

مطالعات هم‌دماهای تعادلی جذب رنگ متیلن بلو توسط MIL-101 (Cr) اصلاح شده با نانوذره‌های روی اکسید

علی فتحی حسن باروق، ناهید قاسمی*

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اراک، اراک، ایران

الهام عزت زاده

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اردبیل، اردبیل، ایران

چکیده: آلایندگی ناشی از آب یکی از بزرگترین نگرانی‌های جامعه مدرن ما هستند و جذب سطحی به عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین روش‌ها برای حذف آنها مشخص شده است. تهیه جاذب کارا نقش حیاتی در روش جذب دارد. در این مطالعه، جاذب جدیدی از چارچوب آلی فلزی MIL-101(Cr) به روش هیدروترمال سنتز شد، سپس سطح آن توسط نانو ذره‌های روی اکسید اصلاح شد تا جاذب جدید MIL-101(Cr)@ZnO بدست آید. جاذب توسط آنالیزهای XRD، FTIR، FESEM، EDX و BET مشخصه یابی شد. کارایی جاذب در جذب متیلن بلو توسط مطالعات هم‌دماهای تعادلی جذب در شرایط بهینه‌ی آزمایشگاهی $pH=9$ مقدار جاذب 0.035 گرم، حجم محلول رنگ 50 میلی لیتر، زمان تماس 60 دقیقه، در دماهای گوناگون ($35, 40, 60$ درجه سلسیوس) و در غلظت‌های گوناگون از رنگ متیلن بلو ($11, 10, 9, 8$ میلی گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های جذب تعادلی با مدل‌های هم‌دماهای تعادلی دو پارامتری لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، الوویچ و دوینین - رادوشکویچ (DR) برازش داده شدند. نتیجه‌های بدست آمده نشان داد که ترتیب تبعیت جذب رنگ هم‌دماهای مورد بررسی به صورت دوینین - رادوشکویچ < تمکین < فروندلیچ < الوویچ < لانگمویر می‌باشد. این ترتیب نشان داد که جذب متیلن بلو به صورت چند لایه‌ای بیشتر از تک لایه‌ای صورت می‌گیرد. هم‌دمای تعادلی دوینین رادوشکویچ با بیشترین ضریب همبستگی ($R^2=0.9767$) و پایین بودن متوسط انرژی آزاد ($E=0.975$ ژول بر مول) نشان داد جذب فیزیکی، فرایند غالب جذب است. حداکثر ظرفیت جذب هم‌دمای تعادلی لانگمویر در دمای 313 کلوین با مقدار $q_{max}=25877143$ میلی گرم بر گرم تعیین شد، فاکتور جداسازی در همان دما ($R_L=0.4364$) نیز نشان دهنده جذب مطلوب است. در هم‌دمای تعادلی فروندلیچ، شدت جذب و ضریب همبستگی به ترتیب $n=1/3825$ و $R^2=0.879$ بدست آمد. گرمای جذب هم‌دمای تعادلی تمکین $B_1=57/192$ ژول بر مول و بیشترین ظرفیت جذب از هم‌دمای تعادلی الوویچ $q_{max}=333/3333$ میلی گرم بر گرم بدست آمد. علاوه بر این، مقدار مقادیر ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب آلایندگی یک فرآیند خود به خود و گرماگیر است. تمامی شواهد مطالعه حاضر دال بر آن است که جذب متیلن بلو بر روی جاذب مذکور از یک فرآیند فیزیکی پیروی می‌کند.

واژگان کلیدی: چارچوب آلی - فلزی، MIL-101(Cr)@ZnO، جذب سطحی، متیلن بلو.

KEYWORDS: Metal-organic framework, MIL-101(Cr)@ZnO, Adsorption, Methylene blue.

*E-mail: n-ghasemi@iau-arak.ac.ir, anahid3@gmail.com

* عهده‌دار مکاتبات

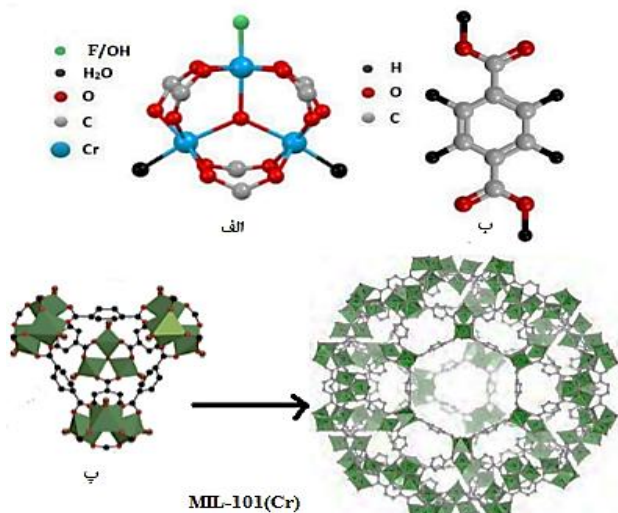
مقدمه

منابع آبی از مهم‌ترین منابع زیستی در جهان است که سلامت آن بر حیات آبزیان و پوشش گیاهی و به‌طور کل سلامت اکوسیستم تاثیرگذار است. آلاینده‌های رنگی که به‌طور معمول توسط پساب صنایع نساجی، دارویی، تولید رنگ، کاغذی، و چرمی ایجاد می‌شود، یکی از جدی‌ترین آلودگی‌های آب محسوب می‌شوند زیرا برخی از این رنگ‌ها باعث حساسیت، سوزش پوست، آماس^۱، سرطان و جهش ژنتیکی در انسان می‌شوند، از این رو پاک‌سازی این پساب‌های رنگی قبل از تخلیه‌ی آنها به محیط زیست امری ضروری است. رنگ‌ها را می‌توان بر اساس ساختار شیمیایی به دو دسته آلی و غیرآلی که هر دو گروه شامل دو زیرشاخه‌ی مصنوعی و طبیعی می‌شوند تقسیم‌بندی کرد. دسته بندی دیگر بر اساس قابلیت انحلال آنها در آب است که می‌توان به رنگ‌های محلول در آب شامل رنگ‌های اسیدی، پایه، گازی و رنگ‌های واکنش‌پذیر، و رنگ‌های نامحلول شامل سولفور، آزوئیک، رنگریزی و رنگ‌های پخش اشاره کرد. به‌طور کلی، رنگ‌ها را می‌توان به سه گروه اصلی کاتیونی، آنیونی و غیریونی نیز طبقه‌بندی کرد که در این بین، متیلن بلو یکی از پر مصرف‌ترین رنگ‌های کاتیونی است که به‌طور گسترده در صنایع نساجی، پزشکی و علوم آزمایشگاهی و جهت رنگ آمیزی پارچه و بافت‌های زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرد. متیلن بلو یک ترکیب آروماتیک چند هسته‌ای است که نه تنها می‌تواند باعث مشکلات تنفسی همچون تنگی نفس بلکه در صورت بلع دهانی باعث سوزش، تهوع، استفراغ، اسهال و گاستروانتریت می‌شود. به منظور حفظ سلامت انسان و محیط زیست در کشورهای در حال توسعه بهره‌گیری از روش‌های ارزان قیمت و اقتصادی جهت حذف آلاینده‌های رنگی از پساب‌ها از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. برای حذف آلاینده‌ها معمولاً از روش‌های شیمیایی، فیزیکی و زیستی استفاده می‌شود. این روش‌ها بازده‌های متفاوت، هزینه و نرخ بهره برداری متفاوتی دارند. در بین همه روش‌ها، جذب سطحی به دلیل عوامل متعددی از جمله هزینه کم پردازش، راندمان بالا، جداسازی سریع و آسان، عدم آلودگی ثانویه و قابلیت بازیافت بالا، روشی پرکاربرد برای حذف رنگ است. جاذب‌های رایج مورد استفاده مانند الیاف طبیعی، ژئولیت‌ها و کربن فعال به دلیل گزینش پذیری ضعیف و ظرفیت جذب پایین، کاربرد محدودی برای حذف رنگ‌های آلی دارند [۱-۳]. بنابراین، ساخت جاذب‌های جدید برای حذف رنگ

به یک ضرورت مبرم تبدیل شده است. مواد چارچوب‌های آلی فلزی (ماف‌ها) که به‌عنوان پلیمرهای هماهنگ متخلخل نیز شناخته می‌شوند، یک کلاس نوظهور و بسیار غنی از مواد ریز متخلخل هستند که اخیراً به‌عنوان جاذب آلاینده‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۴-۶]. در ۳۰ سال اخیر، گزارش‌های پژوهش‌های علمی در مورد توپولوژی و کاربردهای بالقوه مواد ماف افزایش یافته است. این مواد گروهی از مواد کریستالی با ساختار منفذی سه بعدی متشکل از اتم‌های فلزی و لیگاند‌های آلی هستند. در میان یون‌های فلزی به‌کار رفته در چارچوب‌های آلی فلزی، فلزات واسطه‌ی Cu^{2+} ، Fe^{3+} ، Cr^{3+} و Zn^{2+} بیشترین کاربرد را دارند [۷-۹]. مهم‌ترین ویژگی‌های یون‌های فلزی، تعداد سایت‌های پیوندی و جهت‌گیری آنها می‌باشد. استفاده از طیف گسترده‌ای از لیگاند‌های آلی، اندازه منافذ قابل کنترل را به ماده می‌بخشد و بسیاری از خواص فیزیکوشیمیایی منحصر به فرد را اضافه می‌کند [۱۰، ۱۱]. لیگند‌های آلی که برای ساخت چارچوب‌های آلی فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد شامل گروه‌های عاملی کتوردیناسیونی نظیر کربوکسیلات، فسفات، سولفات، آمین یا نیتریل می‌باشد. یکی از ویژگی‌های اساسی مواد چارچوب آلی فلزی تخلخل فوق‌العاده بالای آنها (حجم آزاد می‌تواند تا ۹۰ درصد باشد) و سطح ویژه لانگمویر قابل توجه آنها است (مساحت سطح ویژه لانگمویر حتی می‌تواند از ۱۰۰۰۰ مترمربع در ۱ گرم تجاوز کند) [۱۲، ۱۳]. این ویژگی باعث می‌شود که مواد ماف نقش مهمی در کاربردهای کاربردی مانند ذخیره و جداسازی گازها [۱۴، ۱۵]، حسگر شیمیایی [۱۶، ۱۷]، هدایت پروتون [۱۸، ۱۹] و انتقال دارو [۲۰، ۲۱] ایفا کنند. این ساختارها می‌توانند بر اساس اندازه منافذ در سه دسته‌ی میکرو متخلخل قطر منافذ کوچکتر از ۲۰ نانگستروم، مزو متخلخل قطر منافذ بین ۲۰ تا ۵۰ نانگستروم و درشت متخلخل قطر منافذ بزرگتر از ۵۰ نانگستروم طبقه‌بندی می‌شوند [۲۲]. توجه زیادی به ماف‌های مزوپور معطوف شده است زیرا، همراه با مزایای مشابه چارچوب‌های ریز متخلخل، حفره‌های ساختاری بزرگ آنها قابلیت‌های فیزیکی و شیمیایی جدیدی را ممکن می‌سازد. چارچوب‌های آلی فلزی با روش‌هایی از قبیل هیدروترمال / سولوترمال، میکروویو، سونوشیمیایی، الکتروشیمیایی، شیمی مکانیکی، مایع یونی، میکروسیال و ژل خشک تهیه می‌شوند [۲۳]. روش سنتز هیدروترمال / سولوترمال به دلیل سادگی و آسان بودن بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند.

(۱) Irritation

(۲) Dermatitis



شکل ۱- الف) نمایش ساختار تریمری اکسید کروم، ب) اتصال دهنده آلی، اسید ترفتالیک و پ) چارچوب آلی فلزی MIL-101(Cr)

اتانول (به عنوان حلال)، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید و رنگ متیلن بلو می‌باشد که از شرکت مرک آلمان تهیه شده‌اند. در تمامی آزمایشات و مراحل محلول‌سازی از آب دیونیزه استفاده شد. نانوذره‌های روی اکسید استفاده شده جهت اصلاح چارچوب آلی فلزی MIL-101(Cr) نیز به روش سنتز سبز و با استفاده از عصاره زغال اخته تهیه شد. بررسی ریخت شناسی سطح نانوذره‌های جاذب تهیه شده، با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۵، تحلیل ساختاری ماده مورد نظر با دستگاه پراش پرتو ایکس^۶ و برای بررسی گروه‌های عاملی از دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۷ استفاده شد.

سنتز نانوذره روی اکسید

برای تهیه عصاره زغال اخته ۱۰ گرم زغال اخته خشک شده پودر شده را به بشر روی هیتر که حاوی ۱۰۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر شده با دمای ۷۰ درجه‌ی سلسیوس است افزوده پس از گذشت ۱۵ الی ۲۰ دقیقه محلول محتوای بشر را با کاغذ صافی واتمن صاف نموده و از محلول زیر صافی به عنوان عصاره برای سنتز نانوذره‌های روی اکسید استفاده گردید. در ادامه ۵۰ میلی لیتر از عصاره را به ۳۰ میلی لیتر از محلول روی استات یک مولار اضافه کرده به مدت ۸ ساعت بر روی هیتر استایرر مگنت‌دار در دمای

نامگذاری ترکیبات شیمیایی بر اساس قوانین آیوپاک^۱ انجام می‌گیرد اما در مورد ماف‌ها به دلیل این که مدت زمان کوتاهی از پیدایش آنها می‌گذرد، هنوز روش استاندارد برای نامگذاری این مواد وجود ندارد و این مواد توسط سازندگان‌شان نامگذاری می‌شوند. نام‌های توصیفی که برای ماف‌ها استفاده می‌شود اغلب شامل اسم اختصاری سه حرفی به همراه یک عدد می‌باشد که این عدد اغلب بر ترتیب زمانی سنتز این مواد اشاره دارد. این سه حرف معمولاً به: (۱) نوع مواد تشکیل دهنده ماف مانند (چارچوب‌های کوالانسی - آلی)^۲، (۲) نوع ساختار مواد مانند (چارچوب‌های زئولیتیک ایمیدازولی)^۳ و (۳) نام آزمایشگاه یا موسسه‌ای که این مواد برای اولین بار در آنجا سنتز شده است مانند (موادی که در انستیتو لوازیه سنتز شده‌اند)^۴، اشاره دارد [۲۴، ۲۵].

MIL-101 (Cr) یکی از چارچوب‌های فلزی آلی مبتنی بر کروم است که به خوبی مورد مطالعه قرار گرفته است که از یون کروم فلزی و لیگاند اسید ترفتالیک تشکیل شده است (شکل ۱). دارای سطح ویژه فوق العاده بالا، اندازه منافذ بزرگ، پایداری حرارتی/شیمیایی/آب خوب و دارای محل‌های اسید لوئیس غیراشباع در ساختار خود است [۲۶]. با توجه به خواص فیزیکوشیمیایی و ویژگی‌های ساختاری، MIL-101 (Cr) دارای طیف گسترده‌ای از کاربردها در جذب فاز آبی، ذخیره‌سازی و جداسازی گاز و کاتالیز است. بنابراین، به طور گسترده در الکتروکاتالیز، فوتوکاتالیز، جذب آلاینده، غشاهای ماتریسی مخلوط، حسگر، رهایش دارو و سایر زمینه‌های مهم استفاده می‌شود [۲۷].

با این حال، بررسی‌های مربوط به سنتز و کاربردهای MIL-101(Cr) اصلاح شده هنوز جای کار دارد از این رو، در این مطالعه هدف سنتز MIL-101(Cr) و اصلاح سطح آن با نانوذره‌های روی اکسید به عنوان جاذب و بررسی کارایی آن در حذف رنگ متیلن بلو می‌باشد. رفتار تعادلی جذب با مدل‌های هم‌دماهای تعادلی لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین - رادوشکویچ (DR) و همچنین مطالعات ترمودینامیکی جذب مورد مطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و وسایل

مواد مورد نیاز در این مطالعه کروم نیترات، ترفتالیک اسید (به عنوان اتصال دهنده آلی)، استیک اسید، روی استات، هیدروفلوریک اسید،

(۱) International Union of Pure and Applied (IUPAC)
 (۲) Zeoliticimidazolate framework (ZIF-n)
 (۳) FESEM Model Mira 3-XMU, Czech Republic
 (۴) FT-IR Model PerkinElmer RXI, United States

(۲) Covalent organic framework (COF-n)
 (۴) Matériaux de l'Institut Lavoisier (MIL-n)
 (۶) XRD Model Seifert XRD 3003 PTS-HR, Germany

و با آب مقطر به حجم رسانده شد.

تعیین نقطه‌ی بار صفر^۱ pH_{pzc} جاذب

به منظور تعیین pH_{pzc} جاذب‌ها ابتدا ۵/۸۸ گرم از سدیم کلرید در یک لیتر آب حل گردید، در داخل ۶ تا ارلن ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۱۰۰ میلی لیتر محلول سدیم کلرید ریخته شد. pH های اولیه‌ی محلول‌های ریخته شده توسط سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار در pH های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ تنظیم گردید. بعد از آن مقدار ۰/۲ گرم از جاذب مربوطه به هر کدام از ارلن مایرها اضافه گردید و محلول مورد نظر به مدت ۲۴ ساعت بر روی شیکر با دور ۲۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد. در انتها مقادیر pH نهایی محلول‌ها تعیین شد و نمودار بر حسب pH اولیه و نهایی رسم گردید.

مطالعات هم‌دماهای جذب

در درک فرایند جذب، داده‌های تعادلی نقش مهم و اساسی را ایفا می‌کنند، و در طراحی سیستم‌های جذب ضروری می‌باشند. هم‌دماهای تعادلی لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دویینین - رادوشکویچ در این مطالعه برای توضیح فعل و انفعالات سیستم‌های جذب و برای توصیف مکانیسم تعادل بین مولکول‌های جذب شونده با سطح جاذب مورد آنالیز قرار گرفتند.

بدین منظور هم‌دماهای جذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب در غلظت‌های گوناگون از رنگ متیلن بلو (۱۱، ۱۰، ۹، ۸، ۶ میلی گرم بر لیتر) در شرایط پهنه (pH = ۹)، مقدار جاذب ۰/۰۰۳۵ گرم، حجم محلول رنگ ۵۰ میلی لیتر، زمان ۶۰ دقیقه) و در دماهای گوناگون (۶۰، ۴۰، ۳۵ درجه سلسیوس) بررسی شدند. پس از گذشت زمان اشاره شده، اندازه‌گیری غلظت باقیمانده‌ی رنگزای متیلن بلو با روش اسپکتروفتومتری UV-Vis و در طول موج ماکزیمم ۶۶۴ نانومتر انجام شد.

مطالعات ترمودینامیکی جذب

ترمودینامیک در فرایند جذب اطلاعات گسترده‌ای در زمینه‌ی آنتالپی استاندارد (ΔH°) و آنتروپی استاندارد (ΔS°) در اختیار ما قرار می‌دهد. علاوه بر آن می‌توان از داده‌های ترمودینامیکی به مقدار انرژی آزاد گیبس (ΔG°) که خود به خودی بودن فرایند جذب را بیان می‌کند دست یافت (معادله ۱).

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_c \quad (1)$$

۸۵ الی ۹۰ درجه‌ی سلسیوس قرار داده و با مشاهده تغییر رنگ محلول کلونیدی از شیری به زرد رنگ که نشان‌دهنده تشکیل نانوذره‌های روی می‌باشد، محلول کلونیدی حاصل برای ۱۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد. رسوب نانوذره حاصله در کوره در دمای ۴۰۰ °C به مدت ۲ ساعت خشک شد، سپس به کمک دستگاه‌های UV-Vis، XRD، FT-IR، FE-SEM و EDX مشخصه‌یابی و آنالیز گردید.

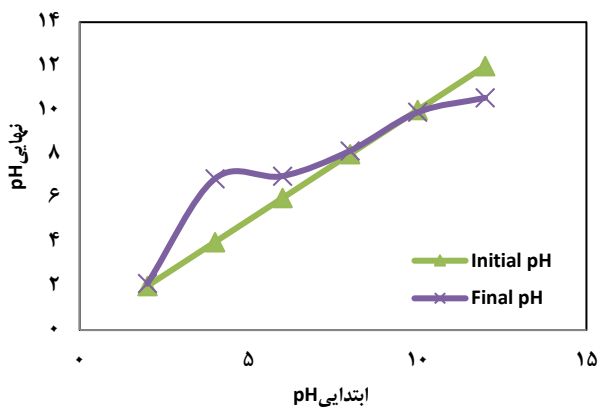
سنتز MIL-101(Cr)@ZnO

چارچوب آلی فلزی MIL-101(Cr) به روش هیدروترمال سنتز شد [۲۸]. بدین منظور ابتدا ۲ گرم کروم نیترات و ۰/۸۲ گرم ترفتالیک اسید در محلولی از ترکیب ۳۴ میلی لیتر آب مقطر و ۱ میلی لیتر هیدروفلوریک اسید ۵ مولار حل شد. سپس محلول بدست آمده به مدت ۳۰ دقیقه و در دمای ۴۰ درجه سلسیوس بر روی همزن مغناطیسی حرارتی قرار داده شد و بعد از آن در اتوکلاو در دمای ۲۱۵ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ ساعت قرار داده شد. پس از این مدت و سرد شدن اتوکلاو و رسیدن دمای آن به دمای محیط، نمونه از اتوکلاو خارج و ابتدا با کاغذ صافی فیلتر شد. سپس محلول فیلتر شده برای ۸ دقیقه با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد و رسوب ته نشین شده که همان چارچوب آلی فلزی سنتز شده می‌باشد از محلول جدا گردید. سپس از نسبت‌های ۱ به ۳ نانوذره‌های روی سنتز شده و چارچوب فلزی آلی مربوطه برای بدست آوردن جاذب آلی فلزی اصلاح شده استفاده شد. در یک بشر ۳ گرم از MIL-101(Cr) در ۵ میلی لیتر اتانول و در بشر دیگر هم ۱ گرم نانوذره‌های روی اکسید در ۵ میلی لیتر اتانول ریخته و هم زده می‌شود تا حالت فیزیکی آن خمیری گردد. بشر حاوی خمیر مذکور به مدت ۳۰ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفت تا کاملاً به هم زده شود. بشر حاوی نانوذره‌های روی اکسید، روی استایر با دمای مناسب گذاشته شده و محتویات بشر حاوی MIL-101(Cr) به دلیل نیاز به توزیع یکسان قطره قطره به آن اضافه می‌گردد تا جاذب آلی فلزی اصلاح شده MIL-101(Cr)@ZnO بدست آید. ریخت شناسی و ساختار نانوذره‌های جاذب اصلاح شده با دستگاه‌های XRD، FTIR، FESEM، EDX و BET مورد بررسی قرار گرفت.

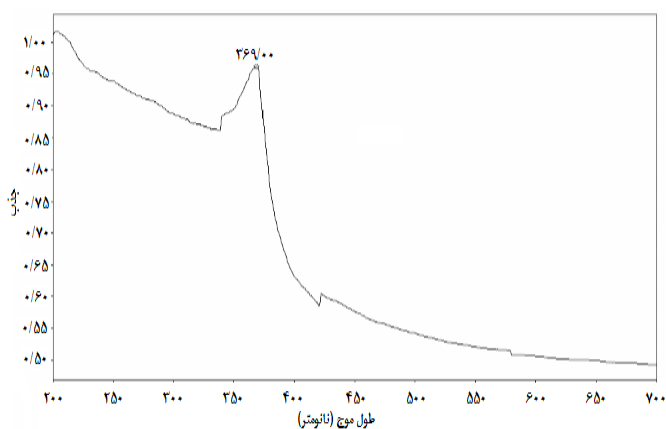
تهیه محلول مادر متیلن بلو

محلول مادر متیلن بلو به غلظت ۰/۱ مولار تهیه گردید. بدین منظور ۳۱/۹۸۵ گرم از متیلن بلو به بالن ژوژه ۱۰۰۰ میلی لیتر افزوده

(۱) pH at Point of zero charge



شکل ۲- نقطه بار صفر (pH_{pzc})



شکل ۳- طیف جذبی UV-Vis نانوذره‌های روی اکسید

مشاهده شد (شکل ۳) که دلیل بر سنتز نانوذره‌های روی اکسید با استفاده عصاره‌ی زغال اخته می‌باشد. طول موج بررسی شده در محدوده‌ی بین ۳۵۰ تا ۸۰۰ نانومتر است که تطابق خوبی با مطالعات سایر محققین دارد [۳۴،۳۵].

آنالیز XRD

به منظور تعیین نوع فازها، ساختار و اندازه ذره‌های مواد بلوری نانو جذب سنتز - شده، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) انجام شد. شکل ۴ پراش الگوی XRD نانوذره‌های روی اکسید را که تطابق خوبی با کارت استاندارد [۰۲۱۰-۰۱۱-۹۸] دارد، نشان می‌دهد. صفحات کریستالی (اندیس‌های میلر) (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲)، (۲۰۱) و (۲۰۲) به ترتیب مربوط به زوایای ۲θ، (۳۱/۸)، (۳۳/۴)، (۳۶/۲)، (۴۷/۵)، (۵۶/۷)، (۶۲/۸)، (۶۶/۴)، (۶۷/۹)، (۶۷/۱) و (۷۲/۵) می‌باشد. که تطابق بسیار نزدیکی با کار کهایسی^۱ و همکاران دارد [۳۶].

(1) Kahsay M.H. et al

در معادله ی بالا k_c ثابت تعادلی جذب، T دمای مطلق بر حسب کلونین و R ثابت گازهای ایده ال (۸/۳۱۴ ژول بر مول کلونین) می‌باشد. K_c از رابطه زیر (معادله ۲) بدست می‌آید [۲۹].

$$k_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (2)$$

رابطه‌ی بین ΔG° ، ΔH° و ΔS° از طریق معادله زیر (معادله ۳) بیان می‌شود [۳۰].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

K_c (گرم بر لیتر)، همان‌طور که در معادله ۲ اشاره گردید نسبت مقدار ماده جذب شده روی جاذب ((میلی گرم بر گرم) q_e) به مقدار تعادلی جذب شونده در محلول ((میلی گرم بر لیتر) C_e) می‌باشد [۳۱]. تغییرات آنتالپی (ΔH°) ژول بر مول) و آنتروپی (ΔS°) ژول بر مول) از طریق رابطه وانت هوف بدست می‌آید (معادله ۴) [۲۳].

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4)$$

از طریق رسم نمودار $\ln K_c$ در برابر $(1/T)$ می‌توان شیب و عرض از مبدأ را که به ترتیب برابر با ΔH° و ΔS° می‌باشند بدست آورد [۳۲].

نتیجه‌ها و بحث

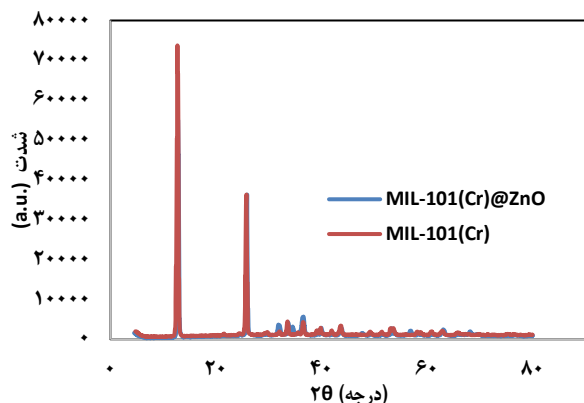
تعیین نقطه‌ی بار صفر pH_{pzc}

از فاکتورهای مؤثر در تعیین ساختار جاذب تعیین نقطه pH_{ZPC} جاذب است. در $pH > pH_{ZPC}$ بار سطحی جاذب منفی و در $pH < pH_{ZPC}$ بار سطحی جاذب مثبت و در $pH = pH_{ZPC}$ بار سطحی جاذب خنثی می‌باشد [۳۳].

بار خاص مولکول با تغییر pH_{pzc} محیط تغییر پیدا می‌کند و با گرفتن یا از دست دادن پروتون دارای بار مثبت یا منفی می‌شود. نقطه بار صفر (pH_{pzc}) pH ای را شامل می‌شود که در آن مولکول یا ذره مورد نظر دارای هیچگونه بار خالصی نباشد. تعیین pH_{pzc} جاذب در فرایندهای جذب سطحی از اهمیت فراوانی برخوردار است. همان‌طور که قبلاً هم اشاره شده است برای هر جاذب محل تلاقی pH اولیه و pH نهایی، pH_{pzc} آن جاذب است که برای جاذب مورد مطالعه ۸/۱۵ بدست آمد که نمودار مربوطه در شکل ۲ ارائه شده است.

آنالیز UV-Vis

در آنالیز نانوذره‌های روی اکسید با اسپکتروفتومتر UV-Vis، پیک جذبی نانوذره‌های روی اکسید شکل در طول موج ۳۶۹ نانومتر



شکل ۵- الگوی پراش XRD MIL-101(Cr)@ZnO و MIL-101(Cr)

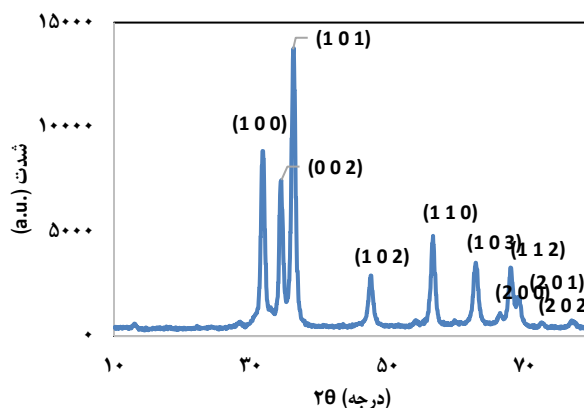
MIL-101(Cr)@ZnO دیده می شود که بیانگر حضور روی اکسید در ساختار مربوطه است [۳۰، ۳۷]، که بخوبی سنتز جاذب اصلاح شده مربوطه را تایید می کند. متوسط اندازه سایز ذره های ساختار نانو جاذب نیز با استفاده از معادله ۵ و با استفاده از FWHM شدیدترین پیک شکل ۵ (درجه $\theta = 12/89.15$)، $30/76$ نانومتر بدست آمد.

آنالیز FTIR MIL - 101(cr)@ZnO

آنالیز FT-IR جهت تشخیص گروه های عاملی موجود در ترکیب به کار گرفته شد. شکل ۶ الف طیف FT-IR نانوذره های روی اکسید سنتز شده توسط عصاره زغال اخته را در محدوده $4000-400$ سانتی متر نشان می دهد. پیک های جذبی مشاهده شده در شکل را می توان به ترتیب به ارتعاش کششی گروه آمید (3441)، کلسترول، فسفولیپیدها و کراتین (2922)، گروه آلکن (1635)، $C=C$ موجود در حلقه آروماتیک و $C=O$ پلی فنل (1509)، ارتعاش خمشی $C-H$ در گروه های آلکانی (1379) و جذب شدید حوالی 496 (سانتی متر)^{-۱} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند روی اکسید نسبت داد [۳۴، ۳۸]. در شکل ۶ ب در طیف MIL-101(Cr) و MIL-101(Cr)@ZnO قبل از جذب رنگ با توجه به این که تنها لیگاند آلی مورد استفاده در این شبکه ترفتالیک اسید (۱ و ۴- بنزن دی کربوکسیلیک اسید) است و تنها اتم های اکسیژن کربوکسیلیک اسید درگیر پیوند با کروم هستند، نوارهای مشخصه حلقه بنزن باید وجود داشته باشند. نوار موجود در ناحیه $562/52$ (سانتی متر)^{-۱} مربوط می شود به پیوند CR-O که نشان دهنده تشکیل حفره می باشد. نوارهای ارتعاشی کششی C-H حلقه در ناحیه $731/37$ و $1042/75$ (سانتی متر)^{-۱} مشاهده می شود. نوارهای مشخص شده از ناحیه $700-500$ (سانتی متر)^{-۱} مربوط است

جدول ۱- پارامترهای بدست آمده از آنالیز XRD نانوذره های روی اکسید سنتز شده توسط عصاره زغال اخته

| اندازه ذره (نانومتر) | d-spacing (انگستروم) | h k l | FWHM(2θ) | 2θ |
|----------------------|----------------------|-------|-------------------|-----------------|
| ۱۹/۴۷۸ | ۲/۸۱۱۸۵ | ۱ ۰ ۰ | ۰/۴۴۲۸ | ۳۱/۸۲۵۶ |
| ۲۲/۰۵۸ | ۲/۴۸۴۱۰ | ۰ ۰ ۲ | ۰/۳۹۳۶ | ۳۳/۳۶۷۲ |
| ۲۵/۳۳۴ | ۱/۳۷۹۵۷ | ۱ ۰ ۱ | ۰/۳۴۴۴ | ۳۶/۱۶۰۴ |
| | | | | میانگین = ۲۲/۲۹ |



شکل ۴- الگوی پراش XRD نانوذره های روی اکسید سنتز شده توسط عصاره زغال اخته

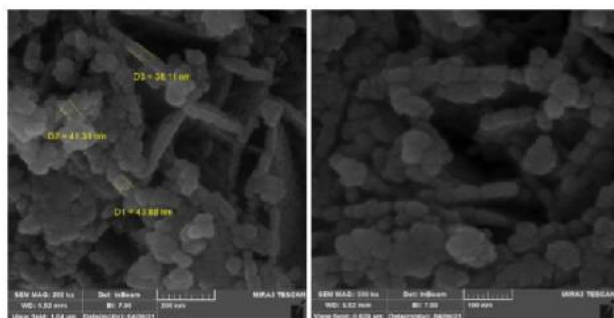
متوسط اندازه سایز ذره های جاذب با استفاده از معادله شرر - دبی (معادله ۵) $22/29$ نانومتر بدست آمد. این اندازه با توجه به میانگین اندازه سایز ذره ها بدست آمده از نصف شدت پیک ماکزیمم^۱ پیک های مربوط به صفحات کریستالی (100 ، 002 ، 101) بدست آمده است (جدول ۱).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

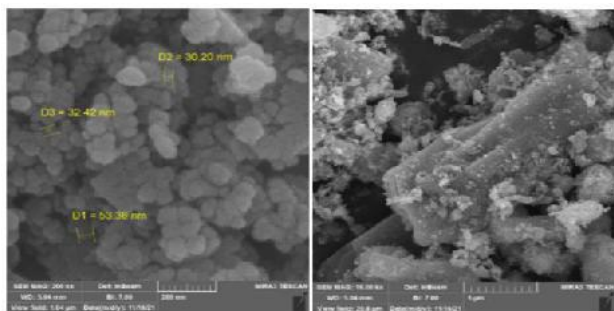
که در آن λ طول موج پرتوی X ($1/54$ انگستروم) و D اندازه متوسط کریستال، K ثابت معادله ($0/9$)، β پهنای زاویه یا نصف عرض خط انکسار در نصف شدت پیک ماکزیمم است.

الگوهای پراش پرتو ایکس MIL-101(Cr) و MIL-101(Cr)@ZnO در شکل ۵ ارائه شده اند. همان طور که مشاهده می گردد در دو با هم تطابق کامل دارند، در ادامه به تفاوت موجود در این دو الگو اشاره گردیده است. در هر دو، پیک های بارزی در نواحی $\theta < 17$ و $17-33$ درجه نشان داده شده است که به ترتیب بیانگر ساختار MIL-101(Cr) و اسید ترفتالیک است که با مطالعات سایر محققین هم خوانی دارد [۳۷، ۳۸]. پیک های ضعیف تری نیز در ناحیه $70-30$ درجه در الگوی پراش

(۱) Full width at half maximum(FWHM)



الف



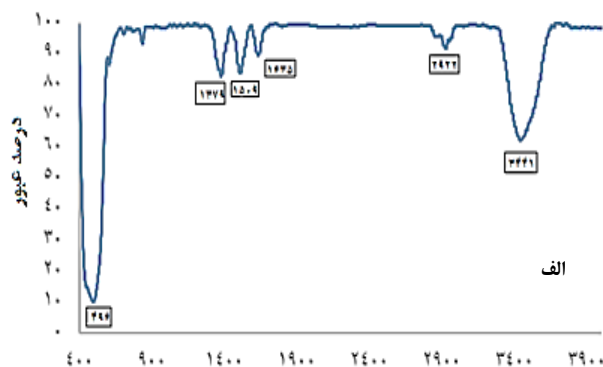
ب

شکل ۷- تصاویر الف) FESEM نانوذره‌های ZnO، ب) MIL-101(Cr)@ZnO

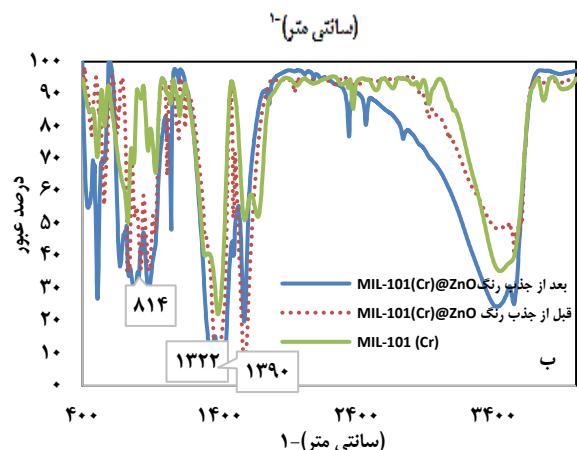
مربوط به نوارهای ارتعاشی آمید (CN-) و متیلن (-CH₂-) در ساختار متیلن بلو می‌باشد که مطابق با نتیجه‌های بدست آمده از گزارشات سایر محققین است [۳۹،۴۰]. پس از جذب متیلن بلو، نوارهای جذبی جدیدی در طیف FT-IR شکل ۶ ظاهر شده است که این تغییرات خود نیز بیانگر برهم‌کنش متیلن بلو با گروه‌های عاملی جاذب MIL-101(Cr)@ZnO است [۴۱].

آنالیز FESEM

آنالیز FESEM نیز برای تعیین ریخت شناسی نانوذره‌های جاذب سنتز شده انجام شد. برای بررسی ریخت شناسی نانو ذره‌های روی اکسید از تصاویر FESEM با بزرگنمایی ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر شکل ۷ الف استفاده شده است. در این تصاویر نانوذره‌های روی اکسید دارای ساختاری هم‌کروی و هم‌هگزگونال با اندازه‌های ۳۸ الی ۴۵ نانومتر می‌باشند [۴۲]. این آنالیز با بزرگنمایی ۲۰۰ نانومتر و ۵ میکرومتر در شکل ۷ ب برای نانوذره‌های MIL-101(Cr) اصلاح شده با نانوذره‌های روی اکسید آورده شده است. در تصویر با بزرگنمایی ۵ میکرومتر چارچوب آلی فلزی MIL-101(Cr) دارای ساختار مکعبی شکل بوده است که نانوذره‌های روی اکسید سطح این مکعب‌ها را پوشانده است و در تصویر دیگر (با بزرگنمایی ۲۰۰ نانومتر)،



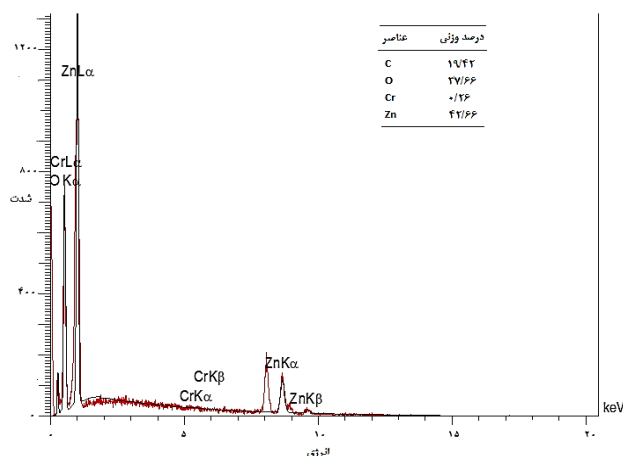
الف



شکل ۶- طیف الف) FT-IR نانوذره‌های روی اکسید،

ب) MIL-101(Cr)@ZnO قبل از جذب و بعد از جذب رنگ متیلن بلو

به ارتعاشات خمشی O-C-O. نوارهای موجود از ناحیه ۱۸۰۰-۱۳۰۰ (سانتی متر) مربوط می‌شود به ارتعاشات (COO) و (C-H) که دلیلی بر وجود اتصالات دی‌کربوکسیلات درون نانوساختار می‌باشد. نوار موجود در ناحیه ۱۵۸۴/۲۵ (سانتی متر) مربوط به C=C کششی حلقه است. نوار C-H ارتعاش کششی حلقه آروماتیک می‌بایست در ناحیه ۳۰۰۰-۳۱۰۰ (سانتی متر) دیده شود که به دلیل هم‌پوشانی با نوار آب موجود در شبکه واضح نبوده و تنها نوار کوچکی در ناحیه ۳۰۰۰ (سانتی متر) قابل مشاهده است. نوارهای ارتعاش کششی C-H حلقه در طول موج ۱۱۴۸/۳۳، ۱۰۱۷/۳۳، ۸۹۱، و ۷۴۲ (سانتی متر) دیده می‌شوند. نوارهای موجود در ناحیه ۴۰۰-۷۰۰ (سانتی متر) مربوط به ارتعاشات خمشی O-C-O است به جز نوار حوالی ۵۵۹ (سانتی متر) که نشان دهنده کشش متقارن روی اکسید است که بیانگر وجود این ترکیب در ساختار MIL-101(Cr)@ZnO قبل از جذب رنگ است [۳۹]. بعد از جذب رنگ، جذب متیلن بلو بر روی جاذب MIL-101(Cr)@ZnO توسط طیف FT-IR در شکل ۶ ب تایید شده است. پیک‌های حوالی ۱۳۲۲ و ۸۱۴ (سانتی متر) به ترتیب

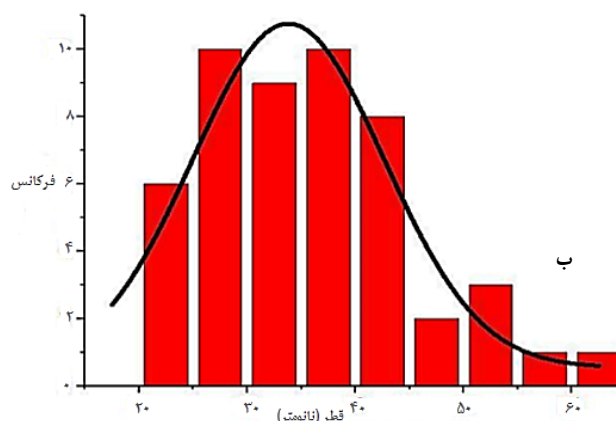
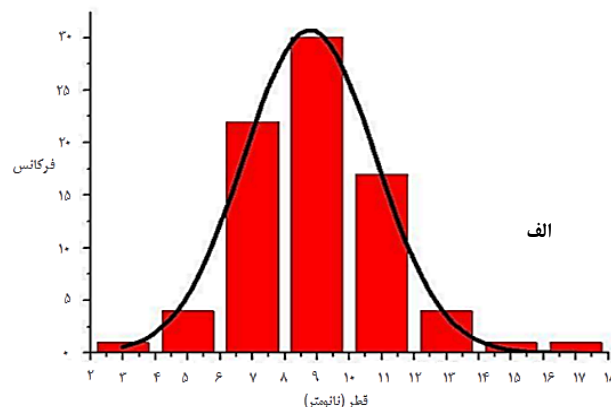


شکل ۹- EDX (الف) MIL-101(Cr)@ZnO، (ب) MIL-101(Cr)@ZnO

به دست آمده از آن در شکل ۹ ارائه شده است که هر یک از پیک‌های نشان داده شده در شکل مختص یک اتم و نشانگر یک عنصر می‌باشند. پیک‌های با ارتفاع بیشتر در طیف به معنی غلظت بیشتر عنصر مورد نظر در نمونه است. درصد وزنی عناصر مربوطه در شکل مشخص است همان‌طور که دیده می‌شود آنالیز مربوطه حضور همه عنصرهای ادعا شده و مورد استفاده در سنتز و همچنین عدم وجود ناخالصی در ساختار جاذب را نشان می‌دهد.

آنالیز BET

بر اساس دسته‌بندی که توسط آیوپاک صورت گرفته است، ساختار مواد متخلخل با توجه به میانگین ابعاد حفره‌ها به سه دسته، حفره‌هایی کوچکتر از ۲ نانومتر با نام میکروحفره، حفره‌هایی بین ۲ تا ۵۰ نانومتر با نام مزوحفره و حفره‌هایی بزرگتر از ۵۰ نانومتر با نام ماکروحفره تقسیم می‌شود [۴۵]. آنالیز BET یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای اندازه‌گیری و تعیین میزان تخلخل بوده که مبتنی بر جذب گاز می‌باشد. از این روش برای محاسبه سطح ویژه مواد جاذب سطحی استفاده می‌شود. این سیستم بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) است (شکل ۱۰ الف و ب). هم‌دمای جذب/واجذب نیتروژن MIL-101(Cr)@ZnO در شکل ۱۰ ب ارائه شده است همان‌گونه که مشخص است، این هم‌دما از نوع چهار بر اساس تعریف آیوپاک بوده که اثباتی بر مزومتخلخل بودن ساختار جاذب مربوطه می‌باشد و با توجه به شکل و میزان گاز نیتروژن جذب شده توسط سطح جاذب کاملاً مشهود است که جاذب از مساحت سطح بالایی برخوردار است [۴۶-۴۷]. با استفاده از اطلاعات به دست آمده از آنالیز هم‌دمای جذب/واجذب و با استفاده از



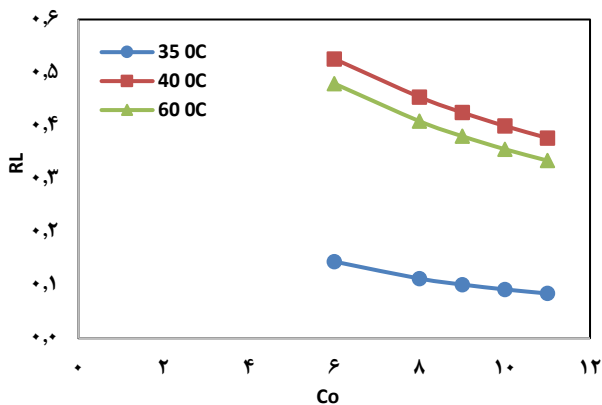
شکل ۸- منحنی هیستوگرام (الف) روی اکسید، (ب) MIL-101(Cr)@ZnO

نانوذره‌های روی اکسید سنتز شده با ساختار کروی و همگراگونال با میانگین اندازه ۳۰-۵۰ نانومتر روی سطح ماف سنتز شده بخوبی قابل رویت هستند.

شکل ۸ الف نمودار هیستوگرام توزیع اندازه‌ی نانوذره‌های روی اکسید را نشان می‌دهد. این نمودار بیانگر این موضوع است که عمده‌ی اندازه‌ی سایز نانوذره‌های روی اکسید در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس، دارای میانگین حدود ۹ نانومتر می‌باشد. اندازه میانگین سایز نانوساختار جاذب MIL-101(Cr)@ZnO نیز در شکل ۸ ب ارائه شده است. این نمودار هیستوگرام توزیع و میانگین سایز جاذب MIL-101(Cr)@ZnO را در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس، ۳۳/۷۹ نانومتر نشان می‌دهد که تطابق خوبی با نتیجه‌های بدست آمده از آنالیزهای XRD و FESEM دارد.

آنالیز EDX

طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس EDX روشی برای تجزیه و تحلیل ساختاری یک نمونه و یا مشخص کردن ترکیب عنصری آن بر اساس دریافت انرژی ایکس از هر سطح انرژی می‌باشد [۴۳، ۴۴]. به منظور آگاهی از ماهیت و کمیت عناصر مورد استفاده در جاذب



شکل ۱۲- ثابت بدون بعد لانگمویر برای جذب رنگزای متیلن بلو توسط جاذب MIL-101(Cr)@ZnO

با توجه به مقداری که برای R_L بدست می‌آید می‌توان پی به مطلوب یا نامطلوب بودن هم‌دهما لانگمویر در فرایند برد ($R_L > 1$ نامناسب، $R_L = 1$ خنثی، $0 < R_L < 1$ مناسب و $R_L = 0$ نامناسب برگشت ناپذیر می‌باشد). با توجه به معادله (۶)، نمودار هم‌دهما جذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب در هر سه دما در شکل ۱۱ و مقادیر مربوط به پارامترهای این هم‌دهما در جدول ۲ و نمودار ضریب جداسازی در شکل ۱۲ ارائه شده است.

هم‌دهمای تعادلی فروندلیچ

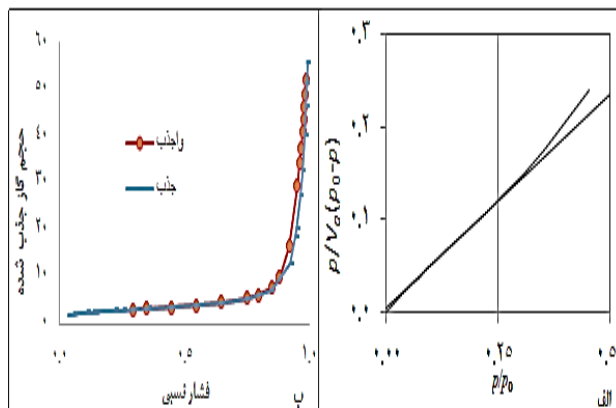
مدل هم‌دهمای تعادلی فروندلیچ (معادله ۸) نیز برای مطالعه پدیده‌ی جذب در سطوح ناهمگن استفاده می‌شود [۴۸].

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log c_e \quad (۸)$$

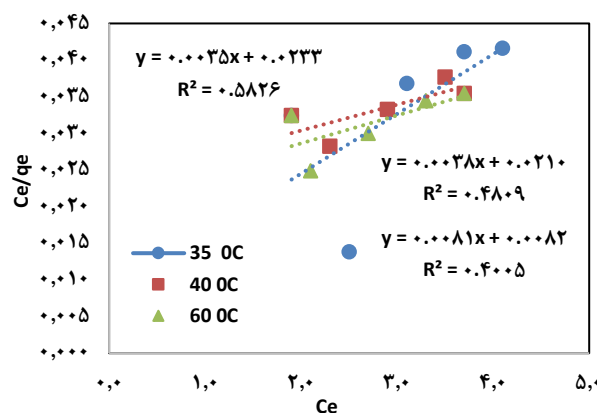
در معادلات فوق q_e مقدار میلی گرم جذب شده به ازای هر گرم جاذب، C_e غلظت تعادلی و q_{max} بیشترین مقدار میلی گرم جذب شده به ازای هر گرم جاذب و K_L ثابت لانگمویر بر حسب لیتر بر میلی گرم، K_f ثابت فروندلیچ و n (بدون واحد) در رابطه فروندلیچ به عنوان معیاری از شدت جذب و ظرفیت جذب می‌باشد. نمودار این هم‌دهما و مقادیر مربوط به پارامترهای آن به ترتیب در شکل ۱۳ و در جدول ۲ ارائه شده است.

هم‌دهمای تعادلی تمکین

این هم‌دهما حاوی عاملی است که به صراحت برهمکنش‌های جاذب - جاذب را در نظر می‌گیرد. با نادیده گرفتن مقدار بسیار کم و زیاد غلظت‌ها، کاهش گرمای جذب مولکول‌ها در لایه را به دلیل برهمکنش جاذب یا جذب شونده به جای لگاریتمی به صورت خطی



شکل ۱۰ - الف) نمودار BET و ب) هم‌دهمای جذب و اجذب نیتروژن MIL-101(Cr)@ZnO



شکل ۱۱- نمودار هم‌دهمای لانگمویر برای جذب رنگزای متیلن بلو توسط جاذب MIL-101(Cr)@ZnO

میزان جذب گاز نیتروژن و به کمک نمودار، مساحت سطح ویژه‌ی MIL-101(Cr)@ZnO، حجم و قطر حفره‌ها به ترتیب ۹/۳۳ مترمربع بر گرم، ۲/۱۴ سانتی متر مکعب بر گرم و ۳۶/۲۷۴ نانومتر بدست آمد.

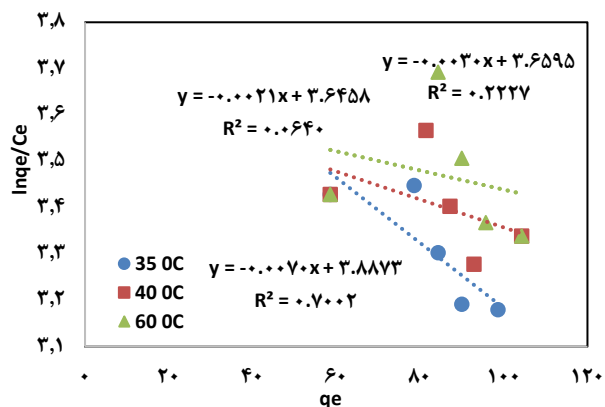
هم‌دهمای تعادلی لانگمویر

هم‌دهمای تعادلی لانگمویر (معادله ۶) برای تعیین کمیت و مقایسه‌ی ظرفیت جذب جاذب‌های گوناگون استفاده می‌شود [۴۸].

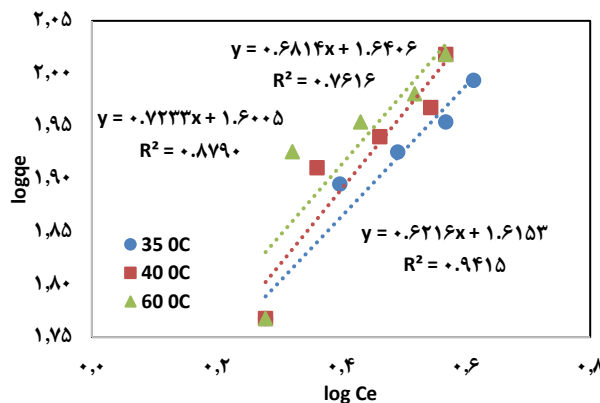
$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} c_e \quad (۶)$$

بهترین جذب براساس مدل لانگمویر می‌تواند به وسیله ی یک ثابت بدون واحد با نام فاکتور جداسازی R_L یا پارامتر تعادلی نیز تعیین گردد این پارامتر توسط معادله ۷ بدست می‌آید.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (۷)$$



شکل ۱۵- نمودار همدمای الوویج برای جذب رنگزای متیلن بلو توسط جاذب MIL-101(Cr)@ZnO



شکل ۱۳- نمودار همدمای فروندلیچ برای جذب رنگزای متیلن بلو توسط جاذب MIL-101(Cr)@ZnO

$$\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) = \ln K_E q_{\max} - \frac{q_e}{q_{\max}} \quad (11)$$

K_E (لیتر بر میلی گرم) ثابت تعادل الوویج و q_{\max} (میلی گرم بر گرم) حداکثر ظرفیت جذب الوویج است. K_E و q_{\max} را می‌توان به ترتیب از روی شیب و عرض از مبدا نمودار خطی رسم شده $\ln \left(\frac{C_e}{q_e} \right)$ بر q_e حسب بدست آورد. کلیه اطلاعات این هم‌دما در جدول ۲ و نمودار آن در شکل ۱۵ ارائه شده است.

همدمای دوینین - رادشکوویچ (R-D)

همدمای دوینین - رادشکوویچ فرآیند جذب و انرژی آزاد جذب را بر روی جاذبی که دارای ساختاری متخلخل یا جاذبی که دارای سطحی ناهمگن است بیان می‌کند. فرآیند جذب آن بر اساس پر کردن حجم منافذ ریز جاذب است و بر مبنای جذب بر روی سطوح هتروژن استوار است. فرم خطی آن به صورت زیر است (معادله ۱۲) و ε از معادله ۱۳ بدست می‌آید [۵۰]:

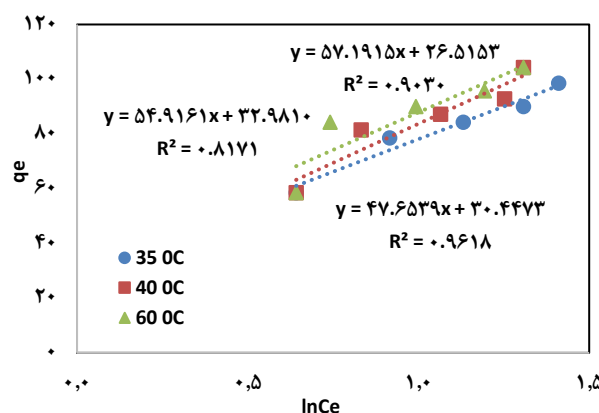
$$\ln q_e = \ln q_s - (\beta \varepsilon^2) \quad (12)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (13)$$

β ثابت همدمای دوینین - رادشکوویچ است که وابسته به انرژی و نشان دهنده ضریب متوسط انرژی آزاد جذب (E) می‌باشد، q_e (میلی گرم بر لیتر) به ظرفیت اشباع نظری همدمای اشاره دارد و ε (ژول بر مول) پتانسیل پولانی ثابت همدمای دوینین - رادشکوویچ است. انرژی آزاد جذب E، با استفاده از معادله ۱۴ محاسبه می‌شود [۵۰]:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (14)$$

اطلاعات مربوط به این همدمای در شکل ۱۶ و جدول ۲ ارائه شده است.



شکل ۱۴- نمودار همدمای تمکین برای جذب رنگزای متیلن بلو توسط جاذب MIL-101(Cr)@ZnO

با سطح پوشش کاهش می‌دهد [۴۹]. این استنتاج را می‌توان به وسیله همگنی توزیع انرژی‌های پیوندی روی سطح جاذب شناسایی کرد. فرم خطی مدل همدمای تعادلی تمکین در معادله ۹، نمودار آن در شکل ۱۴ و پارامترهای تعادلی آن در جدول ۲ ارائه شده است.

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (9)$$

در معادله فوق B_T (کیلوژول بر مول) مربوط به گرمای جذب (معادله ۱۰) و A_T (لیتر بر گرم) ثابت پیوند تعادلی است [۴۹].

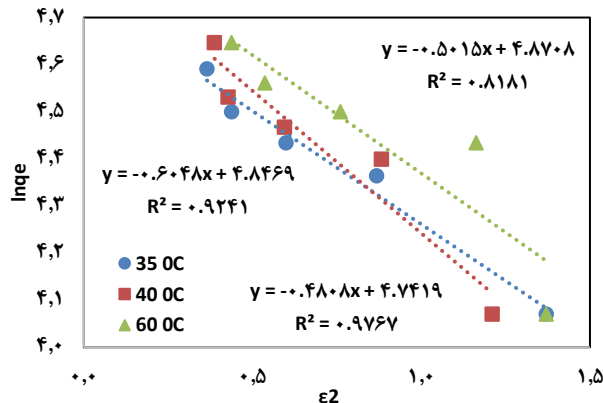
$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (10)$$

همدمای تعادلی الوویج

در این مدل فرض بر آن است که مکان‌های جذب به صورت تصاعدی با جذب افزایش می‌یابد، که دلالت بر جذب چند لایه دارد. معادله خطی آن (معادله ۱۱) بصورت زیر است [۵۰]:

کیلوژول بر مول بیانگر فیزیکی بودن فرایند است (کلیه مقادیر این پارامتر در جدول فوق بر حسب ژول بر مول بدست آمده است) [۵۰]. همان‌طور که قبلاً اشاره گردید اگر فرایند جذبی از هم‌دهما الویج تبعیت کند دال بر اتفاق افتادن جذب چند لایه است، همان‌طور که در جدول ۲ ارائه شده است بیشترین مقدار ظرفیت جذب ۴۷۶/۱۹ میلی‌گرم بر گرم در دمای ۶۰ درجه سلسیوس بدست آمده است. و مقدار ثابت K_E این هم‌دهما نیز نشان‌دهنده جذب چندلایه است. هم‌دهما مدل دوینین - رادشکوویچ برای تشخیص جذب فیزیکی و شیمیایی یون‌های فلزی با میانگین انرژی آزاد E در هر مولکول جذب بکار گرفته می‌شود که در آن جذب از مکانیزم پر کردن منافذ جذب پیروی می‌کند. از ویژگی‌های متمایز این هم‌دهما وابستگی آن به دما است و داده‌های جذبی در دماهای گوناگون در برابر مجذور انرژی E^2 رسم می‌شود سپس پارامترهای q_s ، $\beta = K_{DR}$ و E از روی عرض از مبدا و شیب معادله خط بدست آمده از این هم‌دهما محاسبه می‌شوند. میانگین انرژی آزاد E محاسبه شده اگر کمتر از ۸ کیلو ژول برمول باشد، جذب فیزیکی و اگر $8 < E < 168$ کیلوژول بر مول باشد، جذب شیمیایی خواهد بود. از نتیجه‌های بدست آمده برای این هم‌دهما کاملاً مشهود است که جذب فیزیکی بوده و مقادیر ظرفیت اشباع (q_s) هم هر چقدر بیشتر باشد بیانگر میزان تخلخل یا حجم منافذ بیشتر جذب است. با توجه به اینکه مقادیر β اعداد کوچکی بدست آمده است کاملاً مشهود است که حجم اشغال شده یا سایت‌های قابل دسترس جذب شونده بسیار کم بوده است که تاییدی بر برهمکنش ضعیف بین جذب و جذب شونده است. مطالعات هم‌دهما‌های جذب نشان داد که فرایند جذب فیزیکی بوده است و جذب چند لایه‌ی جذب شونده بر روی سطح جذب اتفاق افتاده است و با توجه به مقدار R^2 به نظر می‌رسد در این مطالعه هم‌دهما غالب، هم‌دهما دوینین - رادشکوویچ بوده است هر چند که هم‌دهماهای تمکین و فروندلیچ نیز بخوبی فرایند جذب را می‌توانند توصیف کنند.

نتیجه‌های حاصل از مطالعه ترمودینامیک فرایند جذب رنگزای متیلن بلو توسط جذب MIL-101(Cr)@ZnO در نمودار شکل ۱۷ و جدول شماره (۳) ارائه شده است. پارامتر ΔG° در تمامی دماها منفی بدست آمد که بیانگر خودبه‌خودی بودن فرایند جذب است، همچنین افزایش مقادیر منفی ΔG° با افزایش دما، بیانگر این است که تمایل اتصال مولکول‌های رنگ با سطح جذب با افزایش دما بیشتر شده و در نتیجه جذب افزایش می‌یابد. مقادیر ΔG° بین صفر و -۲۰ کیلوژول برمول نشان می‌دهد که فرایند جذب سطحی از نوع فیزیکی است که تطابق خوبی با نتیجه‌ای که از مطالعات هم‌دهما‌ها گرفته شد دارد.



شکل ۱۶- نمودار هم‌دهما دوینین-رادشکوویچ برای جذب رنگزای متیلن بلو توسط جذب MIL-101(Cr)@ZnO

برای بدست آوردن ظرفیت جذب در فرایند جذب نیز از معادله ۱۵ استفاده شد.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{w} \quad (15)$$

در این معادله C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و نهایی رنگزای متیلن بلو (میلی گرم بر لیتر) می‌باشد، V حجم محلول (لیتر)، w جرم جذب (گرم)، q_t مقدار رنگ جذب شده در زمان t (میلی گرم بر لیتر) می‌باشد. در مطالعات مربوط به هم‌دهما‌ها کلیه پارامترها با توجه به معادله خط بدست آمده از آن هم‌دهما و با استفاده از عرض از مبدا و شیب خط بدست آمد. کل داده‌های بدست آمده از هم‌دهما‌ها همان‌طور که قبلاً اشاره گردید در جدول (۲) ارائه گردیده است. با توجه به جدول فوق در هم‌دهما لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب تک لایه (q_{max}) با مقدار $258/72$ میلی‌گرم جذب شونده بر گرم جذب در دمای ۴۰ درجه سلسیوس بدست آمد. ثابت K_L در این هم‌دهما درجه برهمکنش بین جذب شونده و جذب را نشان می‌دهد که هر چه مقدار آن بیشتر باشد نشان دهنده برهمکنش قوی تر بین جذب شونده و جذب است. مقادیر R_L بدست آمده در دماهای گوناگون نشان داد که جذب مطلوب $0 < R_L < 1$ اتفاق افتاده است. در مطالعات مربوط به هم‌دهما فروندلیچ، مقادیر $n > 1$ بیانگر فیزیکی بودن فرایند جذب و حاکی از برهمکنش ضعیف بین جذب و جذب شونده است که دلیل آن را می‌توان ناشی از جذب چند لایه بر روی سطح جذب دانست. در هم‌دهما تمکین ثابت A_T بیانگر انرژی پیوندی است و هر چه مقدار آن بیشتر باشد تعامل قابل توجه بین جذب - جذب شونده را نشان می‌دهد. مقادیر کم بدست آمده برای این ثابت در دماهای گوناگون بیانگر تعامل ناچیز بین جذب - جذب شونده است که به نوعی تاییدی بر فیزیکی بودن فرایند جذب است که پارامتر B_T نیز آن را تایید می‌کند زیرا $B_T < 8$

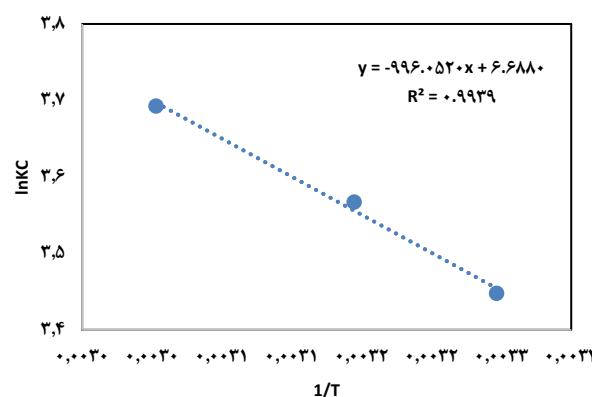
جدول ۲- پارامترهای بدست آمده از هم‌دماهای گوناگون جذب رنگزای متیلن بلو توسط جاذب MIL-101(Cr)@ZnO

| هم‌دمای تعادلی جذب | معادله خطی | رسم نمودار | پارامترها | دما (کلوین) | | |
|---------------------|--|--------------------------------|--|--|--|--|
| | | | | ۳۰۸ | ۳۱۳ | ۳۳۳ |
| لانگمویر | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} K_L}$ | $\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e | <ul style="list-style-type: none"> q_{max} K_L R^2 R_L | <ul style="list-style-type: none"> ۱۲۳/۴۵۶۸ ۰/۹۸۷۸ ۰/۴۰۰۵ ۰/۱۰۶۸۰۲ | <ul style="list-style-type: none"> ۲۸۵/۷۱۴۳ ۰/۱۵۰۲۱۵ ۰/۵۸۲۶ ۰/۴۳۶۴۰۲ | <ul style="list-style-type: none"> ۲۶۳/۱۵۷۹ ۰/۱۸۰۹۵۲ ۰/۴۸۰۹ ۰/۳۹۱۷۵۵ |
| فروندلیچ | $\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$ | $\log q_e$ vs $\log C_e$ | <ul style="list-style-type: none"> K_f n_F $\frac{1}{n_F}$ R^2 | <ul style="list-style-type: none"> ۴۱/۲۳۸۲۳ ۱/۶۰۸۷۵۲ ۰/۶۲۱۶ ۰/۹۴۱۵ | <ul style="list-style-type: none"> ۳۹/۸۵۶۵۸ ۱/۳۸۲۵۵۲ ۰/۷۲۳۳ ۰/۸۷۹ | <ul style="list-style-type: none"> ۴۳/۷۱۱۹۳ ۱/۴۶۷۵۶۷ ۰/۶۸۱۴ ۰/۷۶۱۶ |
| تمکین | $q_e = B_t \ln A_t + B_t \ln C_e$ | q_e vs $\ln C_e$ | <ul style="list-style-type: none"> B_t A_t $b = \frac{RT}{B_t}$ R^2 | <ul style="list-style-type: none"> ۴۷/۶۵۴ ۱/۸۹۴۴۳ ۵۳/۷۳۵۵۱ ۰/۹۶۱۸ | <ul style="list-style-type: none"> ۵۷/۱۹۲ ۱/۵۸۹۸۰۹ ۴۶/۲۲۷۶۵ ۰/۹۰۳ | <ul style="list-style-type: none"> ۵۴/۹۱۶ ۱/۸۲۳۱۶۱ ۵۰/۴۱۴۴۹ ۰/۸۱۷۱ |
| الوویج | $\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) = \ln K_E q_{max} - \frac{q_e}{q_{max}}$ | $\ln \frac{q_e}{C_e}$ vs q_e | <ul style="list-style-type: none"> K_E q_{max} R^2 | <ul style="list-style-type: none"> ۱/۰۲۷۵۸۵ ۱۴۲/۸۵۷۱ ۰/۷۰۰۲ | <ul style="list-style-type: none"> ۱/۰۱۱۰۳۹ ۳۳۳/۳۳۳۳ ۰/۲۲۲۷ | <ul style="list-style-type: none"> ۱/۰۰۷۶۸۶ ۴۷۶/۱۹۰۵ ۰/۰۶۴ |
| دوبینین - رادوشکویچ | $\ln q_e = \ln q_s - (\beta \varepsilon^2)$ | $\ln q_e$ vs ε^2 | <ul style="list-style-type: none"> q_s $\beta = K_{DR}$ $E = \frac{1}{\sqrt{2} \times K_{DR}}$ R^2 | <ul style="list-style-type: none"> ۱۱۴/۶۵۱۸ ۰/۴۸۰۸ ۱/۰۱۹۷۷ ۰/۹۷۶۷ | <ul style="list-style-type: none"> ۱۲۷/۳۴۵ ۰/۶۰۴۸ ۰/۹۰۹۲۴ ۰/۹۲۴۱ | <ul style="list-style-type: none"> ۱۳۰/۴۲۵ ۰/۵۰۱۵ ۰/۹۹۸۵۰ ۰/۸۱۸۱ |

جدول ۳- پارامترهای ترمودینامیکی جذب رنگزای متیلن بلو توسط جاذب MIL-101(Cr)@ZnO

| T (کلوین) | 1/T | K _C (لیتر بر گرم) | ΔG° (کیلوژول بر مول) | ΔH° (کیلوژول بر مول) | ΔS° (کیلوژول بر مول) |
|-----------|----------|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| ۳۰۸ | ۰/۰۰۳۲۴۷ | ۳۱/۴۲۸ | -۸/۸۲۸۵۶ | | |
| ۳۱۳ | ۰/۰۰۳۱۴۵ | ۳۵/۴۰۳۷۳ | -۹/۴۳۰۱۴ | | |
| ۳۳۳ | ۰/۰۰۳۰۰۳ | ۴۰/۱۳۶۰۵ | -۱۰/۲۲۲۳ | ۸/۲۸۱۱۶ | ۰/۰۵۵۶۰۴۰ |

پارامترهای ΔS° و ΔH° هر دو مثبت بدست آمد، مقدار مثبت ΔS° نشان‌دهنده‌ی افزایش بی‌نظمی و گویای افزایش تصادفی بودن احتمال برخورد در سطح مشترک جامد - مایع در طول فرآیند جذب است [۵۱]. مقدار مثبت ΔH° و منفی بودن شیب منحنی وانتیهوف (شکل ۱۷) نیز نشان دهنده‌ی گرماگیر بودن فرآیند جذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب است. نتیجه‌های بدست آمده تطابق خوبی با مطالعات کریمی و همکاران [۵۲]، تهرانی و همکاران [۵۳]، حق^۱ و همکاران [۵۴] و مولوی و همکاران [۵۵] که به ترتیب از جاذب‌های MOF-235, MIL-68(Al), Fe₃O₄@NH₂-MIL-101(Cr) و UiO-66 جهت حذف آلاینده‌ی مذکور استفاده کرده‌اند، دارد آنها نیز

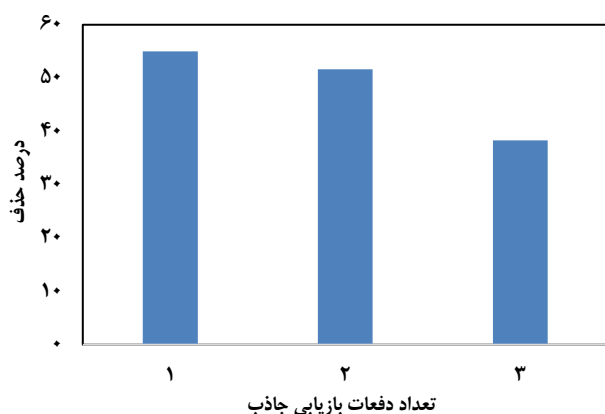


شکل ۱۷- نمودار ترمودینامیکی جذب رنگزای متیلن بلو توسط جاذب MIL-101(Cr)@ZnO

(۱) Haque E. et al

جدول ۴- مقایسه کارایی جاذب‌های دارای ساختار پیچیده در حذف رنگ متیلن بلو

| جاذب | حداکثر ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم) | زمان (دقیقه) | مرجع |
|--|---------------------------------------|-----------------|------------|
| Fe ₃ O ₄ @MOF-PAMAM | ۹۴۰/۷۶ | ۲۸ | [۱] |
| MIL-101(Fe) | ۵۸/۸۲ | ۵۰۰ | [۵۷] |
| Fe ₃ O ₄ -PSS@ZIF-67 | ۴۲ | ۴۲۰ | [۵۸] |
| Fe ₃ O ₄ @MIL-53(Al) | ۷۰/۸ | ۱۲۰ | [۵۹] |
| Zn(BDC)-MOF | ۲/۶۳۲ | ۱۲۰ | [۶۰] |
| PDA@ZIF-67 | ۱۰/۱۴ | ۸ | [۶۱] |
| Co-doped Fe(BDC)-MOF | ۲۳/۹۱۶ | ۱۴۴۰ | [۶۲] |
| ECPN/T@U | ۲۸/۷۱۴ | ۱۸۰ | [۶۳] |
| Zeolit@ZnO | ۶۲/۳۴۸ | ۶۰ | [۶۴] |
| ZIF-8-loaded UiO-66-NH ₂ | ۱۷۳ | ۱۴۴۰ | [۶۵] |
| MIL-101(Cr)@ZnO | ۲۸۵/۷۱۴۳ | ۶۰ | این مطالعه |



شکل ۱۸- قابلیت استفاده مجدد از جاذب MIL-101(Cr)@ZnO در حذف متیلن بلو

فروندلیج، تمکین، الوویج و دوبینین - رادوشکویج، جذب رنگ‌گرای متیلن بلو توسط جاذب MIL-101(Cr)@ZnO را مورد تحلیل و ارزیابی قرار داده است. نتیجه‌های ارزیابی‌ها نشان داد که برهمکنش جذب شونده با سطح جاذب برهمکنشی ضعیف و در چند لایه با فرآیندهای فیزیکی انجام می‌شود. به عبارتی مولکول‌های جذب شده دیگر مولکول‌های آزاد جذب شونده را جذب می‌کنند و با آنها مرتبط می‌شوند. جذب در مکان‌های گوناگون انرژی تحت یک فرآیند گرماگیر انجام شده و با مدل دوبینین-رادوشکویج بدلیل داشتن بالاترین مقدار رگرسیون ($R^2 = 0/9767$) بیشترین تطابق را دارد هر چند که سازگاری نسبتاً خوبی نیز با مدل‌های فروندلیج و تمکین دارد. مطالعات ترمودینامیکی

پارامترهای ترمودینامیکی ΔG° را منفی و پارامترهای ΔS° و ΔH° را مثبت بدست آوردند [۵۶].

به منظور مقایسه بررسی و مقایسه عملکرد نانو ساختار جاذب با سایر جاذب‌های معرفی شده در مطالعات سایر محققین مقایسه‌ای براساس مقادیر حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) آنها صورت گرفته است که در جدول ۴ ارائه شده است. همان‌طور که از نتیجه‌های این جدول مشاهده می‌گردد جاذب MIL-101(Cr)@ZnO در مقایسه با سایر جاذب‌های نانو ساختار خانواده ماف‌های MIL از قبیل MIL-101(Fe)، Fe₃O₄@MIL-53(Al) و همچنین سایر جاذب‌ها دارای کارایی چشمگیری در حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی است.

قابلیت استفاده مجدد از جاذب

افزایش فعالیت‌های صنعتی باعث می‌شود که مقدار زیادی فاضلاب وارد محیط زیست شده و آن را آلوده کند. در نتیجه، توسعه فرآیندهای تصفیه فاضلاب بدون ایجاد زباله ثانویه بسیار مهم است. علاوه بر حذف مطلوب آلاینده از محیط زیست توسط جاذب، دوام جاذب و قابلیت استفاده مجدد از آن، از معیارهای مهم انتخاب جاذب است و اگر نتوان از جاذب دوباره استفاده نمود جاذب خود به عنوان آلاینده‌ی محیط زیست محسوب شده و استفاده از آن از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست. بنابراین، احیای جاذب، یک عامل اساسی سازگار با محیط زیست خواهد بود که تاثیر بالایی بر روی کارایی جاذب دارد. جهت ارزیابی جاذب، امکان استفاده مجدد از آن تا سه مرتبه در شرایط بهینه آزمایشگاهی مورد ارزیابی قرار گرفت. در شکل ۱۸ راندمان حذف پس از سه بار استفاده از جاذب نشان داده شده است مطابق شکل، بار اول به دلیل وجود تعداد بیشتر محل جذب، جاذب بیشترین کارایی را دارد. در دفعات بعد به دلیل آسیب به سایت‌های جذب غیر قابل تجدید، کاهش راندمان حذف را نشان داده است. با این حال، پس از سومین بار استفاده از جاذب همان‌طور که در شکل مشخص است همچنان جاذب MIL-101(Cr)@ZnO توانایی حذف متیلن بلو را دارد، این را می‌توان به این واقعیت بیان کرد که هنوز به اندازه کافی سایت‌های فعال خالی پس از فرآیند جذب/واحد ۳ سیکلی وجود دارد. این نتیجه نشان می‌دهد که MIL-101(Cr)@ZnO می‌تواند یک جاذب کارا با قابلیت استفاده مجدد برای حذف متیلن بلو از محلول‌های آبی است.

نتیجه‌گیری

این مطالعه با استفاده از پنج مدل هم‌دما دو پارامتری لانگمویر،

تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک بابت همکاری‌های لازم برای انجام این پژوهش کمال قدردانی و تشکر را داشته باشند.

نشان داد که فرآیند جذب وابسته به دما بوده و با افزایش بی‌نظمی همراه است، انرژی آزاد گیبس تایید کرد که فرآیند جذب خودبخودی و فیزیکی است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۲۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۱۲

مراجع

- [1] Heidari, Y., Noroozian, E. Maghsoudi, S., [Electrospun Nanofibers of Cellulose Acetate/Metal Organic Framework-Third Generation PAMAM Dendrimer for the Removal of Methylene Blue From Aqueous Media](#), *Sci. Rep.*, **13**: 4924 (2023).
- [2] Moosavi S., Lai C.W., Gan S., Zamiri G., Akbarzadeh Pivehzhani O., Johan M.R., [Application of Efficient Magnetic Particles and Activated Carbon for Dye Removal from Wastewater](#), *ACS Omega*, **5(33)**: 20684–20697 (2020).
- [۳] چگنی، مهدیه؛ یوسفوند، حدیث، بررسی تخریب متیلن بلو از محلول‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۰(۴)**: ۴۳ تا ۵۴ (۱۴۰۰).
- [4] Kitagawa S., Kitaura R., Noro S., [Functional Porous Coordination Polymers](#), *Chem. Int. Ed.*, **43**: 2334-2375 (2004).
- [5] Long R., Long O.M., [The pervasive Chemistry of Metal–Organic Frameworks](#), *Chem. Soc. Rev.*, **38**: 1213-1214 (2009).
- [6] Rosi N.L., Eckert J., Eddaoudi M., Vodak D.T., Kim J., O’Keeffe M., Yaghi O.M., [Hydrogen Storage in Microporous Metalorganic Frameworks](#), *Science*, **300**: 1127-1129 (2003).
- [7] Wu H., Zhou W., Yildirim T., [High-Capacity Methane Storage in Metal–Organic Frameworks M2\(dhtp\): The Important Role of Open Metal Sites](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **131**: 4995-5000 (2009).
- [8] Zacher D., Shekhah O., Woll C., [Thin Films of Metal–Organic Frameworks](#), *Chem. Soc. Rev.*, **38**: 1418-1429 (2009).
- [9] Yang M., Vajeeston P., Ravindran P., Fjellvag H., Tilset M., [Revisiting Isoreticular MOFs of Alkaline Earth Metals: A Comprehensive Study on Phase Stability, Electronic Structure, Chemical Bonding, and Optical Properties of A–IRMOF-1 \(A = Be, Mg, Ca, Sr, Ba\)](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**: 10191-10203 (2011).
- [10] Jiang J.M., Xu Q., [Porous Metal–Organic Frameworks as Platforms for Functional Applications](#), *Chem. Commun.*, **47**: 3351-3370 (2011).
- [11] Sakata Y., Furukawa S., Kondo M., Hirai K., Horike N., Takashima Y., Uehara H., Louvain N., Meilikhov M., Tsuruoka T., Tsuruoka, [Shape-Memory Nanopores Induced in Coordination Frameworks by Crystal Downsizing](#), *Science*, **339**: 193-196 (2013).
- [12] Furukawa H., Ko N., Go B.Y., Aratani N., Choi S.B., Choi E., Yazaydin A.O., Snurr R.Q., O’Keeffe M., Kim J., [Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks](#), *Science*, **329**: 424-428 (2010).

- [13] Farha O.K., Yazaydin A.O., Eryazici I., Malliakas C.D., Hauser B.G., Kanatzidis M.G., Nguyen S.T., Snurr R.Q., Hupp J.T., [De Novo Synthesis of a Metal-Organic Framework Material Featuring Ultrahigh Surface Area and Gas Storage Capacities](#), *Nat. Chem.*, **2**: 944-948 (2010).
- [14] Wang Z., Zhang S., Chen Y., Zhang Z., Ma S., [Covalent Organic Frameworks for Separation Applications](#), *Chem. Soc. Rev.*, **49**: 708-735 (2020).
- [15] Rogacka J., Seremak A., Luna-Triguero A., Formalik F., Matito-Martos I., Firlej L., Calero S., Kuchta B., [High-Throughput Screening of Metal-Organic Frameworks for CO₂ and CH₄ Separation in the Presence of Water](#), *Chem. Eng. J.*, **403**: 126392 (2021).
- [16] Lin Y., Huang Y., Chen X., [Recent Advances in Metal-Organic Frameworks for Biomacromolecule Sensing](#), *Chemosensors*, **10**: 412 (2022).
- [17] Lai C., Wang Z., Qin L., Fu Y., et al., [Metal-Organic Frameworks as Burgeoning Materials for the Capture and Sensing of Indoor VOCs and Radon Gases](#), *Coord. Chem. Rev.*, **427**: 213565 (2021).
- [18] Yamada, T., Otsubo, K., Makiura R., Kitagawa H., [Designer Coordination Polymers: Dimensional Crossover Architectures and Proton Conduction](#), *Chem. Soc. Rev.*, **42**: 6655-6669 (2013).
- [19] Sadakiyo M., Okawa H., Shigematsu A., Ohba M., Yamada T., Kitagawa H., [Promotion of Low-Humidity Proton Conduction by Controlling Hydrophilicity in Layered Metal-Organic Frameworks](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **134**: 5472-5475 (2012).
- [20] Horcajada P., Gref R., Baati T., Allan P.K., Maurin G., Couvreur P., Férey G., Morris R.E., Serre C., [Metal-Organic Frameworks in Biomedicine](#), *Chem. Rev.*, **112**: 1232-1268 (2012).
- [21] Taylor-Pashow K.M., Della Rocca J., Xie Z., Tran S., Lin W., [Postsynthetic Modifications of Iron-Carboxylate Nanoscale Metalorganic Frameworks for Imaging and Drug Delivery](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **131**: 14261-14263 (2009).
- [22] Celeste A., Paolone A., Itié J.P., Borondics F., Joseph B., Grad O., Blanita G., [The Mesoporous Metal-Organic Framework MIL-101 at High Pressure](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **142**: 15012-15019 (2020).
- [23] Lee Y.R., Kim J., Ahn, W.S., [Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Mini Review](#), *Korean J. Chem. Eng.*, **30**: 1667-1680 (2013).
- [24] Corma A., García H., Xamena F.X., [Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis](#), *Chem. Rev.*, **110(8)**: 4606-4655 (2010).
- [25] Kaur H., Devi N., Siwal S.S., Alsanie W.F., Thakur M.K., Thakur V.K., [Metal-Organic Framework-Based Materials for Wastewater Treatment: Superior Adsorbent Materials for the Removal of Hazardous Pollutants](#), *ACS Omega*, **8(10)**: 9004-9030 (2023).
- [26] Hong D.-Y., Hwang Y.K., Serre C., Férey G., Chang J.-S., [Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis](#), *Adv. Funct. Mater.*, **19**: 1537-1552 (2009).
- [27] Zou M., Dong M., Zhao T., [Advances in Metal-Organic Frameworks MIL-101\(Cr\)](#), *Int. J. Mol. Sci.*, **23**: 9396 (2022).

- [28] Haghghi E., Zeinali S., Nanoporous MIL-101(Cr) as a Sensing Layer Coated on a Quartz Crystal Microbalance (QCM) Nanosensor to Detect Volatile Organic Compounds (VOCs)†, *RSC Adv.*, **9**:24460-24470 (2019).
- [29] Arslan I., Balcio glu I. A., Bahnemann D. W., Advanced Chemical Oxidation of Reactive Dyes in Simulated Dyehouse Effluents by Ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A Processes, *Dyes Pigments*, **47**: 207-218 (2000).
- [30] Namasivayam C., Maniasamy N., Gayatri K., Rani M., Ranganathan K., Removal of Dyes from Aqueous Solutions by Cellulosic Waste Orange Peel, *Bioresour. Technol.*, **57**: 37-43 (1997).
- [31] Kusuma H.S., Aigbe U.O., Ukhurebor K.E., Onyancha R.B., Okundaye B., Simbi I., Ama O.M., Darmokoesoemo H., Widyaningrum B.A., Osibote O.A., Balogun V.A., Biosorption of Methylene Blue Using Clove Leaves Waste Modified with Sodium Hydroxide, *Results in Chemistry*, **5**: 100778 (2023).
- [32] Abhinandan S., Dhiraj S., Sonochemically Synthesized Mesoporous Pyrophanite- MnTiO₃/TiO₂ Nanoparticles: Adsorbent for Removal of Commercial Malachite Green Dye, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **41**(8):2548-2560 (2022).
- [33] Li C., Xiong Z., Zhang J., Wu C., The Strengthening Role of the Amino Group in Metal–Organic Framework MIL-53 (Al) for Methylene Blue and Malachite Green Dye Adsorption, *Chem. Eng. J.*, **60**:3414-3422 (2015).
- [34] Sadiq H., Sher F., Sehar S., Lima E.C., Zhang S., Iqbal H.M.N., Zafar F., Nuhanović M., Green synthesis of ZnO nanoparticles from Syzygium Cumini Leaves Extract with Robust Photocatalysis Applications, *J. Mol. Liquids.*, **335**: 116567 (2021).
- [35] Narath S., Koroth S.K., Shankar S.S., George B., Mutta V., Waclawek S., Cernik M., Padil V.V.T., Varma R.S., Cinnamomum Tamala Leaf Extract Stabilized Zinc Oxide Nanoparticles, A Promising Photocatalyst for Methylene Blue Degradation, *Nanomaterials*, **11**: 1558 (2021).
- [36] Kahsay M.H., Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles Using Aqueous Extract of *Becium Grandiflorum* for Antimicrobial Activity and Adsorption of Methylene Blue, *Appl. Water Sci.*, **11**: 1866 (2021).
- [37] Muhammad W., Ullah N., Haroon M., Abbasi BH., Optical, Morphological and Biological Analysis of Zinc Oxide Nanoparticles (ZnO NPs) using Papaver Somniferum L, *RSC Adv.*, **9**: 29541-29548 (2019).
- [38] Jaffri S.B., Ahmad K.S., Neoteric Environmental Detoxification of Organic Pollutants and Pathogenic Microbes Via Green Synthesized ZnO Nanoparticles, *Environ. Technol.*, **40**: 3745-3761 (2019).
- [39] Motakef Kazemi N., Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution Using Zn₂(Bdc)₂(Dabco) Metal-Organic Framework and Its Polyurethane Nanocomposite, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **41**(12): 3950-3962 (2022).

- [40] Jawad A.H., Solehah Ahmad Norrahma S., Hamee, B.H., Ismail K., [Chitosan-Glyoxal Film as a Superior Adsorbent for Two Structurally Different Reactive and Acid Dyes: Adsorption and Mechanism Study](#), *Int. J. Biol.*, **135**: 569-581 (2019).
- [41] Jawad A.H., Sabar S., Azlan Mohd Ishak M., Wilson L.D., Solehah Ahmad Norrahma S., Talari M.K., Farhan A.M., [Microwave-Assisted Preparation of Mesoporous Activated Carbon from Coconut \(Cocos Nucifera\) Leaf by H3PO4-Activation for Methylene Blue Adsorption](#), *Chem. Eng. Commun.*, **204(10)**: 1563-5201 (2017).
- [42] Hoon Seo K., Markus J., Soshnikova V., Oh K.H., Anandapadmanaban G., Elizabeth Jimenez Perez Z., Mathiyalagan R., Kim Y.J., Yang D.C., [Facile and Green Synthesis of Zinc Oxide Particles by Stevia Rebaudiana and its in Vitro Photocatalytic Activity](#). *Inorg. Nano-Met. Chem.*, **49**: 1-6(2019).
- [۴۳] زمان، لادن؛ یوسفی، رامین؛ نیایی فر، محمد؛ حذف رنگ متیلن بلو به کمک نانو ذرات اکسید روی آلاینده شده با سرب، کنفرانس آب، پساب و پسماند، ایران، ۶: (۱۳۹۴).
- [۴۴] خان محمدی، مرتضی؛ رحمانی، فرهاد؛ رهبر شهروزی، جواد؛ تثبیت نانوذره‌های کاتالیستی نوری TiO₂ بر روی جاذب متخلخل مزوروزنه MCM ۴۱-به منظور پالایش آب آلوده به آنتی بیوتیک تتراسایکلین، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۱(۱): ۲۱۹ تا ۲۳۳ (۱۴۰۱).
- [۴۵] غیث آبادی فراهانی، معصومه؛ خانلرخانی، علی؛ کاظم زاد، محمود؛ آقابرازی، بهزاد، حذف جذبی BTEX از محلول آبی توسط چارچوب آلی فلزی MOF-199، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۰(۴): ۱۷۵ تا ۱۷۶ (۱۴۰۰).
- [۴۶] بابا پور، عزیز، بررسی نانوذره‌های مغناطیسی پوشش داده شده با SBA-۱۵ و گروه‌های عاملی آمین دار به منظور جداسازی فلزهای و Cr⁴⁺ و Fe³⁺ از محلول‌های آلوده به فلزهای سنگین، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۰(۳): ۳۷ تا ۴۷ (۱۴۰۰).
- [۴۷] اسماعیل زاده، علیرضا؛ حشمت پور، فلورا؛ عبدی خانی، مرضیه السادات، بررسی کارایی نانو کامپوزیت Sr-Ce- ZnO/Hap در تخریب کاتالیستی نوری آلاینده رودامین B در حضور نور مرئی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۱(۳): ۸۵ تا ۹۶ (۱۴۰۱).
- [۴۸] گلبابایی، فریده؛ قهری، اصغر؛ صعودی، محمدرضا؛ رحیمی فروشانی، عباس؛ تیرگر، آرام، مطالعه‌های تعادل و سینتیک جذب زیستی کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از دانه‌های پلیمر زانتان B82، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۰(۲): ۱۱ تا ۲۴ (۱۳۹۰).
- [49] Banerjee S., Chattopadyaya M.C., [Adsorption Characteristics for the Removal of a Toxic Dye, Tartrazine from Aqueous Solutions by a Low Cost Agricultural by-Product](#), *Arab. J. Chem.*, **10**: 51629-51638 (2017).
- [50] Ragadhita R., Nandiyanto A.B.D., [How to Calculate Adsorption Isotherms of Particles Using Two-Parameter Monolayer Adsorption Models and Equations](#), *Indones. J. Sci. Technol.*, **6**: 205-234 (2021).

- [51] Fu J., Chen Z., Wang M., Zhang J., Han R., Xu Q., [Adsorption \(Poly Pamine Micropheres\): Kinetics, Isotherm, Thermodynamics and Mechanism Analysis](#), *Chem. Eng. J.*, **259**: 53-61 (2015).
- [52] Karimi M.A., Masrouri H., Mirbagheri M.A., Andishgar S., Pourshamsi T., [Synthesis of a New Magnetic Metal–Organic Framework Nanocomposite and its Application in Methylene Blue Removal from Aqueous Solution](#), *J. Chin. Chem. Soc.*, **65**: 1229-1238 (2018).
- [53] Tehrani M.S., Zare-Dorabei R., [Competitive Removal of Hazardous Dyes from Aqueous Solution by MIL-68\(Al\): Derivative Spectrophotometric Method and Response Surface Methodology Approach](#). *Spectrochim. Acta Part A Mol, Biomol. Spectrosc.*, **160**: 8-18 (2016).
- [54] Haque E., Jun J.W., Jhung S.H., [Adsorptive Removal of Methyl Orange and Methylene Blue from Aqueous Solution with a Metal-Organic Framework Material, Iron Terephthalate \(MOF-235\)](#), *J. Hazard. Mater.*, **185**: 507-511 (2011).
- [55] Molavi H., Hakimian A., Shojaei A., Raeiszadeh M., [Selective Dye Adsorption by Highly Water Stable Metal-Organic Framework: Long Term Stability Analysis in Aqueous Media](#), *Appl. Surf. Sci.*, **445**: 424-436 (2018).
- [56] Beydaghdari M., Hooriabad Saboor F., Babapoor A., Karve, V.V., Asgari M., [Recent Advances in MOF-Based Adsorbents for Dye Removal from the Aquatic Environment](#), *Energies*, **15**: 2023 (2022).
- [57] Eltaweila A.S., El-Monaema E.M.A., Omer A.M., Khalifaa R. E., El-Latific M.M.A., El-Subruiti G.M., [Efficient Removal of Toxic Methylene Blue \(MB\) Dye from Aqueous Solution Using a Metal-Organic Framework \(MOF\) MIL-101\(Fe\): Isotherms, Kinetics, and Thermodynamic Studies](#), *Desalination Water Treat*, **189**: 395–407 (2020).
- [58] Xue Y., Xiang P., Wang H., Jiang Y., Long Y., Lian H., Shi W., [Mechanistic Insights into Selective Adsorption and Separation of Multi-Component Anionic Dyes Using Magnetic Zeolite Imidazolate Framework–67 Composites](#), *J. Mol. Liq.* **296**: 111990 (2019).
- [59] Zhang G., Wo R., Sun Z., Hao G., Liu G., Zhang Y., Guo H., Jiang W., [Effective Magnetic MOFs Adsorbent for the Removal of Bisphenol A, Tetracycline, Congo Red and Methylene Blue Pollutions](#), *Nanomaterials*, **11(8)**: 1917 (2021).
- [60] Elsherbiny A.S., Rady A., Abdelhameed R.M., Gemeay A.H., [Efficiency and Selectivity of Cost-Effective Zn-MOF for Dye Removal, Kinetic and Thermodynamic Approach](#), *Environ. Sci. Pollut. Res.*, (2023).
- [61] Hajnaja M., Khorshidi A., Gilani A.G., Verpoort F., [Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Polydopamine@Zeolitic Imidazolate-67](#), *Res. Sq*, (2021).
- [62] Soni S., Bajpai P.K., Mittal J., Arora C., [Utilisation of Cobalt Doped Iron Based MOF for Enhanced Removal and Recovery of Methylene Blue Dye from Waste Water](#), *J. Mol. Liq.*, **314**: 113642–113654 (2020).
- [63] Ahmadijokani F., Molavi H., Bahi A., Wuttke S., Kamkar M., Rojas O.J., Ko F., Arjmand.M., [Electrospun Nanofibers of Chitosan/Polyvinyl Alcohol/Uio-66/ Nanodiamond: Versatile Adsorbents for Wastewater Remediation and Organic Dye Removal](#), *Chem. Eng. J.*, **457(1)**: 141176 (2023).

[۶۴] وثوقی، مهدی؛ عین‌اله زاده، نگار، بررسی کارایی فرایند جذب Zeolite@ZnO در حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی، طلوع بهداشت، ۲۰(۴): ۷۹ تا ۹۲ (۱۴۰۰).

[65] Zhang H., Shi X., Li J., Kumar P., Liu B., [Selective dye Adsorption by Zeolitic Imidazolate Framework-8loadedUiO-66-NH₂](#), *Nanomaterials*, **9**: 1283 (2019).