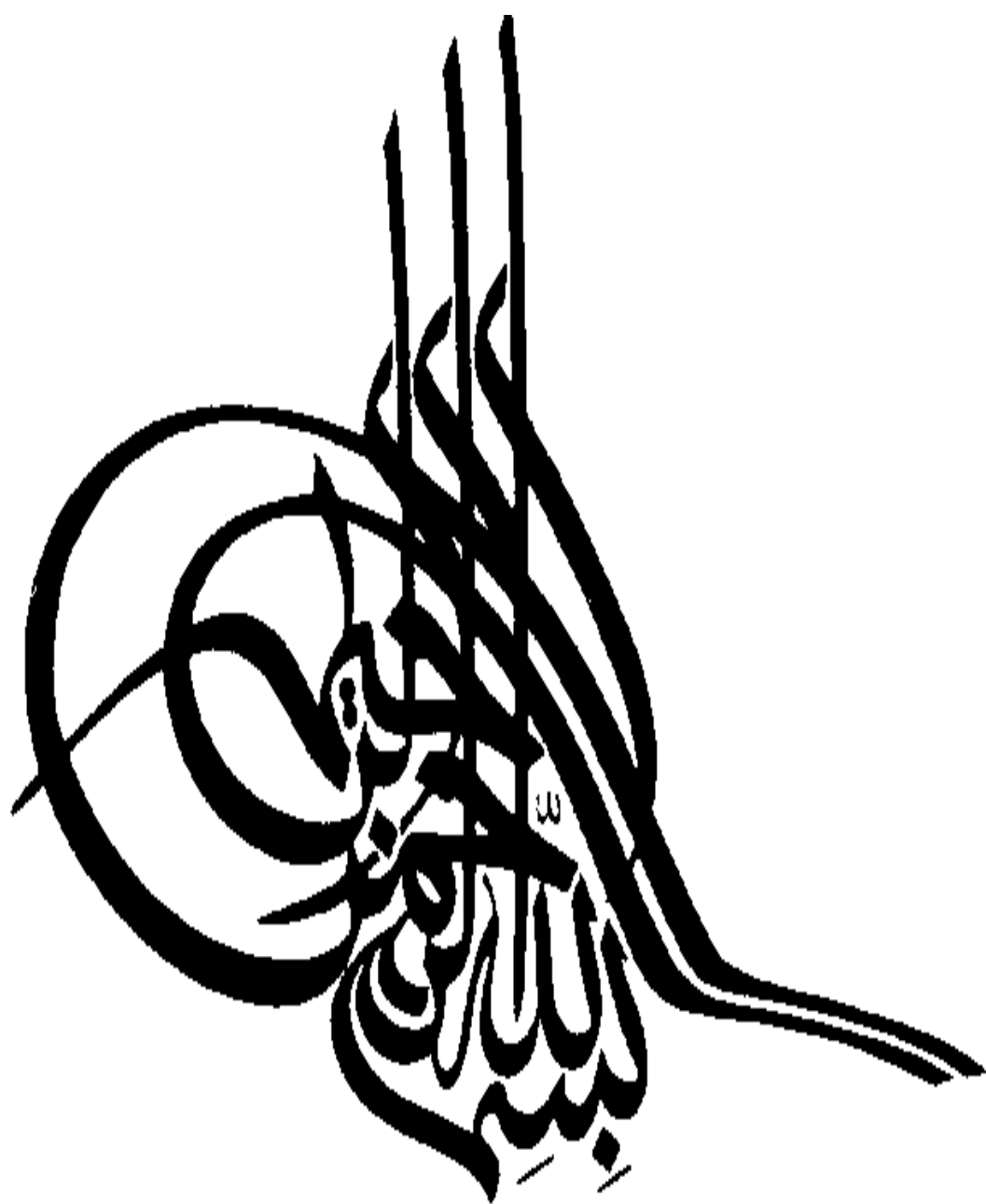






دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک

مهندسی معدن، محیط زیست

پایان نامه کارشناسی ارشد

اصلاح سطح جاذب قالب فلز - آلی برای رنگبری پساب رنگی

هادی سبحانی باجگیران

اساتید راهنما :

دکتر کیومرث سیف پناهی شعبانی

پروفسور نیازمحمد محمودی

آبان ۱۴۰۰

در این صفحه صورتجلسه دفاع را قرار دهید. لازم است پس از صحافی این صفحه مجدداً توسط دانشکده مهر گردد و استاد راهنمت با امضای خود اصلاحات پایان نامه را تایید کند.

تعهد نامه

اینجانب هادی سبحانی باجگیران دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی معدن-گرایش محیط زیست دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه اصلاح سطح جاذب قالب فلز - آلی برای رنگبری پساب رنگی تحت راهنمایی استاد کیومرث سیف پناهی شعبانی متعهد میشوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- دراستفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیاز در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود و میباید مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج ازپایان نامه رعایت گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، درموردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است، اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاقی انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرجه ، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود. استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این پایان نامه، قالب فلز – آلی ZIF-67 (قالب زئولیتی ایمیدازولی Zeolitic imidazolate framework) سنتز و به وسیله آنالیزهای FT-IR، SEM و XRD شناسایی شد. سپس ZIF-67 با ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان اصلاح گردید تا NH₂-ZIF-67 سنتز شود. مواد سنتز شده ZIF-67 و NH₂-ZIF-67 برای حذف رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ استفاده گردید. اثر مقدار جاذب، pH محلول و غلظت ابتدایی آلاینده بر رنگبری مطالعه شد. نتایج نشان داد قابلیت جاذب اصلاح شده (NH₂-ZIF-67) برای حذف رنگزا نسبت به جاذب خام (ZIF-67) بیشتر است. مقدار جذب رنگزا در مقادیر pH پایین تر زیاد است. درصد حذف رنگزای DR23 در شرایط بهینه به صورت کامل بود. افزایش مقدار جاذب و کاهش pH موجب افزایش درصد رنگبری می شود و افزایش غلظت آلاینده، موجب کاهش درصد حذف رنگزا در فرآیند است. سینتیک حذف رنگزا با مدل های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای بررسی شد. رنگبری از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت نمود. داده های تجربی با ایزوترم های لانگمویر، فروندلیش و تمپکین نیز مطابقت داده شد. فرآیند رنگبری از ایزوترم لانگمویر پیروی می کند. نتایج نشان داد که NH₂-ZIF-67 به عنوان جاذب اصلاح شده با ظرفیت جذب بالا می تواند جایگزین مناسبی برای رنگبری از محلول های آبی باشد.

کلمات کلیدی:

قالب فلز – آلی، قالب زئولیتی ایمیدازولی، رنگبری، پساب، اصلاح سطح

چکیده

فصل اول: مقدمه و مرور مطالب

۲	۱-۱. مقدمه
۵	۲-۱. جذب سطحی
۸	۳-۱. قالب فلز - آلی
۱۵	۴-۱. مرور منابع و کارهای انجام شده
۲۴	۵-۱. پایان نامه

فصل دوم: روشهای تجربی

۲۶	۱-۲. مواد شیمیایی
۲۷	۲-۲. دستگاههای مورد استفاده
۲۸	۳-۲. سنتز مواد
۲۸	۲-۳-۱. سنتز ZIF-67
۲۸	۲-۳-۲. اصلاح سطح ZIF-67 با ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان و تهیه NH ₂ -ZIF-67
۲۹	۴-۲. شناسایی خواص ZIF-67

۲۹	۵-۲. فرآیند رنگبری رنگزا
۳۰	۶-۲. سینتیک و ایزوترم رنگبری
	فصل سوم: نتایج و بحث
۳۲	۱-۳. شناسایی ZIF-67 سنتز شده
۳۵	۲-۳. عوامل موثر بر کارایی حذف رنگزای مستقیم قرمز با ZIF-67 و NH ₂ -ZIF-67
	ZIF-67
۳۵	۱-۲-۳. مقدار جاذب
۳۸	۲-۲-۳. مقدار pH محلول
۳۹	۳-۲-۳. غلظت رنگزا
۴۲	۳-۳. سینتیک حذف رنگزای مستقیم قرمز با ZIF-67 و NH ₂ -ZIF-67
۴۸	۴-۳. ایزوترم حذف رنگزای مستقیم قرمز با ZIF-67 و NH ₂ -ZIF-67
۵۴	۳-۵. مقایسه ظرفیت جذب ZIF-67 و NH ₂ -ZIF-67 با جاذبهای دیگر
	فصل چهارم: نتیجه گیری و پیشنهادات
۵۶	نتیجه گیری و پیشنهادات
۵۹	مراجع

۲۶	شکل ۲-۱. ساختار شیمیایی رنگزای DR23.
۳۳	شکل ۳-۱. طیف FTIR ماده ZIF-67.
۳۴	شکل ۳-۲. تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی ZIF-67.
۳۵	شکل ۳-۳. الگوی پراش اشعه ایکس ZIF-67.
۳۷	شکل ۳-۴. اثر مقدار جاذب بر رنگبری رنگزای مستقیم قرمز با جاذب ZIF-67 و NH ₂ -ZIF-67
۳۹	شکل ۳-۵. تاثیر مقدار pH محلول بر حذف رنگزای مستقیم قرمز با جاذب ZIF-67 و NH ₂ -ZIF-67
۴۱	شکل ۳-۶. اثر غلظت رنگزا بر رنگبری رنگزای مستقیم قرمز با جاذب ZIF-67 و NH ₂ -ZIF-67
۴۴	شکل ۳-۷. بررسی سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای رنگبری رنگزای مستقیم قرمز با ZIF-67
۴۵	شکل ۳-۸. بررسی سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای رنگبری رنگزای مستقیم قرمز با NH ₂ -ZIF-67
۵۰	شکل ۳-۹. ایزوترم لانگمویر، فروندلیش و تمپکین رنگبری رنگزای مستقیم قرمز روی جاذب ZIF-67
۵۱	شکل ۳-۱۰. ایزوترم لانگمویر، فروندلیش و تمپکین رنگبری رنگزای مستقیم قرمز روی جاذب NH ₂ -ZIF-67

۲۶	جدول ۱-۲. مشخصات رنگزای مورد استفاده
۴۶	جدول ۱-۳. ثوابت سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای رنگبری رنگزای مستقیم قرمز با ZIF-67
۴۷	جدول ۲-۳. ثوابت سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای رنگبری رنگزای مستقیم قرمز با NH ₂ -ZIF-67
۵۲	جدول ۳-۳. ثوابت ایزوترم لانگمویر، فروندلیش و تمپکین رنگبری رنگزای مستقیم قرمز روی جاذب ZIF-67
۵۳	جدول ۴-۳. ثوابت ایزوترم لانگمویر، فروندلیش و تمپکین رنگبری رنگزای مستقیم قرمز روی جاذب NH ₂ -ZIF-67
۵۴	جدول ۵-۳. مقدار رنگزای مستقیم قرمز جذب شده بر روی جاذب های گوناگون.

فصل اول: مقدمه و مرور مطالب

پساب های صنایع مختلف مانند رنگ، نساجی، آرایشی و بهداشتی، چاپ، کاغذسازی و نظایر آن حاوی مواد شیمیایی گوناگونی هستند و تخلیه آنها به محیط زیست بدون تصفیه مناسب صدمات غیر قابل جبران به بار می آورد. برخی از مواد موجود در این پسابها سمی و حتی سرطان زا می باشند. رنگها از مهمترین آلاینده های آبی هستند که در صنایع متعددی مانند نساجی، چرم و نظایر آن استفاده می شوند. رنگها به صورت طبیعی یا سنتزی هستند و دارای گروه های مختلفی مثل آزو، آنتراکینون و... می باشند. سالانه بیش از ۰/۷ میلیون تن رنگهای سنتزی آلی در سراسر جهان تولید می گردد. همچنین بیش از ۱۰۰۰۰ نوع رنگزا و رنگدانه مختلف در صنایع گوناگون به کار می روند. از این رو یافتن فرآیندهای موثر تصفیه امری لازم و ضروری است. رنگها جز اولین آلاینده های شناخته شده هستند حتی انتشار کمی از آنها در محیط زیست خسارات جبران ناپذیری را به محیط زیست وارد می کند [۷-۱]. برای حذف رنگزا از پساب روش های مختلفی انجام شده است. فناوری های حاضر جهت حذف مواد رنگزا به سه بخش بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی تقسیم بندی شده است.

در فرآیند تصفیه بیولوژیکی از یک میکروارگانیسم و یا ترکیبات زیستی برای حذف آلاینده استفاده می شود. این فرآیند رایج ترین و گسترده ترین روش برای تصفیه پساب است و برای حذف رنگهای مختلف استفاده می گردد. قیمت نسبتا ارزان هزینه های کم اجرایی و محصولات پایانی غیر سمی از مزایای این روش می باشد. روش تجزیه بیولوژیکی مانند تجزیه میکروبی، رنگبری قارچی عموماً برای آلاینده های صنعتی استفاده می شوند چون اکثر میکروارگانیسم ها همچون باکتری، جلبک و قارچ قادر به تجمع و

سپس تجزیه آلاینده های مختلف هستند. این فرآیند در مقایسه با سایر فرآیندها، اقتصادی ترین راهکار است. با وجود این که بسیاری از مولکولهای آلی تجزیه می شوند، بسیاری از رنگها به دلیل ساختار شیمیایی پیچیده و منشا آلی سنتزی خود، در مقابل این فرآیند، مقاوم هستند [۸-۱۲].

در فرآیند تصفیه شیمیایی از یک روش شیمیایی برای حذف آلاینده استفاده می شود. روش های شیمیایی مختلفی مانند الکتروشیمیایی و ازناسیون وجود دارد. فرآیند الکتروشیمیایی می تواند به عنوان یک روش تصفیه برای حذف آلاینده ها به کار رود. رنگبری می تواند توسط الکترواکسیداسیون با آندهای غیر محلول انجام شود. فرآیند ازناسیون نیز یکی از روش های موثر برای رنگبری پساب های رنگی می باشد. ازن یک اکسید کننده قوی است و به سرعت با اکثر ترکیبات آلی واکنش می دهد. ازناسیون یک فرآیند کارآمد در رنگبری پساب های حاوی رنگهای راکتیو می باشد. رنگبری بوسیله ازن سریع، اما آهسته است. معمولاً ازناسیون به ندرت قابلیت معدنی کردن کامل ترکیبات آلی و تبدیل آنها به دی اکسید کربن و آب را دارد [۱۵-۱۳].

در فرآیند تصفیه فیزیکی از یک روش فیزیکی استفاده می شود. یعنی آلاینده به صورت دست نخورده از پساب جدا می گردد. فرآیندهای فیزیکی مختلفی مانند فرآیندهای فیلتراسیون غشایی (میکروفیلتراسیون، نانوفیلتراسیون، اسمز معکوس) و فناوریهای جذب به طور گسترده استفاده می شوند. میکروفیلتراسیون بدلیل منافذ بزرگ استفاده زیادی برای تصفیه پساب ندارد. اشکال اصلی فرآیند های غشایی این است که طول عمر غشاها قبل از گرفتگی آن ها کم است. اسمز معکوس یک فرآیند موثر برای رنگبری است و فرآیند نمک گیری برای طیف متنوعی از پساب های رنگی انجام میشود. ترکیب آب تصفیه

شده با روش اسمز معکوس به آب خالص نزدیکتر است [۱۶-۲۱]. این فرآیند یک روش بسیار جذاب و مناسب برای تصفیه آب های آلوده می باشد به خصوص اگر که جاذب مورد مصرف گران نبوده و نیازمند مرحله آماده سازی مقدماتی قبل از کاربرد نیز نباشد. در میان این روش ها جذب یک فرآیند جداسازی بسیار مشهور و همچنین یک فرآیند برتر نسبت به سایر فناوری ها می باشد. از دلایل این امر می توان به قیمت اولیه، انعطاف پذیری، طراحی ساده، عملکرد آسان و عدم حساسیت به آلاینده های سمی اشاره کرد. علاوه بر این جذب سبب تشکیل مواد مضر نمی گردد [۲۲].

۱-۲. جذب سطحی

جذب سطحی شامل تجمع مولکولهای حل شده یک ماده در یک حلال بر روی سطح ذره جامد می باشد. به طور کلی جذب سطحی یک فرآیند انتقال جرم است و به عنوان تراکم مواد در هنگام تماس دو فاز تعریف می گردد. جذب سطحی می تواند در بین فازهای مایع - مایع، گاز - مایع یا مایع-جامد باشد. موادی که ترکیبات شیمیایی روی آن جذب گردد به جاذب (Adsorbent) و ترکیباتی که جذب می شوند به مواد جذب شونده (Adsorbate) معروف هستند. فرآیند جذب سطحی روش خوبی برای حذف مواد سمی از آب نسبت به سایر روش های تصفیه فیزیکی دیگر می باشد. کارایی بالای روش جذب سطحی برای حذف آلاینده ها و مقرون به صرفه بودن آن از لحاظ اقتصادی این برتری را ایجاد می کند. علاوه بر این توانایی جذب سطحی برای حذف مواد شیمیایی و سمی بدون تغییر کیفیت آب و بدون برجا گذاشتن محصول سمی تولیدی جانبی موجب شده است که استفاده از فرآیند جذب سطحی در مقابل دیگر فرآیندها افزایش یابد. همچنین با این روش میتوان بازیافت مواد با ارزش و گران قیمت از پساب ها طی فرآیند واجذب سطحی را انجام داد که مزیت دیگری برای این روش به حساب می آید. می توان با این روش، رنگرها را به راحتی از پساب حذف کرد [۲۳]. در طول فرآیند جذب سطحی مولکولهای حل شونده از محلول خارج شده و توسط جاذب، جذب می شوند.

به طور کلی مراحل جذب رنگزا توسط جاذب شامل چهار مرحله زیر می باشد:

۱- مهاجرت رنگزا از توده محلول به سطح جاذب

۲- نفوذ رنگزا از لایه مرزی به روی سطح جاذب

۳- انتقال مواد رنگزا روی سطح به داخل خلل و فرج جاذب

۴- جذب رنگزا در یک مکان فعال روی سطح ماده جاذب

مقدار آلاینده ایی که می تواند توسط جاذب جذب گردد به عوامل مختلفی مانند میزان جاذب،

غلظت اولیه رنگزا، زمان تماس و pH بستگی دارد [۲۴].

یکی از عوامل موثر در میزان رنگبری مقدار جاذب می باشد. رابطه خطی مستقیم بین حذف رنگزا و

مقدار جاذب وجود دارد و با افزایش مقدار آن تا حد بهینه، میزان رنگبری افزایش می یابد. باافزایش میزان

جاذب زمان به تعادل رسیدن فرآیند جذب آلاینده کاهش می یابد. افزایش در جذب با مقدار جاذب به دلیل

زیاد شدن سطح جاذب و میزان دسترسی بیشتر به مکان های جاذب می باشد [۲۴].

با افزایش غلظت آلاینده مقدار در صد حذف کاهش می یابد. مقدار آلاینده جذب شده روی جاذب

با افزایش غلظت اولیه موجود در محلول افزایش می یابد. این امر به دلیل افزایش نیروی محرکه گرادیان

غلظت با غلظت اولیه بالاتری از آلاینده است. در غلظت اولیه پایین، جذب روی جاذب بسیار شدید است و

به سرعت به تعادل می رسند. این امر بیانگر تشکیل پوششی تک لایه از مولکولها در سطح خارجی جاذب

می باشد. در یک مقدار مشخص از جاذب، با افزایش غلظت آلاینده، مقدار ماده جذب شده افزایش و در صد

جذب کاهش می یابد. به بیان دیگر، غلظت باقی مانده مولکولهای رنگزا در غلظت های اولیه بالاتر، بیشتر

است [۲۴].

زمان تماس یک عامل مهم در فرآیند جذب است. ظرفیت جذب و بازده حذف رنگزا توسط جاذب با

زمان تماس رابطه مستقیم دارد. در طی فرآیند، سطح جاذب توسط مولکولهای ماده جذب شده مسدود و با

گذشت زمان پوشانیده می شود [۲۴].

مقدار pH محلول روی بار سطحی جاذب بلکه روی ظرفیت جذب نیز اثر می گذارد. مقدار pH

محلول نقش مهمی را در کل فرآیند و ظرفیت جذب ایفا می نماید و علاوه بر بار سطحی جاذب، درجه

یونیزاسیون مواد موجود در محلول و تفکیک گروه های عاملی در مکان های فعال جاذب را نیز تحت تاثیر

قرار میدهد. محققان معتقدند که تاثیر pH، نقش ضروری را در جاذبه الکترواستاتیکی بین جاذب و رنگزای

هدف ایفا می نماید. این عامل زمانی مطرح می شود که جذب شونده به صورت یونی باشد ولی چون

مولکولهای خنثی نیز می توانند دو قطبی باشند بنابراین ممکن است برای اینگونه مولکولها نیز مهم باشد. در

واقع از آنجایی که یون های H^+ و OH^- به شدت جذب سطح می شوند بنابراین می توانند بار سطحی

جاذب را تغییر دهند [۲۵].

۳-۱. قالب فلز - آلی

قالبهای فلز-آلی (MOF: Metal-organic framework) گروه جدیدی از ترکیبات متخلخل هستند که به صورت گسترده بررسی و مطالعه شده اند و از دو بخش اصلی ساخته شدند بخش اول مراکز فلزی یا کلاسترهای فلزی چند اتمی (گره ها) است که میتوانند از فلزات روی، کادمیم، آهن، کبالت، آلومینیوم، نیکل، زیرکونیوم و غیره باشند. بخش دوم لیگاندهای (اتصال دهنده ها) دو یا چند دندانه گاهی عاملدار کربوکسیلاتی و یا ایمیدازولی است که به مراکز فلزی کوئوردینه شده و اتصال آنها را به وجود میآورند [۲۶].

از اواخر سال ۱۹۵۰ و اوایل دهه ۱۹۶۰ MOF ها شناخته شدند. اما تحقیقات به طور جدی در این زمینه تا ابتدای قرن ۲۱ صورت نگرفته بود، تا این که در نتیجه تحقیقات دوباره دانشمندان به ویژه کسانی مانند کیتاگوا و باقی این دسته از ترکیبات مورد توجه قرار گرفتند [۲۷]. تحقیقات روی این دسته از مواد از زمان اولین گزارش تا به حال، پیشرفت زیادی کرده است. با توجه به کاربردی که از این مواد مدنظر است، نیازمند طراحی مناسب ساختارهای آنها و انتخاب دقیق لیگاندهای آلی با گروه های عاملی مناسب و یونهای فلزی با جهت گیری ویژه می باشند [۲۸]. قالب فلز-آلی وابسته به اتم فلز و ترکیب آلی ممکن است با ساختارهای یک، دو و یا سه بعدی ایجاد شود [۲۹]. برای اتصال دهنده های آلی انتخابهای فراوان وجود دارد. در عمل لیگاندهای با ساختار سخت تر ارجحیت دارند. این ارجحیت بخاطر این است که با این نوع لیگاندها، ساختار قالب فلز-آلی در سنتز بهتر قابل پیش بینی می باشد. علاوه بر این هر چه قالب فلز-آلی در لیگاند سخت تر باشد، بعد از برداشتن حلال از درون شبکه، حفرات بازتر و قابل دسترس تر خواهد بود [۳۰]. اتصال دهنده های آلی و یا همان لینکرها از نظر الکتریکی می توانند بدون بار، دارای بار مثبت و یا بار منفی باشند. این

لینکرها در ساختار سه بعدی قالبهای آلی فلزی بیشتر نقش ستون را دارند. در بین لینکهای آنیونی بیشترین کاربرد را لینکهای کربوکسیلات دارند. این لینکها توانایی بسیار بالایی در جمع آوری یونهای فلزی و تبدیل آنها به خوشه های فلزی و افزایش استحکام ساختار قالب فلزی-آلی دارند. از لیگاندهای کاتیونی نسبت به دو نوع دیگر لیگاند، کمتر استفاده شده است. علت این امر نیز بار مثبت اتصال دهنده ها و تمایل کم کاتیون های فلزی به بار مثبت به خاطر دافعه الکترواستاتیک می باشد [۳۱].

قالبهای فلز-آلی بخاطر ویژگیهای خوبی نظیر سطح ویژه بالا، تنوع ساختاری، قابلیت کامپوزیت کردن و قابلیت تنظیم پذیری تخلخلها یکی از مواد مناسب برای بکارگیری به عنوان جاذب هستند. مقالات مروری زیادی با تمرکز بر سنتز مزوحفره قالبهای فلز-آلی [۳۲]، حذف فلزات سنگین [۳۳]، حذف فلزات رادیواکتیو [۳۴]، حذف آلاینده های آروماتیک [۳۵] و به طور خاص حذف رنگزهای آزو [۳۶] در زمینه های سنتز و کاربرد قالبهای فلز-آلی منتشر شده است. یکی از خواص ویژه قالبهای فلز-آلی که مطالعه گسترده ای را به خود اختصاص داده است، تخلخل می باشد. تعریف مشخص در مورد واژه تخلخل موجود نبوده و همین سبب شده است که تعداد زیادی از پلیمرهای کوئوردیناسیونی که فضاهای خالی آنها به وسیله حلال یا یون مخالف پر شده است، متخلخل گزارش شوند، در حالی که مشاهده عینی حفره ها دلیل بر تخلخل ترکیب نمی باشد و خاصیت تخلخل آن را تایید نمی نماید. در واقع حفره ها به صورت فضاهای بازی تعریف می شوند که سیالات یا جامدات می توانند درون آنها قرار بگیرند و یا از آنها عبور نمایند. بنابراین برای اینکه ماده ای ترکیب متخلخل نامیده شود، علاوه بر مشاهدات ساختاری باید خاصیت تخلخل آن از طریق مطالعات ایزوترم جذب-واجذب گاز به اثبات برسد، حفره هایی که در ترکیبات شبکه های

متخلخل وجود دارند، دارای یک اندازه و توزیع شکل مشخص در مقایسه با دیگر ترکیبات متخلخل می باشند. براساس تعریف آیوپاک، مواد متخلخل به سه دسته تقسیم می شوند:

دسته اول مواد میکرو حفره (موادی با حفره‌هایی با قطر کمتر از ۲ نانومتر)، دسته دوم مواد مزوحفره (موادی دربرگیرنده حفره‌هایی با قطر بین ۲ تا ۵۰ نانومتر) و دسته آخر مواد ماکرو حفره (موادی با حفره‌هایی با قطر بزرگ تر از ۵۰ نانومتر) حضور حفره‌ها در مواد نانوساختار خواص فیزیکی و شیمیایی آنها را ارتقا می‌دهد.

اکثر قالبهای فلز-آلی (MOFs) در محدوده ۱-۵ سایز حفره نانو و میکرومتخلخل قرار می گیرند [۳۷]. به طور کلی طبیعت سعی می کند تا از وجود هر گونه فضای خالی اجتناب نماید. به همین ترتیب، هر گونه فضای خالی یا حفره که در سنتز MOFها ایجاد می شود معمولاً به وسیله مولکولهای حلال مهمان (معمولاً دی متیل فرمامید (DMF)، آب، اتانول و متانول) و یا یونهای مخالف پر می شود. در نتیجه حاصل کار، ایجاد شبکه ۱-ای است که کاملاً فشرده بوده که در آن فضایی خالی نیست. و عملاً ترکیبی را می توان دارای تخلخل دائمی برشمرد که پس از بیرون آمدن گونه های مهمان، دارای حفرات باقیمانده و در دسترس باشد، ساختار ترکیب حفظ شده و بهم نریزد [۳۸].

در مقایسه با ترکیبات متخلخل سنتی، MOFها تخلخل بیشتر و همگن تری نسبت به زئولیتها و دیگر مواد مانند جذب کننده های پایه کربنی، سیلیکا و آلومینا دارند. مساحت سطحهای بالایی که قالبهای فلز-آلی دارند، برای کاربردهای جداسازی سودمند هستند. حفره ۱-های MOFها کاملاً قابل استفاده و به سهولت قابل دسترس مواد جذب ۱-شونده هستند. تخلخل MOFها به علت اندازه حفره، توزیع حفره، شکل

حفره و انعطاف-پذیری آن و طبیعت دیواره-های حفره رفتارهای جذبی قابل پیش بینی تری دارند [۳۹].

به دنبال این پتانسیل بسیار بالا قالبهای فلز-آلی، اکنون این دسته مواد به خوبی به رسمیت شناخته شده-اند. قالب-های فلز-آلی بر خلاف جامدات متخلخل دیگر که از لحاظ ماهیت اتمها تنوع زیادی ندارند و از تعداد واحدهای ساختاری محدودی تشکیل شدند، میتوان تقریباً از همه فلزات جدول تناوبی و همچنین طیف وسیعی از لیگاندهای آلی با گروههای عاملی متنوع برای سنتز قالبهای فلز-آلی استفاده نمود [۴۰].

در سنتز این دسته از مواد، هم فلز و هم لیگاند آلی می تواند برای رسیدن به تعداد زیادی ساختار تغییر داده شود. به منظور کاربردی خاص، این تنوع در سنتز فرصتی را برای تغییر سیستماتیک ساختار ارائه می دهد. برای مثال میتوان از فلزات گوناگون با گروههای عاملی متفاوت بر روی لیگاندها استفاده کرد تا برهم-کنش بین جذب کننده های سطحی و MOFها و یا انتخابگری این ترکیبات را برای جذب شونده های گوناگون افزایش داد [۴۱].

روشهای سنتزی مختلفی در طول بیست سال گذشته برای سنتز MOFها به کار برده شده است. علاوه بر روشهای سنتزی که در دمای محیط صورت می گیرد، روش های سنتز در دمای اتاق، حرارت-دهی معمولی الکتریکی، حرارت دهی به وسیله ماکروویو، الکتروشیمی، مکانوشیمی و التراسونیک نیز به کار برده می شود. به علاوه به منظور دستیابی به اندازه و شکل مورد نظر از یک بلور، سنتز لایه های نازک، غشاهای و یا حالت های مختلفی از MOFها نیز مورد نیاز است که با به کار بردن روشهای مختلف صورت می گیرد [۴۱]. با توجه اهمیت محیط زیست محققین به دنبال روشی هستند که استفاده از حلالهای آلی را به

حداقل برسانند و یا از آنها در سنتز استفاده نکنند. روش هیدروترمال که در آن از آب به عنوان حلال استفاده می کنند، یک روش سبز به عنوان سنتز قالب‌های فلز آلی شناخته شده و بکارگرفته می شود [۴۲].

از ویژگیهای قالبهای فلز-آلی می توان به تنوع سختی و انعطاف پذیری، نظم مثال زدنی، توانایی طراحی ساختار و خواص، مساحت سطح بسیار بالا و قابل کنترل بودن سنتز اشاره کرد. در ادامه در مورد برخی از این ویژگیها توضیح داده شده است.

(۱) قابلیت طراحی بالا: کلید موفقیت برای رسیدن به مواد با عملکرد بالا، طراحی ساختار، کنترل خواص شیمیایی و فیزیکی مطلوب در سنتز ترکیب‌های جامد است. بیشتر واکنشهای پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل در شرایطی آرام انجام می شود و انتخاب مخلوطی از واحدهای ساختاری جدا از هم با احتمال بالایی منجر به تولید شبکه گسترده مورد نظر خواهد شد [۴۳].

(۲) نظم و قاعده: مرتب بودن و نظم حفره ها در یک جامد با تخلخلهای ریز برای پدیده جذب بسیار مهم است. وقتی که اندازه حفره های ریز قابل مقایسه با مولکولهای میهمان باشد، دیواره حفره ها می تواند بر جهت گیری مولکولهای میهمان جذب شده تأثیر بگذارند. با توجه به نوع بلور، حفره های ریز، ساختار متناوب منظمی دارند که موجب یک قابلیت تناوبی در سطح کانالها و نظم ساختاری مربوط و همچنین منجر به کشف آسان ارتباط بین ساختار و خواص مختلف می شود. این موضوع به نوبه خود ما را به طراحی و سنتز MOFهای جدید و بهبود یافته رهنمون می کند [۴۴].

۳) انعطاف پذیری و پویایی: قالب MOF ها می تواند صلب یا انعطاف پذیر (دینامیکی) باشد، به ویژه هنگامی که تحت تأثیر محرک خاصی قرار گرفته اند. قالبهای صلب، معمول هستند. ولی به تازگی کارهای زیادی روی خواص دینامیکی MOF ها انجام شده است که نشان می دهند بسیار انعطاف پذیرتر از چیزی بوده اند که تصور می شد. حفره های انعطاف پذیر از یک قالب نرم و دارای دو حالت پایدار ایجاد می شود که بین دو حالت پایدار مختلف تغییر شکل می دهند. در پاسخ به مولکول میهمان با یک نوآرایی ساختاری، حفرات از یک فاز بسته به یک فاز باز تبدیل می شوند. به طور معمول وقتی که مولکولهای میهمان حذف یا دوباره جذب می شود، ساختار دینامیکی MOF انعطاف پذیر دگرگون می شود [۴۴].

قالبهای فلز-آلی ویژگی هایی مانند مساحت سطح بسیار زیاد، حجم و شکل حفرات قابل تنظیم، قابلیت الحاق گروههای عاملی متنوع، سنتز آسان و قابلیت تولید انبوه دارند که برای استفاده به عنوان جاذب در فرآیندهای حذف و جداسازی مناسب هستند. قالب فلز-آلی ها می توانند با مکانیسمهای مختلفی گونه مورد نظر را جذب کنند. [۴۵].

با همه خصوصیتها و ویژگیهای خوب قالبهای آلی فلزی، این مواد نقاط ضعفی از جمله پایداری شیمیایی دارند که باعث می شود از پتانسیل کامل آنها بهره برده نشود [۴۶]. برای برطرف کردن نقاط ضعف این دسته از مواد آنها را با انواع مواد کاربردی ترکیب می کنند. با ترکیب قالبهای فلز-آلی با مواد دیگر و دستیابی به جاذبهای کامپوزیتی، مزایای MOF ها مانند انطباق ساختاری، انعطاف پذیری و تخلخل بالا با مزایای مواد کاربردی مورد استفاده (خواص منحصر به فرد نوری، الکتریکی، مغناطیسی و کاتالیستی) با هم

ترکیب شده و خواص فیزیکی و شیمیایی جدید حاصل می شود که کارایی مواد نیز افزایش یابد. کامپوزیت-
های قالبهای فلز-آلی با استفاده از مواد مختلفی از جمله نانوذرات فلزی و نانومیل، نقاط کوانتومی، پلیمرها،
گرافن، اکسید گرافن و نانو لوله های کربنی ساخته شده اند و از نانوکامپوزیتهای ساخته شده به منظور
حذف آلاینده های رنگی، یونهای فلزات سنگین و ترکیبات آلی استفاده شده است [۴۷].

۴-۱. مرور منابع و کارهای انجام شده

جاذب های مختلفی برای تصفیه پساب استفاده شده اند که دارای منشا طبیعی یا مصنوعی بودند. کربن فعال یکی از جاذب های پرکاربرد است و برای حذف آلاینده های مختلف مانند فنل ها، رنگزها و..... استفاده می شود. کاربرد وسیع آن به دلیل مساحت سطح بالا، تخلخل زیاد و وجود گروه های عاملی مختلف در سطح می باشد. کربن های فعال تجاری و قابل دسترس معمولا از مواد طبیعی مانند چوب، پوسته نارگیل و زغال سنگ مشتق می شوند اما تقریبا هر ماده کربن دار ممکن است به عنوان پیش ماده برای آماده سازی جاذب های کربنی به کار رود. بدلیل ارزان و دسترسی آسان، زغال سنگ معمولترین پیش ماده مورد استفاده برای تولید کربن است. زغال سنگ مخلوطی از مواد کربن دار و معدنی می باشد که از تجزیه گیاهان بدست می آید [۲۲]. با این حال، جذب به وسیله کربن فعال از لحاظ بازیابی پرهزینه و از لحاظ میزان فرسودگی بالا، دارای ضعف است. در همین حال، جاذب های ارزان قیمت به طور گسترده برای تصفیه آب فراهم شده اند. این جاذب ها با مواد ارزان قیمت و یا حتی ضایعات تولید می شوند و از لحاظ اقتصادی قابل توجه می باشند. با این حال، ظرفیت جذب، مقاومت مکانیکی و خواص دیگر آنها برای کاربردهای وسیع، نیاز به بهبود دارد. ویژگی جاذب مناسب برای فرآیند جذب آلاینده، شامل حذف موثر طیف وسیعی از آلاینده ها، ظرفیت و میزان بالای جذب، انتخاب پذیری خوب در غلظت های مختلف، مساحت سطح مناسب، مقاومت فیزیکی بالا، داشتن امکان بازیابی در صورت لزوم، تحمل برای طیف گستردهای از پارامترهای پساب و ارزان قیمت بودن نیز می باشد [۲۲، ۴۸، ۴۹]. از جاذب های معدنی می توان دانه های سیلیکا، شیشه ها، دولومیت، پرلیت، خاک رس و زئولیت را نام برد. اخیرا مطالعات زیادی برای رشد و توسعه

جاذب های موثر و ارزان تر انجام شده است. تعداد زیادی از جاذب های کم قیمت و غیر متداول شامل مواد طبیعی، جاذب های زیستی و مواد ضایعاتی حاصل از صنایع و کشاورزی توسط محققان زیادی پیشنهاد شده است. از این جاذب های گزارش شده، می توان به مواد معدنی (بنتونیت، کائولینیت و ژئولیت)، مواد سیلیسی (دانه های سیلیکات، سنگ مروارید و پرلیت)، ضایعات کشاورزی (ضایعات نیشکر، پوسته ذرت، پوسته نارگیل و سبوس برنج) و جاذب های زیستی (کیتین، کیتوسان، زغال سنگ، نشاسته، زیست توده و سیکلودکسترین) اشاره نمود. تحقیقات متعددی قابلیت و توانایی جاذب های ارزان قیمت و غیر متداول برای حذف رنگزها از آب های آلوده را بررسی کرده است. اصلاح جاذب ها با مواد آلی، قابلیت و راندمان حذف رنگزا از پساب های رنگی را بهبود می بخشد. در میان مواد طبیعی، مواد معدنی، رس ها و ذرات ریز سیلیسی، به دلیل قیمت ارزان، دسترسی راحت و خواص جذبی خوب، دارای موقعیت برجسته ای به عنوان جاذب هستند. رس ها مانند بنتونیت، سپیولیت، کائولینیت و.... ذرات ریز سیلیسی مانند دولومیت، پرلیت و آلونیت برای حذف مولکول های آلی بسیار زیادی گزارش شده است. علت جذب این مواد ناشی از بار منفی در سطح آن ها می باشد. این بار منفی به آن ها توانایی جذب گونه هایی با بار مثبت مانند رنگزهای کاتیونیک، فلزات سنگین و.... را می دهد. از دلایل اصلی ظرفیت جذب بالای رس ها، مساحت بالای آنها (در حدود $800 \text{ m}^2/\text{g}$) است اگرچه pH و دما نیز نقش مهمی را در تعیین ظرفیت جذب این مواد بازی می کند [۲۴]. فراوانترین عناصر موجود در پوسته زمین، اکسیژن (حدود ۴۷٪ از وزن سنگ ها را به خود اختصاص می دهد) و سیلیکون (با فراوانی ۲۷٪) می باشند. ترکیبات این دو عنصر، ماده شناخته شده و پر اهمیتی به نام سیلیکا را حاصل می کند. به دلیل این فراوانی طبیعی و توانایی بالقوه نانوذرات سیلیکای متخلخل می

توان از آن به عنوان جاذب معدنی ارزان قیمت، در فرآیندهای اقتصادی و دوستدار محیط زیست بویژه حذف رنگزهای سنتزی و فلزات از پساب استفاده نمود [۵۰]. دولومیت یک جاذب معدنی است. توانایی حذف دولومیت اصلاح نشده برای حذف رنگزا اثبات شده است. پرلیت یک سنگ آتشفشانی با محتوای سیلیکای بسیار بالا، معمولاً بیش از ۷۰٪ می باشد همچنین ارزان و به راحتی در بسیاری از کشورها در دسترس است. پرلیت به عنوان یک جاذب ارزان قیمت برای حذف رنگزها استفاده شده است. نتایج نشان می دهد رنگزها به طور فیزیکی روی سطح پرلیت جذب می گردند [۵۱]. در سالیان اخیر، افزایش قابل توجهی در مصرف کانی های خاک رس مانند بنتونیت، کائولینیت و دیاتومیت بواسطه ظرفیتشان نه تنها مولکولهای غیرآلی بلکه مولکولهای آلی صورت گرفته است. بویژه اینکه فعل و انفعالات بین رنگزها و خاک رس به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. کانی های معدنی تمایل بسیار بالایی برای جذب هر دو گروه رنگزهای آنیونی و کاتیونی دارند [۲۲]. ظرفیت جذب رنگزای بازیک بسیار بالاتر از رنگزای اسیدی است که بدلیل بار یونی رنگزها و ویژگی های خاک رس می باشد. جذب رنگزها روی کانی های خاک رس، عمدتاً توسط فرآیند مبادله یون کنترل می گردد. این بدین معنی است که ظرفیت جذب می تواند به شدت با pH تغییر نماید. تحقیقات نشان داد مکانیسم جذب رنگزا روی دیاتومیت بعلت جذب فیزیکی (وابسته به اندازه ذرات) و حضور فعل و انفعالات الکترواستاتیکی می باشد [۵۲]. جاذب های معدنی را می توان برای بهبود ظرفیت جذب اصلاح کرد. در تحقیقی سپیولیت اصلاح شده به عنوان یک جاذب برای رنگزهای آزوی راکتیو گوناگون مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد ظرفیت جذب به طور قابل توجهی توسط اصلاح سطوح با سطح فعال های حاوی آمین نوع چهارم بهبود می یابد. ظرفیت جذب کائولینیت توسط خالص سازی و عمل

با محلول سود افزایش پیدا می کند. بنتونیت عمل آوری شده با اسید، ظرفیت جذب بالاتری را نسبت به بنتونیت خام دارا می باشد.

نشاسته یکی از فراوانترین پلیمرهای زیستی بر روی زمین و به عنوان منبع ذخیره انرژی در گیاهان زنده است. نشاسته مخلوط دوپلی گلوکان، آمیلوپکتین و آمیلوز می باشد اما آنها حاوی تنها یک نوع کربوهیدرات، یعنی گلوکز است. کیتین، پلی ساکاریدی طبیعی و فراوان است که از ضایعات فرآوردهای صنایع غذایی دریایی و از پوست سخت پوستان استخراج می شوند. کیتین دومین پلیمر زیستی از نظر فراوانی در طبیعت، بعد از سلولز و فراوان ترین پلی ساکارید آمینه است. کیتین در حال حاضر با هزینه کم به صورت تجاری در دسترس است. نشاسته و کیتین از نظر بیولوژیکی بی اثر و بی خطر برای انسان و محیط زیست می باشد [۵۳، ۵۴]. پلی ساکاریدها دارای ویژگی های منحصر به فرد شامل فراوان بودن، هیدروفیل و پایدار بودن و دارای قابلیت اصلاح شدن می باشد. آنها همچنین خواص بیولوژیکی و شیمیایی مانند عدم سمیت، زیست سازگاری، قابلیت پلیمر شدن، واکنش پذیری شیمیایی بالا و ظرفیت جذب بالا دارند [۵۵]. پلیمرهای طبیعی با وجود این خواص و مزایا، معایبی نیز دارند. به عنوان مثال، کیتوسان در محیط اسیدی محلول است و نمی تواند به عنوان جاذب نامحلول در این شرایط استفاده شود، در نتیجه به اصلاحات فیزیکی و شیمیایی احتیاج دارد. در جذب ستونی، کیتین و کیتوسان اغلب به صورت پودر استفاده می شوند. این روش معمولاً باعث ایجاد یک افت فشار قابل توجهی در ستون می شود [۵۶].

در سال ۲۰۱۹، جذب تئوری و تجربی سه ماده رنگزا MB، RhB و MO را بر روی صفحات اکسید گرافن بررسی شد. رنگزاهای متیلن آبی و ردآمین بی به علت داشتن گروه آمین دارای بار مثبت هستند.

صفحات اکسید گرافن نیز به علت داشتن گروههای عاملی کربوکسیلی، هیدروکسی و اکسیرانی دارای بار منفی هستند. جذب این دو رنگزا بر روی جاذب اکسید گرافن سریع و به ترتیب ۹۷٪ و ۸۸٪ است (غلظت رنگزا مورد استفاده 5mg/L). قبل و بعد از جذب رنگزا متیلن آبی بر روی صفحات اکسید گرافن آنالیز پراش پرتو ایکس از نمونه ها گرفته شد و مشخص شد که میزان کمی تغییر در زاویه پیک صورت گرفته است که مدعی شدند علت تغییر جهت گیری صفحات اکسید گرافن، بخاطر قرارگیری مولکولهای متیلن آبی بین آن است. با بررسی FTIR جاذب قبل و بعد از جذب رنگزا متیلن آبی، پیک 1490 cm^{-1} که مربوط به پیوند دوگانه کربن و نیتروژن می باشد، پیک کمتری پیدا کرده که نشان از جذب الکترواستاتیک مولکولهای رنگزا بر روی صفحات اکسید گرافن می باشد. پیک مربوط به باند دوگانه کربن-کربن نیز کاهش یافته که ناشی از جذب به صورت $\pi-\pi$ است [۵۷].

شبکه فلز-آلی MOF-۲۳۵ جاذبی مؤثر برای حذف رنگ کاتیونی متیلن آبی و رنگ آنیونی متیل نارنجی می باشد. ظرفیت جذب متیل نارنجی و متیلن آبی بر روی این جاذب به ترتیب ۴۷۷mg/g و ۱۸۷ mg/g گزارش شد. در حالی که ظرفیت جذب متیل نارنجی و متیلن آبی توسط کربن فعال به ترتیب ۱۱ و 26 mg/g می باشد. در مقایسه با کربن فعال، سرعت جذب این گونه ها بر شبکه فلز-آلی نیز بیشتر بود. مکانیسم اصلی برهمکنش جاذب و متیل نارنجی و متیلن آبی، نیروهای الکترواستاتیک گزارش شد [۵۸].

در تحقیقی حذف رنگزای مالاکیت سبز را با شبکه فلز-آلی MIL-100 (Fe) بررسی شد. ظرفیت جذب شبکه فلز-آلی MIL-100 (Fe) برای مالاکیت سبز ۱۴۰ mg/g گزارش شد. سینتیک جذب از الگوی شبه مرتبه دوم تبعیت کرد. در حذف رنگزای مالاکیت سبز با شبکه فلز-آلی MIL-100 (Fe) مکانهای فلزی آزاد یا مکانهای اشباع نشده کوئوردیناسیونی به عنوان مکانهای فعال عمل کردند. در این مورد برهمکنش بین باز لوئیس یعنی گروه آمیدی در ساختار مالاکیت سبز و اسید لوئیس (مکانهای اشباع نشده کوئوردیناسیونی در شبکه های آلی فلزی) به عنوان مکانیسم اصلی حذف مالاکیت سبز شناخته شد. در این فرآیند امکان برهمکنش $\pi-\pi$ میان حلقه های بنزنی در ساختار مالاکیت سبز و شبکه های فلز-آلی نیز وجود دارد [۵۹].

در سنتز MOF ها یک مسئله مهم و قابل توجه، استفاده نکردن از واکنشهای خطرناک است در همین زمینه محققین به دنبال حذف اسیدها و همچنین حلالهای خطرناک مثل HF و DMF هستند. در سال ۲۰۱۶ NMIL100 بدون استفاده از HF سنتز شد و از آن برای حذف رنگزاهای RR, RhB, R6G استفاده گردید. ظرفیت جذب برای جاذب سنتز شده بر روی رنگزاهای RR120, RhB, R6G به ترتیب ۸۸، ۷۶ و ۱۹۰ گزارش شده است [۶۰].

در راستای استفاده نکردن از حلالهای مضر در سال ۲۰۱۹ NH₂-MIL-53(Al) را در محیط آبی سنتز و از برای جذب دو رنگزا Amaranth و متیلن بلو استفاده شد. ظرفیت جذب این جاذب برای دو رنگزا Amaranth و متیلن بلو به ترتیب ۹۳ و ۴۰ بدست آمد. مکانیزم جذب برای رنگزاهای پیوند الکترواستاتیک،

هیدروژنی و پای پای بیان شده است. ساختار متیلن بلو به علت داشتن گروه آمینی بیشتر نسبت به رنگزا Amaranth پیوند هیدروژنی بیشتری با جاذب برقرار می کند و علت حذف بیشتر این رنگزا به همین علت است. سینتیک جذب رنگزا بر روی جاذب از سینتیک شبیه مرتبه دوم پیروی کرده که خود این موضوع نشان دهنده ی این است که مرحله تعیین کننده جذب یک اثر شیمیایی بین مولکول رنگزا و جاذب است [۶۱]. MOF ها دسته جدیدی از مواد هستند که برای جذب رنگزاها استفاده می شوند ولی ناپایداری آنها یک محدودیت برای این دسته از مواد محسوب می شود. ترکیب و کامپوزیت کردن MOF ها با بستر و زیرآیندهای دیگر باعث افزایش جذب و بهبود پایداری آنها می شود.

در سال ۲۰۱۳ با کامپوزیت کردن اکسید گرافن و HKUST، سطح ویژه $575\text{m}^2/\text{g}$ مربوط به HKUST را در کامپوزیت آن به ۱۲۷۴ رسانده شد و این افزایش سطح را به رشد ذرات بر روی صفحات اکسید گرافن ربط داده شد. با رشد ذرات بر روی صفحات اکسید گرافن، سطح ویژه افزایش یافت ولی اندازه حفرات کاهش یافتند که این موضوع را با بررسی نتایج تست BET بدست آوردند. بنابراین، افزودن اکسید گرافن تأثیر بسیار خوبی در ساختار HKUST-1 دارد، به طور چشمگیر باعث افزایش سطح ویژه و حجم منافذ و کاهش اندازه منافذ می شود که همگی فاکتورهای مثبت در عملکرد جذب هستند [۶۲].

در تحقیقی با استفاده از رشد ZIF-8 بر روی صفحات اکسید گرافن و نانولوله کربنی به ظرفیت جذب 3300 mg/g و 2034 mg/g رسیدند. این درحالی است که ZIF-8 به تنهایی در جذب رنگزا ملاکیت سبز ظرفیت جذب 1667 mg/g دارد [۶۳].

در تحقیقی حذف رنگزای آبی متیلن بر شبکه فلز-آلی ۱-HKUST مغناطیسی شده بررسی شد و ظرفیت جذب جاذب مغناطیسی شده را 244 mg / g گزارش گردید. نتایج نشان داد که مغناطیسی کردن بر ظرفیت جاذب تأثیر چشمگیری ندارد و تنها برتری آن نسبت به شبکه فلز-آلی اولیه جداسازی آسان جاذب با استفاده از میدان مغناطیسی است. مطالعات ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب متیلن آبی توسط جاذب خود به خود، گرماگیر و همراه با کاهش بی نظمی بود [۶۴].

در سال ۲۰۱۱، نانو کامپوزیت مغناطیسی (جاذب) بر پایه گرافن را جهت حذف یک رنگزا از محلول آبی (fuchsine dye) تهیه و مورد بررسی قرار گرفتند. خاصیت جنبشی جذب سطحی، ظرفیت جذب سطحی جاذب و اثر مقدار جاذب و pH محلول بر راندمان جذب رنگزا بررسی شد. آنها مدل فروندلیش و مدل لانگمویر را جهت مطالعه ایزوترمهای جذب مورد استفاده قرار دادند. داده های سنتیکی با یک مدل شبه مرتبه دوم به خوبی برازش داده شد. نانو کامپوزیت مغناطیسی گرافن به اثبات رسانید که می تواند به عنوان یک جاذب با راندمان بالا به راحتی برای مقاصد جداسازی استفاده شود. جاذب بعد از یک ساعت توسط آهنربا دائمی از محلول جدا شد و موازنه غلظت رنگزا در محلول تعیین شده و نتایج نشان داد که با افزایش مقدار جاذب (نانو ذره مغناطیسی گرافن) میزان جذب هم افزایش می یابد. آزمایش نشان داد که در pH کمتر از ۲ نانو ذره Fe_3O_4 حل شده و خاصیت مغناطیسی از بین میرود. متوسط سایز نانو ذره با مشاهده گر SEM حدود ۲۰ نانومتر تخمین زده شد. ایزوترمهای جذب فروندلیش و لانگمویر برای جذب رنگزای قرمز توسط جاذب مورد بررسی قرار گرفت، اگر چه هر دو مدل می توانند داده های تعادلی جذب را برای رنگ در محدوده مطالعه شده شبیه سازی کنند اما مشخص شد که مدل لانگمویر داده های جذب را

بهتر از فروندلش منطبق می کند. این موضوع نشان می دهد که رنگزا میتواند به صورت تک لایه روی نانوترکیب مغناطیسی گرافن جذب شود. اثر pH بر روی ظرفیت جذب برای جذب سطحی جوهر قرمز آلی توسط جاذب مغناطیسی در بازه ۱۰-۳ مطالعه شد، مشخص شد وقتی pH از ۳ به ۵/۵ افزایش یافت، میزان جذب رنگزا افزایش یافت و سپس تغییر قابل توجهی نکرد و علت آن این بود که رنگزای قرمز مورد مطالعه یک ترکیب پایه ای ضعیف حاوی گروه آمین است که در مقدار pH پایین با توجه به پروتونه شدن گروه آمین، جوهر قرمز می تواند یونیزه شده و در نتیجه حلالیت آن در آب زیاد شود و باعث کاهش جذب آن در نانو کامپوزیت می شود [۶۵].

با توجه به تعداد گزارش های مربوط به حذف داروها از آب با استفاده از MOF، همانطور که قبلاً با رنگزاها انجام شد، ما فقط بهترین مواد را برجسته خواهیم کرد. یکی از این گزارشها با اصلاح سنتز MIL-53 (Al) به منظور به دست آوردن ماده مزوپور و گسترش کاربرد بالقوه آن در تصفیه آب مرتبط است. این ترکیب مزوپور با سطح و حجم منافذ بالا ظرفیت جذب بالاتر و ۴,۴ برابر سریعتر برای جذب داروی تریکلوسان (Triclosan) در غلظت کم (۱ ppm) نسبت به MIL-53 (Al) میکروپور نشان میدهد. تنها در ۱۰ دقیقه، MIL-53(Al) مزوپور قادر به جذب (۹۹٪) (488mg/g) است. در مقابل، MIL-53 (Al) میکروپور برای رسیدن به سطح مشابهی از جذب تریکلوسان به ۶۰ دقیقه زمان نیاز دارد. تفاوت در ظرفیت جذب و زمان تعادل احتمالاً با سرعت بخشیدن به انتشار جرم و انتقال ناشی از ساختار مزوپور توضیح داده شده است [۶۶].

۵-۱. پایان نامه

مرور منابع نشان داد که فرآیند رنگبری با استفاده از ZIF-67 و NH₂-ZIF-67 اصلاح شده با ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان با جزئیات (اثر عوامل موثر بر رنگبری (مانند مقدار جاذب، pH محلول و غلظت رنگزا)، مطالعه سینتیک و ایزوترم) مطالعه نشده است. در این پژوهش، قالب فلز-آلی ZIF-67 سنتز و شناسایی می شود. سپس با ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان اصلاح سطح می شود تا NH₂-ZIF-67 سنتز گردد. قابلیت رنگبری ZIF-67 و NH₂-ZIF-67 بررسی و مقایسه شده است. رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ (Direct Red 23: DR23) به عنوان آلاینده استفاده گردید. اثر پارامترهای موثر بر رنگبری مانند مقدار جاذب، غلظت رنگزا و pH مطالعه شد. سینتیک و ایزوترم رنگبری نیز بررسی گردید.

فصل دوم: روشهای تجربی

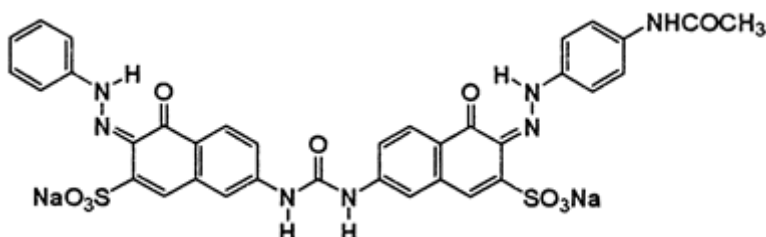
۲-۱. مواد شیمیایی

➤ رنگزای قرمز مستقیم (DR23: Direct Red 23) از شرکت سیگما-آلد ریچ تهیه و بدون خالص

سازی بیشتر استفاده شد. مشخصات و ساختار شیمیایی رنگزا در جدول (۱-۲) و شکل (۱-۲) نشان داده شده است.

جدول ۱-۲. مشخصات رنگزای مورد استفاده

جرم مولکولی (g/mol)	فرمول شیمیایی	طول موج ماکزیمم جذب $\lambda_{max}(nm)$	نام علمی
813	$C_{35}H_{25}N_7Na_2O_{10}S_2$	503	C.I. Direct Red 23 (DR23)



شکل ۱-۲. ساختار شیمیایی رنگزای DR23.

➤ ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان برای اصلاح سطح ZIF-67 و تهیه NH₂-ZIF-67 از شرکت سیگما - آلد ریچ خریداری شد.

➤ هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک برای تنظیم مقدار pH محلولهای آبی مورد استفاده قرار گرفت.

➤ ۲-۲ متیل ایمیدازول، نیترات کبالت و متانول برای سنتز ZIF-67 استفاده شده است که از شرکت

سیگما - آلد ریچ خریداری شد.

۲-۲. دستگاههای مورد استفاده

✓ برای مطالعه گروه عاملی ماده، طیف FTIR با دستگاه (Perkin-Elmer Spectrophotometer)

(Fournier Transform Infrared (FT-IR) Spectrum One) گرفته شد.

✓ برای بررسی مورفولوژی ماده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی

(Scanning Electron Microscopy (SEM) (Philips XL30) استفاده گردید.

✓ ساختار بلوری با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD: X-ray diffraction) بررسی شد.

✓ غلظت رنگزا در محلول با اسپکتروفوتومتر دو پرتویی UV-Vis Perkin-Elmer Lambda 25 اندازه

گیری گردید.

✓ pH محلول با استفاده از pH متر (Mettler Tolerdo) بررسی شد.

✓ همزن مغناطیسی

✓ آون (Mammert)

✓ ترازوی چهار رقمی

✓ سانتریفوژ (Hettich)

۳-۲. سنتز مواد

۳-۲-۱. سنتز ZIF-67

برای سنتز ZIF-67، در ابتدا ۰,۷ گرم نیترات کبالت حاوی ۶۰ میلی لیتر متانول و مقدار ۱,۶۵ گرم ۲- متیل ایمیدازول به همراه ۶۰ میلی لیتر متانول هر کدام به طور جداگانه بر روی همزن مغناطیسی حل شدند. در مرحله بعد محلول ۲- متیل ایمیدازول قطره قطره به محلول حاوی نیترات کبالت اضافه شد. سپس محلول حاضر به مدت ۱۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و در ادامه به مدت ۲۴ ساعت استراحت داده شد. بعد از استراحت، ماده رسوب یافته با متانول و آب دیونیزه شستشو داده شد. رسوب به دست آمده با درجه حرارت ۶۵ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت در آون خشک شد [۶۷].

۳-۲-۲. اصلاح سطح ZIF-67 با ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان و تهیه NH₂-ZIF-67

جهت اصلاح سطح ZIF-67، ماده ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان به محلول حاوی ZIF-67، اضافه می گردد و در دمای محیط هم زده می شود. محلول به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت ساکن نگهداری می شود تا ته نشین گردد، سپس صاف شده و رسوب با آب مقطر شست و شو داده می شود. در نهایت محصول واکنش در آون خشک و به صورت NH₂-ZIF-67 اصلاح شده نامگذاری می گردد.

۲-۴. شناسایی خواص ZIF-67

گروههای عاملی ZIF-67 با استفاده از طیف FTIR پرکین المر در $4000-450\text{ cm}^{-1}$ مطالعه شد. ساختار مورفولوژیکی ZIF-67 توسط SEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پوششی LEO H55VP بررسی گردید. برای بررسی ساختار بلورینگی ZIF-67 سنتز شده از دستگاه پراش اشعه ایکس XRD استفاده شد.

(FTIR: Fourier-transform infrared spectroscopy, SEM: Scanning electron microscopy, XRD: X-ray diffraction)

۲-۵. فرآیند رنگبری رنگزا

فرآیند رنگبری توسط ZIF-67 و $\text{NH}_2\text{-ZIF-67}$ اصلاح شده در بشرهای حاوی 100 ml از محلول رنگزا انجام گردید. مقدار pH محلول با افزودن اسید کلریدریک یا سود تنظیم شد. در فواصل زمانی مشخصی در طی فرایند رنگبری از پساب نمونه برداری انجام گردید. در انتهای آزمایشات، جذب نمونه ها با دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-VIS (پرکین المر) در حداکثر طول موج رنگزا اندازه گیری شد تا درصد رنگبری مشخص گردد. حداکثر طول موج رنگزا 517 nm هستند.

درصد رنگبری (R%) و ظرفیت جذب جاذب (q_e) با استفاده از معادلات زیر تعیین می شود:

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (1-2)$$

$$q_e \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{[C_0 - C_t]V}{m} \quad (2-2)$$

که C_0 و C_t به ترتیب غلظت رنگزا در لحظه اولیه و زمان t در محلول هستند. m مقدار جاذب (گرم)، V حجم محلول (لیتر) می باشند. مقدار ظرفیت جذب جاذب به صورت مقدار رنگزای جذب شده بر واحد جرم جاذب می باشد [۶۸].

برای بررسی تاثیر بهینه جاذب بر مقدار رنگبری، اندازه گیریهای جذب با اضافه کردن مقادیر متفاوتی از جاذب به محلول ۱۰۰ mL از پساب حاوی ۵۰ mg/L رنگزا و در pH ۲/۱ انجام شد. برای بررسی اثر مقدار pH بر مقدار رنگبری، اندازه گیریهای جذب با مخلوط کردن جاذب (مقدار بهینه) در محلولهای حاوی ۱۰۰ mL از پساب حاوی ۵۰ mg/L رنگزا و در مقادیر مختلف pH انجام گردید. مقدار pH محلول با افزودن HCl یا NaOH تنظیم شد. برای مطالعه اثر غلظت رنگزا بر مقدار رنگبری، اندازه گیریهای جذب با مخلوط کردن جاذب (مقدار بهینه برای هر رنگزا) در محلولهای حاوی ۱۰۰ mL از پساب در pH ۲/۱ در مقادیر مختلف غلظت رنگزا انجام گرفت.

۲-۶. سینتیک و ایزوترم رنگبری

سینتیک و ایزوترم رنگبری رنگزای DR23 با استفاده از ZIF-67 و NH₂-ZIF-67 اصلاح شده با تماس ۱۰۰ میلی لیتر از محلول با غلظت اولیه رنگزای ۵۰ میلی گرم بر لیتر در دمای اتاق برای ۶۰ دقیقه در مقادیر مختلف جاذب اصلاح شده (۰/۰۰۳ - ۰/۰۰۱ g) مطالعه شد.

فصل سوم: نتایج و بحث

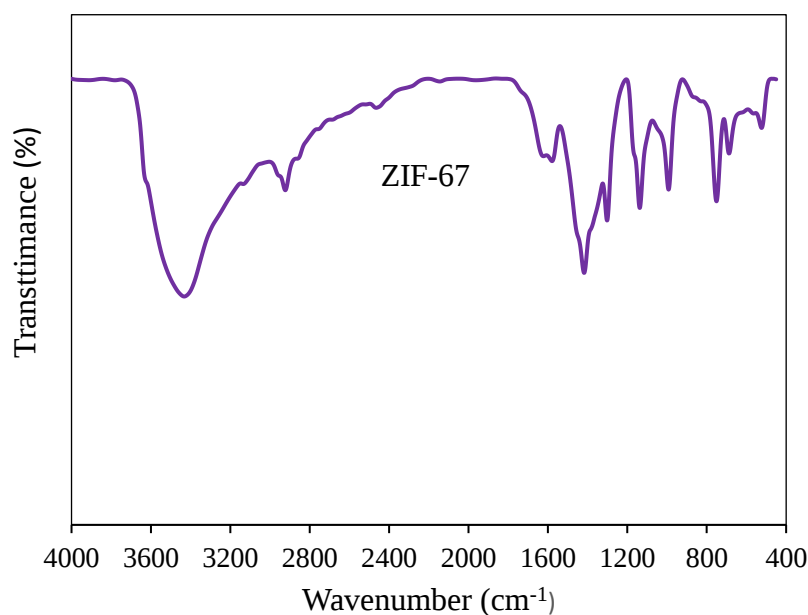
در این فصل، تعیین خواص و نتایج تجربی و بحث درباره آنها در دو قسمت ارائه شده است:

قسمت اول: بررسی خواص ZIF-67

قسمت دوم: بررسی قابلیت رنگبری ZIF-67 و NH₂-ZIF-67 اصلاح شده

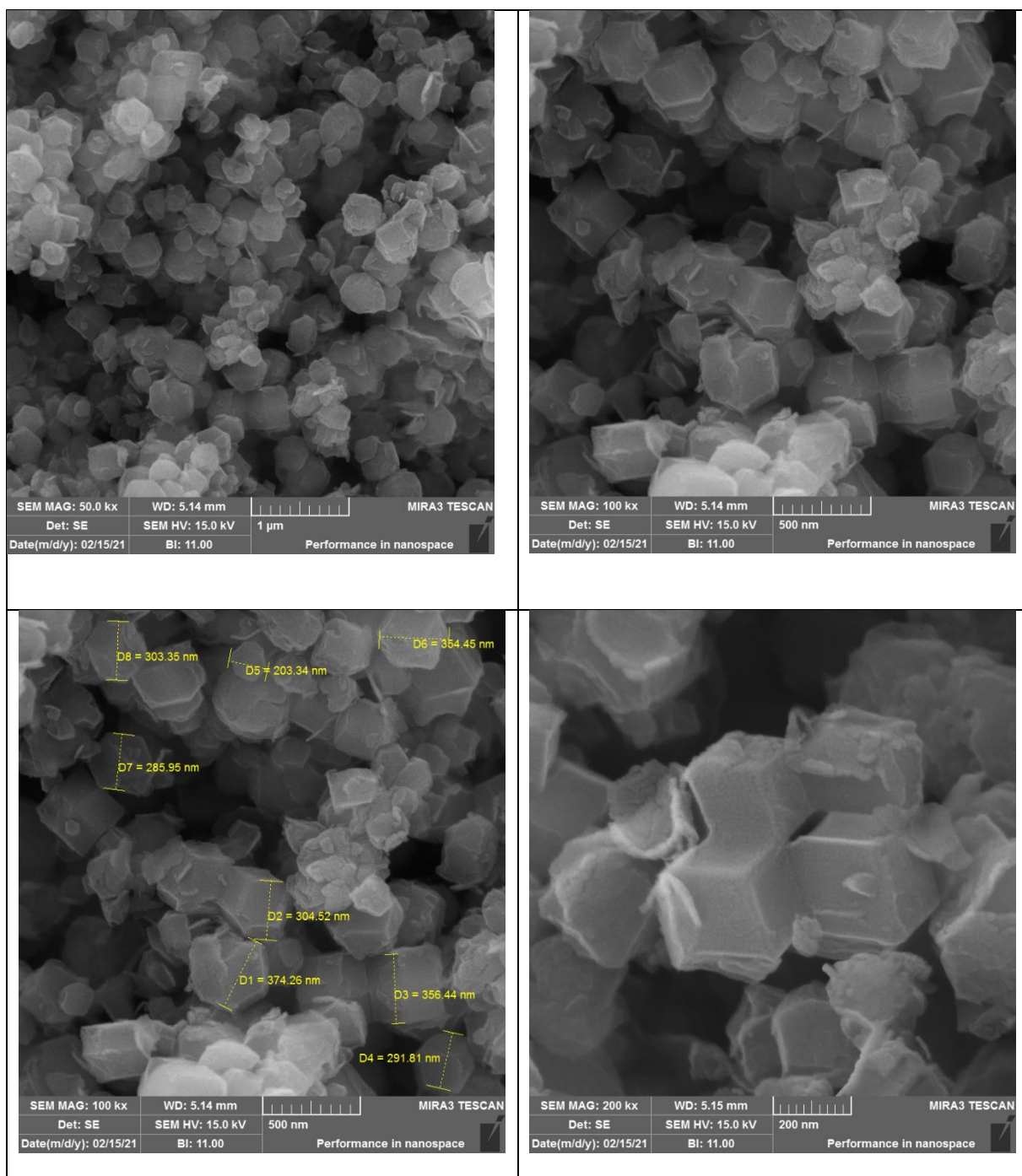
۳-۱. شناسایی ZIF-67 سنتز شده

شکل ۱-۳ طیف FTIR ترکیب سنتز شده ZIF-67 را نشان می دهد. در طیف FTIR ترکیب ZIF-67 پیک جذبی مشاهده شده در ۳۴۳۲ و 2923 cm^{-1} سانتی متر بر واحد را می توان به ترتیب به گروه O-H ناشی از وجود رطوبت در ساختار نمونه و حالت کششی C-H حلقه آروماتیک نسبت داد. همچنین قله های ۱۵۷۹ و 1417 cm^{-1} سانتی متر بر واحد مربوط به ارتعاشات کششی (C = N) و خمشی ناشی از حلقه ایمیدازول است در حالی که پیک جذبی ظاهر شده در محدوده $1302-993\text{ cm}^{-1}$ سانتی متر بر واحد مربوط به گروه های ایمیدازولی C - N و باند 751 cm^{-1} سانتی متر بر واحد به حالت خمشی (C = N) حلقه ایمیدازول نسبت داده می شوند [۶۹،۷۰].



شکل ۳-۱. طیف FTIR ماده ZIF-67.

میکروسکوپ الکترونی پویشی دستگاه مناسبی برای مطالعه ریخت‌شناسی و شکل ظاهری مواد است. این دستگاه برای بررسی شکل ذره و اندازه ذرات جاذب بطور تقریبی مفید است. در این پژوهش برای بررسی ریخت‌شناسی سطح جاذب، تصاویر میکروسکوپی آن تهیه شد (شکل ۳-۲). با توجه به تصاویر نشان داده شده مورفولوژی سطح ZIF-67 دارای ذرات بلوری، منظم و یکنواخت و به شکل لوزی دوازده وجهی و دارای قطر تقریبی 304 نانومتر می باشد. همچنین با توجه به شکل دارای یکنواختی خوب، لبه ها و گوشه های تیز کاملاً مشخص و واضح می باشد.

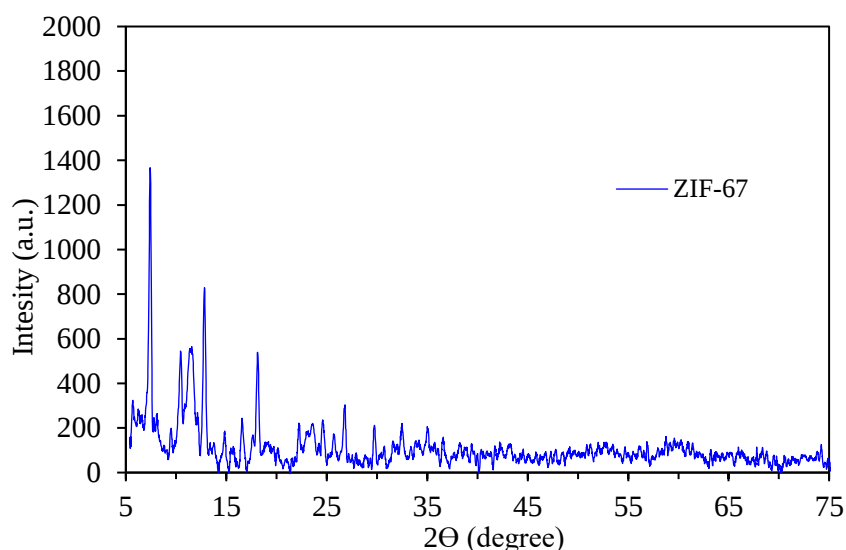


شکل ۳-۲. تصاویر میکروسکوپی الکترونی پوشی ZIF-67.

الگوی XRD ترکیب ZIF-67 سنتز شده در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. برای نمونه ZIF-67

قله های پراش مقادیر 2θ در 7.45° ، 12.83° و 18.11° توسط سایر محققان گزارش شده است [۷۱،۷۲].

همچنین این واقعیت را نشان می دهد که ZIF-67 سنتز شده هیچ تغییری ندارد و از ساختار بلوری و کریستال بالایی برخوردار است.



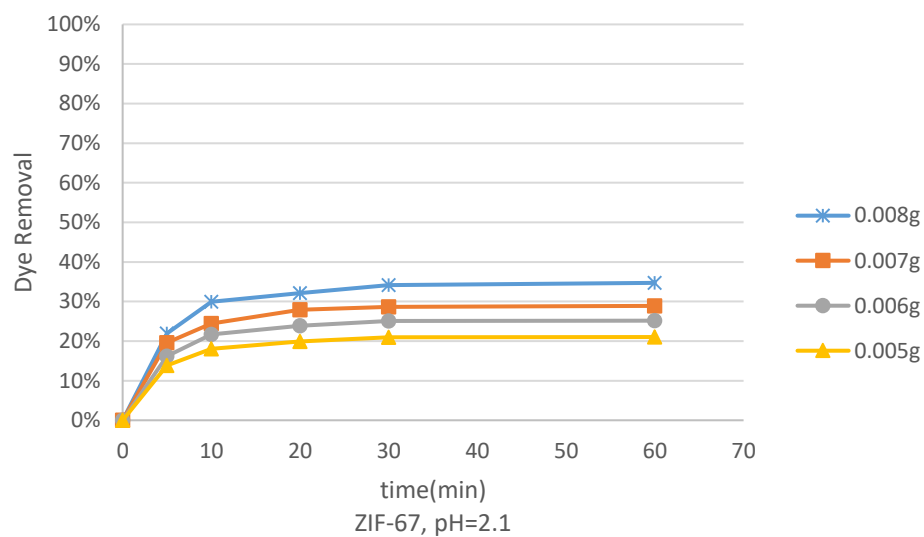
شکل ۳-۳. الگوی پراش اشعه ایکس ZIF-67.

۳-۲. عوامل موثر بر کارایی حذف رنگزای مستقیم قرمز با ZIF-67 و NH₂-ZIF-67

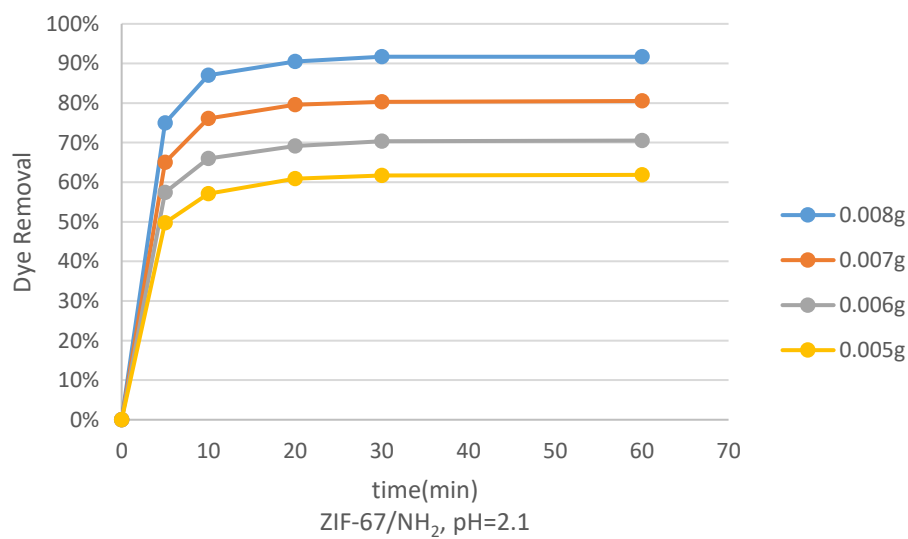
۳-۲-۱. مقدار جاذب

مقدار جاذب از عوامل مهم و اثرگذار برای تعیین میزان آلاینده جذب شده بر روی جاذب و عملی بودن فرآیند جذب است. اثر مقدار جاذب بر حذف رنگزای مستقیم قرمز با ZIF-67 و NH₂-ZIF-6 در شکل ۴-۳ ارائه شده است. با افزایش مقدار جاذب، مقدار رنگبری رنگزا از محلول رنگی زیاد می شود. این پدیده نشان می دهد که با افزایش مقدار جاذب تعداد محلهای جذب مولکول رنگزا افزایش می یابد که ناشی از افزایش مساحت سطح جاذب و قابلیت دسترسی به مکانهای جذب است. همچنین باید اشاره نمود که افزایش

بیش از حد مقدار جاذب تأثیر چندانی در رنگبری ندارد چون با اینکه مقدار جاذب افزایش یافته است ولی تعداد مولکولهای رنگزا در محلول ثابت است و این مقدار ماده رنگزا به مقدار معینی جاذب احتیاج دارد و افزایش بیش از این مقدار جاذب تنها هدر دادن جاذب است که یکی از دلایل آن، احتمال ایجاد برهم‌کنش بین ذرات جاذب افزایش می‌یابد که باعث کاهش میزان جذب می‌شود که از لحاظ اقتصادی به صرفه نیست [۷۳، ۷۴]. همچنین شکل ۳-۴ نشان داد که ZIF-67 به علت نداشتن گروه های عاملی آمینو به عنوان محلهای جذب نسبت به $\text{NH}_2\text{-ZIF-67}$ قدرت رنگبری کمی داشت.



ZIF-67-DR23

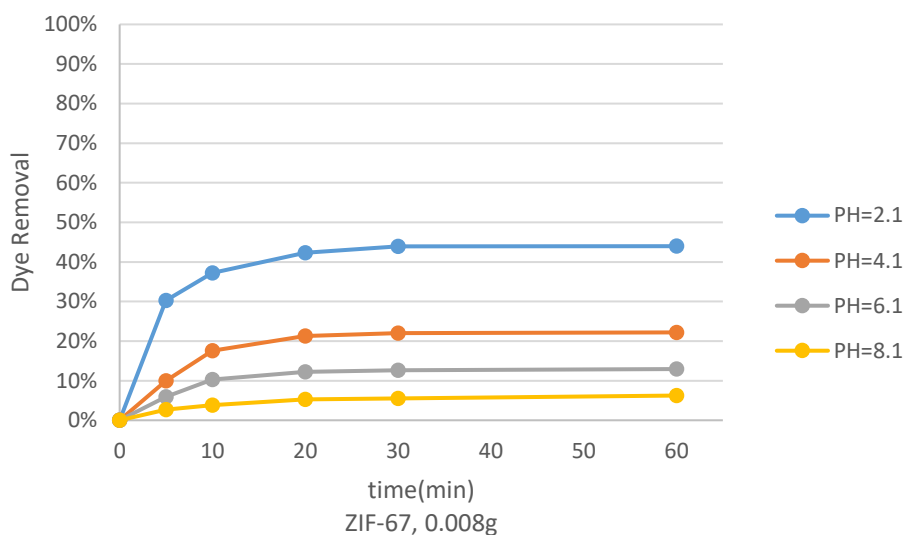


NH₂-ZIF-67-DR23

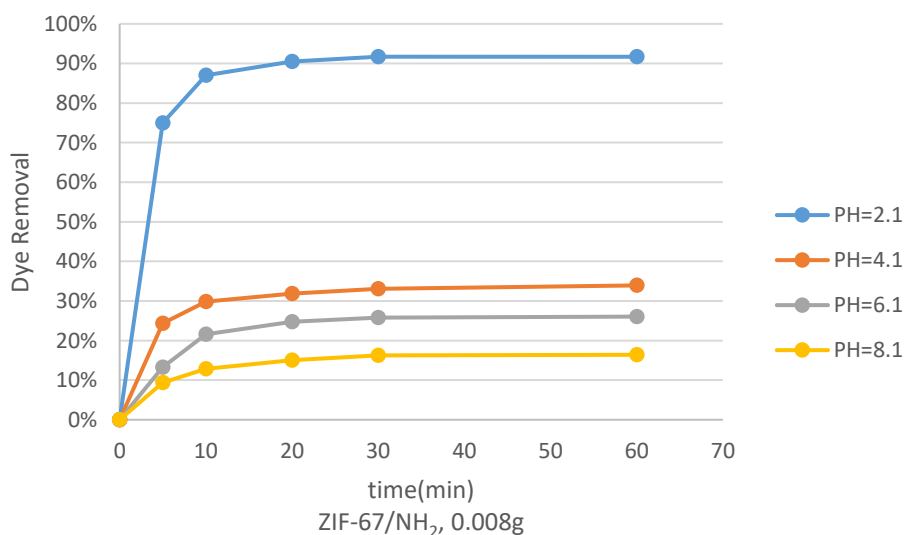
شکل ۳-۴. اثر مقدار جاذب بر رنگبری رنگزای مستقیم قرمز با جاذب ZIF-67 و NH₂-ZIF-67

۲-۳. مقدار pH محلول

مقدار pH محلول یک پارامتر مهم در فرآیند جذب سطحی است و در کل فرآیند رنگبری و ظرفیت جذب نقش مهمی دارد زیرا نه تنها بار سطحی جاذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد بلکه درجه یونیزاسیون آلاینده های موجود در محلول، تفکیک گروه‌های عاملی روی مکان‌های فعال جذب و همچنین شیمی محلول را نیز تغییر می‌دهد. جاذبه الکترواستاتیکی و ویژگی های مولکولهای رنگزا و جاذب نقش بسیار مهمی در میزان رنگبری از پساب بازی می‌کنند [۴۸]. اثر pH بر رنگبری رنگزا با استفاده از ZIF-67 و NH₂-ZIF-67 در شکل ۳-۵ نشان داده شده است. راندمان رنگبری با کاهش pH به ویژه برای NH₂-ZIF-67 افزایش می‌یابد. حداکثر جذب سطحی رنگزای آنیونی قرمز مستقیم در pH اسیدی روی می‌دهد. در pH=2.1، گروههای آمینوی NH₂-ZIF-67 پروتونه می‌شود یعنی -NH₂ به -NH₃⁺ تبدیل می‌گردد و جاذبه الکترواستاتیکی زیادی بین سطح باردار شده مثبت جاذب و رنگزای آنیونی به وجود می‌آید. با افزایش pH سیستم، تعداد محل های باردار شده مثبت کاهش می‌یابد. در نتیجه راندمان رنگبری کم می‌شود. نتایج نشان داد مقدار pH موثر برابر با ۲,۱ بود و در ادامه پژوهش از این مقدار استفاده گردید.



ZIF-67-DR23



NH₂-ZIF-67-DR23

شکل ۳-۵. تاثیر مقدار pH محلول بر حذف رنگزای مستقیم قرمز با جاذب ZIF-67 و NH₂-ZIF-67

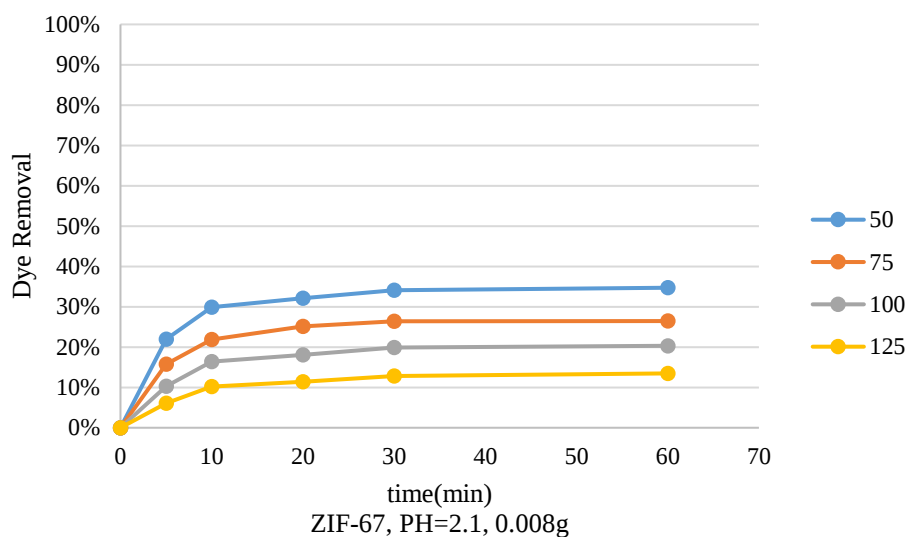
۳-۲-۳. غلظت رنگزا

فرآیند جذب سطحی به صورت جمع شدن آلاینده به عنوان ماده جذب شونده در سطح جاذب در محیط

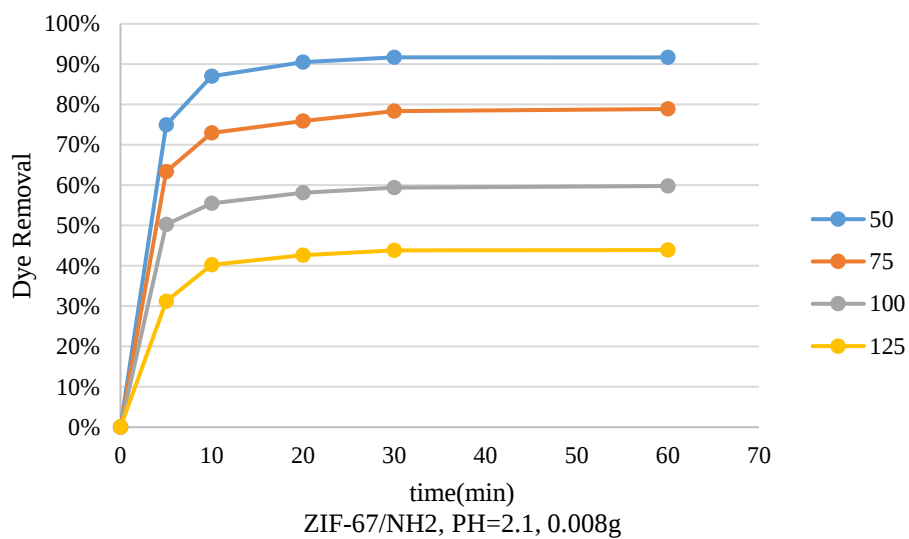
مایع تعریف می شود. مقدار رنگبری با ZIF-67 و NH₂-ZIF-67 در غلظت های مختلف رنگزای مستقیم

قرمز ارزیابی شد (شکل ۳-۶). نتایج نشان داد هر چه غلظت اولیه رنگزا بالاتر باشد، درصد رنگزای جذب

شده کمتر می شود. مقدار رنگزای جذب شده به ZIF-67 و NH₂-ZIF-67 با افزایش غلظت اولیه رنگزا در محلول به دلیل افزایش نیروی محرکه ناشی از گرادیان غلظت افزایش می یابد. جذب رنگزا توسط-NH₂ ZIF-67 سریع است و در غلظت اولیه پائین در زمان کم به تعادل می رسد که خاطر کم بودن تعداد مولکول های رنگزا به عنوان آلاینده و تشکیل جذب تک لایه از آنها در سطح خارجی جاذب است. به بیان دیگر، در غلظت های پایین تر، نسبت تعداد مولکول های رنگزا به مکان های جذب در دسترس کم است در نتیجه مقدار جذب مستقل از غلظت اولیه خواهد بود. در حالی که در غلظت های بالاتر، این نسبت زیاد بوده و جذب به غلظت اولیه بستگی دارد [۴۸].



ZIF-67-DR23



NH₂-ZIF-67-DR23

شکل ۳-۶. اثر غلظت رنگزا بر رنگبری رنگزای مستقیم قرمز با جاذب ZIF-67 و NH₂-ZIF-67

۳-۳. سینتیک حذف رنگزای مستقیم قرمز با ZIF-67 و NH₂-ZIF-67

سرعت جذب یک آلاینده روی یک جاذب را می توان با استفاده از مدل های سینتیکی مختلف مانند شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای مطالعه نمود. برای بررسی مکانیسم جذب، ثوابت مدل های سینتیکی گوناگون تعیین می گردند [۷۵-۷۸].

معادله خطی سینتیک شبه مرتبه اول به صورت زیر ارائه می گردد:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1/2.303) t \quad (\text{معادله ۳-۲})$$

که k_1 ثابت سرعت سینتیک شبه مرتبه اول می باشد.

معادله خطی سینتیک شبه مرتبه دوم نیز به صورت زیر است:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e) t \quad (\text{معادله ۳-۳})$$

که k_2 ثابت سرعت سینتیک شبه مرتبه دوم است.

معادله سینتیک نفوذ درون ذره ای به صورت زیر می باشد:

$$q_t = k_p t^{1/2} + I \quad (\text{معادله ۳-۱})$$

که q_t مقدار آلاینده جذب شده روی جاذب در زمان t و k_p و I ثوابت سرعت نفوذ درون ذره ای هستند.

برای مطالعه سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای جذب رنگزای مستقیم

قرمز روی ZIF-67 و NH₂-ZIF-67 زمانی که مقدار جاذب تغییر نماید به ترتیب نمودارهای q_t در مقابل

$t^{1/2}$ ، $\log(q_e - q_t)$ در مقابل t و t/q_t در مقابل t رسم شده اند (شکل ۳-۷ برای ZIF-67 و شکل ۳-۸ برای

NH₂-ZIF-67). ضرایب معادلات سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای شامل $(q_e)_{Cal.}$

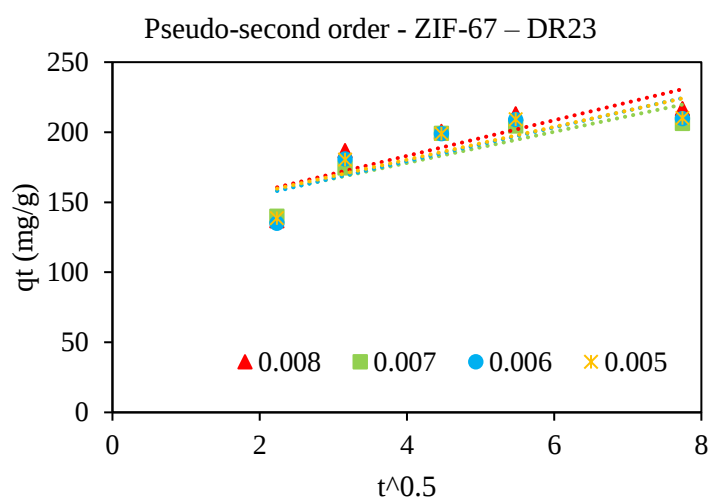
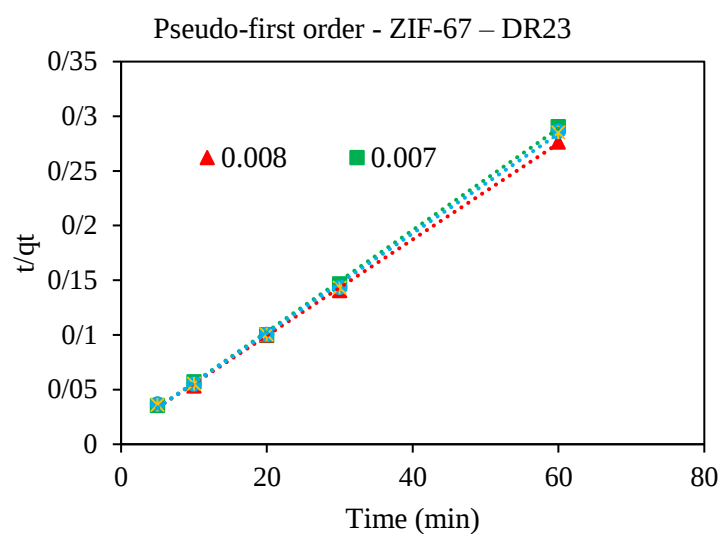
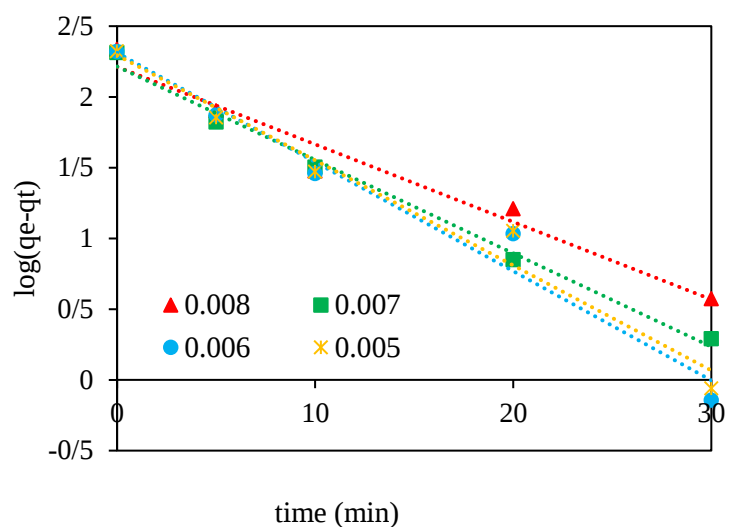
شبه مرتبه اول، k_1 ، $(q_e)_{Cal.}$ شبه مرتبه دوم، k_2 ، k_p ، I و ضریب همبستگی هر کدام از معادلات در جدول ۳-

۱ برای ZIF-67 و جدول ۳-۲ برای NH₂-ZIF-67 ارائه شده است. نتایج نشان می دهند زمانی که مقدار

جاذب تغییر می کند فرآیند جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز به ZIF-67 و NH₂-ZIF-67 به صورت

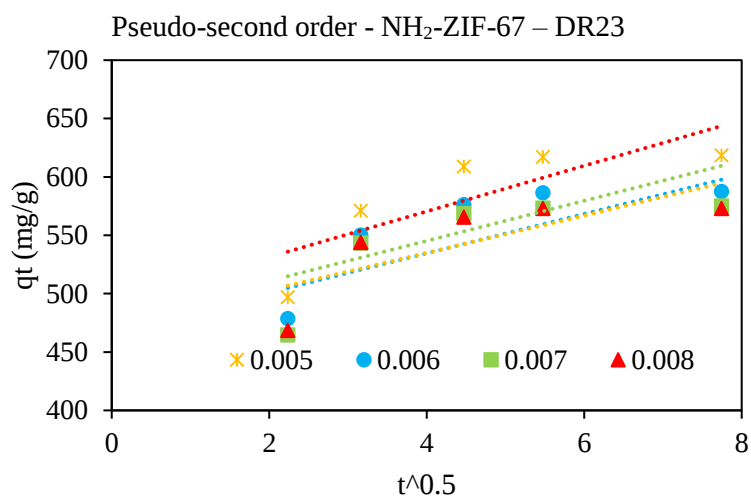
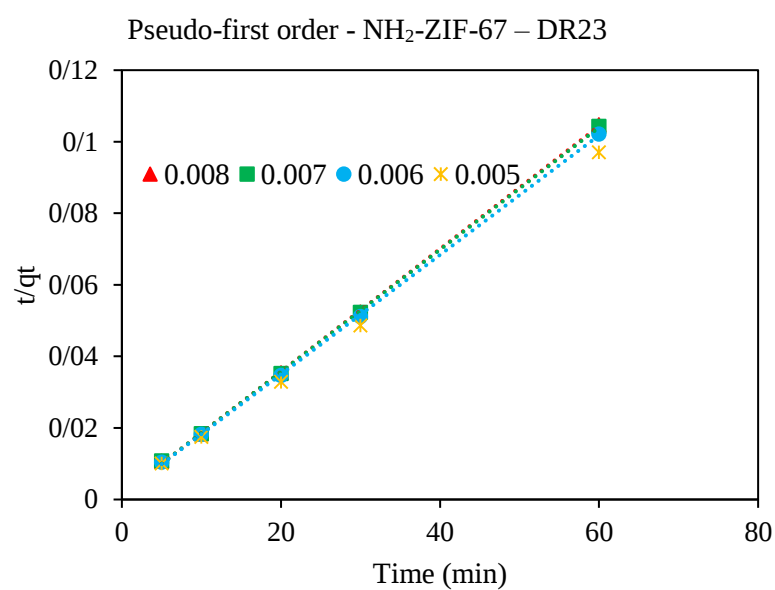
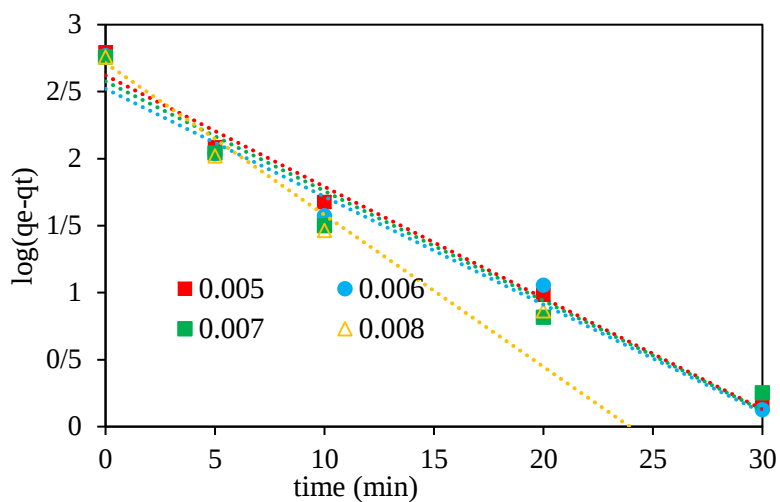
کلی از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند. یعنی سینتیک جذب رنگزا هم به غلظت آلاینده و هم به

مقدار جاذب بستگی دارد.



Intraparticle diffusion order - ZIF-67 – DR23

شکل ۳-۷. بررسی سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای رنگبری رنگزای مستقیم قرمز با ZIF-67



شکل ۸-۳. بررسی سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای رنگبری رنگزای مستقیم قرمز با $\text{NH}_2\text{-ZIF-67}$

جدول ۳-۱. ثوابت سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای رنگبری رنگزای مستقیم قرمز با ZIF-67

Dosage (g)	q_e	k_1	R^2
0.005	197.0153	30.99596	0.9732
0.006	204.9746	29.83161	0.9721
0.007	163.8702	34.89394	0.9915
0.008	163.2676	42.02555	0.9664
	q_e	k_2	R^2
0.005	217.3913	0.002054	0.9993
0.006	217.3913	0.001996	0.9991
0.007	217.3913	0.002137	0.9994
0.008	227.2727	0.001683	0.9994
	k_p	I	R^2
0.005	11.704	342.63	0.7064
0.006	12.044	131.1	0.6851
0.007	11.13	133.53	0.7148
0.008	12.73	132.17	0.7081

جدول ۳-۲. ثوابت سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای رنگبری رنگزای مستقیم قرمز با NH₂-ZIF-67

Dosage (g)	q _e	k ₁	R ²
0.005	418.408	27.7136	0.9855
0.006	377.3984	28.11966	0.9746
0.007	331.8945	28.6087	0.9642
0.008	517.0113	20.32657	0.9672
	q _e	k ₂	R ²
0.005	625	0.0016	0.9998
0.006	588.2353	0.001806	0.9999
0.007	588.2353	0.001927	0.9998
0.008	588.2353	0.002064	0.9998
	k _p	I	R ²
0.005	19.558	492.2	0.6605
0.006	17.174	476.51	0.6474
0.007	16.84	467.25	0.5959
0.008	15.959	471.1	0.5942

۳-۴. ایزوترم حذف رنگزای مستقیم قرمز با ZIF-67 و NH₂-ZIF-67

در این پژوهش، ایزوترمهای گوناگونی برای مطالعه حذف رنگزای مستقیم قرمز با ZIF-67 و NH₂-ZIF-67 استفاده شده است که در این میان، ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیش و تمپکین با جزئیات مورد بررسی قرار گرفتند [۷۸-۸۱]. ایزوترم لانگمویر که بصورت موفقیت آمیزی برای کاربرد در فرآیندهای مختلف جذب استفاده شده است را می توان برای توضیح جذب آلاینده به جاذب استفاده نمود. فرضیه اصلی ایزوترم لانگمویر این است که جذب در مکانهای خاصی در سطح جاذب رخ می دهد و می توان معادله آن را بصورت زیر نوشت:

$$C_e/q_e = 1/K_L Q_0 + C_e/Q_0 \quad \text{معادله (۳-۴)}$$

که q_e ، C_e ، K_L و Q_0 به ترتیب مقدار آلاینده جذب شده روی جاذب در حالت تعادل، غلظت تعادلی آلاینده، ثابت لانگمویر و حداکثر ظرفیت جذب برای جاذب هستند.

همچنین اطلاعات داده های تجربی ایزوترم با ایزوترم فروندلیش مطالعه شد که می توان بصورت زیر بیان نمود:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad \text{معادله (۳-۵)}$$

که K_F ظرفیت جذب در غلظت واحد و $1/n$ شدت جذب هستند.

در ایزوترم تمپکین (معادله ۳-۶) فرض بر این است که گرمای جذب سطحی تمام مولکولهای

آلاینده در سطح جاذب به صورت خطی با جذب شدن کاهش می یابد و جذب سطحی با توزیع یکنواخت

انرژیهای اتصال تا حداکثر انرژی مشخص می گردد. با رسم نمودار q_e در مقابل $\ln C_e$ مقدار ثوابت B_1 و K_T به ترتیب از شیب و عرض از مبدا تعیین می شود.

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad \text{معادله (۳-۶)}$$

برای مطالعه کاربرد ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیش و تمپکین در رنگبری رنگزای مستقیم قرمز

با ZIF-67 و NH₂-ZIF-6 در مقادیر مختلف جاذب به ترتیب نمودارهای خطی C_e/q_e در مقابل C_e ، $\log q_e$

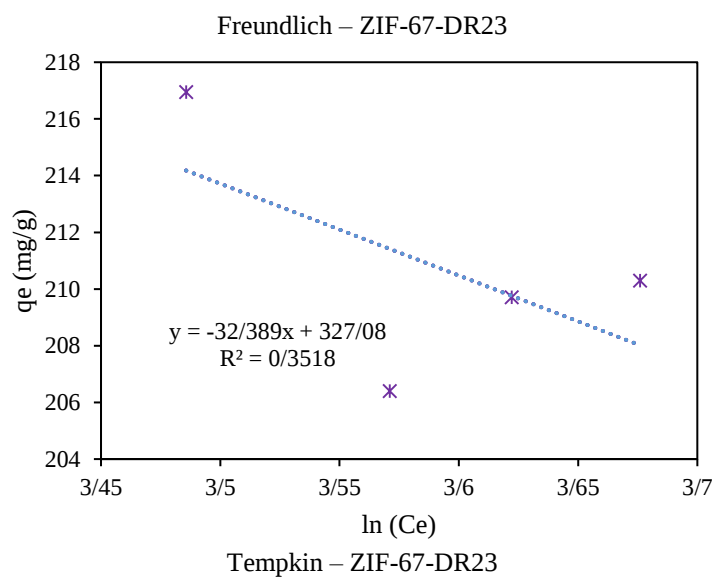
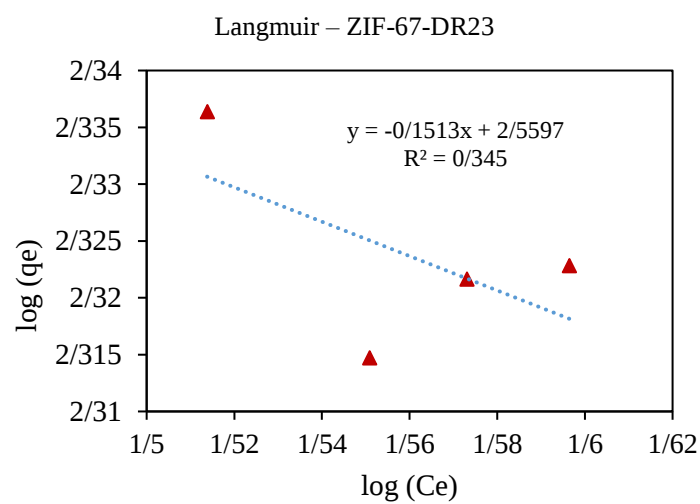
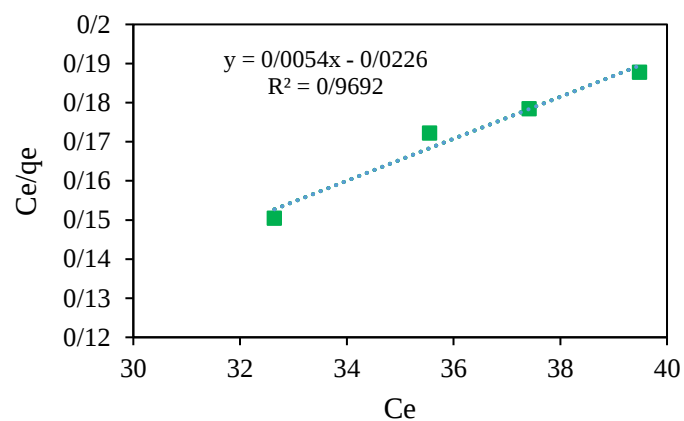
در مقابل $\log C_e$ و q_e در مقابل $\ln C_e$ رسم شدند (شکل ۳-۹ برای ZIF-67 و شکل ۳-۱۰ برای NH₂-ZIF-

67). مقادیر K_L ، Q_0 ، $1/n$ ، K_F ، B_1 ، K_T و R^2 (ضریب همبستگی) در جدول ۳-۳ برای ZIF-67 و جدول ۳-۴

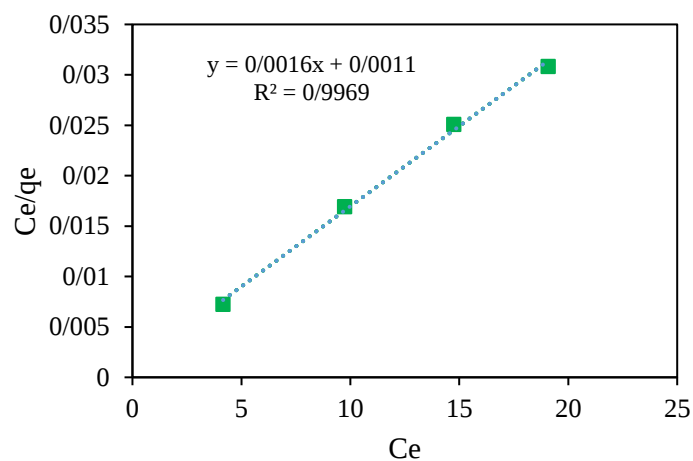
برای NH₂-ZIF-67 نشان داده شده است. مقادیر R^2 نشان می دهد که رنگبری از ایزوترم لانگمویر تبعیت

می کند. این بدان معناست که جذب رنگزا در محلهای یکنواخت خاصی و جذب یک لایه ای روی سطح

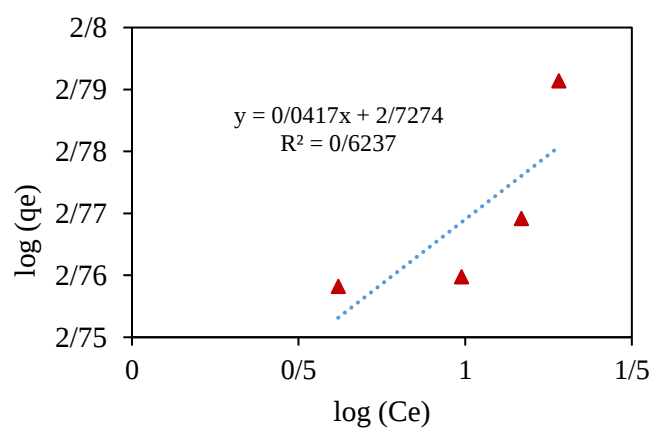
جاذب روی می دهد.



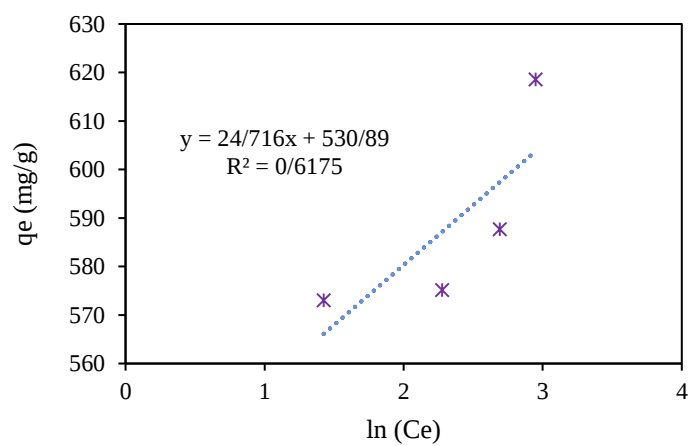
شکل ۳-۹. ایزوترم لانگمویر، فروندلیش و تمپکین رنگبری رنگزای مستقیم قرمز روی جاذب ZIF-67



Langmuir – $\text{NH}_2\text{-ZIF-67-DR23}$



Freundlich – $\text{NH}_2\text{-ZIF-67-DR23}$



Tempkin – $\text{NH}_2\text{-ZIF-67-DR23}$

شکل ۳-۱۰. ایزوترم لانگمویر، فروندلیش و تمپکین رنگبری رنگزای مستقیم قرمز روی جاذب $\text{NH}_2\text{-ZIF-67}$

جدول ۳-۳. ثوابت ایزوترم لانگمویر، فروندلیش و تمپکین رنگبری رنگزای مستقیم قرمز روی جاذب ZIF-67

ZIF-67-DR23		
Langmuir		
Q_0	K_L	R^2
200	0.221239	0.9692
Freundlich		
K_F	n	R^2
362.8273	-6.60939	0.3450
Tempkin		
K_T	B_1	R^2
3.376E-06	-25.961	0.3518

جدول ۳-۴. ثوابت ایزوترم لانگمویر، فروندلیش و تمپکین رنگبری رنگزای مستقیم قرمز روی جاذب NH₂-ZIF-67

NH ₂ -ZIF-67-DR23		
Langmuir		
Q ₀	K _L	R ²
625	1.454545	0.9969
Freundlich		
K _F	n	R ²
533.8263	23.98082	0.6237
Tempkin		
K _T	B ₁	R ²
1.315E-09	-25.961	0.6175

۵-۳. مقایسه ظرفیت جذب ZIF-67 و NH₂-ZIF-67 با جاذبهای دیگر

در جدول ۵-۳ ظرفیت جذب برخی از جاذبهای گوناگون با جاذب سنتز شده ZIF-67 و NH₂-ZIF-67

مقایسه شده است [۷۸-۸۱]. نتایج نشان می دهد جاذبهای سنتز شده به ویژه NH₂-ZIF-67 قابلیت جذب

بالایی برای رنگزای مستقیم قرمز دارد و می توان به عنوان جاذب مناسب برای رنگبری از محیطهای آبی

مورد استفاده قرار داد.

جدول ۵-۳. مقدار رنگزای مستقیم قرمز جذب شده بر روی جاذب های گوناگون.

جاذب	رنگزا	مقدار رنگزای جذب شده (mg/g)	مراجع
powdered tourmaline (PT)	DR23	۱۵۳	[۸۲]
GO	DR23	۱۵	[۸۳]
Cationized sawdust	DR23	۶۵	[۸۴]
MMWCNTs-Fe ₃ C	DR23	۱۷۲	[۸۵]
Immobilized nanodiatomite	DR23	۲۴	[۸۶]
CoFe ₂ O ₄ /chitosan	indigotine blue	۳۸۰	[۸۷]
Magnetic CaFe ₂ O ₄ nanoparticles	congo red	۴۰	[۸۸]
Montmorillonite/CoFe ₂ O ₄	Methylene blue	۹۷	[۸۹]
ZIF-67	DR23	۲۰۰	در این تحقیق
NH ₂ -ZIF-67	DR23	۶۲۵	

فصل چهارم: نتیجه گیری و پیشنهادات

در این پایان نامه، قالب فلز – آلی ZIF-67 (Zeolitic imidazolate framework) سنتز و با استفاده از آنالیزهای FTIR، XRD و SEM شناسایی شد. سپس با ۳- آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان اصلاح سطح شد. مواد سنتز شده برای رنگبری رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ استفاده شدند.

بررسی اثر مقدار جاذب بر حذف رنگزای مستقیم قرمز با ZIF-67 و NH₂-ZIF-6 نشان داد که با افزایش مقدار جاذب، مقدار رنگبری رنگزا از محلول رنگی زیاد می شود. این پدیده نشان می دهد که با افزایش مقدار جاذب تعداد محلهای جذب مولکول رنگزا افزایش می یابد که ناشی از افزایش مساحت سطح جاذب و قابلیت دسترسی به مکان های جذب است. همچنین باید اشاره نمود که افزایش بیش از حد مقدار جاذب تأثیر چندانی در رنگبری ندارد چون با اینکه مقدار جاذب افزایش یافته است ولی تعداد مولکولهای رنگزا در محلول ثابت است و این مقدار ماده رنگزا به مقدار معینی جاذب احتیاج دارد و افزایش بیش از این مقدار جاذب تنها هدر دادن جاذب است.

بررسی اثر pH بر رنگبری با استفاده از ZIF-67 و NH₂-ZIF-67 انجام گردید. راندمان رنگبری با کاهش pH به ویژه برای NH₂-ZIF-67 زیاد می شود. حداکثر جذب سطحی رنگزای آنیونی مستقیم قرمز در pH اسیدی روی می دهد. در pH=2.1، گروههای آمینوی جاذب NH₂-ZIF-67 پروتونه می شود یعنی – NH₂ به –NH₃⁺ تبدیل می گردد و جاذبه الکترواستاتیکی زیادی بین سطح باردار شده مثبت جاذب و رنگزای آنیونی به وجود می آید. با ازیاد pH محلول، تعداد محل های باردار شده مثبت کم می شود راندمان رنگبری نیز کاهش می یابد.

تأثیر غلظت آلاینده بر مقدار رنگبری با ZIF-67 و NH₂-ZIF-67 در غلظت های مختلف رنگزا بررسی شد. نتایج نشان داد هر چه غلظت اولیه رنگزا بالاتر باشد، درصد رنگزای جذب شده کمتر می شود. مقدار آلاینده جذب شده به ZIF-67 و NH₂-ZIF-67 با افزایش غلظت اولیه در محلول به دلیل افزایش نیروی محرکه ناشی از گرادیان غلظت زیاد می شود.

سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای جذب رنگزای مستقیم قرمز روی ZIF-67 و NH₂-ZIF-67 مطالعه شدند. نتایج نشان می دهند زمانی که مقدار جاذب تغییر می کند فرآیند جذب سطحی رنگزای مستقیم قرمز به ZIF-67 و NH₂-ZIF-67 از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند.

برای بررسی کاربرد ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیش و تمپکین در رنگبری رنگزای مستقیم قرمز با ZIF-67 و NH₂-ZIF-67 در مقادیر مختلف جاذب آزمایشات انجام شدند. نتایج نشان می دهد که رنگبری از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند یعنی جذب رنگزا در محلهای یکنواخت خاصی و جذب یک لایه ای روی سطح جاذب روی می دهد.

ظرفیت جذب برخی از جاذبهای گوناگون با جاذب سنتز شده ZIF-67 و NH₂-ZIF-67 مقایسه شده است. نتایج نشان می دهد جاذبهای سنتز شده به ویژه NH₂-ZIF-67 قابلیت جذب بالایی برای رنگزای مستقیم قرمز دارد و می توان به عنوان جاذب مناسب برای رنگبری از محیطهای آبی مورد استفاده قرار داد.

پیشنهادهات:

۱- سنتز نانوکامپوزیتهای مغناطیسی با قالب فلز - آلی برای استفاده در فرآیند رنگبری

۲- حذف آلاینده های غیررنگی مانند داروها از آب

۳- بررسی خصوصیات فوتوکاتالیزی قالب فلز - آلی در حذف آلاینده ها

۴- بررسی حذف سموم کشاورزی با استفاده از قالب فلز - آلی

مراجع

- [1] I.D. Dallabona, Á.L. Mathias, R.M.M. Jorge, A new green floating photocatalyst with Brazilian bentonite into TiO₂/alginate beads for dye removal, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 627 (2021) 127159.
- [2] M. M. S. Sanad, M. M. Farahat, M. A. Abdel Khalek, One-step processing of low-cost and superb natural magnetic adsorbent: kinetics and thermodynamics investigation for dye removal from textile wastewater, *Advanced Powder Technology*, 32 (2021) 1573-1583.
- [3] Gupta, V.K., application of low-cost adsorbents for dye removal - a review. *J. Environ. Manage.*, 90 (2009) 2313-2342.
- [4] N. Oke, S. Mohan, Development of nanoporous textile sludge based adsorbent for the dye removal from industrial textile effluent, *Journal of Hazardous Materials*, 422 (2022), 126864.
- [5] M.A. Sidiqua, V.S. Priya, Removal of yellow dye using composite binded adsorbent developed using natural clay and activated carbon from sapindus seed, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. 33 (2021) 101965.
- [6] M. Adel, M.A. Ahmed, A.A. Mohamed, Effective removal of indigo carmine dye from wastewaters by adsorption onto mesoporous magnesium ferrite nanoparticles, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16 (2021) 100550.
- [7] D.D.E. Koyuncu, M. Okur, Investigation of dye removal ability and reusability of green and sustainable silica and carbon-silica hybrid aerogels prepared from paddy waste ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 628 (2021) 127370.
- [8] R. Shoukat, S.J. Khan, Y. Jamal, Hybrid anaerobic-aerobic biological treatment for real textile wastewater, *Journal of Water Process Engineering*. 29 (2019) 100804.

- [9] É. Hansen, P.M. de Aquim, M. Gutterres, Current technologies for post-tanning wastewater treatment: A review, *Journal of Environmental Management*, 294 (2021) 113003.
- [10] K.G. Bhattacharyya, A. Sarma, Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder. *Dyes and Pigments*, 57 (2003) 211-222.
- [11] K. Ramesh, B.M. Gnanamangai, R. Mohanraj, Investigating techno-economic feasibility of biologically pretreated textile wastewater treatment by electrochemical oxidation process towards zero sludge concept. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 106289.
- [12] H. Hayat, Q. Mahmood, A. Pervez, Z.A. Bhatti, S.A. Baig, Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. *Separation and Purification Technology*, 154 (2015) 149-153.
- [13] M. Behera, J. Nayak, S. Banerjee, S. Chakraborty, S.K. Tripathy, A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 105277.
- [14] M. Sundrarajan, G. Vishnu, K. Joseph, Ozonation of light-shaded exhausted reactive dye bath for reuse. *Dyes Pigments* 75 (2007) 273–278.
- [15] Z. Yang, W. Shena, Q. Chen, W. Wang, Direct electrochemical reduction and dyeing properties of CI Vat Yellow 1 using carbon felt electrode, *Dyes and Pigments*, 184 (2021) 108835.
- [16] A. Prasannan, J. Udomsin, H. ChihTsai, C.F. Wang, Juin-Yih Lai, Robust underwater superoleophobic membranes with bio-inspired carrageenan/laponite multilayers for the effective removal of emulsions, metal ions, and organic dyes from wastewater, *Chemical Engineering Journal*. 391 (2020) 123585.

- [17] B. Bethi, S.H. Sonawane, B.A. Bhanvase, S.S. Sonawane, Textile Industry Wastewater Treatment by Cavitation Combined with Fenton and Ceramic Nanofiltration Membrane. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification. 168 (2021) 108540.
- [18] E.F. DiogoJanuário, T. BassoVidovix, N. de Camargo Lim, B.R. Paixão, L.H.B.R. daSilva, N. CândidoHomem, R. Bergamasco, A.M.S. Vieirac, Advanced graphene oxide-based membranes as a potential alternative for dyes removal: A review. Science of The Total Environment. 789 (2021) 147957.
- [19] I. Khouni, G. Louhichi, A. Ghrabi, Assessing the performances of an aerobic membrane bioreactor for textile wastewater treatment: Influence of dye mass loading rate and biomass concentration, Process Safety and Environmental Protection. 135 (2020) 364-382.
- [20] G. Gnanasekaran, G. Arthanareeswaran Y.S. Mok, A high-flux metal-organic framework membrane (PSF/MIL-100 (Fe)) for the removal of microplastics adsorbing dye contaminants from textile wastewater. Separation and Purification Technology. 277 (2021) 119655.
- [21] S.M. Alardhi, T.M. Albayati, J.M. Alrubaye, A hybrid adsorption membrane process for removal of dye from synthetic and actual wastewater, Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, 157 (2020) 108113.
- [22] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. Bioresource Technol, 97 (2006) 1061-1085.
- [23] A. Shukla, Y. H. Zhang, P. Dubey. The role of sawdust in the removal of unwanted material from water. J. Hazard Mater. B95 (2002), 137-152.
- [24] V. K. Gupta, Suhas, Application of low cost adsorbents for dye removal- a review. J. Environ. Manage. 90 (2009), 2313-2342.

- [25] C. Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon material, *J. Carbon*, 42 (2004) 83-94.
- [26] M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Deconstructing the crystal structures of metal–organic frameworks and related materials into their underlying nets, *Chemical reviews*, 112 (2011) 675-702.
- [27] O. Yaghi, H. Li, Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels, *Journal of the American Chemical Society*, 117 (1995) 10401-10402.
- [28] S. Kitagawa, S.-i. Noro, T. Nakamura, Pore surface engineering of microporous coordination polymers, *Chemical Communications*, (2006) 701-707.
- [29] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science*, 341 (2013) 1230444.
- [30] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.i. Noro, Functional porous coordination polymers, *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (2004) 2334-2375.
- [31] J.L. Rowsell, O.M. Yaghi, Metal–organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous and mesoporous materials*, 73 (2004) 3-14.
- [32] M. Sindoro, N. Yanai, A.-Y. Jee, S. Granick, Colloidal-sized metal–organic frameworks: synthesis and applications, *Accounts of chemical research*, 47 (2013) 459-469.
- [33] S. Li, Y. Chen, X. Pei, S. Zhang, X. Feng, J. Zhou, B. Wang, Water Purification: Adsorption over Metal-Organic Frameworks, *Chinese Journal of Chemistry*, 34 (2016) 175-185.
- [34] J. Li, X. Wang, G. Zhao, C. Chen, Z. Chai, A. Alsaedi, T. Hayat, X. Wang, Metal–organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions, *Chemical Society Reviews*, 47 (2018) 2322-2356.

- [35] A. Samokhvalov, Adsorption on mesoporous metal–organic frameworks in solution: aromatic and heterocyclic compounds, *Chemistry–A European Journal*, 21 (2015) 16726-16742.
- [36] A. Ayati, M.N. Shahrak, B. Tanhaei, M. Sillanpää, Emerging adsorptive removal of azo dye by metal–organic frameworks, *Chemosphere*, 160 (2016) 30-44.
- [37] N. Stock, S. Biswas, Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites, *Chemical reviews*, 112 (2011) 933-969.
- [38] C.-P. Li, M. Du, Role of solvents in coordination supramolecular systems, *Chemical Communications*, 47 (2011) 5958-5972.
- [39] D.J. Tranchemontagne, J.R. Hunt, O.M. Yaghi, Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0, *Tetrahedron*, 64 (2008) 8553-8557.
- [40] H.C. Zeng, Synthetic architecture of interior space for inorganic nanostructures, *Journal of Materials Chemistry*, 16 (2006) 649-662.
- [41] A. Carne, C. Carbonell, I. Imaz, D. Maspoch, Nanoscale metal–organic materials, *Chemical Society Reviews*, 40 (2011) 291-305.
- [42] H. Reinsch, “Green” Synthesis of Metal-Organic Frameworks, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016 (2016) 4290-4299.
- [43] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J.F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, Porous metal–organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging, *Nature materials*, 9 (2010) 172.
- [44] D.N. Dybtsev, H. Chun, K. Kim, Rigid and flexible: a highly porous metal–organic framework with unusual guest-dependent dynamic behavior, *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (2004) 5033-5036.

- [45] N.A. Khan, Z. Hasan, S.H. Jhung, Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): a review, *Journal of hazardous materials*, 244 (2013) 444-456.
- [46] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, Commercial metal–organic frameworks as heterogeneous catalysts, *Chemical communications*, 48 (2012) 11275-11288.
- [47] Q.-L. Zhu, Q. Xu, Metal–organic framework composites, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 5468-5512.
- [48] G. Crini, P.M. Badot. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008), 399–447.
- [49] N.M. Mahmoodi. Photocatalytic ozonation of dyes using multiwalled carbon nanotube. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 366 (2013), 254-260.
- [50] M. N. Ahmed, R. N. Ram, Removal of basic dye from waste-water using silica as adsorbent. *J. Environ. Pollut.* 77 (1992), 79-86.
- [51] O. Demirbas, M. Alkan, M. Dogan. The removal of Victoria blue from aqueous solution by adsorption on a low-cost material. *Adsorption* 8 (2002), 341–349.
- [52] M.A. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *J. Environ. Manage.* 69 (2003), 229–238.
- [53] R Chandra, R Rustgi. Biodegradable polymers. *Prog Polym Sci* 23 ((1998) 1273–335.
- [54] J Chen, S Jo, K Park. Polysaccharide hydrogels for protein drug delivery. *Carbohydr Polym* 28 (1995) 69–76.
- [55] G. Crini. Recent development in Polysaccharide-based material used as adsorbent in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 38-70.

- [56] AJ Varma, SV Deshpande, JF Kennedy. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydr Polym* 55 (2004) 77–93
- [57] A. Molla, Y. Li, B. Mandal, S.G. Kang, S.H. Hur, J.S. Chung, Selective adsorption of organic dyes on graphene oxide: Theoretical and experimental analysis, *Applied Surface Science*, 464 (2019) 170-177.
- [58] E. Haque, J.W. Jun, S.H. Jhung, Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235), *Journal of Hazardous materials*, 185 (2011) 507-511.
- [59] S.-H. Huo, X.-P. Yan, Metal–organic framework MIL-100 (Fe) for the adsorption of malachite green from aqueous solution, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 7449-7455.
- [60] S. Duan, J. Li, X. Liu, Y. Wang, S. Zeng, D. Shao, T. Hayat, HF-free synthesis of nanoscale metal–organic framework NMIL-100 (Fe) as an efficient dye adsorbent, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (2016) 3368-3378.
- [61] Y. Guan, M. Xia, X. Wang, W. Cao, A. Marchetti, Water-based preparation of nano-sized NH₂-MIL-53 (Al) frameworks for enhanced dye removal, *Inorganica Chimica Acta*, 484 (2019) 180-184.
- [62] L. Li, X.L. Liu, H.Y. Geng, B. Hu, G.W. Song, Z.S. Xu, A MOF/graphite oxide hybrid (MOF: HKUST-1) material for the adsorption of methylene blue from aqueous solution, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 10292-10299.
- [63] J. Abdi, M. Vossoughi, N.M. Mahmoodi, I. Alemzadeh, Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal, *Chemical Engineering Journal*, 326 (2017) 1145-1158.

- [64] X. Zhao, S. Liu, Z. Tang, H. Niu, Y. Cai, W. Meng, F. Wu, J.P. Giesy, Synthesis of magnetic metal-organic framework (MOF) for efficient removal of organic dyes from water, *Scientific reports*, 5 (2015) 11849.
- [65] C. Wang, C. Feng, Y. Gao, X. Ma, Q. Wu, Z. Wang, Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the removal of an organic dye from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 173 (2011) 92-97.
- [66] R. Dou, J. Zhang, Y. Chen, S. Feng, High efficiency removal of triclosan by structure-directing agent modified mesoporous MIL- 53(Al). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 8778–8789.
- [67] S. Dhaka, R. Kumar, A. Deep, M.B. Kurade, S.W. Ji, B.H. Jeon, Metal–organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments, *Coord. Chem. Rev.* 380 (2019) 330–352.
- [68] S.L. Hailu, B.U. Nair, M. Redi-Abshiro, I. Diaz, M. Tessema, Preparation and characterization of cationic surfactant modified zeolite adsorbent material for adsorption of organic and inorganic industrial pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2017) 3319-3329.
- [69] Y. Hu, X. Song, Q. Zheng, J. Wang, J. Pei, Zeolitic imidazolate framework-67 for shape stabilization and enhanced thermal stability of paraffin-based phase change materials, *RSC Adv.* 9 (2019) 9962–9967.
- [70] G. Jia, L. Liu, L. Zhang, D. Zhang, Y. Wang, X. Cui, W. Zheng, 1D alignment of ZnO@ZIF-8/67 nanorod arrays for visible-light-driven photoelectrochemical water splitting, *Appl. Surf. Sci.* 448 (2018) 254–260.
- [71] G. Jia, L. Liu, L. Zhang, D. Zhang, Y. Wang, X. Cui, W. Zheng, 1D alignment of ZnO@ZIF-8/67 nanorod arrays for visible-light-driven photoelectrochemical water splitting, *Appl. Surf. Sci.* 448 (2018) 254–260.

- [72] Y. Li, Y. Yang, D. Chen, Z. Luo, W. Wang, Y. Ao, L. Zhang, Z. Yan, J. Wang, Liquid-phase catalytic oxidation of limonene to carvone over Zif-67(Co), *Catalysts*, 9 (2019).
- [73] Markandeya, S. P. Shukla, N. Dhiman, D. Mohan, G.C. Kisku, S. Roy, An efficient removal of disperse dye from wastewater using zeolite synthesized from cenospheres. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 21 (2017) 04017017.
- [74] N.M. Mahmoodi. Nickel ferrite nanoparticle: Synthesis, modification by surfactant and dye removal ability. *Water, Air, & Soil Pollution*. 224 (2013) 1419.
- [75] Y.H. Teow, N.I. Nordin, A.W. Mohammad, Green synthesis of palm oil mill effluent-based graphenic adsorbent for the treatment of dye-contaminated wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (2019) 33747-33757.
- [76] A. Djafer, L. Djafer, B. Maimoun, A. Iddou, S. Kouadri Mostefai, A. Ayrat, Reuse of waste activated sludge for textile dyeing wastewater treatment by biosorption: performance optimization and comparison. *Water and Environment Journal*, 31 (2017) 105-112.
- [77] G. Kyzas, E. Christodoulou, D. Bikiaris, Basic Dye Removal with Sorption onto Low-Cost Natural Textile Fibers. *Processes*, 6 (2018) 166.
- [78] N. M., Mahmoodi, M., Taghizadeh, & A. Taghizadeh, Mesoporous activated carbons of low-cost agricultural bio-wastes with high adsorption capacity: Preparation and artificial neural network modeling of dye removal from single and multicomponent (binary and ternary) systems. *Journal of Molecular Liquids*, 269 (2018) 217-228.
- [79] S. Mor, M.K. Chhavi, K.K. Sushil, K. Ravindra, Assessment of hydrothermally modified fly ash for the treatment of methylene blue dye in the textile industry wastewater. *Environment, Development and Sustainability*, 20 (2018) 625-639.
- [80] A. M. Aljeboree, A. N. Alshirifi, A. F. Alkaim, Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian journal of chemistry*, 10 (2017) S3381-S3393.

- [81] P.M. Pakdel, S.J. Peighambaroust, A review on acrylic based hydrogels and their applications in wastewater treatment. *Journal of environmental management*, 217 (2018) 123-143.
- [82] N. Liu, H. Wang, C.-H. Weng, C.-C. Hwang, Adsorption characteristics of Direct Red 23 azo dye onto powdered tourmaline, *Arab. J. Chem.*, 11 (2018) 1281-1291.
- [83] W. Konicki, M. Aleksandrak, D. Moszyński, E. Mijowska, Adsorption of anionic azo-dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Colloid Interface Sci.*, 496 (2017) 188-200.
- [84] A. Hebeish, M. Ramadan, E. Abdel-Halim, A. Abou-okeil, An effective adsorbent based on sawdust for removal of direct dye from aqueous solutions, 2011.
- [85] W. Konicki, I. Pelech, E. Mijowska, I. Jasińska, Adsorption of anionic dye Direct Red 23 onto magnetic multi-walled carbon nanotubes-Fe₃C nanocomposite: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Chemical Engineering Journal*, 210 (2012) 87-95.
- [86] R. Darvishi Cheshmeh Soltani, M. Safari, A. Maleki, H. Godini, M.H. Mahmoudian, M.A. Pordel, Application of nanocrystalline Iranian diatomite in immobilized form for removal of a textile dye, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 37 (2016) 723-732.
- [87] J.M.N. dos Santos, C.R. Pereira, L.A.A. Pinto, T. Frantz, É.C. Lima, E.L. Foletto, G.L. Dotto, Synthesis of a novel CoFe₂O₄/chitosan magnetic composite for fast adsorption of indigotine blue dye, *Carbohydrate Polymers*, 217 (2019) 6-14.
- [88] X. Liu, S. An, Y. Wang, Q. Yang, L. Zhang, Rapid selective separation and recovery of a specific target dye from mixture consisted of different dyes by magnetic Ca-ferrites nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, 262 (2015) 517-526.
- [89] L. Ai, Y. Zhou, J. Jiang, Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe₂O₄ composite with magnetic separation performance, *Desalination*, 266 (2011) 72-77.

Abstract

In this dissertation, ZIF-67 (Zeolitic imidazolate framework) was synthesized and characterized by FT-IR, SEM and XRD analyzes. ZIF-67 was then modified with 3-aminopropyl trimethoxysilane to synthesize NH₂-ZIF-67. Synthesized materials ZIF-67 and NH₂-ZIF-67 were used to remove Direct Red 23 dye. The effect of adsorbent, solution pH and initial concentration of contaminants on dye removal was studied. The results showed that the modified adsorbent (NH₂-ZIF-67) has a higher ability to remove dye than the raw adsorbent (ZIF-67). The amount of dye adsorption is high at lower pH values. The percentage of DR23 dye removal was complete under optimal conditions. Increasing the amount of adsorbent and decreasing the pH increases the percentage of dye removal and increasing the concentration of contaminants reduces the percentage of pollutant removal in the process. Dye removal kinetics were investigated with pseudo-first-order, pseudo-second-order and intraparticle diffusion models. Dye removal followed pseudo-second-order kinetics. Experimental data were also matched with the Langmuir, Freundlich and Tempkin isotherms. The pollutant removal process follows the Langmuir isotherm. The results showed that NH₂-ZIF-67 as a modified adsorbent with high adsorption capacity can be a suitable alternative for dye removal of aqueous solutions.

Keywords:

Metal-organic framework; Zeolitic imidazolate framework; Dye removal; Wastewater; Surface modification



Shahrood University of Technology

Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics

MSc Thesis in Mineral Engineering

Surface modification of metal-organic framework adsorbent for removing
dye from colored wastewater

Hadi Sobhani

Supervisors

Dr. K. Seifpanahi Shabani

Prof. N.M. Mahmoodi

October 2021