳، ۱۴۸۱ و ۱۳۰۷ مشاهده می‌شوند، مربوط به حالت‌های ارتعاشی مرتبط با کشش پیوندهای کربن-کربن (C-C) و خمش پیوندهای کربن-کربن-هیدروژن (C-C-H) در حلقه‌های آروماتیک هستند. نوارهای مشاهده شده در ۱۱۵۷، ۱۱۲۴، ۱۱۰۱، ۱۰۴۱ و ۹۴۶ cm<sup>-1</sup> به خمش درون صفحه پیوندهای آروماتیک C-H نسبت داده می‌شوند. نوارهایی که در ۷۸۲، ۸۱۶ و ۷۳۸ cm<sup>-1</sup> مشاهده می‌شوند، نشان‌دهنده حالت‌های ارتعاشی مرتبط با خمش خارج از صفحه پیوندهای آروماتیک کربن-هیدروژن (C-H) و کربن-کربن (C-C) است. حالت‌های ارتعاشی که در ۱۳۶۱، ۱۴۴۸ و ۱۲۴۲ و ۸۹۰ cm<sup>-1</sup> مشاهده می‌شوند، به ترتیب به ارتعاش‌های خمشی، جنبانه‌ای، پیچشی و گهواره‌ای گروه عاملی CH<sub>2</sub> نسبت داده می‌شوند. نوار

مشاهده شده در  $1285\text{ cm}^{-1}$  به حالت تغییر شکل گروه  $\text{CH}_3$  نسبت داده می‌شود. نوارهای مشاهده شده در  $871$  و  $782\text{ cm}^{-1}$  به حالت‌های ارتعاشی مرتبط با ارتعاش‌های کششی C-C، خمشی C-C-H خارج از صفحه نسبت داده می‌شود. نواری که در عدد موج  $816\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود به ارتعاش کششی پیوندهای کربن-کربن (C-C) نسبت داده می‌شود. نواری که در عدد موج  $708\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود، مربوط به ارتعاشی خمشی پیوندهای کربن-هیدروژن به خارج از صفحه مولکولی است [29]. طیف فروسرخ تبدیل فوریه کالیکس[4] آرن سولفون شده در شکل ۱-ب نشان داده شده است. نوارهای جذبی که در گستره طیفی  $950$  تا  $1040\text{ cm}^{-1}$  و  $650\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند، به ترتیب به وجود ارتعاش‌های کششی گروه‌های عاملی S=O و ارتعاش کششی پیوندهای C-S نسبت داده می‌شوند. ناپدید شدن نوار در  $2954\text{ cm}^{-1}$  که مربوط به ارتعاشی گروه‌های  $\text{CH}_3$  متصل به گروه ترشیوبوتیل است، ممکن است به حذف گروه‌های ترشیوبوتیل از ساختار حلقه نسبت داده شود. وجود یک نوار در  $1038\text{ cm}^{-1}$  ممکن است به جذب اتر C-O-C نسبت داده شود [30].



شکل ۱ طیف‌های FTIR نمونه‌های

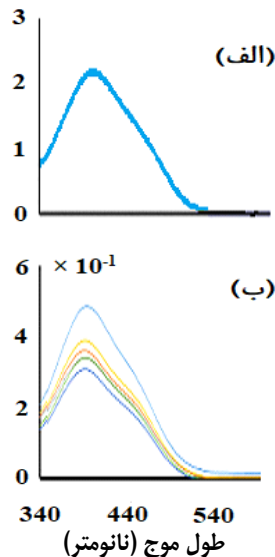
۵،۱۱،۱۷،۲۳-پاراترشیوبوتیل کالیکس[4] آرن (الف) و  
۵،۱۱،۱۷،۲۳-تتراسولفونیک اسید کالیکس[4] آرن (ب)

#### بررسی طیف‌های جذبی

طیف جذبی زرد مستقیم ۸۶ در آب در pH برابر با ۷ ثبت شد (شکل ۲-الف). نوار جذبی با طول موج  $395$  نانومتر برای زرد مستقیم ۸۶ مشاهده شد. طیف جذب زرد مستقیم ۸۶ در غلظت  $5 \times 10^{-5}\text{ M}$  با قانون بیر همخوانی داشت. از این رو، غلظت  $5 \times 10^{-5}\text{ M}$  در آزمایش‌ها به کار گرفته شد.

طیف جذبی زرد مستقیم ۸۶ در محلول آبی در غلظت‌های متفاوت 4-S-calix[4] در شکل ۲-ب نشان داده شده است. در غلظت  $1 \times 10^{-4}\text{ M}$  نمونه 4-S-calix[4] کاهش جذب مشاهده شد که با یک جابه‌جایی آبی ۲ نانومتری از طول موج اولیه  $395$  نانومتر همراه بود. در غلظت  $2 \times 10^{-4}\text{ M}$  نمونه 4-S-calix[4] جذب کاهش نسبی و یک جابه‌جایی به سمت طول موج کوتاه‌تر، یعنی  $392$  نانومتر در ناحیه آبی را نشان داد. در غلظت  $10^{-4} \times 3$  از 4-S-calix[4] افزایش جذب مشاهده شد و یک جابه‌جایی به سمت ناحیه قرمز در طول موج  $393$  نانومتر مشاهده شد. هنگامی که

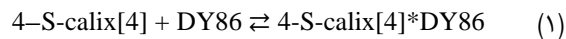
غلظت 4-S-calix[4] افزایش یافت، شدت نوارها کاهش اولیه و به دنبال آن افزایش را نشان داد که با یک جابه‌جایی قرمز در طیف یعنی ۳۹۴ و ۳۹۵ نانومتر همراه بود. این تغییرها در نتیجه تشکیل کمپلکس بین 4-S-calix [4] و زرد مستقیم ۸۶ مشاهده شد.



شکل ۲ طیف‌های جذبی زرد مستقیم ۸۶ با غلظت  $5.0 \times 10^{-5}$  مولار در pH برابر با ۷٫۰ (الف) و در چندین غلظت از 4-S-calix[4] در گستره ۰٫۰ تا ۰٫۵ میلی‌مولار (ب)

#### تعیین ثابت تشکیل کمپلکس 4-S-calix[4]\*DY86

نسبت استوکیومتری ۱:۱ برای کمپلکس تشکیل شده بین 4-S-calix[4] و رنگ آزو DY86 و نمودار بنسی هیلدبراند<sup>۱</sup> به کار گرفته شد. ایجاد تعادل برای تشکیل کمپلکس به صورت زیر فرض شد:



ثابت تعادل  $K_{fl}$ ، عبارت است از نسبت غلظت‌های 4-S-calix[4] و DY86 در هنگام پیوند به غلظت دو واکنش‌دهنده به‌طور جداگانه است. (معادله ۲).

$$K_{fl} = \frac{[میزبان][مهمان]}{[کمپلکس]} \quad (۲)$$

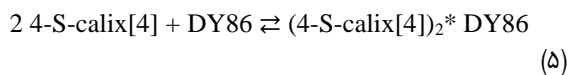
غلظت‌های تعادلی 4-S-calix[4] و DY86 به ترتیب با [4-S-calix[4]] و [DY86] و غلظت تعادلی کمپلکس به صورت [4-S-calix[4]\*DY86] نشان داده می‌شوند. نتیجه‌های تجربی نشان می‌دهد که جذب DY86 با تشکیل کمپلکس بهبود می‌یابد. به‌طور کلی، همبستگی بین غلظت‌های تعادلی و جذب به صورت زیر نشان داده می‌شود.

$$([DY86]/[4-S-calix[4]*DY86]) = ((A_1-A_0)/(A-A_0)) \quad (3)$$

متغیر  $[DY86]_0$  غلظت اولیه DY86 را نشان می‌دهد،  $A$  نشان‌دهنده جذب در غلظت معینی از 4-S-calix [4] و  $A_0$  و  $A_1$  به ترتیب نشان‌دهنده جذب DY86 در یک محلول آبی به صورت خالص و کمپلکس هستند. غلظت مولکول میزبان (4-S-calix[4]) باید بیست برابر بیشتر از مولکول مهمان (DY86) باشد (غلظت [4-S-calix[4]] باید از غلظت کمپلکس ([4-S-calix[4]\*DY86]) بیشتر باشد). مقدار  $K_{f1}$  با به کارگیری نمودار دوگانه متقابل محاسبه شد.

$$(1/\Delta_i) = (1/K_{f1} \times \Delta_{max} \times [4-S-calix[4]]_i + (1/\Delta_{max})) \quad (4)$$

در معادله ۴،  $\Delta_i$  نشان‌دهنده تفاوت مشاهده شده در جذب مهمان با افزودن 4-S-calix[4] است.  $\Delta_{max}$  نشان‌دهنده تفاوت مشاهده شده در جذب مهمان هنگام محصور شدن در داخل مولکول میزبان است. نمودار  $1/(A-A_0)$  در برابر  $1/[4-S-calix[4]]$  یک رابطه خطی را نشان می‌دهد (شکل ۳-الف). اگر نسبت استوکیومتری ۲:۱ فرض شود، می‌توان نوشت:



ثابت تعادل ( $K_{f2}$ ) با معادله ۶ نشان داده می‌شود:

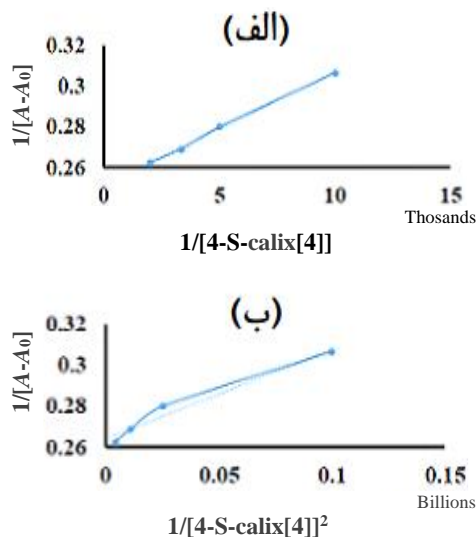
$$K_{f2} = ([\text{میزبان}]^2 / [\text{کمپلکس}]) \quad (6)$$

با توجه به  $[4-S-calix[4]*DY86] \gg [(4-S-calix[4])_2*DY86] \gg [4-S-calix[4]]_0$ ، می‌توان نوشت:



$$(1/\Delta_i) = (1/K_{f2} \times \Delta_{\max} \times [4\text{-S-calix}[4]]_i)^2 + (1/\Delta_{\max}) \quad (7)$$

ممکن است با رسم  $1/(A-A_0)$  در برابر  $1/[4\text{-S-calix}[4]]_0^2$  یک خط مستقیم به دست آید (شکل ۳-ب).



شکل ۳ نمودار بنسی هیلدبراند که نسبت استوکیومتری ۱:۱ و ۲:۱ را بین  $4\text{-S-calix}[4]$  و DY86 نشان می‌دهد.

نمودارهای بنسی هیلدبراند تمایل بیشتری به تمرکز بر غلظت‌های کمتر در مقایسه با غلظت‌های بالاتر دارند. شیب رابطه خطی تحت تأثیر مختصات  $y$  نقطه با کمترین غلظت است. با این حال، مقادیر  $K$  به دست آمده از نمودارهای بنسی هیلدبراند ممکن است به عنوان تخمین‌های اولیه برای عامل‌ها در مطالعه وایزش<sup>۱</sup> غیرخطی (NLR) که با به‌کارگیری برنامه SAS/STAT انجام شده است، باشد. مطالعه حاضر، نسبت استوکیومتری ۱:۱ را برپایه نمودارهای بنسی هیلدبراند پیشنهاد می‌کند. معادله با اندازه‌گیری‌های جذب و غلظت‌های  $4\text{-S-calix}[4]$  برآورده می‌شود.

$$A = ((A_0 + A_1 K_1 [4\text{-S-calix}[4]]_0) / (1 + K_1 [4\text{-S-calix}[4]]_0)) \quad (8)$$

## نتیجه گیری

کالیکس[۴] آرن ۵،۱۱،۱۷،۲۳-تتراسولفونیک اسید (4-S-calix[4]) که ترکیبی با حفره‌های آب‌گریز و گروه‌های آب‌دوست است، سنتز و برای جذب رنگ آزو محلول در آب به کار گرفته شد. تغییرهای مشاهده شده در طیف جذب ممکن است به تشکیل کمپلکس بین زرد مستقیم ۸۶ و 4-S-calix[4] نسبت داده شود. شدت جذب در غیاب و حضور مشتق کالیکسارن اندازه‌گیری شد. نسبت استوکیومتری ۱:۱ برای واکنش بین 4-S-calix[4] و DY86 نشان داده شد. ثابت تشکیل کمپلکس  $10^4 \times 4/6 M^{-1}$  محاسبه شد.

## سپاسگزاری

از حمایت و همکاری دانشگاه آزاد اسلامی (واحد تهران شمال) و پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران (CCERCI) کمال تشکر و قدردانی را داریم.

## مراجع

- [1] Field JA, Lettinga G, Svitelskaya A, Slenders P, Borger A, Tan NC. Degradation of azo dye Mordant Yellow 10 in a sequential anaerobic and bioaugmented aerobic bioreactor. *Water Science and Technology*. 2000;42(5-6):337-44. doi: **10.2166/wst.2000.0533**
- [2] Kokol V, Doliška A, Eichlerová I, Baldrian P, Nerud F. Decolorization of textile dyes by whole cultures of *Ischnoderma resinosa* and by purified laccase and Mn-peroxidase. *Enzyme and Microbial Technology*. 2007;40(7):1673-7. doi: **10.1016/j.enzmictec.2006.08.015**
- [3] Sklyar V, Kalyuzhnyi S. Biomineralisation of azo dyes and their breakdown products in anaerobic-aerobic hybrid and UASB reactors. *Water Science and Technology*. 2000;41(12):23-30. doi: **10.2166/wst.2000.0233**
- [4] Moghaddam SS, Moghaddam MR, Arami M. Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology. *J Hazard Mater*. 2010;175(1-3):651-7. doi: **10.1016/j.jhazmat.2009.10.058**
- [5] Santos VP, Pereira MF, Faria PC, Órfão JJ. Decolourisation of dye solutions by oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of modified activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;162(2-3):736-42. doi: **10.1016/j.jhazmat.2008.05.090**
- [6] Dabrowski A. Adsorption - from theory to practice. *Adv Colloid Interface Sci*. 2001;93(1-3):135-224. doi: **10.1016/S0001-8686(00)00082-8**
- [7] Uzun I. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. *Dyes and Pigments*. 2006;70(2):76-83. doi: **10.1016/j.dyepig.2005.04.016**
- [8] Rodriguez Couto S. Dye removal by immobilised fungi. *Biotechnol Adv*. 2009;27(3):227-35. doi: **10.1016/j.biotechadv.2008.12.001**
- [9] Praveen S, Jegan J, Bhagavathi Pushpa T, Gokulan R, Bulgariu L. Biochar for removal of dyes in contaminated water: an overview. *Biochar*. 2022;4(1):1-16. doi: **10.1007/s42773-022-00131-8**

- [10] Mittal A, Malviya A, Kaur D, Mittal J, Kurup L. Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. *J Hazard Mater.* 2007;148(1-2):229-40. **doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.02.028**
- [11] Lysenko AA, Astashkina OV, Shevchenko AO, Udaltsova NN, Ibragimova RI, Khramkova NV, Timoshenko SI, Kryukova OV. Method of purification of carbon sorbent. RU2141450 patent. 1999.
- [12] Namasivayam C, Kavitha D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and Pigments.* 2002;54(1):47-58. **doi: 10.1016/S0143-7208(02)00025-6**
- [13] Pavan FA, Dias SLP, Lima EC, Benvenuti EV. Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel. *Dyes and Pigments.* 2008;76(1):64-9. **doi: 10.1016/j.dyepig.2006.08.027**
- [14] Lee M, Oh SY, Pathak TS, Paeng IR, Cho BY, Paeng KJ. Selective solid-phase extraction of catecholamines by the chemically modified polymeric adsorbents with crown ether. *J Chromatogr A.* 2007;1160(1-2):340-4. **doi: 10.1016/j.chroma.2007.06.033**
- [15] Yilmaz E, Memon S, Yilmaz M. Removal of direct azo dyes and aromatic amines from aqueous solutions using two beta-cyclodextrin-based polymers. *J Hazard Mater.* 2010;174(1-3):592-7. **doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.093**
- [16] Bilensoy E. Cyclodextrins in pharmaceuticals, cosmetics, and biomedicine. US: John Wiley & Sons; 2011. **doi: 10.1002/9780470926819**
- [17] Chen M, Shang T, Fang W, Diao G. Study on adsorption and desorption properties of the starch grafted p-tert-butyl-calix[n]arene for butyl Rhodamine B solution. *J Hazard Mater.* 2011;185(2-3):914-21. **doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.107**
- [18] Gutsche CD. Calixarenes: An introduction. UK: Royal Society of Chemistry; 2008. **doi: 10.1039/9781847558190**
- [19] Ryzhkina IS, Kiseleva YV, Murtazina LI, Solovieva SE, Manin NG, Konovalov AI. Disperse systems based on a dodecyl derivative of p-sulfonatocalix[6]arene: Self-organization and physicochemical properties in a wide range of concentrations and temperatures. *Macroheterocycles.* 2017;10(2):190-5. **doi: 10.6060/mhc170518r**
- [20] Habibi Z, Taghvaei-Ganjali S, Zadmard R, Mehrazar M. Calixarene dimers as host molecules for inositol hexaphosphate, IP<sub>6</sub>, in aqueous solution. *Letters in Organic Chemistry.* 2018;15(9):747-52. **doi: 10.2174/1570178615666171221142658**
- [21] Sgarlata C, Bonaccorso C, Gulino FG, Zito V, Arena G, Sciotto D. Inclusion of aromatic and aliphatic anions into a cationic water-soluble calix[4]arene at different pH values. *Tetrahedron Letters.* 2009;50(14):1610-3. **doi: 10.1016/j.tetlet.2009.01.100**
- [22] Tian L, Zhou S, Zhao J, Xu Q, Li N, Chen D, et al. Sulfonate-modified calixarene-based porous organic polymers for electrostatic enhancement and efficient rapid removal of cationic dyes in water. *J Hazard Mater.* 2023;441:129873. **doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.129873**
- [23] Taghvaei-Ganjali S, Zadmard R, Saber-Tehrani M. Immobilization of chlorosulfonyl-calix[4]arene onto the surface of silica gel through the directly esterification. *Applied Surface Science.* 2012;258(16):5925-32. **doi: 10.1016/j.apsusc.2011.09.019**

- [24] Razaghian F, Taghvaei-Ganjali S, Hashemi MM, Zadmard R, Dehaghi SM. Copper-catalyzed synthesis of a novel inherently chiral calix[4]arene pyrazine derivative. *Letters in Organic Chemistry*. 2018;15(11):922-5. **doi: 10.2174/1570178615666180412121751**
- [25] Lakomehsari KR, Ganjali ST, Zadmard R, Roshan M. A novel azo-calixaren derivative based on 2,6-diamino pyridine: Synthesis, characterization and antibacterial evaluation. *Letters in Organic Chemistry*. 2017;14(4):300-4. **doi: 10.2174/1570178614666170321122533**
- [26] Hassibi E, Ganjali ST, Hashemi MM ,Zadmard R, Dehaghi SM. Conformational mobility study in mono quinone derivative of calix[4]arene by low temperature NMR spectroscopy. *Letters in Organic Chemistry*. 2020;17(2):101-6. **doi: 10.2174/1570178616666190228130119**
- [27] Gutsche CD, Iqbal M, Stewart D. Calixarenes. 19. Syntheses procedures for p-tert-butylcalix[4]arene. *The Journal of Organic Chemistry*. 2002;51(5):742-5. **doi: 10.1021/jo00355a033**
- [28] Lamartine R, De Vains JB, Choquard P, Marcillac A, inventors. Transdiffusia SA, assignee. Process for the dealkylating sulfonation of p-alkyl calixarenes. US5,952,526 patent. 1999.
- [29] Furer VL, Borisoglebskaya EI, Zverev VV, Kovalenko VI. The hydrogen bonding and conformations of p-tert-butylcalix[4]arene as studied by IR spectroscopy and by DFT calculations. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2005;62(1-3):483-93. **doi: 10.1016/j.saa.2005.02.001**
- [30] Handayani D, Frimadasi W, Kusumaningsih T, editors. Synthesis and characterization of chitosan-pt-butylcalix[4]arene acid. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. **doi: 10.1088/1757-899X/333/1/012011**

## Removal of azo dye (Direct Yellow 86) from the wastewater of linen fabric dyeing units using 4-sulfocalixarene

M. Ghorbani<sup>1,\*</sup>, S. Taghvaei Ganjali<sup>2,\*</sup>, A.A. Tarlani<sup>3</sup>, M. Saber Tehrani<sup>4</sup>

1. PhD Student of Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Professor of Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Associate Prof. of Chemistry and Chemical Engineering Research Institute of Iran (CCERCI), Tehran, Iran.
4. Assistant Prof. of Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

**Abstract:** This article presents the synthesis method of 5,11,17,23-para-tert-butyl calix[4]arene and 5,11,17,23-tetrasulfonic acid calix[4]arene (4-S-calix[4]) and the use of 4-S-calix[4], the sulfonated derivative of 5,11,17,23-para tert-butyl calix[4]arene, as a very efficient molecular host for the adsorption of Direct Yellow 86, an azo dye, in an aqueous environment. Para-tert-butyl calix[4]arene and sulfonated derivative of para-tert-butyl calix[4]arene were identified using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Due to its stability and rigid conical form, this chemical displays potency potential in host-guest interactions. Hence, the compound 4-S-calix[4] was used as a guest molecule in order to examine the characteristics of the complex and the absorption intensity of Direct Yellow 86 dye. The estimation of the formation constant ( $K_f$ ) for the complex between 4-S-calix[4] and DY86 was conducted by comparing the absorption intensity. The formation constant was predicted to be  $4.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ . The stoichiometric ratio of the compound was discovered to be 1:1 by the use of the Benesi-Hildebrand diagram.

**Keywords:** Direct yellow 86, Benesi Hildebrand diagram, 4-sulfocalix[4]arene, Absorption.

\* Corresponding author Email: s\_taghvaei@iau\_tnb.ac.ir & Mojtaba\_Ghorbani@ccerci.ac.ir