





دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک

گروه استخراج معدن

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد به منظور اخذ درجه کارشناسی ارشد

حذف آلاینده از پساب با استفاده از نانو جاذب فلز - آلی ایمیدازولی ژئولیتی بر پایه روی

نگارنده:

محمد رضا فایز کهنعلی

اساتید راهنما:

دکتر کیومرث سیف پناهی شعبانی

دکتر نیاز محمد محمودی

بهمن ماه ۱۴۰۰

صورت جلسه دفاع

شماره: ۶۰/۱۰۲
تاریخ: ۲۰/۱۴۰
ویرایش:

باسمه تعالی
فرمهای ارزشیابی پایان نامه کارشناسی ارشد
مربوط به ورودی‌های ۹۴ به بعد


مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورت جلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خاتم / آقای محمدرضا فایزکهنعلی با شماره دانشجویی ۹۸۰۹۰۴۴ رشته مهندسی معدن گرایش محیط زیست تحت عنوان حذف آلاینده از پساب با استفاده از نانو جاذب فلز - آلی ایمیدازولی ژئولیتی بر پایه روی که در تاریخ ۱۴۰۰/۱۲/۰۹ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار شد به شرح ذیل اعلام می گردد:

☐ الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰ ☐ ب) درجه خیلی خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۸ ☐ ج) درجه خوب: نمره ۱۷/۹۹ - ۱۶ ☐ د) درجه متوسط: نمره ۱۵/۹۹ - ۱۴ ☐ ه) کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد ☐ نوع تحقیق: نظری ☒ عملی	
---	--

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر کیومرث سیف پناهی شعبانی	دانشیار	
۲- استاد راهنمای دوم	دکتر نیاز محمد محمودی	استاد	
۴- استاد داور اول	دکتر محمد کارآموزیان	دانشیار	
۵- استاد داور دوم	دکتر اصغر عزیزی	دانشیار	
۶- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر رامین رفیعی	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر فرهنگ سرشکی

تاریخ و امضاء مدیر دانشکده:



تقدیم به

مقدس‌ترین واژه در لغت نامه دلم، مادر مهربانم که زندگیم را دیون مهر و عطفوت ایشان میدانم

و باد و دفر اوان به روح پرفقوح پدر بزرگوارم

تقدیم به برادران و خواهرانم:

که همواره در طول تحصیل متحمل زحمت‌ها بودند و تکیه گاه من در مواجهه با مشکلات،

و وجودشان مایه دلگرمی من است.

باسپاس و قدردانی فراوان از اساتید بزرگوارم

آقای دکتر کیومرث سیف‌پناهی شعبانی و جناب آقای پروفور نیاز محمد محمودی

که بارها سمایی‌های ارزشمند و زحمات بی‌دریغ‌شان

مراد پیشبر و اهداف و فراگیری علم و اخلاق‌یاری نمودند.

تعهدنامه

اینجانب **محمد رضا فایز کهنعلی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی معدن-گرایش محیط زیست دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه حذف آلاینده از پساب با استفاده از نانو جاذب فلز-آلی ایمیدازولی زئولیتی بر پایه روی تحت راهنمایی استاد دکتر کیومرث سیف پناهی شعبانی

متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده 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 می‌باشد و 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 از پایان نامه رعایت گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی 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

با گسترش صنایع و پیشرفت تکنولوژی، کنترل و پاکسازی آلاینده‌های متعدد حاصل از فعالیت های صنعتی بشر، از خاک و هوا تا آب‌های سطحی، به الزامی انکار نشدنی تبدیل شده‌است. این آلودگی‌ها به دلیل اثرات سمی و جهش‌زا، تهدید بزرگی برای سلامت انسان و سایر موجودات زنده و ایمنی محیط زیست به شمار می‌آیند. پلیمرهای طبیعی اصلاح شده، می‌توانند کارایی بالایی در این مهم داشته باشند. قالب‌های فلز - آلی (MOF) با ساختار منحصر به فردشان که دارای سطح ویژه بالا، تخلخل منظم و ساختار قابل تنظیم هستند، به عنوان انتخاب نوید بخش دیگری برای حذف این آلاینده‌ها در نظر گرفته می‌شوند. در این پژوهش، با بهره گیری از سنتز سبز و تعبیه قالب فلز - آلی ایمیدازولی ژئولیتی - ۸ (ZIF-8)، بر پلی ساکارید طبیعی نشاسته، این پلیمر به نانوکامپوزیتی هیبریدی با کارایی بالا جهت حذف آلاینده آلی تبدیل شده است. ماده سنتز شده به عنوان جاذب برای حذف آلاینده رنگزای (مالاشیت گرین) از محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت. با وجود میزان حذف بسیار ناچیز نشاسته اولیه، کامپوزیت سنتز شده کارایی بسیار مطلوبی در حذف آلاینده رنگزای مالاشیت گرین نشان داد. به منظور تایید ویژگی‌های ساختاری و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت هیبریدی، آنالیزهای طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)، پراش اشعه X (XRD)، طیف سنجی رامان (Raman)، اندازه گیری میزان جذب و واجذب نیتروژن (BET)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیزعنصری (EDS) و (Mapping) انجام شد. پارامترهای موثر بر فرایند جذب از جمله: مقدار جاذب، غلظت اولیه محلول رنگزا، اثر pH محلول اولیه و زمان تماس موثر در فرایند جذب در دمای اتاق موردارزیابی قرار گرفت. برای درک بهتر و تفسیر داده‌های به دست آمده از سه مدل ایزوترمی لانگمویر، فروندلیش و تمپکین استفاده شد. سه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای جهت بررسی سینتیکی مکانیسم فرایند جذب استفاده شد. نهایتاً حذف رنگزای کاتیونی مالاشیت گرین از ایزوترم لانگمویر ($R^2 = 0.96$) و سینتیک مرتبه دوم ($R^2 = 0.9997$) پیروی می‌کند. همچنین بیشترین ظرفیت جذب به دست آمده

برای نانوکامپوزیت ۸۳۳,۳ میلی گرم برگرم بود. با توجه به ساختار رنگزا و کامپوزیت سنتز شده و اطلاعات بدست آمده، می توان مکانیسم حذف رنگزای مالاشیت گرین با نانوکامپوزیت حاصل را با انباشته π - π ، فعل و انفعالات الکترواستاتیک و پیوند هیدروژنی بین مولکول های رنگزا و جاذب سنتز شده، مرتبط دانست.

واژه های کلیدی: پلی ساکارید نشاسته طبیعی; قالب فلز - آلی (MOF); نانوجاذب کامپوزیتی; حذف آلاینده آلی

	دهمین کنفرانس مهندسی معدن ایران ۳ و ۴ اسفند ۱۴۰۰ دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان 10th Iranian Mining Engineering Conference 22-23 February 2022 – University of Sistan & Baluchestan, Zahedan		
بسمه تعالی کوهی ارائه مقاله کوهی می شود مقاله با عنوان «حذف آلایندہ آلی با استفاده از چهارچوب فلز-آلی اصلاح شده» به نویسندگی محمد رضا فایز کهنعلی، کیومرث سیف پناهی، نیاز محمد محمودی پس از بررسی توسط داوران و همین کنفرانس مهندسی معدن ایران جهت چاپ در مجموعه مقالات کنفرانس پذیرفته شده است. این کنفرانس در روزهای سوم و چهارم اسفندماه ۱۴۰۰ در دانشگاه سیستان و بلوچستان برگزار شده است. بدین وسیله توفیق روزافزون پژوهشگران محترم را در راستای اعتلای ایران اسلامی از خداوند متعال خواستاریم.			
 دهمین کنفرانس مهندسی معدن ایران دکتر احمد رضا صیادی رئیس انجمن مهندسی معدن ایران  دکتر سید امیر اسعد فاطمی دبیر کنفرانس  دکتر محمد جواد آذین فر دبیر اجرایی کنفرانس 			

code: 43661

فهرست مطالب

فصل اول : مقدمه و مرور مطالب	۱
۱-۱) مقدمه	۲
۱-۲) ضرورت استفاده از پلیمرهای طبیعی و اصلاح شده در تصفیه پساب	۶
۱-۳) ضرورت استفاده از چهارچوب فلز-آلی در تصفیه پساب	۱۲
۱-۳-۱) روش های سنتز MOF ها	۱۲
۱-۳-۲) فاکتورهای موثر روی ساختار MOF ها	۱۵
۱-۳-۳) مشخصه یابی و اندازه گیری تخلخل	۱۵
۱-۴) قالب ایمیدازولی زئولیتی-۸ (ZIF-8)	۱۶
۱-۴-۱) روشهای سنتز ZIF-8	۱۸
۵-۱) جذب سطحی	۲۱
۶-۱) ایزوترمهای جذب سطحی	۲۲
۶-۱-۱) ایزوترم لانگمویر	۲۳
۶-۱-۲) ایزوترم فروندلیش	۲۳
۶-۱-۳) ایزوترم تمپکین	۲۴
۷-۱) مدل های سینتیکی جذب سطحی	۲۵
۷-۱-۱) مدل سینتیکی شبه مرتبه اول	۲۵

۲۶..... (۲-۷-۱) مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

۲۷..... (۳-۷-۱) مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای

۲۸..... (۸-۱) مکانیسم‌های جذب

۲۹..... فصل ۲: مواد و روش‌ها

۳۰..... (۱-۲) مقدمه

۳۱..... (۲-۲) ضرورت انجام پروژه

۳۲..... (۳-۲) بخش عملی

۳۲..... (۱-۳-۲) مواد اولیه مصرفی

۳۳..... (۲-۳-۲) تجهیزات و دستگاه‌های مورد نیاز

۳۴..... (۴-۲) سنتز مواد

۳۴..... (۱-۴-۲) سنتز چارچوب‌های ایمیدازول زئولیتی-۸

۳۴..... (۲-۴-۲) سنتز کامپوزیت نشاسته / چارچوب‌های ایمیدازول زئولیتی-۸

۳۵..... (۵-۲) روش انجام آزمایش جذب ناپیوسته

۳۷..... فصل ۳: نتایج و بحث

۳۸..... (۱-۳) مقدمه

۳۸..... (۱-۱-۳) انواع جذب سطحی

۳۸..... (۲-۱-۳) مکانیزم جذب سطحی

۳۹..... (۳-۱-۳) عوامل تاثیر گذار بر جذب سطحی

۳۹	 ویژگی پدیده‌های جذب سطحی (۴-۱-۳)
۴۰	 مشخصه یابی مواد سنتز شده و تحلیل آن (۲-۳)
۴۰	 طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) (۱-۲-۳)
۴۱	 طیف سنجی رامان (Raman) (۲-۲-۳)
۴۳	 آنالیز پراش اشعه X (XRD) (۳-۲-۳)
۴۵	 ایزوترم های جذب/واجذب گاز N ₂ (BET) (۴-۲-۳)
۴۷	 تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (۵-۲-۳)
۴۹	 Map ,EDS (۶-۲-۳)
۵۰	 فاکتورهای موثر در فرایند جذب (۳-۳)
۵۰	 اثر زمان تماس (۱-۳-۳)
۵۱	 اثر غلظت اولیه (۲-۳-۳)
۵۲	 اثر pH محلول (۳-۳-۳)
۵۳	 بررسی مقدار جاذب (۴-۳-۳)
۵۵	 مطالعه ایزوترم جذب (۴-۳)
۵۸	 مطالعه سینتیک جذب (۵-۳)
۶۲	 مکانیسم‌های احتمالی جذب (۶-۳)
۶۳	 فصل ۴: نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۶۴	 نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۶۶	 مراجع

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) منابع آلودگی آب در چرخه هیدرولوژیکی ۲
- شکل (۲-۱) فن آوری و فرایندهای فعلی برای رفع آلودگی ۳
- شکل (۳-۱) مزایای پلیمر طبیعی اصلاح شده ۸
- شکل (۴-۱) روش سولوترمال در تهیه چهارچوب فلز- آلی ۱۳
- شکل (۵-۱) سنتز MOF به روش آلتراسونیک ۱۴
- شکل (۶-۱) روش سنتز قالبی و قالبهای رایج ۱۵
- شکل (۷-۱) انواع زیف ۱۷
- شکل (۸-۱) روشهای متنوع برپایه حلال و بدون حلال برای تولید ZIF ۱۸
- شکل (۹-۱) مکانیسم های جذب ۲۸
- شکل (۱-۲) ساختار شیمیایی رنگزای مالاشیت گرین ۳۲
- شکل (۲-۲) سنتز کامپوزیت نشاسته / زیف-۸ ۳۵
- شکل (۱-۳) مراحل جذب سطحی ۳۹
- شکل (۲-۳) طیف FTIR کامپوزیت و مواد سازنده آن ۴۲
- شکل (۳-۳) طیف رامان کامپوزیت و مواد سازنده آن ۴۳
- شکل (۴-۳) الگوی XRD کامپوزیت و مواد سازنده آن ۴۵

شکل (۵-۳) ایزوترم های جذب / واجذب گاز N ₂ (BET).....	۴۶
شکل (۶-۳) تصویر SEM کامپوزیت و مواد سازنده آن	۴۸
شکل (۷-۳) آنالیز عنصری EDS و MAP.....	۴۹
شکل (۸-۳) اثر زمان تماس جاذب بر میزان و ظرفیت جذب	۵۱
شکل (۹-۳) اثر غلظت اولیه بر روی رنگزای MG	۵۲
شکل (۱۰-۳) اثر pH محلول بر روی رنگزای MG	۵۳
شکل (۱۱-۳) مقایسه اثر مقدار جاذب های مختلف بر روی رنگزای MG	۵۴
شکل (۱۲-۳) نمودارهای خطی ایزوترم برای جاذب ها	۵۷
شکل (۱۳-۳) نمودارهای خطی سینتیک برای جاذب ها.....	۶۰
شکل (۱۴-۳) شماتیک مکانیسم جذب کامپوزیت	۶۲

فهرست جداول

جدول (۱-۱) معرفی روش های تصفیه آب ، محاسن و معایب آن ها.....	۴
جدول (۲-۱) پلیمرهای طبیعی اصلاح شده جهت تصفیه آب	۹
جدول (۳-۱) مقایسه قالب های ایمیدازولی و زئولیت	۱۷
جدول (۱-۲) مشخصات فیزیکوشیمیایی مواد	۳۲
جدول (۱-۳) پارامترهای ایزوترم بررسی شده برای جذب رنگزای MG	۵۶
جدول (۲-۳) پارامترهای سینتیک بررسی شده برای جذب رنگزای MG	۵۹

فصل ۱: مقدمه و مرور مطالب

۱-۱) مقدمه

از زمان ظهور انقلاب صنعتی فعالیت‌های انسانی، تأثیر منفی عمیقی بر اکوسیستم زمین ایجاد کرده است. رشد مداوم جمعیت جهان همراه با افزایش مصرف انرژی و کالا، ادامه حیات روی زمین را برای نسل‌های آینده تهدید می‌کند. تقاضای قانع کننده برای کالاهای اساسی جوامع مدرن منجر به ایجاد مقادیر بی سابقه زباله های خطرناک می شود. امروزه اولین پیامدهای این آلودگی زیست محیطی و بهره برداری بیش از حد از منابع طبیعی در سیستم آبی زمین مشهود است (شکل ۱-۱).



شکل (۱-۱): منابع آلودگی آب در چرخه هیدرولوژیکی

در واقع نزدیک به نیمی از جمعیت جهان در مناطقی با تنش آبی زندگی می کنند و پیش بینی می شود که در دهه های بعدی با افزایش دمای کره زمین در نتیجه گرمایش جهانی شرایط بدتر نیز ایجاد شود. در واقع، فراهم کردن دسترسی همگانی به آب شیرین پاک یکی از اهداف اصلی برنامه توسعه پایدار سازمان ملل است. برداشت آب شیرین از آب های زیرزمینی و نمک زدایی آب دریا، به عنوان گزینه های طبیعی برای دور زدن بحران آب در جهان ضروری به نظر می رسد. از آنجایی که قانون آب

آشامیدنی سالم^۱ که به اختصار (SDWA) نامیده می‌شود، به وجود هر نوع آلاینده فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و رادیولوژیکی موجود در آب اشاره می‌کند. با توجه به ترکیب شیمیایی آلاینده ها می‌توان آنها را به دو گروه عمده مواد آلی و مواد معدنی تقسیم کرد. رنگزها، شوینده‌ها، داروها، هیدروکربن‌های آروماتیک، روغن‌ها، حشره‌کش‌ها و علف‌کش‌ها، محصولات آرایشی بهداشتی^۲ (PPCPs) جزء رایج‌ترین آلاینده‌های آلی اند. در حالی که آلاینده‌های معدنی یون‌های فلزات سنگین، کاتیونهای سمی و مواد رادیواکتیو را شامل می‌شوند [1,2]. از این میان بیش از ۱۰۰۰۰۰ رنگزای تجاری با تولید سالانه ۷۰۰۰۰۰۰ تن به صورت تجاری قابل دسترس هستند که حدود ۱۰-۵٪ مواد رنگزای آلی به جریان های آبی تخلیه می‌شوند. رنگزهای آلی به طور گسترده در صنایع مختلف از جمله نساجی، چرم، دباغی، محصولات آرایشی و مواد پلاستیکی استفاده می‌شوند. بسیاری از این رنگزها، رنگهای آزو شامل گروه‌های کروموفری N=N می‌باشند که به دلیل اتصال قوی به پارچه، سهولت کاربرد، مصرف انرژی پایین و درخشان بودن بسیار محبوبند. استفاده گسترده این گروه از رنگزها باعث انتشار روز افزون این مواد در پساب‌های صنعتی می‌شود. بنابراین حذف رنگز از این منابع به صورت یک ضرورت همواره مورد توجه محققان است [3,4]. در روش‌های سنتی، رسوبگذاری، فن آوریهای شیمیایی و غشایی، انعقاد معمولاً تصفیه جهت تصفیه فاضلاب استفاده می‌شود. در حقیقت، علی‌رغم استفاده گسترده از این روش‌ها،



آلاینده

^۱. Safe Drinking Water Act

^۲. Pharmaceuticals and Personal Care Products

شکل (۱-۲): فن آوری ها و فرآیندهای فعلی برای رفع آلودگی آب

به طور کلی، روش های شیمیایی، بیولوژیکی و فیزیکی متعددی برای تصفیه فاضلاب مورد ارزیابی قرار گرفته شده است. تکنیک هایی مانند جذب، تجزیه فتوکاتالیست، تخریب بیولوژیکی، فرآیند الکترو شیمیایی، جدا سازی غشا، فرآیندهای پی شرفته اکسیداسیون و تبادل یونی که هر یک مزایا و معایب خاص خود را دارند. خلاصه ای از محاسن و معایب تعدادی از این روشها در جدول (۱-۱) ارائه شده است.

جدول (۱-۱): معرفی روش های تصفیه آب و محاسن و معایب آنها

تکنولوژی	معایب	محاسن
تجزیه بیولوژیکی	یک منطقه خاص از زمین را اشغال می کند، نیاز به شرایط محیطی سخت خارجی دارد و روند آهسته است	از نظر اقتصادی جذاب و ساده
جدا سازی غشا	کوتاه مدت و از نظر اقتصادی غیرممکن است	راندمان بالا استفاده مجدد از نمک ها
فرآیند الکتروشیمیایی	مصرف برق زیاد و از نظر اقتصادی غیرممکن است	راندمان بالا و سریع
تبادل یونی	از نظر اقتصادی برای برخی از رنگها غیر جذاب و بی اثر است	بدون از دست دادن جذاب
انعقاد / لخته سازی	مشکلات تولید و دفع لجن زیاد	ساده از نظر اقتصادی جذاب
فرآیند فتوشیمیایی	تشکیل محصولات جانبی و مصرف برق	بدون تولید لجن و سریع
جذب	برای بعضی از رنگها بی اثر است، بازیافت مجدد هزینه زیادی دارد، دفع باقی مانده جذاب و از بین رفتن جذاب	راندمان بالا روند کار ساده و هزینه کم مواد خطرناکی تشکیل نمی دهد

استفاده از روش های بیولوژیکی به دلیل سازگاری با محیط زیست و سادگی آن، در مقایسه با سایر روش ها، می تواند روشی جامع باشد. در واقع در این فرآیند، میکرو ارگانیسم ها مسئول رنگ زدایی رنگ ها در شرایط مختلف هستند. اما از آنجاییکه این روش، یک محیط سختگیرانه خارجی و شرایط مناسب مانند کنترل دما و pH نیاز دارد چندان ساده و کارآمد نیست. محدودیت اصلی روش بیولوژیکی

ضرورت ایجاد یک راکتور زیستی است، که نیاز به آماده سازی فضای مشخصی از زمین دارد و همین سبب پیچیدگی روند و طولانی شدن تصفیه می شود. علاوه بر این به دلیل پایداری و ساختار سخت این آلاینده ها، روش بیولوژیکی کارایی چشمگیری در تخریب آن ها ندارد. نگرانی حاصل از لجن فراوان تولید شده برای دفع در فرایندهای بیولوژیکی عیب دیگر این روش است. در مورد فرآیند شیمیایی نیز گرچه این فرایند مفید و عملی است، اما رسوب ایجاد شده طی فرایند، سبب ایجاد هزینه های مضاعف جهت تصفیه می شود و مواد شیمیایی و انرژی الکتریکی فراوان نیاز دارد که سبب می شود صرفه اقتصادی این روش مورد تایید نباشد. اگرچه اخیراً اکسیداسیون پیشرفته به دلیل خاصیت اکسید کننده فوق العاده بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است، اما این روش نیز به دلیل هزینه زیاد و تولید واسطه های اکسید برای ارگانسیم ها سمی است و از نظر اقتصادی نیز چندان مقرون به صرفه نیست. در روش فیزیکی، تکنیک های سنتی مانند فن آوری های جداسازی غشا و جذب استفاده می شود. از طرفی گرچه در روش جداسازی غشا، روند جداسازی شامل نانوفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، میکروفیلتراسیون و اسمز معکوس موثر است. با این حال، این فن آوری در تصفیه پساب روشی استاندارد نیست و علیرغم اقتصادی بودن آن، ممکن است به راحتی آلوده شود. نهایتاً، با توجه به مطالعات قبلی، می توان اینطور استنباط کرد که فرآیند جذب به دلیل انعطاف پذیری، صرفه اقتصادی و اثربخشی کامل، عدم تولید لجن و آلودگی های خطرناک دیگر به عنوان کارآمدترین روش برای تصفیه پساب مورد استفاده قرار می گیرد [5-9].

مالاشیت گرین (MG) که حذف آن مورد مطالعه قرار گرفته است، رنگزای کاتیونی محلول در آب است، که دسته تری فنیل متان تعلق دارد این رنگزا همچنین به عنوان ضد عفونی کننده و قارچ کش برای انسان، و در صنعت آبی پروری مورد استفاده قرار می گیرد. علیرغم این مصارف مفید، می تواند عوارض زیادی مانند مسمومیت تنفسی، شکستگی، یا جهش زایی کروموزومی و سرطان زایی ایجاد کند، از این رو حذف این آلاینده حائز اهمیت فراوان است [10,11].

۲-۱) ضرورت استفاده از پلیمرهای طبیعی و اصلاح شده در تصفیه پساب

استفاده از پلیمرهای طبیعی (منابع گیاهی یا حیوانی) به دلیل ساختار شیمیایی و ترکیب خاص، مانند وجود گروه‌های عاملی که به طور موثری در حذف مواد کمک می‌کنند و می‌توانند روشی امیدوارکننده برای تصفیه فاضلاب و حذف رنگ‌ها باشند. علاوه بر این، پلیمرهای طبیعی غیر سمی، کم هزینه، تجدیدپذیر، زیست تخریب پذیر و زیست سازگار هستند [12]. این پلیمرها معمولاً از محصولات گیاهی مانند نشاسته، صمغ گوار، صمغ اقاچیا، صمغ لوبیا، پکتین، دانه‌های نیرمالی^۱ و درختان طبل^۲ و همچنین از منابع غیر گیاهی مانند آلژینات‌ها، کاراگینان‌ها، کیتین، کیتوزان، باکتری‌ها، جلبک‌ها و قارچ‌ها بدست می‌آیند. اگرچه پلیمرهای اصلاح شده برای کار تصفیه فاضلاب ترجیح داده می‌شوند. زیرا به دلیل زیست تخریب پذیری و ماهیت غیر سمی آن‌ها، مقادیر زیادی پلیمر مورد نیاز است که در نتیجه پلیمرهای اصلاح شده سطحی می‌توانند مؤثرتر باشند [13-19]. یک پلیمر، چه به عنوان یک پایه پلی ساکارید پیوند زده شده، اتصال ذرات به خود و بالعکس باشد در هنگام برخورد بسیار کارآمد است، که منجر به تشکیل لخته‌های بزرگتر و ته نشین شده می‌کند. پلیمرهای مورد استفاده در لخته سازی و انعقاد ممکن است غیر آلی یا آلی باشند و ممکن است از منابع طبیعی مانند تانن، پکتین، آلژینات سدیم، کیتوزان، سلولز، صمغ و موسیلاژها که از پلی ساکاریدها و پروتئین‌ها مشتق شده اند، تولید شوند یا سنتز شوند [20,21]. با این حال، بیشتر مطالعات قبلی به طور گسترده بر روی استفاده از پلیمرهای طبیعی، به دلیل زیست تخریب پذیری بالا، تمرکز دارند. بسیاری از پلیمرهای طبیعی مورد بحث در مقالات از مورینگا اولیفرا، استریکنوس پوتاتوروم، سودوموناس پلکوجلوسیدا، اسپیرولینا و آسپریلوس نیجر استخراج شده اند [22]. استخراج پلیمرها از ضایعات کشاورزی، مانند صمغ گوار، پکتین، تانن، و صمغ لوبیا ملخ، به دلیل ایمن بودن محیط زیست، ترکیبات طبیعی از منابع تجدیدپذیر و عدم تولید ضایعات خطرناک ناخواسته مورد بررسی قرار گرفته است [23]. راندمان بالای پلیمرهای

^۱. *Strychnos potatorum*

^۲. *Moringa oleifera*

طبیعی در حذف رنگ‌ها از پساب در حضور گروه‌های عاملی مختلف مانند گروه‌های عاملی کربوکسیل، هیدروکسیل، فسفات، آمین است که می‌توانند با استفاده از الکترواستاتیک به بارهای کاتیونی مولکول‌های رنگ متصل شوند [24]. علاوه بر این، منابع تجدیدپذیر فراوان هستند و جنبه زیست تخریب پذیری بسیاری از محققان را به خود جذب می‌کند. مطالعات مربوط به کاربرد پلیمرهای طبیعی در تصفیه آب و فاضلاب در جدول ۵ ذکر شده است. بیشتر آنها به عنوان جاذب یا لخته ساز در طول فرآیند انعقاد و لخته سازی استفاده شدند. پلیمرهای طبیعی معمولاً در محیط اسیدی بهترین عملکرد را دارند. با این حال، برخی از مطالعات از $pH=8$ در طول جذب برای حذف رنگ متیلن بلو با کمک اکریلیک اسید استفاده کردند [25]. حدود ۲۰ میلی گرم ماده موثر توانست رنگ را تا ۴۵ درصد از بین ببرد. بالاترین میزان حذف، با ۹۹٫۲ درصد در $pH=2$ با استفاده از پکتین در ۳۴٫۳۲ میلی گرم در لیتر رنگ کریستال پونسو^۱ انجام شد [26]. یک پلیمر طبیعی استخراج شده از ضایعات حیوانی، معروف به کیتوسان، همچنین قادر به حذف ۹۹ درصد از رنگ دوسین دایرکت^۲ را در $pH=3.4$ در ترکیب با مواد دیگر، مانند پلی آکریل آمید و بنتونیت، به عنوان منعقد کننده بود [27]. نانوکامپوزیت سلولز/پلی آنیلین (Ce/Pn) بیش از ۹۰ درصد از رنگ (RBBR)^۳، ری اکتیو ارنج ۱۶ (RO)^۴، بنفش ۵ (RBVR) و ری اکتیو بلک ۶ (RB)^۶ را از ری مازول^۷ مصنوعی حذف کرد. پساب رنگ در مقابل، ۷۰٫۲۳٪ و ۸۰٫۷۸٪ از رنگ RBBR با استفاده از کونژوگه کیتوزان پلی (اسید اکریلیک) در یک محیط اسیدی، به ترتیب در $pH=4$ و $pH=5$ حذف شد [28]. رنگهای RBBR با موفقیت (۱۰۰٪) با استفاده از ترکیبی از کیتوسان و کیتوسان متقاطع حذف شدند. پیشرفت‌های جدید در تحقیقات پلیمری توجه را به پلیمرهای

^۱. Crystal Ponceau 6R

^۲. Duasyn Direct

^۳. Remazol Brilliant Blue R

^۴. Reactive Orange 16

^۵. Brilliant Violet 5R

^۶. Reactive Black5

^۷. Remazol

پیوندی جلب کرده است که به عنوان کوپلیمرهای پیوندی نیز شناخته می‌شوند. از مزایای پلیمرهای پیوندی می‌توان به سمی نبودن،

زیست تخریب پذیری بالا در طبیعت و

هزینه کم آنها اشاره کرد

(شکل ۱-۳).



شکل (۱-۳): مزایای پلیمر طبیعی اصلاح شده [22]

علاوه بر این، وزن مولکولی بالای آن‌ها و همچنین وجود انشعاب‌های جدید بر روی زنجیره‌های مولکولی، آنها را برای حذف رنگ‌ها از فاضلاب مناسب‌تر می‌کند. پلیمرهای پیوند طبیعی به عنوان پلیمرهای اضافی وارد شده در ستون فقرات یک پلیمر طبیعی به منظور تغییر زنجیره مولکولی تعریف می‌شوند. این تغییر، طول پلیمر طبیعی را افزایش می‌دهد، بنابراین جذب مولکول‌هایی با بارهای مخالف در محلول را بهبود می‌بخشد [29]. علاوه بر این، شاخه‌های موجود پلیمرهای طبیعی در بسیاری از مطالعات، با وارد کردن یک گروه استیل در کیتوزان، اصلاح شده‌اند که منجر به افزودن گروه‌های عاملی بیشتری به زنجیره پلیمری می‌شود، بنابراین ظرفیت جذب پلیمرها برای رنگ‌های آزو از فاضلاب بهبود می‌یابد [30]. تشکیل گروه کربوکسیلیک روی زنجیره پلیمری کیتوزان قادر به حذف رنگ‌های کاتیونی و آنیونی بود که در این مورد شامل رنگ‌های مصنوعی متیلن بلو و متیل اورنج می‌شد. به طور کلی، پلیمرهای طبیعی اصلاح شده در سال‌های اخیر توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌اند. انواع مختلفی از ترکیبات برای اصلاح پلیمرهای طبیعی به منظور حذف رنگ‌ها از پساب استفاده شده است، به عنوان مثال، آمونیاک، فرمالدئید، نانوذرات اکسید روی، لیگنوسولفونات، کربوکسی متیل نشاسته، پلی

آکريل آميد و مونومرهای مختلف [31]. مطالعات مربوط به پليمرهای طبيعي اصلاح شده در جدول (۲-۱) ارائه شده است.

جدول (۲-۱): پلیمرهای طبیعی اصلاح شده جهت تصفیه پساب

منبع	سال تحقیق	میزان حذف	نتیجه	فرایند تصفیه	انواع پساب	ترکیب	پلیمر ترکیبی (اصلاح شده)
[32]	۲۰۰۶	۳۵ ۸۵	حذف رنگ	انعقاد و لخته	فاضلاب نساجی	پلی آکریل آمید (PMA)	Cassia Javahikai SeedGum-Grafted Polyacrylamide (Cjg), Mw: Na
[33]	۲۰۱۱	۸۸/۱۸	حذف رنگ	انعقاد	فاضلاب نساجی	پیوند زدن نشاسته کربوکسی متیل	Hydrolysed Polyacrylamide-Grafted Carboxymethyl starch (Hyd. Cms-G-Pam) Mw: Na
[34]	۲۰۱۲	۹۹	حذف قلع	جذب	فلزات سنگین سنتز شده	آلیل گلیسیدیل اتر با آکریل آمید	Tannin-Based Hydrogel Mw: Na
[35]	۲۰۱۳	۹۵	کدورت	انعقاد و لخته سازی	فاضلاب معدنی خام	پلی آکریل آمید پیوندی	Hydroxypropyl Methyl Cellulose, Grafted With Polyacrylamide (Hpmc-G-Pam) Mw: Na
[36]	۲۰۱۷	۹۹ ۹۷ ۹۱	حذف رنگ	انعقاد	کاتیونی و پراکنده رنگ	پیوند با پلی آکریل آمید	Bamboo Pulp Cellulose Grafting Polyacrylamide (Bpc-G-Pam)

Methylene Blue Acid blue 113, reactive black 5 and methyl orang	Chitosan-Acrylamide- Fulvic Acid (Camfa)	پیوند با آکریل آمید و اسید فولویک	Methylene Blue Acid blue 113, reactive black 5 and methyl orang			۲۰۱۷	
Polyacrylamide-Grafted Sodium Alginate Mw:Na	آلژینات سدیم پیوندی	رنگ سنتزی	جذب	حذف رنگ	۹۹	۲۰۱۸	[37]
Polyethylenimine-Grafted Cellulos, Mw: Na	پیوند با سلولز	چاپ سیلک و فاضلاب رنگریزی	انعقاد	کل جامد معلق TSS,COD کاهش کدورت کل جامد معلق (TSS) کاهش cod, کدورت	۳۸/۲۰ ۷۳/۴۰ ۹۵/۷۰ ۸۷/۴۰ ۹۶/۲۰ ۷۹/۹۰	۲۰۱۸	[38]
Cellulose-based Materials	پیوند با سلولز	فاضلاب صنعتی نفتی	-	حذف آلاینده	-	۲۰۲۰	[39]
Poly(acryloylhydrazide)-grafted CNC	پیوند با سلولز	فاضلاب فلزات سنگین	جذب	حذف آلاینده	-	۲۰۲۱	[40]

۱-۳) ضرورت استفاده از چهارچوب فلز-آلی در تصفیه پساب

جامدات بلوری، در ابعاد مولکولی توجه محققان را به خود جذب کرده اند. این جامدات می توانند از لحاظ نوع پیوندهای شیمیایی به سه دسته تقسیم شوند:

۱- ژئولیت‌های معدنی (پیوندهای کووالانسی)

۲- ترکیبات لایه دار و بلورهای یونی (پیوندهای هیدروژنی یا پیوندهای یونی)

۳- چهارچوب های فلز – آلی (MOF ها) یا پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل (پیوندهای کئوردیناسیونی)

در دسته سوم ترکیبات، هر مرکز فلزی به بیش از یک لیگاند متصل است، یک آرایش بی نهایت تکرار پذیر از مراکز فلزی ایجاد می شود. این پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل یک شبکه نامحدود و مستحکم متشکل از یون های فلزی بعنوان بست^۱ و لیگاندها بعنوان اتصال دهنده^۲ دارند. ساختار و خواص MOF ها به دو عامل مواد اولیه و شرایط سنتز وابسته است.

۱-۳-۱) روش های سنتز MOF ها:

قدیمی ترین و رایج ترین روش استفاده شده برای رشد بلور، تبخیر حلال به وسیله سرد کردن محلول اشباع شده است. اما طیف وسیعی از روش های متنوع دیگر برای سنتز MOF های به کار گرفته شده، که چند مورد از آنها عبارتند از:

۱-۳-۱-۱) روش تبخیر حلال: این روش به شرایط زیر نیاز دارد:

- الف- بلورها در محلول اشباع شده رشد کنند.
- ب- با افزایش دما انحلال پذیری افزایش یافته و بلورها می توانند در طی مرحله سرد شدن ظاهر شوند.

^۱.Connector

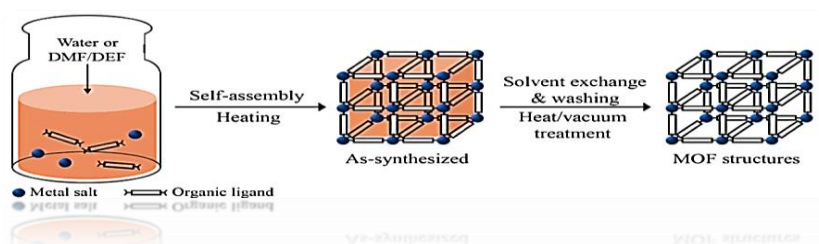
^۲.Linker

۳-۱-۲) روش نفوذ یا انتشار:

آمیختن سریع محلول حاوی یون های فلزی و محلول شامل لیگندهای پل دهنده، میکروبلورها (پودر) را با اندازه های حدود میکرومتر تولید می کند. به علت اندازه هایشان چنین نمونه های پودری برای آنالیز XRD مناسب نیستند. برای جلوگیری از رسوب فرم های پودری اغلب از روش نفوذی استفاده می شود. با نفوذ آهسته ی دو محلول ذکر شده تک بلورهای بزرگ مناسب برای آنالیز کریستالوگرافی اشعه X به دست می آیند.

۳-۱-۳) هیدرو(سولو) ترمال^۱: اساس این روش جمع شدن محصولات از محلول حاوی مواد

تشکیل دهنده جسم جدید است. این روش در اصل برای سنتز زئولیت ها استفاده می شود؛ اما آنرا می توان برای سنتز سایر MOF ها نیز تطبیق داد. محدوده دمای مورد استفاده ۲۶۰-۸۰ درجه سانتی گراد درون یک فضای بسته (اتوکلاو) و تحت فشاری است که به طور خود به خودی به وجود می آید. سرعت سرد شدن در انتهای واکنش، بسیار تاثیرگذار است. از مزایای این روش میتوان به کنترل دقیق شکل، اندازه، ساختار محصول و تولید تک بلور برای شناسایی ترکیب اشاره نمود و از معایب آن میتوان به زمان طولانی برای سنتز و عدم تولید MOF های خالص به صورت بالک برای کاربردهای صنعتی، نام



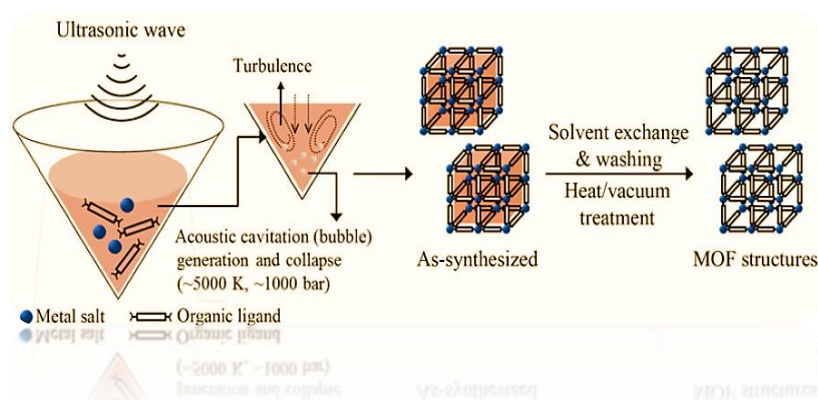
برد.

شکل (۴-۱): روش سولو ترمال در تهیه چارچوب های آلی فلزی

¹.Hydrothermal

۴-۱-۳-۱) روش ریزموج^۱ و روش‌های اولتراسونیک: این روش‌ها تاکنون به طور گسترده‌ای برای تهیه

بلورهای چهارچوب فلز – آلی استفاده نشده است؛ اما تکنیک‌های پرارزشی برای انجام سنتز با سرعت بالا به شمار می‌روند. همچنین این دو، روش‌های خوبی برای کنترل اندازه و شکل نهایی ذرات می‌باشند. تابش مایکروویو به عنوان روش حرارت جدید برای سنتزهای هیدروترمال ترکیبات معدنی یا آلی جامد گسترش پیدا کرده است. در اصل این روش راه موثری برای سنتز مواد معدنی متخلخل خالص فراهم می‌نماید. مزایای این روش عبارتند از: زمان‌های تبلور کم، توزیع اندازه ذرات محدود، کنترل مورفولوژی آسان، انتخاب گری فاز و ارزیابی موثر پارامترهای فرایند. مثال‌هایی از پلیمرهای کئوردیناسیونی سنتز شده با این روش تا به امروز کم هستند. این تکنیک تولید بلورهای نسبتاً ریزی نموده به گونه‌ای که اندازه بلورها حدود ۵ تا ۲۰ میکرومتر است.



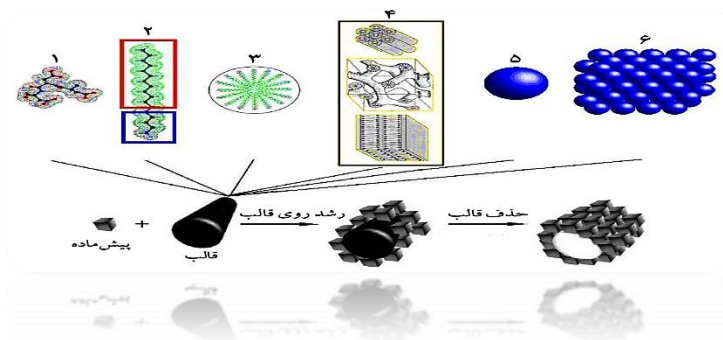
شکل (۵-۱): سنتز MOF به روش اولتراسونیک

۵-۱-۳-۱) روش اختلاط فیزیکی^۲:

اخیراً چندین گزارش از استفاده روش‌های مکانیکی – شیمیایی (سایش) برای تولید کمپلکس‌های کئوردیناسیونی مجزا و سه گزارش از سنتز پلیمرهای کئوردیناسیونی یک بعدی که متخلخل نیستند، مشاهده شده است. از مزایای این روش میتوان به بازده محصول بیشتر، زمان کوتاه‌تر برای سنتز، عدم نیاز به حلال یا حرارت دادن اضافی برای تولید محصول، کارایی بالاتر در استفاده از مواد اولیه مناسب و صرفه جویی در انرژی را نام برد؛ اما با استفاده از این روش نمی توان تک بلورهای مناسب را برای تعیین ساختار بدست آورد.

^۱. Microwave

^۲. Ball-milling



شکل (۶-۱): روش سنتز قالبی و قالب های رایج در آن: ۱. تک مولکول ۲. مولکول دوگانه دوست (دارای یک رشته ی آلی چربی دوست (قرمز) و یک سر آب دوست آبی (Amphiphile) ۳. مایسل (خوشه ای از مولکول های دوگانه - دوست (Micelle) ۴. مواد پیچیده تر ۵. یک ساختار کروی ۶. دسته ای از ساختارهای کروی

۱-۳-۶) روش سنتز با استفاده از الگو^۱: در این روش، برای ایجاد حفره ها از مولکول ها یا دسته ای از مولکول ها با شکل مشخص به عنوان قالب استفاده شده و بعد از رشد ماده روی آن ها، قالب توسط روش های فیزیکی و شیمیایی حذف می شود. مزیت بارز سنتز قالبی، کنترل دقیق شکل و اندازه ی حفره است.

۱-۳-۲) فاکتورهای موثر روی ساختار MOF ها:

فاکتورهایی مانند نوع حلال، غلظت، طبیعت یون ها، نسبت فلز به لیگند، هندسه کئوردیناسیونی فلز، مقادیر PH، دما و طبیعت مولکول های مهمان نقش مهمی را در ساختار ترمودینامیکی محصول مورد نظر ایفا می کند.

۱-۳-۳) مشخصه یابی و اندازه گیری تخلخل:

بررسی ساختار مواد نانومتخلخل، به شناخت ویژگی های فیزیکی و شیمیایی این مواد کمک می کند. اندازه و شکل حفره ها، شیارها و مجراها، توانایی غریبال کردن مولکول ها را نشان می دهد. هم چنین کئوردیناسیون، حالت اکسایش و قدرت پیوند فلزات واسطه ای که بار ساختار را خنثی می کنند، فعالیت و گزینش پذیری در واکنش ها را مشخص می کند [41,42].

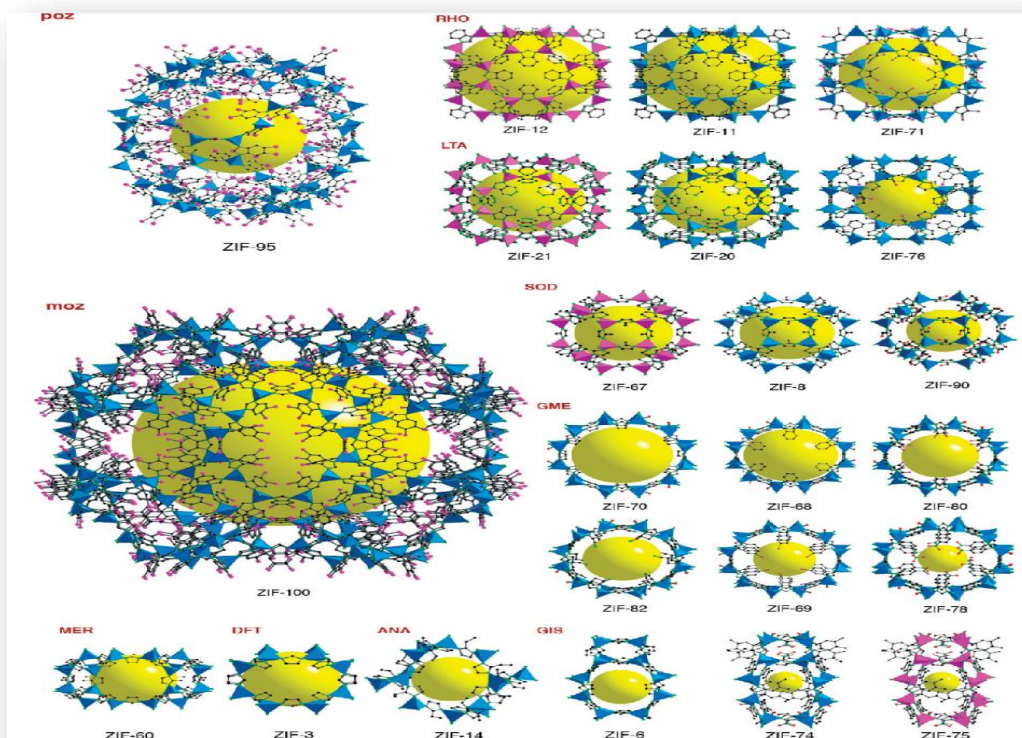
¹. Templated Synthesis

۴-۱) قالب ایمیدازولی زئولیتی-۸ (ZIF-8)

ZIF ها طبقه‌ی ویژه و جدیدی از قالب‌های فلز آلی متشکل از اتصال دهنده‌های ایمیدازولی و یون‌های فلزی، با ساختاری شبیه به آلومینوسیلیکات‌های زئولیت معمول ارائه می‌کنند [43]. خصوصیات ذاتی منافذ، ویژگی‌های فراوان و همچنین پایداری شیمیایی و گرمایی بالا منجر به طیف وسیعی از کاربردهای بالقوه برای مواد ZIF شده است. ظهور ZIF ها یا قالب‌های ایمیدازولیتی زئولیتی توجهات قابل ملاحظه‌ای را به خود جلب کرده است. ZIF ها زیر مجموعه‌ای از MOF ها شامل M-Im-M (که در آن M برای کاتیون‌های فلزی روی و کبالت و Im برای لینکر ایمیدازولیتی استفاده می‌شود) که توسط یک روش خودمونتاژ^۱ تشکیل می‌شود. ساختار متنوع ZIF ها شبیه به زئولیت‌های آلومینوسیلیکات‌های معمول هستند که در آن به طور معمول یون‌های Zn^{+2} نقش سیلیکون را بازی می‌کند و آنیون‌های ایمیدازولی پل‌هایی را تشکیل می‌دهند که نقش اکسیژن را با زاویه تقریباً ۱۴۵ درجه فلز-ایمیدازول-فلز تقلید می‌کند. در نتیجه ZIF ها تمایل به شکل‌گیری هندسه‌ای شبیه زئولیت دارند. انواع ZIF ها با ساختارهای زئولیت در شکل (۴-۱) نشان داده شده است [44]. از آنجایی که ZIF ها به طور همزمان دارای خصوصیات زئولیت‌ها و MOF ها هستند لذا تعجب آور نیست که خصوصیات که مزایای هر دو ترکیب را از خود نشان دهند مانند سطح فوق العاده بالا، منافذ ریز یونیمودال^۲، بلورینه بالا، قابلیت تنظیم بالا و پایداری حرارتی و شیمیایی استثنایی که در بسیاری از زمینه‌های کاربردی آنها را مورد توجه قرار می‌دهد [45]. همانطور که در جدول (۲-۱) نشان داده شده است، ویژگی‌های منحصر به فرد ZIF ها از جهات مختلف آنها را از زئولیت‌های معمولی متمایز می‌کند.

^۱. Self-assembly

^۲. Micropores unimodal



شکل (۷-۱): انواع ZIF ها با ساختارهای زئولیت.

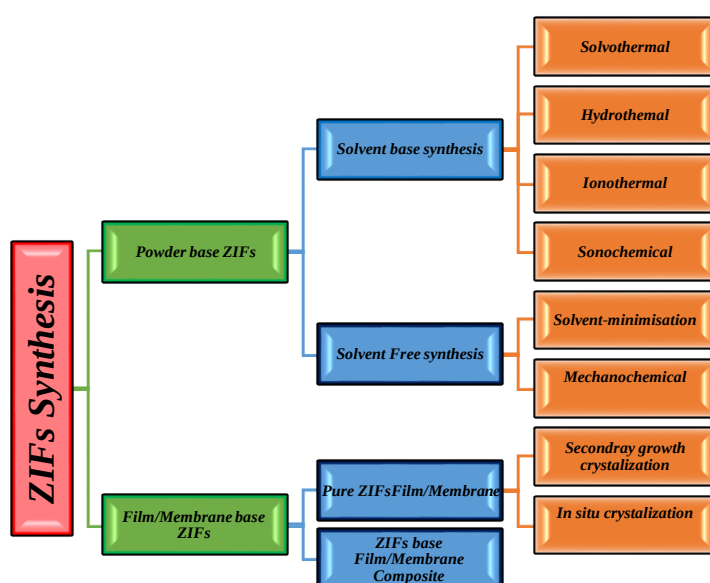
جدول (۳-۱): مقایسه بین قالب‌های ایمیدازولی زئولیتی و زئولیت [46]

محتوای مقایسه	زئولیت‌ها	قالب‌های ایمیدازولی زئولیتی
نوع قالب	معدنی	آلی - معدنی
ترکیب	سیلیسیم ، آلومنیوم ، اکسیژن	روی، کبالت، نیتروژن، کربن، اکسیژن
واحدهای ساختاری ثانویه	$[\text{SiO}_4]$ و $[\text{AlO}_4]$	$\text{M}(\text{Im})_2$
هندسه	در حدود ۲۰۰ نوع	یافته شده بیش از ۱۰۰ نوع (تعداد می‌تواند به طور نمایی افزایش یابد)
پایداری	به نسبت سیلیسیم به آهن بستگی دارد، پایدار شیمیایی و گرمایی به طور کلی بالا است	پایداری گرمایی تا ۵۰۰ درجه، پایداری شیمیایی در محیط‌های آبی و آلی

سازگاری	اثر متقابل ضعیفی با پلیمر دارد	سازگاری بهتر با پلیمرهای آلی
عملکرد	نسبت سیلیسیم به آهن قابل تنظیم، به طور کلی در کار کردن و عاملدار کردن دشوار است	عملکردهای شیمیایی با لینکرهای آلی
ایجاد و توسعه	بیشتر از ۵۰ سال	حدوداً ۱۰ سال
جنبه های کاربردی	هزینه کم، مقیاس بزرگ برای کاربردی های صنعتی	هزینه بالا، پتانسیل بالا برای کاربردهای صنعتی

۱-۴-۱) روش های سنتز ZIF-8

مواد مبتنی بر ZIF به طور مرسوم توسط روش های سنتز آب گرمایی یا حلال گرمایی به ترتیب در آب یا حلال های آلی با دمای واکنش از دمای اتاق تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد و مدت زمان واکنش از چند ساعت تا چندروز تهیه شده اند [47]. در شکل (۵-۱) روش های متنوع شامل روش های برپایه حلال و بدون حلال برای تولید برپایه ZIF ارایه شده است و در ادامه به طور مختصر به مواردی اشاره می شود. بسته به وضعیت ZIF های حاصل شده، استراتژی های مختلفی باید برای تولید مواد ZIF مبتنی بر غشا یا تولید پودر در نظر گرفته شود.



شکل (۱-۸): روش های متنوع برپایه حلال و بدون حلال برای تولید ZIF

۱-۱-۴-۱) سنتز بر مبنای حلال

۱-۱-۴-۱) سنتز سولوترمال^۱ (حلال گرمایی): مواد ZIF به طور معمول از طریق روش حلال گرمایی آماده می‌شوند که در آن حلال آلی انتخاب شده مانند متانول به عنوان محیط یا بستر واکنش عمل می‌کند [48].

۱-۱-۴-۲) سنتز هیدروترمال^۲: اگرچه روش سنتز حلال گرمایی در مرحله اول تحقیق ZIF قرار گرفته است، بدون شک حلال‌های آلی غیرقابل نفوذ، اشتعال پذیر و گران قیمت بوده و دوستدار محیط زیست نیستند. اخیراً تلاش‌های زیادی برای ساخت ZIF با روش‌های آسان و سبز با استفاده از حلال‌های آلی کمتر و یا بدون حلال اختصاص داده شده است [49].

۱-۱-۴-۳) سنتز یونوترمال^۳: اخیراً، یک استراتژی جدید برای سنتز یونوترمال استفاده از حلال‌های سالم و سبز شامل مایعات یونی و مخلوط اوتکتیک^۴ (نوع خاصی از مایع یونی) برای تولید ZIF ها است [50]. مایعات یونی هم می‌توانند به طور همزمان به عنوان حلال و قالب وارد واکنش شوند و از برهم کنش بین قالب حلال و قالب در آماده‌سازی روش هیدروترمال، جلوگیری کنند و هم دارا بودن فشار بخار ناچیز و مستحکم بودن سبب تشکیل شدن ساختار در یک سیستم باز می‌شود. به علاوه، مایعات یونی را می‌توان برای استفاده مجدد بازیافت کرد [51].

^۱. Solvothermal

^۲. Hydrothermal

^۳. Ionothermal

^۴. eutectic

۴-۱-۱-۴) سونوشیمیایی^۱: ZIF ها را می توان با روش کریستالیزاسیون سنتز کرد. در مقایسه با حرارت معمولی، سنتز سونوشیمیایی هم تشکیل هسته را تقویت کند، و هم سبب پراکندگی یکنواخت هسته و سنتز یکنواخت نمونه می شود. در حین سنتز سونوشیمیایی، حباب ها در محلول هایی شکل می گیرند و دفع می شوند که به کاویتاسیون آکوستیک^۲ شهرت دارد و دما، فشار بالامیزان گرمایش و سرمایش قابل توجه را سبب می شود [52].

۴-۱-۲) سنتز بدون حلال:

۴-۱-۲-۱) کاهش حلال^۳: اگرچه سنتز ZIF ها در یک سیستم مبتنی بر آب سازگار با محیط زیست و مقرون به صرفه در مقایسه با سیستم های حلال آلی است، اما برخی مشکلات مانند استفاده از مقدار زیاد ایمیدازول و شستشوی بیشتر روش سنتز بدون حلال را ناکارآمد می کند [41].

۴-۱-۲-۲) مکانوشیمیایی^۴: به عنوان یک روش کارآمد و دوستدار محیط زیست، برای سنتز ZIF، توجه فراوانی دریافت کرده است. در سال ۲۰۰۶، تشکیل بخشی از $Zn(IM)_2$ غیر متخلخل برای اولین بار با آسیاب دستی ZnO با مقدار زیاد ایمیدازول انجام شد [53].

آلاینده های آلی بدلیل سمیت و مقاومت بالا و ساختار پیچیده به سختی با روش بیولوژیکی حذف می شوند، اما یک گزینه برای حذف این آلاینده ها استفاده از ترکیبات فعال مانند کربن یا زئولیت و غیره است. روش دیگر برای تخریب و حذف آنها از آب، استفاده از اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تولید درجای رادیکال های فعال است که مواد آلی به ترکیبات با سمیت کمتر و یا در نهایت تبدیل به دی اکسید کربن و آب می شوند [54,55]. برای این هدف، جاذب ها و کاتالیست های زیادی استفاده شده اند ولی مواد متخلخل بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. مواد نانو متخلخل با اندازه ذرات کمتر از صد نانومتر در فناوری نانو به عنوان کاتالیست و جاذب به دلیل سطح ویژه بالا و گزینش پذیری زیاد کاربرد

^۱. Sono chemical

^۲. acoustic cavitation

^۳. Solvent -minimisation

^۴. Mechanochemical

T زیادی دارند و به صورت آلی و معدنی یا هیبرید آنها وجود دارند. مواد متخلخل آلی سطح مقطع و ظرفیت جذب بالایی دارند اما ساختار حفرات آنها منظم نیست و با وجود نداشتن نظم ساختاری کاربردهای زیادی از جمله کاتالیزور [56]، رهایش دارو [57]، جداسازی [58]، سنسور [59] و ذخیره [60] دارند. چارچوب های متخلخل معدنی با ساختار منظم، مقاومت مکانیکی و حرارتی بالا دارند اما در فرآیند سنتز چون از قالبهای آلی یا معدنی استفاده می کنیم ممکن است دچار فروپاشی چارچوب شوند. هم چنین این چارچوب ها تنوع زیادی ندارند و به ندرت غیر از مشتقات آلومینیوم و سیلیسیم و نظایر آنها استفاده می شود. استفاده از چارچوب های فلز - آلی راه حلی مناسب برای استفاده از مزایای هر دو گروه آلی و معدنی به دلیل داشتن حفرات منظم، سطح تماس بالا و مقاوم است. چارچوب های فلز - آلی از بر همکنش شدید یون ها و خوشه های فلزی با لیگندهای آلی (لینکر) حاصل می شوند که ساختار کریستالی و متخلخل دارند. شکلی از کربن که بر اثر عملیات پردازش، تخلخل و سطح داخلی آن افزایش می یابد. این ترکیب به دلیل مساحت داخلی قابل توجه، ساختار تخلخل و منافذ متعدد، ظرفیت جذب بالا، قابلیت فعال سازی مجدد سطح و همچنین قیمت پائین در مقایسه با جاذب های غیرآلی منحصر به فردی می باشد [61].

۵-۱) جذب^۱ سطحی:

تجمع یک ماده حل شونده در فصل مشترک^۲ و یا سطح^۳ تماس بین دو فاز متفاوت (گاز- جامد یا مایع-جامد) را فرایند جذب سطحی می نامند. ماده ی در حال جذب در فاز مایع و یا گاز، جذب شونده^۴ و جامدی که جذب بر آن رخ می دهد جاذب^۵ نامیده می شود. هنگامی که یک جاذب در تماس با یک محلول قرار بگیرد میزان جزء حل شونده بر روی جاذب افزایش و مقدار آن در محلول کاهش می یابد.

^۱. Adsorption

^۲. Interface

^۳. Surface

^۴. Adsorbate

^۵. Adsorbent

این فرایند تا زمان به تعادل رسیدن جاذب و جذب شونده در محیط محلول ادامه پیدا می کند [62,63]. میتوان جذب سطحی را به دو دسته طبقه بندی کرد: جذب فیزیکی و جذب شیمیایی. جذب سطحی فیزیکی عمدتاً تحت تاثیر پیوند هیدروژنی، برهمکنش انباشته $\pi-\pi$ ، نیروهای واندروالس، آگریزی و برهمکنش دوقطبی-دو قطبی، است که بر اساس ساختار شیمیایی بین جاذب و جذب شونده بین آنها رخ میدهد [64]. از ویژگی های این نوع جذب، کم انرژی بودن و برگشت پذیر بودن فرایند جذب است راندمان جذب با کاهش دما، افزایش می یابد. در دمای پایین این نوع جذب غالب می باشد. در جذب شیمیایی، بین جزء جذب شونده و سطح جاذب واکنش شیمیایی قوی ناشی از تبادل یون ها رخ می دهد، این جذب برگشتناپذیر است. در این نوع جذب انرژی فعال سازی زیاد و گرمای جذب، به دلیل تشکیل پیوند شیمیایی بالاست اما سرعت جذب کم است. همچنین ماهیت جذب به خواص جاذب و جذب شونده وابسته است [65,66].

۱-۶) ایزوترم های جذب سطحی

ایزوترم جذب سطحی رابطه ی تئوری ریاضی است که در دمای ثابت، مقدار تعادلی ماده ی جذب شده بر روی سطح جامد معین را به صورت فیزیکی و یا شیمیایی بیان می کند. برای درک بهتر داده های به دست آمده از آزمایش جذب از سه مدل ایزوترمی لانگمویر^۱، فروندلیش^۲ و تمپکین^۳ استفاده شد که می توان با کمک آنها ارتباط بین ظرفیت جذب و غلظت جاذب را در حالت تعادل را بررسی نمود. زمانی تعادل جذبی برقرار می شود که مقدار رنگزای جذب شده بر روی سطح جاذب با مقدار رنگزای دفع شده از سطح جاذب برابر باشد. میزان سازگاری و تطبیق هر ایزوترم، با ضریب همبستگی R^2 سنجیده می شود. به این صورت که با بیش تر شدن ضریب R^2 یک ایزوترم، آن ایزوترم به عنوان ایزوترم سازگار با فرایند جذب انتخاب می شود [67-70].

^۱ Langmuir isotherm

^۲ Freundlich isotherm

^۳ Tempkin isotherm

^۴ Coefficient of determination

۱-۶-۱) ایزوترم لانگمویر

در سال ۱۹۱۶ ساده ترین تئوری جذب سطحی تک لایه‌ای، که همان مدل ایزوترمی لانگمویر بود برای اولین بار ارائه شد. مدل لانگمویر بر اساس موارد زیر است:

- جذب بر روی مکان‌ها به صورت هموزن و تک لایه می‌باشد.
- مولکول‌ها بر روی مکان‌های فعال سطحی کاملاً مشخص جذب می‌شوند.
- هر مکان تنها قادر به جذب یک مولکول جذب شونده می‌باشد.

فرض شده است: معادله غیر خطی لانگمویر مطابق معادله (۱-۱) به صورت زیر بیان شده:

$$q_e = \frac{q_l k_l C_e}{1 + k_l C_e} \quad ۱-۱$$

در رابطه فوق q_L (mg/g) ، K_L ثابت لانگمویر (l/mg) به ترتیب فاکتورهای مربوط به ظرفیت جذب و انرژی جذب هستند. همچنین C_e غلظت تعادلی محلول (mg/l) ، q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل (mg/g) هستند.

پارامترهای لانگمویر را می‌توان با رسم نمودار q_e/C_e در مقابل C_e به دست آورد، مطابق معادله خطی (۱-۲) که به صورت زیر بیان می‌شود [71][72][73]:

$$C_e/q_e = 1/K_L \cdot q_l + C_e/q_l \quad ۱-۲$$

۱-۶-۲) ایزوترم فروندلیش

در مدل فروندلیش فرض می‌شود که جذب به صورت برگشت‌پذیر بر روی مکان‌های هتروژن انجام می‌شود و در این مدل جذب به صورت چند لایه‌ای در نظر گرفته شده است، یعنی بین مولکول‌های جذب شده نیز برهمکنش وجود دارد. به عبارت دیگر فرض بر این است که پس از پوشاندن سطح،

گونه‌های جاذب اضافی هنوز هم می‌توانند در آن جای بگیرند. بر اساس این ایزوترم، انرژی جذب سطحی با افزایش پوشش سطح جاذب توسط جذب شونده به صورت نمایی کاهش می‌یابد. معادله فروندلیش مطابق معادله (۱-۳) به صورت زیر بیان می‌شود:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad 1-3$$

که در این رابطه K_F (L/g) و $1/n$ (mg/L) به ترتیب ضرایب مربوط به ظرفیت جذب و میزان شدت جذب هستند. مقادیر $1/n$ نشانگر نوع ایزوترم هستند اگر؛ غیر قابل برگشت‌پذیر ($1/n = 0$)، مطلوب ($0 < 1/n < 1$) و نامطلوب ($1/n > 1$) است. همچنین اگر $n = 1$ باشد، جذب به صورت خطی کاهش می‌یابد در واقع مستقل از غلظت می‌شود. معادله با لگاریتم گرفتن از دو طرف به صورت خطی مطابق معادله (۱-۴) به کار می‌رود:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad 1-4$$

پارامترهای مورد نظر از این ایزوترم با رسم نمودار $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ به دست می‌آیند [74,75][71].

۱-۶-۳) ایزوترم تمپکین

از این ایزوترم برای تعیین فعل و انفعالات بین جاذب و جذب شونده استفاده می‌شود. این مدل با نادیده گرفتن غلظت‌های بسیار کم و بالای رنگزا، فرض می‌کند گرمای جذب مولکول‌های موجود در لایه، به‌طور خطی با پوشش سطح به دلیل اثر متقابل جاذب - جذب شونده کاهش می‌یابد. معادله غیر خطی ایزوترم تمپکین مطابق معادله (۱-۵) بیان می‌شود:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e) \quad 1-5$$

در این معادله $b(\text{J/mol})$ ثابت تمکین است که گرمای جذب را نشان می‌دهد، همچنین A ثابت ایزوترم تمپکین بر حسب لیتر بر گرم (L/g) ، R ثابت عمومی گازها $(8,314 \text{ J/mol.K})$ و T دمای مطلق می‌باشد. فرم خطی شده معادله تمپکین مطابق معادله (۱-۶) است [71]:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b} \right) \ln C_e \quad 1-6$$

۷-۱) مدل‌های سینتیکی جذب سطحی

در فرآیند جذب رنگزا، سینتیک و مکانیسم‌ها اطلاعاتی در مورد عوامل مؤثر بر سرعت واکنش و تعاملاتی که بین جاذب و جذب شونده اتفاق می‌افتد ارائه می‌دهند. سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که مکانیسم جذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد. در اینجا از سه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای برای بررسی فرایند جذب بهره گرفته ایم. جهت انتخاب سینتیک فالب در فرایند، ضریب همبستگی (R^2) برای هر یک از مدل‌ها مقایسه شد [76,77].

۱-۷-۱) مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

مدل سینتیکی شبه مرتبه اول^۱ فرض می‌کند که جذب به دلیل اختلاف غلظت بین سطح جاذب و محلول رنگزا رخ می‌دهد. بنابراین، این فرایند تنها با ضریب انتقال جرم خارجی اتفاق می‌افتد. معادله سرعت لاگرگرن^۲ اولین معادله سرعت برای جذب، در یک سیستم مایع / جامد بر اساس ظرفیت جامد است که در معادله (۱-۷) آورده شده است.

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad 1-7$$

^۱ Pseudo First order kinetic

^۲ Lagergren

در این معادله q_e مقدار ماده‌ی جذب شده در واحد جرم جاذب در لحظه‌ی تعادل بر حسب

میلی گرم بر گرم (mg/g)، q_t مقدار ماده‌ی جذب شده در واحد جرم جاذب در زمان t و k_1 (min⁻¹) نرخ ثابت تعادل شبه مرتبه اول می‌باشد. با انتگرال گیری از طرفین و اعمال شرایط مرزی زیر رابطه (۷-۱) به رابطه غیر خطی (۸-۱) تبدیل می‌شود.

$$\begin{cases} t=0 \rightarrow q_t=0 \\ t=t \rightarrow q_t=q_t \end{cases}$$

۸-۱

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (K_1/2.303).t$$

با رسم نمودار $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t ، شیب و عرض از مبدا مقادیر k_1 و q_e تعیین می‌شوند [78,79].

۲-۷-۱ مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

در معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم^۱، میزان سرعت جذب مطابق معادله (۹-۱) متناسب با مجذور

سایت های خالی است.

$$\frac{dq_e}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad ۹-۱$$

در این رابطه k_2 ثابت سرعت شبه مرتبه دوم بر حسب گرم بر میلی گرم در دقیقه (g/mg.min) می‌باشد.

با انتگرال گیری از طرفین و اعمال شرایط مرزی زیر رابطه (۹-۱) به رابطه غیر خطی (۱۰-۱) تبدیل می‌شود.

$$\begin{cases} t=0 \rightarrow q_t=0 \\ t=t \rightarrow q_t=q_t \end{cases}$$

$$\frac{t}{q_t} = 1/K_2 q_e^2 + t/q_e \quad ۱۰-۱$$

^۱ Pseudo Second order kinetic

با رسم نمودار t/q_t بر حسب t/q_e ، شیب و عرض از مبدا مقادیر q_e و k_2 تعیین می‌شوند [72,78].

۳-۷-۱ مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای^۱

معادله نفوذ درون ذره‌ای مطابق معادله (۱-۱۱) زیر است:

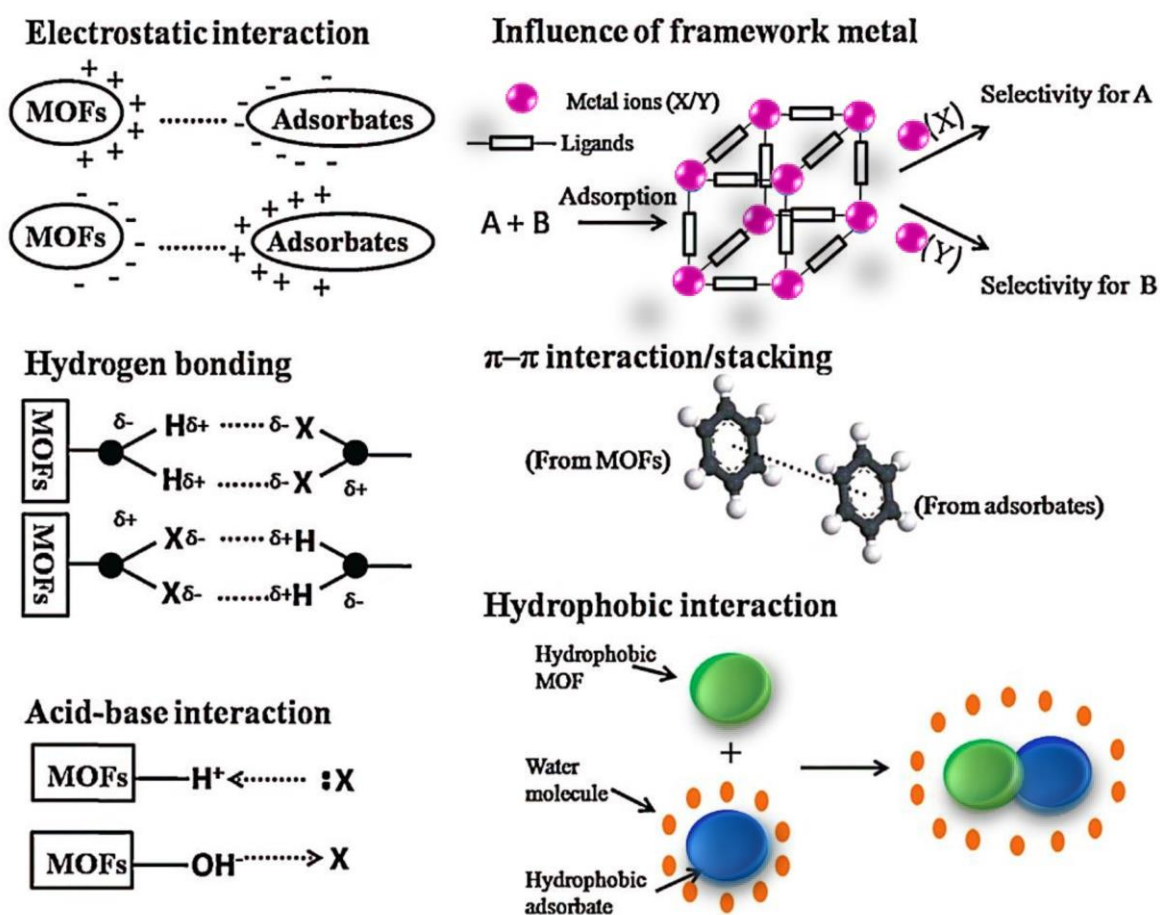
$$q_t = k_p t^{1/2} + I \quad ۱-۱۱$$

که در آن I و k_p به ترتیب عرض از مبدا (mg/g) و ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) می‌باشند که با رسم q_t در مقابل $t^{1/2}$ به دست می‌آیند. مقادیر I اطلاعاتی در مورد ضخامت لایه مرزی می‌دهد: هرچه ضخامت بزرگتر، اثر لایه مرزی بیشتر می‌شود. مطابق این مدل، اگر نفوذ درون ذره‌ای در فرایند جذب اتفاق بیفتد، نمودار جذب باید خطی باشد. اگر این خطوط از مبدأ عبور کنند، آنگاه نفوذ درون ذره‌ای مرحله کنترل سرعت است. ولی اگر خطوط از مبدأ عبور نکنند، نشان دهنده درجه‌ای از کنترل لایه مرزی است. همچنین نشان می‌دهد که نفوذ درون ذره‌ای تنها مرحله کنترل کننده‌ی سرعت نیست، بلکه سایر مدل‌های سینتیکی نیز می‌توانند سرعت جذب را کنترل کنند [78,80].

^۱ intra-particle diffusion model

(۸-۱) مکانیسم های جذب:

با توجه به ساختار شیمیایی جاذب، محیط جذب، ساختار آلاینده مکانیسم های متعددی می تواند در فرآیند جذب موثر باشد که گاهی اوقات یک یا چند برهم کنش همزمان دلیل این فرایند است. میتوان به برهمکنش های الکترواستاتیک، پیوند هیدروژنی، تجمع اسید - باز، برهمکنش / انباشتگی $\pi-\pi$ ، جذب انتخابی منفذ / اندازه، و برهمکنش های آگریز اشاره کرد که در شکل (۸-۱) به اختصار اشاره شده است [81].



شکل (۸-۱): مکانیسم های جذب [82]

فصل ۲: مواد و روش‌ها

۲-۱) مقدمه

رنگ‌زاها مواد رنگارنگی هستند که برای رنگ دادن به موادی مانند پارچه، کاغذ یا هر ماده رنگی طراحی شده‌اند. بیش از هزار سال است که انسان‌ها از رنگ‌ها برای کاربردهای مختلف استفاده کرده‌اند. در ابتدا، رنگ‌ها معمولاً در مقیاس کوچک از مواد طبیعی در دسترس مانند حشرات یا گیاهان تولید می‌شدند و به رنگ‌های طبیعی معروف بودند. با این حال، نقطه ضعف رنگ‌های طبیعی، تنوع محدود آن و همچنین رنگ‌های کم‌رنگ آن بود که هنگام قرار گرفتن در معرض نور خورشید و شستشو محو می‌شوند. رنگ‌های مصنوعی بعدها کشف شده و تولید آن در مقیاس‌های بزرگ به دلیل افزایش تقاضا برای رنگرزی آغاز شد. طیف گسترده‌ای از رنگ‌های مصنوعی توسط پرکین^۱ در سال ۱۸۵۶ اختراع شد و رنگ‌های مختلف درخشان را برای استفاده‌های متعدد ارایه شد. این اختراع مشکل کم رنگ شدن، رنگ‌های طبیعی را حل کرد، اما مسائل جدیدی به وجود آمد که از جمله آن، تخلیه فاضلاب رنگ را بدون تصفیه مناسب به محیط زیست است. اگرچه به نظر می‌رسد که از سرگیری استفاده از رنگ‌های طبیعی جایگزین بهتری باشد، اما مشخص شد که این سناریو به همان اندازه بد است که استفاده از رنگ‌های مصنوعی به تنهایی خوب نیست. به این دلیل که برای اطمینان از پیوند رنگ‌های طبیعی با پارچه‌ها، نیاز به یک ماده رنگی به نام موردانت‌ها است که خود نوعی ماده اتصال دهنده هستند که به چسبیدن رنگ طبیعی به مواد کمک می‌کنند. تاثیر آن ماده بر موش‌ها بسیار سمی و خطرناک تر از رنگ‌های مصنوعی بود. مولکول‌های رنگ‌زا شامل دو جزء اصلی: عامل رنگی و تقویت کننده آن که سبب تقویت عامل رنگ‌زا، حل شوندگی آن در آب و اتصال به سطح می‌شود. رنگ‌زاهای آنیونی به دلیل داشتن گروه‌های سولفونات بار منفی خالص دارند، در حالی که رنگ‌زاهای کاتیونی به دلیل داشتن گروه‌های آمین یا گروه حاوی سولفور بار مثبت خالص دارند [8]. در این پژوهش حذف رنگ‌زای پرکاربرد آلی مالاشیت گرین با اهداف زیر مورد بررسی قرار گرفت.

➤ سنتز جاذبی موثر بر پایه پلیمر طبیعی با استفاده از روی

^۱.WH Perkins

➤ حذف آلاینده از پساب و محیط‌های مائی

۲-۲) ضرورت انجام پروژه

کمبود منابع آبی در اکثر کشورهای صنعتی و مناطق کم آب یکی از شاخص ترین بحران های مسئولان می باشد. در واقع، رشد سریع جمعیت، تغییرات زیست محیطی، صنعتی شدن، و پیامدهای آن، افزایش شهر نشینی مسئله کمبود آب را تشدید می کند. بنابراین پاکسازی آبهای آلوده و بازگرداندن آنها به چرخه استفاده ضرورتی است که نیاز به تحقیق و بررسی فراوان دارد تا جایگاه امروزه به نقطه عطف تلاش محققان و دانشمندان تبدیل شده است.

هدف این پروژه در این راستا، سنتز نانوکامپوزیت قالب فلز آلی بر پایه پلیمر طبیعی با روشی سبز است که خود فرایند سنتز، مضرات ایجاد آلودگی را به همراه نداشته باشد. سپس جهت حذف رنگزا کاتیونی مالاشیت گرین از محلول های آبی از آن استفاده شد.

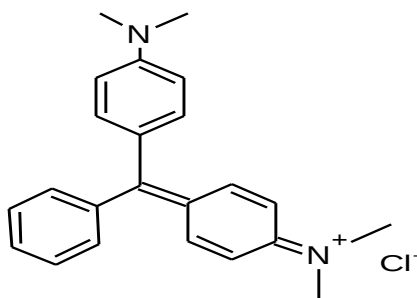
۳-۲) بخش عملی

۱-۳-۲) مواد اولیه مصرفی

نشاسته به عنوان پلیمر طبیعی پایه، ۲-متیل ایمیدازول ($C_4H_6N_2$) به عنوان لینکر (لیگند آلی) و نیترات روی ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) به عنوان مرکز فلزی چهارچوب فلز - آلی، سود ($NaOH$) و اسید سولفوریک ۹۸٪ (HCl) از شرکت مرک آلمان خریداری شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. رنگزای مالاشیت گرین نیز (رنگزای رایج در صنایع نساجی) از شرکت مرک تهیه شد. مشخصات و ساختار شیمیایی جدول (۱-۲) و شکل (۱-۲) ارائه شده است.

جدول (۱-۲) : مشخصات فیزیکی شیمیایی مواد

نام متداول مواد	فرمول مولکولی	وزن مولکولی (g/mol)	طول موج ماکزیمم (nm)
مالاشیت گرین کلراید	$C_{23}H_{25}ClN_2$	۳۶۴/۹۱۱	۶۱۷
نیترات روی	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	۲۹۷/۵۱۰۴	-
۲- متیل ایمیدازول	$C_4H_6N_2$	۸۲/۱	-
نشاسته	$(C_6H_{10}O_5)_n$	-	-



شکل (۱-۲): ساختار شیمیایی رنگزا مالاشیت گرین

۲-۳-۲) تجهیزات و دستگاه‌های مورد نیاز

از دستگاه مادون قرمز تبدیل فوریه^۱ (FT-IR) ساخت شرکت پرکین المر^۲ برای شناسایی خواص و ترکیبات گروه‌های عاملی مواد سنتز شده در محدوده $4000-450\text{ cm}^{-1}$ مورد استفاده قرار گرفت. از دستگاه Brunauer-Emmett-Teller Surface Area & Porosity Analyzer جهت اندازه‌گیری سطح ویژه نمونه و توزیع اندازه حفرات و اندازه‌گیری میکرو حفره‌ها با گاز CO_2 استفاده شد. از طیف سنجی رامان (Horiba, Xplora plus) با منبع لیزر با طول موج ۵۳۲ نانومتر تابش، جهت تایید ساختارهای سنتز شده بهره‌گیری شد. از دستگاه پراش پرتو X^3 (XRD) به منظور ماهیت بلورینگی و اندازه بلورهای مواد سنتز شده با استفاده از دستگاه X-Ray Diffractometer همراه با تابش پرتو Cuka با اندازه گام 0.02° ، الگوی XRD ثبت شد. همچنین، نمونه‌های محلول حاوی آلاینده‌های آلی با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر طیف سنجی مرئی- ماورا بنفش^۴ (UV/Vis) با مدل دستگاهی Perkin Elmer, Lambda – 25 در محدوده طول موج ۲۵۰-۷۵۰ nm مورد بررسی قرار گرفت. جهت تنظیم pH محلول اولیه رنگزا از pH متر مدل Metrohm استفاده شد. همزن مغناطیسی^۵ از مدل FARTEST جهت انجام آزمایشات تاثیر جاذب بر حذف رنگزا مورد بهروری قرار گرفت. جهت وزن‌گیری از ترازوی چهار رقمی مدل Balance (Sartorius) استفاده شد. همچنین آون مورد استفاده، برند Memmert بود.

^۱ Fourier Transform Infrared spectroscopy

^۲ Perkin Elmer

^۳ X-Ray Diffractometer

^۴ Ultraviolet-visible spectrophotometry

^۵ Magnetic stirrer

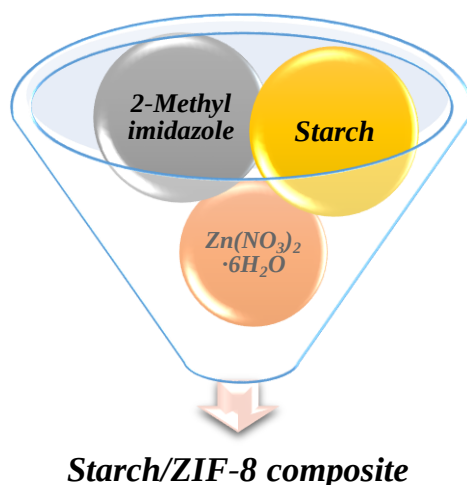
۴-۲) سنتز مواد

۴-۲-۱) سنتز چارچوب‌های ایمیدازول زئولیتی-۸

۳۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه و (۱,۳۱۴ گرم) ۲-متیل‌ایمیدازول به مدت چند دقیقه در دمای اتاق هم می‌زنیم. سپس محلول (۵۹۴/۰ گرم) نیترات روی و ۳۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه را به صورت قطره قطره به آن اضافه می‌کنیم و دمای مخلوط حاصل را به ۳۰ درجه سانتیگراد می‌رسانیم و اجازه می‌دهیم ۲۴ ساعت در این شرایط هم بخورد. رسوب سفید رنگ حاصل را چندین مرتبه با آب شستشو داده شد و با سانتریفیوژ جدا می‌کنیم. سپس در شرایط خلأ با دمای ۶۵ درجه سانتیگراد خشک می‌نماییم [83].

۴-۲-۲) سنتز کامپوزیت نشاسته / چارچوب‌های ایمیدازول زئولیتی-۸

۳۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه و مقدار (۱ گرم) نشاسته را به شدت هم می‌زنیم تا کاملاً مخلوط شوند، سپس (۵۹۴,۰ گرم) نیترات روی به این مخلوط اضافه می‌کنیم (محلول یک). در ظرف دیگر ۳۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه و (۱,۳۱۴ گرم) ۲-متیل‌ایمیدازول را ترکیب کرده و مخلوط حاصل را به صورت قطره قطره به محلول یک اضافه می‌کنیم. دمای ترکیب حاصل را به ۳۰ درجه سانتیگراد می‌رسانیم و اجازه می‌دهیم ۲۴ ساعت در این شرایط هم بخورد. سایر مراحل مشابه قبل می‌باشد. در ادامه محلول روی رسوب را با سرنگ به بیرون ریخته و ماده سفید رسوب یافته را با استفاده از سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ rpm جدا کرده و سه بار با آب دیونیزه شستشو می‌دهیم. در نهایت ماده به دست آمده را به مدت یک شب (۱۲ ساعت) با درجه حرارت ۶۵ درجه سلسیوس در آون خشک می‌کنیم [83].



شکل (۲-۲): سنتز کامپوزیت نشاسته/زیف-۸

۲-۵) روش انجام آزمایش جذب ناپیوسته

آزمایش مربوط به حذف آلاینده‌ها در یک سیستم ناپیوسته، با افزودن مقدار مشخصی از جاذب‌های سنتز شده در غلظت معین از ۱۰۰ ml محلول در دمای محیط انجام شد. همچنین pH محلول با کلریدریک اسید و سود رقیق شده تنظیم شد. پس از اینکه مقدار معینی از جاذب به محلول اضافه شد، در فواصل زمانی مشخص روی همزن مغناطیسی نمونه گیری انجام شد. پس از هر نمونه گیری، برای جداسازی جاذب‌های حاوی آلاینده در محلول، از سانتریفیوژ استفاده شد. پس از سه مرتبه سانتریفیوژ، میزان جذب نوری در محلول قبل و بعد از جذب با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Visible خوانده شد و غلظت نمونه‌ها با استفاده از قانون بیر^۱ تعیین گردید. ماکزیمم پیک جذب برای MG در ۶۱۷ نانومتر ظاهر شد.

پس از مشخص شدن غلظت آلاینده‌ها، درصد حذف آلاینده‌ها (%)، توسط رابطه (۳-۱) محاسبه شد:

$$R\% = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} * 100 \quad (۳-۱)$$

^۱ Beer's Law

که در آن A_0 و A_t به ترتیب جذب نمونه غلظت اولیه و نمونه مربوط به زمان t می‌باشد.

مقدار ظرفیت جذب $q_t(\text{mg/g})$ برای رنگزا و دارو در زمان t (دقیقه) و ظرفیت جذب در حالت تعادل

$q_e(\text{mg/g})$ از معادله‌های زیر محاسبه شد:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (3-2)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3-3)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه رنگزا، C_t غلظت رنگزا در زمان t ، C_e غلظت رنگزا در حالت تعادل، V حجم محلول بر

حسب لیتر (L) و m مقدار جرم جاذب (g) می‌باشد.

فصل ۳: نتایج و بحث

۳-۱) مقدمه:

در این پایان نامه مشخصه‌یابی و تایید ساختار مواد سنتز شده و تحلیل آنها، همچنین بررسی پارامترهای موثر در حذف آلاینده‌ها طی فرایند جذب ناپیوسته ارزیابی شده است. همچنین، تحلیلی از فرایند جذب و خواص ساختاری و عملکردی جاذب با جزییات ارائه می‌شود.

۳-۱-۱) انواع جذب سطحی:

طی سالیان اخیر، از جاذب‌های متعدد طبیعی و سنتز شده برای حذف رنگزها و سایر مواد آلی مضر از پساب و فاضلاب‌های صنعتی استفاده شده است. جاذب‌هایی مانند کربن فعال، ژل سیلیس، زئولیت و غیره را میتوان ذکر کرد که هر کدام معایب و محاسن خاص خود را داشته اند.

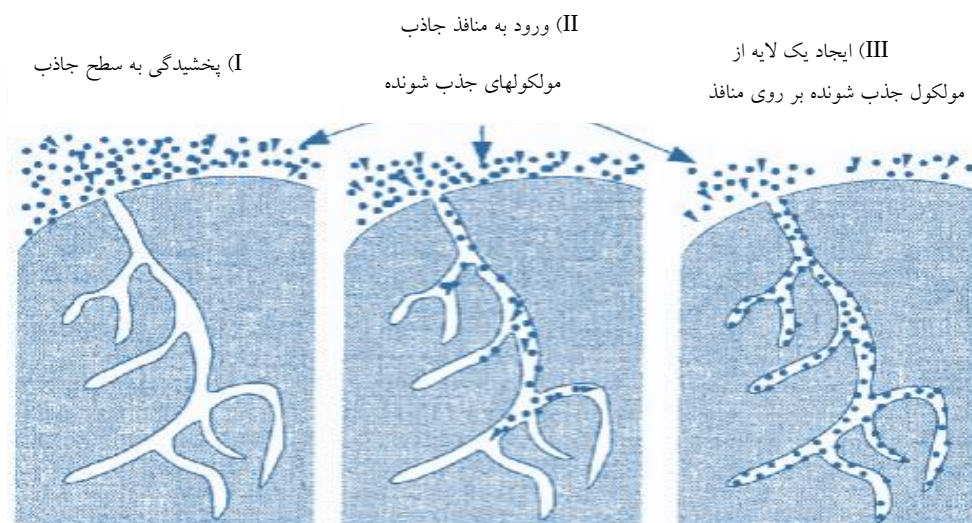
- کربن فعال انتخاب نسبتاً خوبی برای حذف انواع مختلف رنگزها از پساب بود. اما پس از کاربرد، این ماده تا حدود زیادی ضعیف شده و کارایی جذب خود را از دست می‌دهد. متأسفانه جهت احیای مجدد کربن فعال هزینه زیادی باید صرف شود که این مساله توجیه اقتصادی ندارد.
- زئولیت‌های طبیعی، جاذب‌های متخلخلی هستند به کرات برای حذف رنگز از پساب استفاده شده اند. اما نفوذپذیری بسیار کمی دارند و کارایی شان چندان قابل قبول نیست.
- ژل سیلیس که این ماده گران است و ساختار غیر کریستالی دارد از این رو، استفاده از آن محدود شده است.
- و در نهایت، آلومینا به شکل اکسید نیز برای حذف رنگزهای مختلف شده است [9,64,66,84].

۳-۱-۲) مکانیزم جذب سطحی

از منظر مکانیزمی، جهت تفسیر داده های تجربی بدست آمده، پیش بینی مرحله‌ی نرخ جذب مهم است و باید در فرآیند جذب در نظر گرفته شود. مراحل جذب در سطح درونی در شکل (۱-۹) مشاهده می‌شود.

فرآیند جذب رنگزا بر جاذب طی سه مرحله رخ می‌دهد:

- نفوذ در فیلم: انتقال از محلول رنگزا، از طریق فیلم مایع به سطح بیرونی جاذب جامد.
- نفوذ درون ذره‌ای: انتشار محلول در منافذ جاذب و البته مقدار کمی جذب در سطح خارجی جاذب نیز وجود دارد.
- جذب سطحی: جذب آلاینده در سطوح داخلی منافذ و مکان‌های فعال جاذب [85,86].



شکل (۱-۳): مراحل جذب در سطوح درونی

۳-۱-۳ عوامل تاثیر گذار بر جذب سطحی:

پارامترهای مختلف شامل غلظت اولیه محلول رنگزا، مقدار جاذب، زمان تماس، pH اولیه محلول رنگزا و دما میتواند بر فرایند جذب سطحی اثر گذارند [87]. در ادامه تأثیر هر یک از این پارامترها و نتایج بررسی آن به تفصیل بیان خواهد شد.

۳-۱-۴ ویژگی پدیده های جذب سطحی:

- پدیده جذب سطحی در سیستم‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی قابل انجام است.

- برای خالص سازی در سیستم های گاز و مایع قابل استفاده است.
- برای سیستم های تصفیه آب و فاضلاب و برطرف کردن آلودگی هوا قابل استفاده است.
- اولین نتایج جذب سطحی، شامل فرآیند جذب برای بازیافت هیدروکربن های آروماتیک در سال ۱۹۵۰ گزارش شده است.
- امروزه با پیشرفت علم و تکنولوژی، جذب با استفاده از جاذب های جدید با قابلیت جذب بسیار بالا صورت می پذیرد.

۲-۳) مشخصه یابی مواد سنتز شده و تحلیل آن

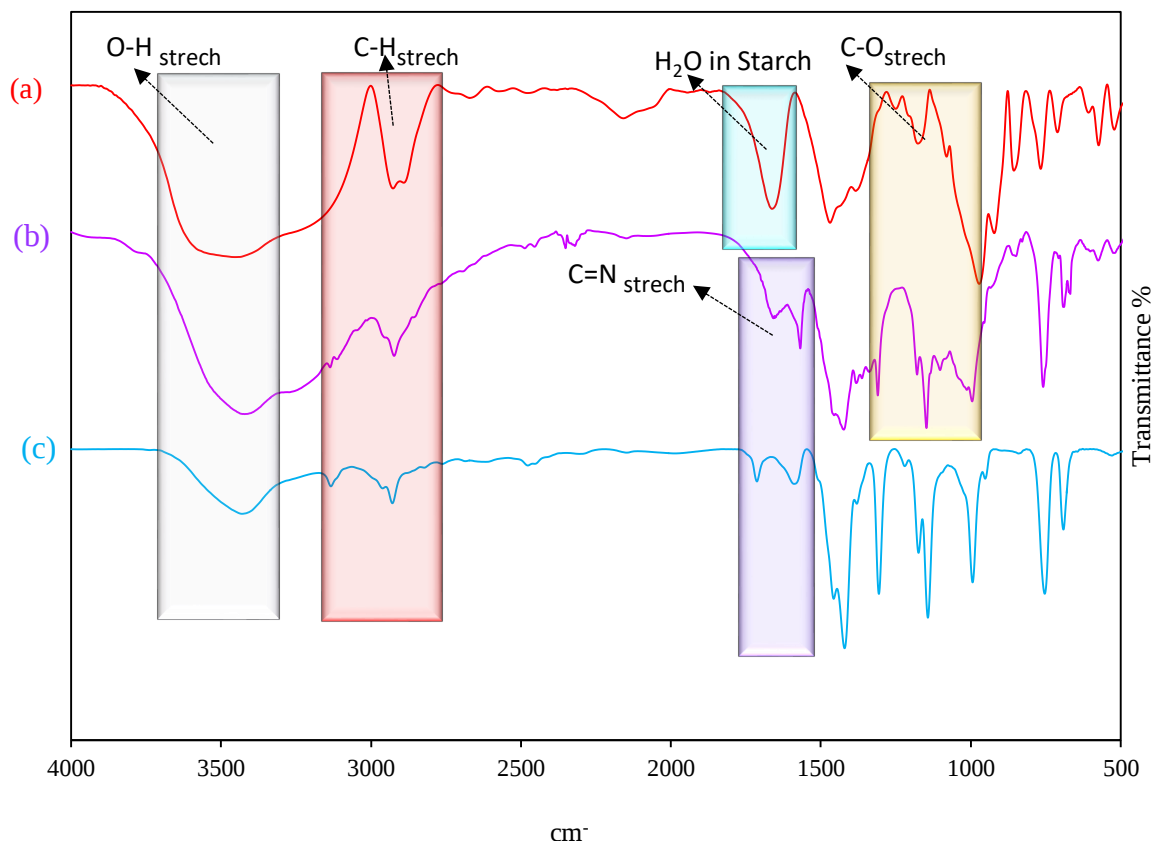
۱-۲-۳) طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

جهت ارزیابی ساختار مواد و بررسی گروه های عملکردی موثر طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مواد در محدوده $4000-500\text{ cm}^{-1}$ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج طیف های FT-IR نشاسته (Starch) و مواد سنتز شده ZIF-8/Starch، ZIF-8 در شکل (۱-۳) ارائه شده است.

در طیف FTIR نشاسته ارتعاشات کششی اصلی مطابق با نمونه های گزارش شده قبلی است، در ناحیه اثر انگشت، چندین جذب قابل تشخیص در 1176 ، 1070 ، 971 ، 80 و 921 ، 65 cm^{-1} وجود دارد که با نشاسته بومی مطابقت دارد و به کشش پیوند C-O نسبت داده می شود. قله های 1176 ، 29 و 1070 cm^{-1} مشخصه کشش O-C حلقه هیدروگلوکز هستند. یک اوج مشخصه در 1662 cm^{-1} رخ داد، که احتمالاً یکی از ویژگی های آب محکم موجود در نشاسته است. یک نوار جذب قوی در 1070 سانتی متر مربع، احتمالاً به دلیل کشش پیوند C-OH، در طیف نشاسته ها مطابق با گزارش قبلی مارکازان و همکاران وجود داشت. پهنای باند ناشی از گروه های هیدروکسیل پیوند هیدروژنی (O-H) در 3452 ، 04 cm^{-1} ظاهر شد که به کشش های ارتعاشی پیچیده مرتبط با گروه های هیدروکسیل آزاد و درون مولکولی که ساختار ناخالص نشاسته را تشکیل می دهند نسبت داده شده است.

پیک در $2926,36\text{ cm}^{-1}$ مشخصه کشش های C-H است باند کششی قوی O-H در $3452,04\text{ cm}^{-1}$ در نشاسته های بومی پس از واکنش استری شدن در کامپوزیت از نظر شدت کاهش یافت [2,88].

در طیف FTIR، ZIF-8 مطابق با نتایج گزارش شده قبلی، باندهای 3135 cm^{-1} و 2929 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات کششی پیوند C-H آلیفاتیک و آروماتیک حلقه ایمیدازولی اشاره دارد. ارتعاشات کششی پیوند C=N موجود در این حلقه در 1584 cm^{-1} مشاهده می شود. نوارهای جذبی در مقادیر پایین تر از 800 cm^{-1} به ارتعاشات خمشی خارج از حلقه ایمیدازولی مربوط می شود، باند های ارتعاشی خمشی C-H در محدوده $900-1350\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است. همچنین، نوار جذبی موجود در 3430 cm^{-1} را می توان به گروه های OH مربوط به حلال های شستشو باقیمانده در ساختار متخلخل ZIF-8 نسبت داد [89]. پس از رشد بلورهای ZIF-8 بر روی نشاسته، شیمی سطح نانو کامپوزیتی ZIF-8/Starch شامل پیک های مشخصه نشاسته و ZIF-8 بود که تاییدی بر سنتز موفق این نانو کامپوزیت می باشد.

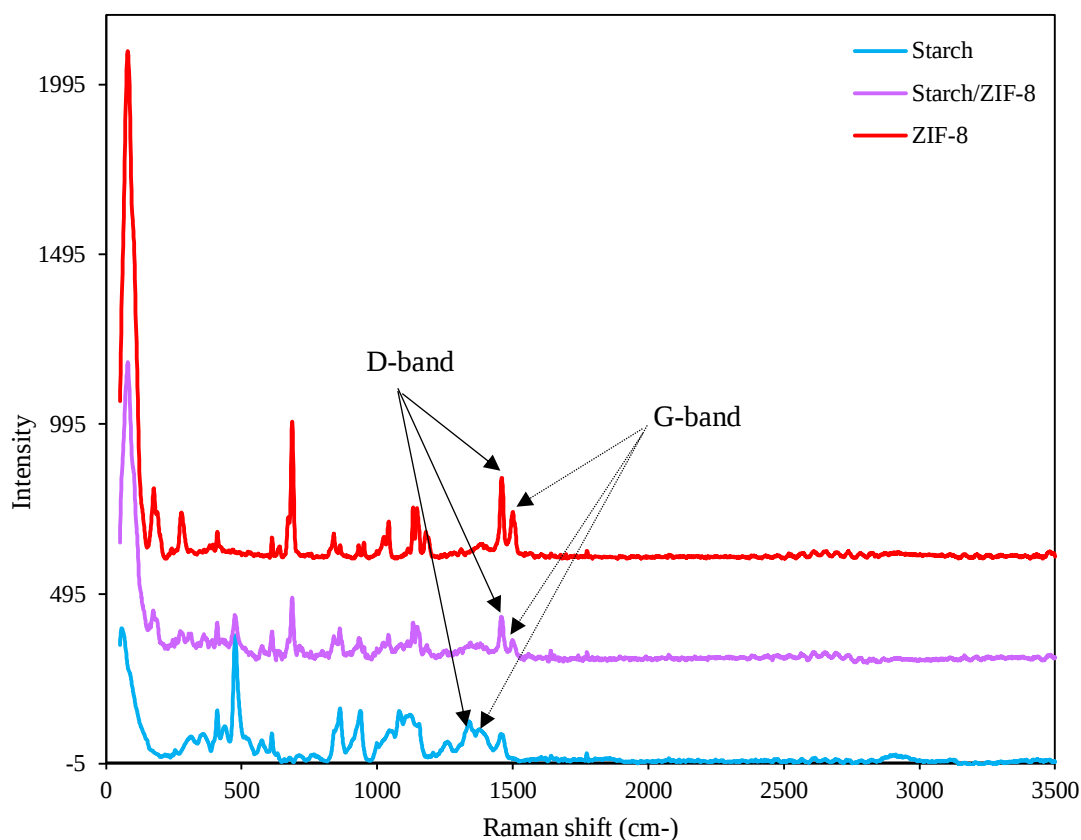


شکل (۲-۳): طیف FTIR نشاسته (a)، نانو کامپوزیت ZIF-8/Starch (b)، ZIF-8 (c)

۲-۲-۳) طیف سنجی رامان (Raman)

برای شناسایی و آنالیز ساختار مولکولی ZIF-8 و Starch و ZIF-8/Starch از طیف سنجی رامان با منبع لیزری با طول موج ۵۳۲ نانومتر تابش استفاده شد. همانطور که در شکل (۲-۳) مشاهده می‌شود، در طیف رامان کامپوزیت سنتز شده، باند D در ۱۳۴۴ سانتیمتر و باند G در ۱۴۵۸ سانتیمتر قابل رویت است، باند D به نقص ساختاری و کریستالی کربن sp^3 و همچنین بی‌نظمی شبکه کربن و باند G با ویژگی کربنهای sp^2 و ارتعاش حالت مماسی آنها مرتبط هستند [90]. مقدار نسبت I_D/I_G برای کامپوزیت Starch/ZIF-8 عدد ۰,۹۲۲، برای Starch عدد ۰,۹۷۲ و برای ZIF-8 ۰,۹۱ بدست آمد که نشان دهنده بلورینگی مطلوب مواد سنتز شده است که طیف XRD نیز به نوعی این مهم را تایید می‌کند. کاهش نسبت I_D/I_G کامپوزیت در مقایسه با نشاسته

خالص ، به افزایش اندازه متوسط کربن های sp^2 و کاهش بی نظمی کامپوزیت سنتز شده از لبه ها نسبت داده می شود. چندین قله شاخص در طیف Raman چهارچوب فلز-آلی ZIF-8 در ۶۱۲، ۹۳۸، ۱۰۸۲، ۱۴۵۹، ۱۵۰۰، ۷۸ سانتی متر وجود دارد، که حالات های ارتعاشی لینکر ۲-متیل ایمیدازول را در این ساختار نشان می دهد [91-93].



شکل (۳-۳): طیف رامان (الف) نشاسته (ب) کامپوزیت نشاسته/زیف (ج) زیف

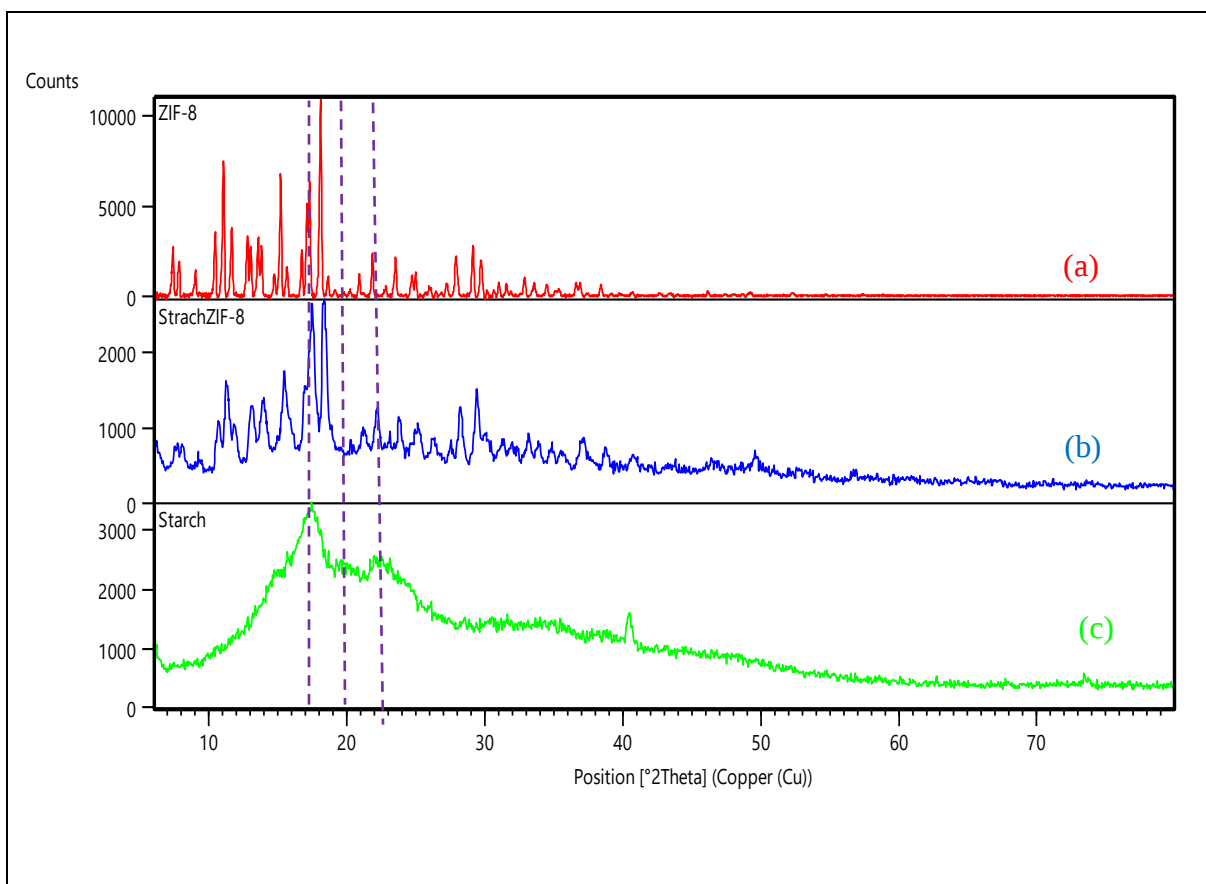
۳-۲-۳) آنالیز پراش اشعه X (XRD)

به منظور ارزیابی میزان بلورینگی مواد بررسی شده، از پراش پرتو X (XRD) بهره گرفتیم. آنالیز XRD برای ZIF-8، Starch/ZIF-8 و Starch اولیه در شکل (۳-۳) ارائه شده است. ساختار کریستالی متخلخل منظم

ZIF-8 و ذرات نانوکامپوزیت بین مقادیر ۵-۸۰= 2θ درجه مشاهده می شود. قدرت نسبی و موقعیت های قله برجسته مواد مانند گزارش های قبلی است. اوج در ۷,۴۲ درجه (۰۱۱)، ۱۰,۵۲ درجه (۰۰۲)، ۱۲,۹ درجه (۱۱۲)، ۱۴,۸۳ درجه (۰۲۲)، ۱۶,۵۲ درجه (۰۱۳)، ۱۸,۱۹ درجه (۲۲۲)، ۲۲,۱۶ درجه (۱۱۴)، ۲۴,۵۸ درجه (۲۳۳)، ۲۵,۷ درجه (۲۲۴)، ۲۶,۷ درجه (۱۳۴)، ۲۹,۹ درجه (۰۴۴)، ۳۰,۸۵ درجه (۲۴۴)، و ۳۱,۷۶ درجه (۲۳۵) تاییدیه ساختار ZIF-8 هستند [92,94].

الگوهای XRD نشانسته دارای پیک های پراش قوی در حدود ۱۵ درجه و ۱۵,۶ درجه و دوتایی حل نشده در ۱۷ درجه و ۲۲ درجه و ۲۳ درجه، که یک الگوی XRD نوع B را برای نشانسته نشان می دهد [95,96].

طیف (XRD) کامپوزیت نشانسته / زیف-۸ وجود پیک های اصلی و تیز زیف-۸ بر ساختار نشانسته در محدوده های ذکر شده، و افزایش این پیک ها به پیک های اصلی موجود در طیف (XRD) نشانسته، دلیلی بر قرارگیری بلورهای زیف-۸ بر سطح نشانسته است که سبب افزایش کریستالیت ذرات کامپوزیت نسبت به نشانسته خالص نیز شده است.



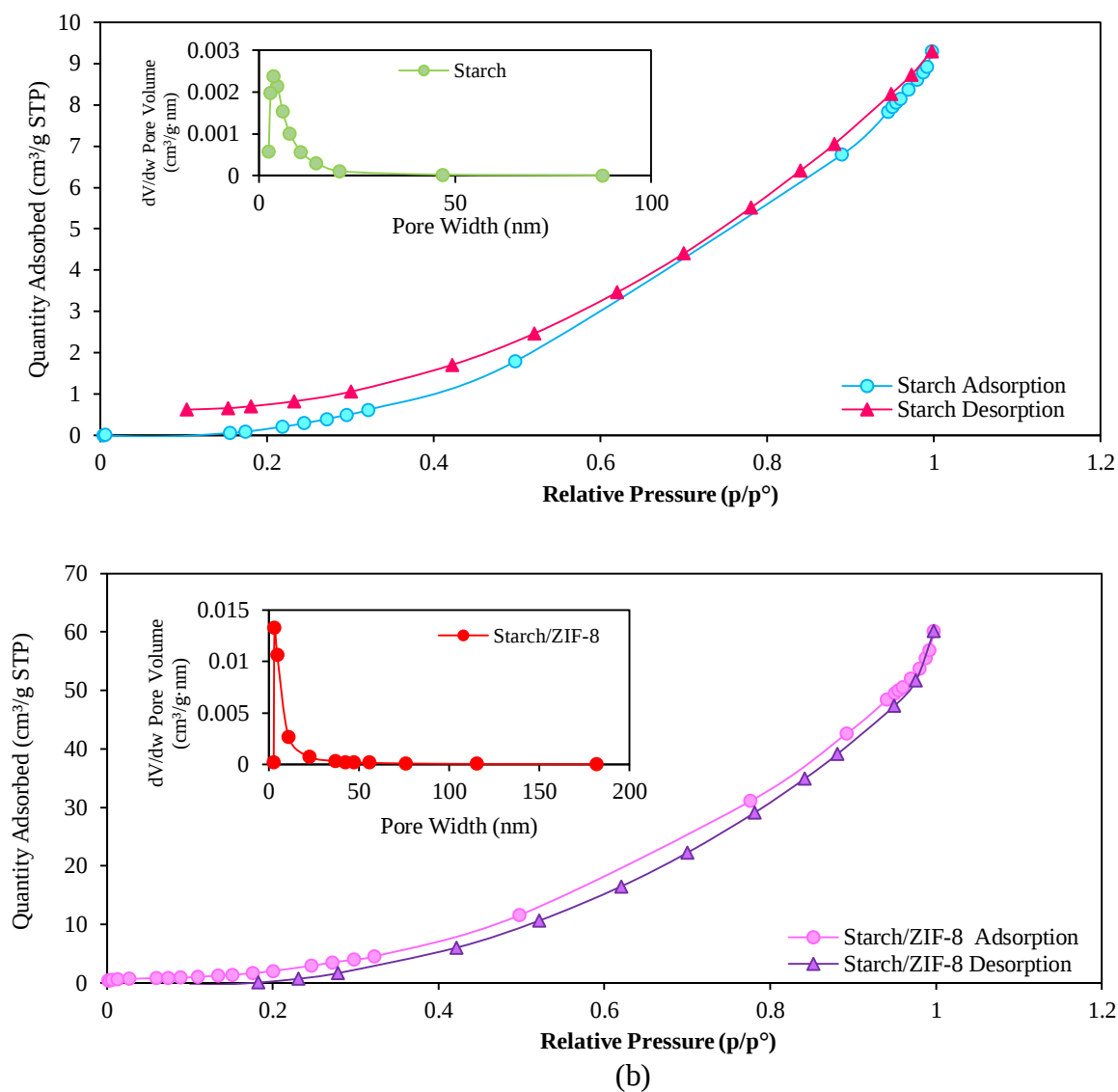
شکل (۳-۴): الگوی XRD مواد ارائه شده: (a) زیف - ۸ (ZIF-8)، (b) نشاسته/زیف-۸ (Starch/ZIF-8)، (c)

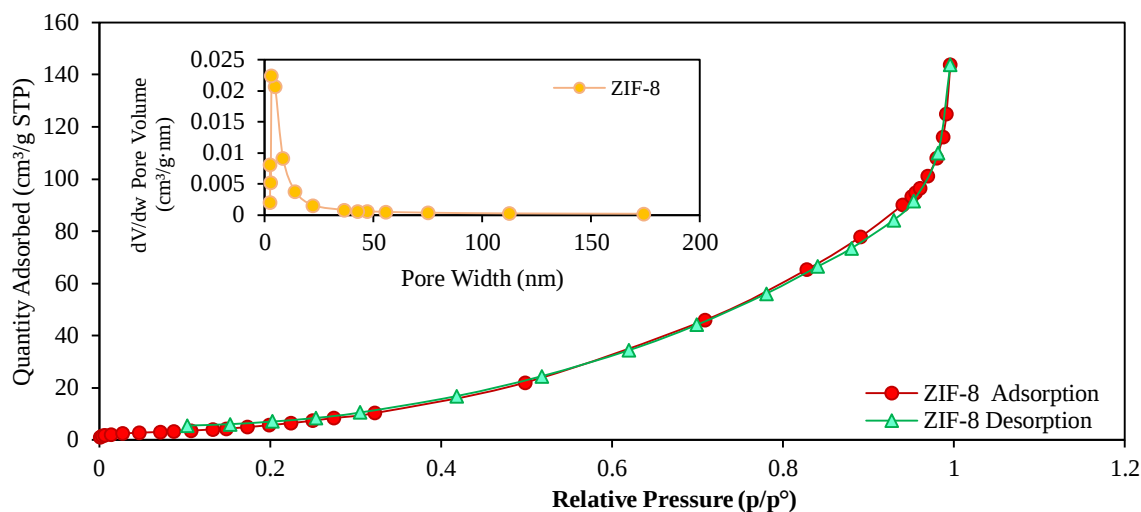
نشاسته (Starch)

۳-۲-۴) ایزوترم های جذب / واجذب گاز N_2 (BET)

بررسی تخلخل و سطح ویژه همه‌ی نمونه‌ها توسط ایزوترم های جذب - واجذب نیتروژن ارزیابی شد (شکل ۳-۴). اطلاعات به دست آمده نشان می‌دهد که کامپوزیت آماده شده دارای ساختار کریستالی چارچوب ایده آل است که با الگوی XRD نیز تایید شد. رفتار جذب نشاسته، ZIF-8 و نانوکامپوزیت‌های هیبرید آنها را می‌توان با ایزوترم‌های معمولی IUPAC طبقه‌بندی کرد. ایزوترم نشاسته منحنی ایزوترم نوع III است. در واقع ایزوترم نوع III به مواد غیر متخلخل یا ماکرو متخلخل اشاره دارد و با توجه به تجزیه و تحلیل اندازه حفره‌ها از اهمیت محدودی برخوردار است. نانوکامپوزیت نشاسته/زیف-۸ و زیف-۸ ایزوترم نوع IV را نشان می‌دهند که

به وجود مزوپور در ساختار اشاره دارد. به دلیل اثر هم افزایی و رشد ZIF-8 (با منافذی در حدود ۱۵,۷ نانومتر) روی سطح نشاسته، ریز منافذ جدید در حدود ۱۱,۷ نانومتر در سطح مشترک کامپوزیت تشکیل می شود که جذب مولکول های آلاینده توسط کامپوزیت را بهبود می بخشد [97].





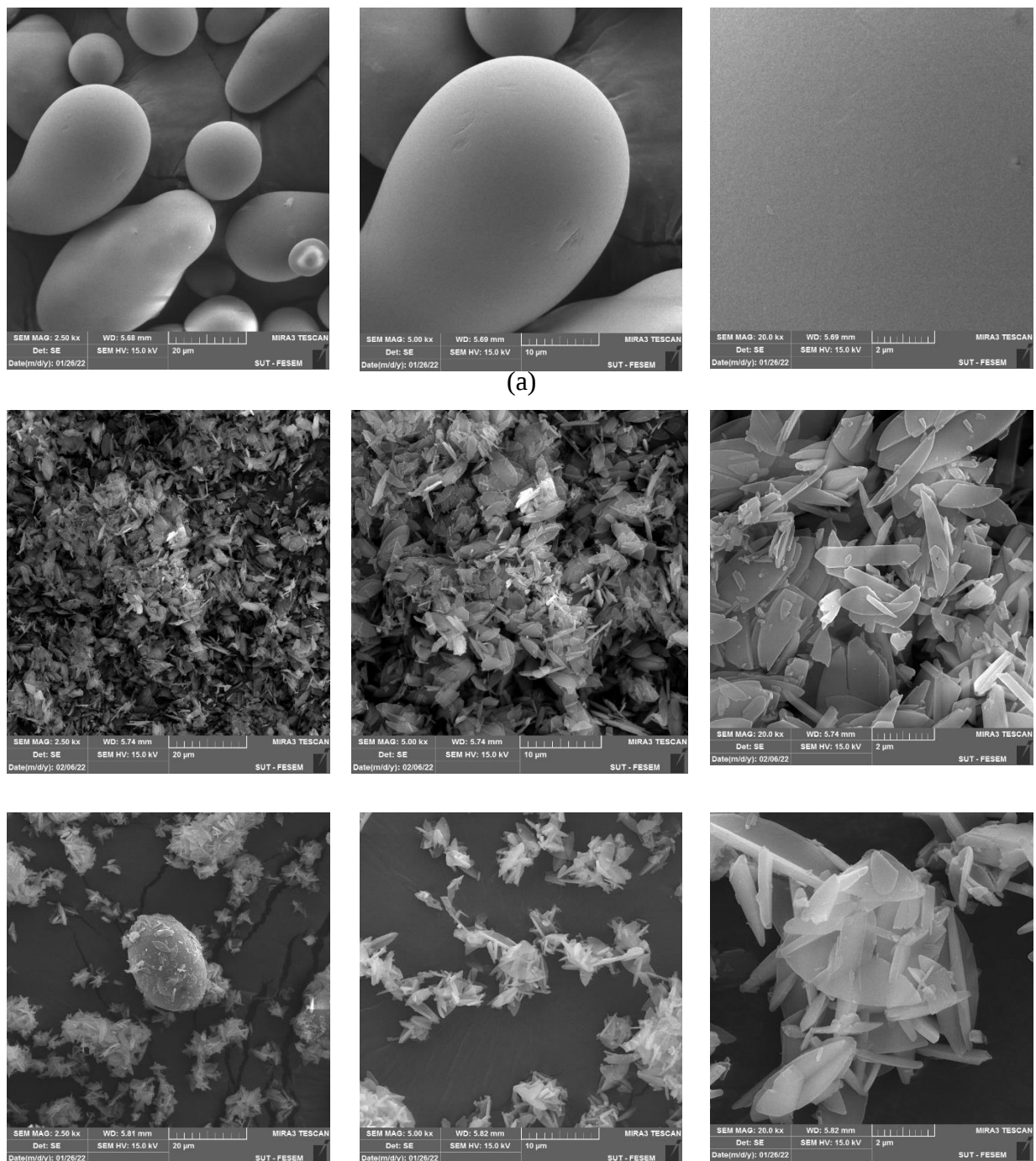
(c)

شکل (۵-۳): ایزوترم های جذب-واجذب N₂ در P/P₀ (a) نشاسته (Starch)، (b) نشاسته/زیف-۸ (Starch/ZIF-8)،

(c) زیف - ۸ (ZIF-8)

۵-۲-۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM

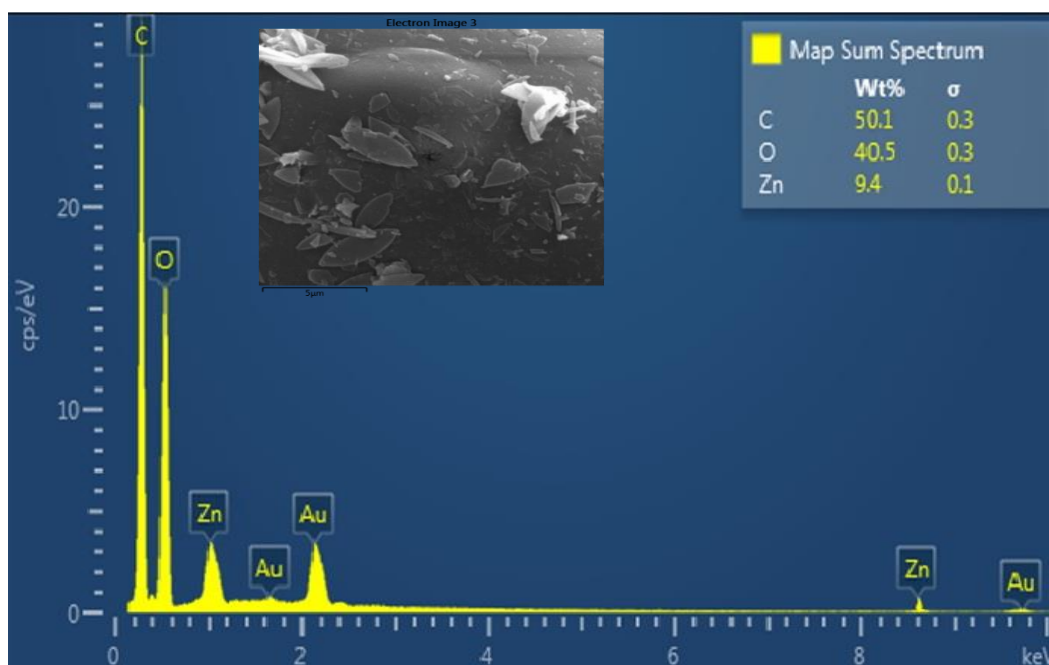
طبق تصاویر ارائه شده در گزارشات قبل، مولکول های نشاسته خالص ساختار گرانولی با اندازه بزرگتر از ۱۰ میکرو دارند [98,99]. از آنجایی که چهارچوب فلز-آلی در حلال آب سنتز شده، شکل ظاهری و رشد صفحات مولکولی در آن متفاوت با زیف های تولید شده در متانول یا در متیل فرم آمید است [92]. کریستالیت به بالاتر و بلورهای تیزتر مشاهده شده در تصاویر کامپوزیت نشاسته/زیف-۸ تاییدی بر این امر می باشد [83,100].



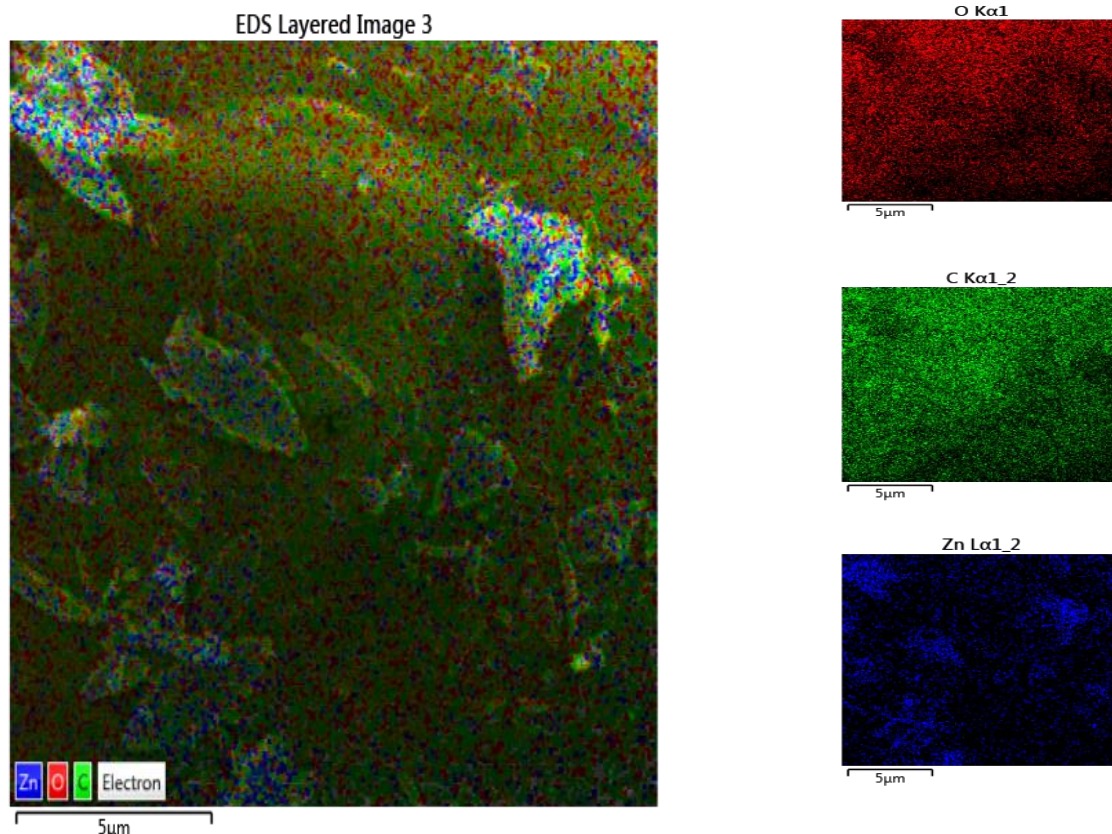
شکل (۳-۶): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (a) نشاسته (Starch)، (b) زیف - ۸ (ZIF-8)، (c) نشاسته/زیف-۸ (Starch/ZIF-8).

Map , EDS (۶-۲-۳)

تصاویر MAP و EDS کامپوزیت نشانسته / زیف- ۸ در شکل (۶-۳) نمایش داده شده است. پراکندگی مناسب عناصر موجود (C، Zn، O) در نمونه های ارائه شده، تاییدی بر خلوص مناسب و سنتز کارآمد این پروژه می باشد.



Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label	Factory Standard
C	K series	4.10	0.04119	50.1	0.27	61.81	C Vit	Yes
O	K series	4.29	0.01543	40.5	0.26	34.66	SiO2	Yes
Zn	L series	0.39	0.00193	9.4	0.11	3.53	Zn	Yes
Total:				100.00		100.00		



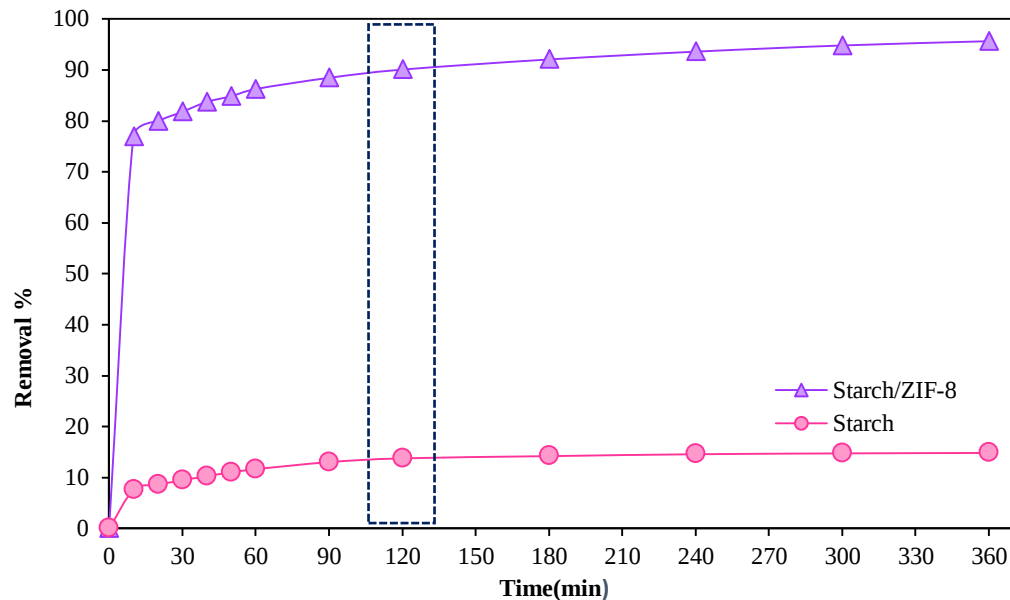
شکل (۷-۳): آنالیز EDS , MAP کامپوزیت نشاسته/زیف-۸ (Starch/ZIF-8)

۳-۳) فاکتورهای موثر در فرایند جذب

۳-۳-۱) اثر زمان تماس

از نظر علمی و اقتصادی ارائه ظرفیت جذب بهینه و زمان تعادل معقول، از ویژگی‌های مهم یک تحقیق مطلوب، جهت معرفی یک جاذب کارآمد است. در اینجا نیز ما اثر زمان تماس بر مقدار جذب رنگزای مالاشیت گرین در گستره زمانی صفر تا ۳۶۰ دقیقه و با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها (غلظت اولیه رنگزا ۵۰ میلی گرم بر لیتر برای رنگزای MG، مقدار جاذب ۰,۰۰۷۵ گرم و $\text{pH}=4,3$ طبیعی در دمای اتاق بررسی کردیم. با توجه به شکل (۷-۳) ظرفیت جذب رنگزا در ۱۲۰ دقیقه برای رنگزای MG با جاذب Starch/ZIF-8 (۶۳۷,۷۲ میلی گرم بر گرم در مقابل ۹۱,۸۰ میلی گرم بر گرم برای نشاسته) رسید. با افزایش زمان تماس تا ۳۶۰ دقیقه ظرفیت جذب رنگزا تا

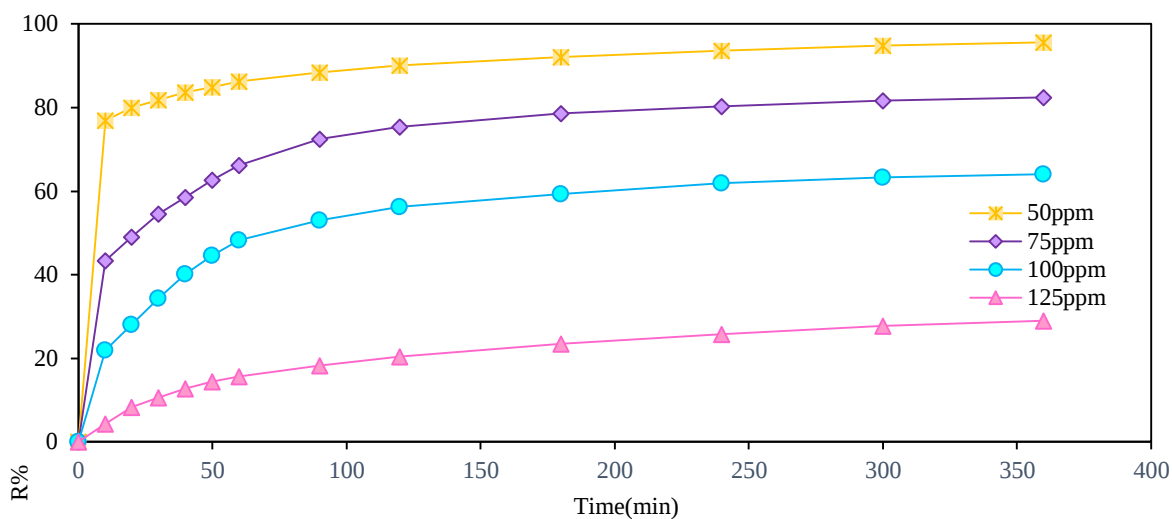
حدود بسیار کمی افزایش می‌یابد تا اینکه جاذب به طور کامل اشباع می‌شود. لذا افزایش زمان تماس تأثیری بر کارایی حذف رنگزا نداشت. روند تغییرات بر حسب زمان را می‌توان به اشباع شدن تدریجی محل‌های فعال جذبی جاذب به وسیله مولکول‌های مالاشریت گرین نسبت داد. در طی فرایند جذب، مکان‌های فعال جذب سطحی به وسیله مولکول‌های ماده جذب شونده مسدود و پس از گذشت زمان کاملاً پوشانده می‌شوند [101,102].



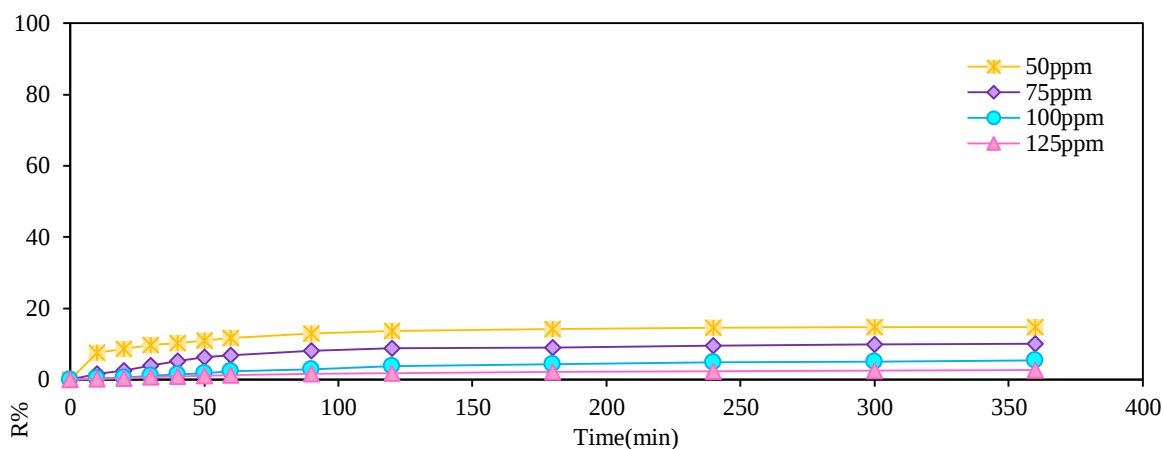
شکل (۸-۳): اثر زمان تماس جاذب‌های Starch/ZIF-8 و Starch بر میزان حذف

۲-۳-۲) اثر غلظت اولیه

اثر غلظت اولیه محلول رنگزای مالاشریت گرین در غلظت‌های مختلف (۵۰، ۱۰۰، ۷۵ و ۱۲۵ میلی گرم بر لیتر) در ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگزا با مقدار جاذب بهینه (۰،۰۰۷۵ گرم) و با $pH = 4.3$ طبیعی به مدت ۳۶۰ دقیقه در دمای طبیعی محیط مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸-۳). با توجه به آنچه ترسیم شده است با افزایش غلظت اولیه برای رنگزای مالاشریت گرین میزان درصد حذف رنگزا کاهش یافته است. همچنین با افزایش غلظت رنگزا میزان ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. کاهش ظرفیت جذب را می‌توان این طور تفسیر کرد که جاذب‌ها دارای تعداد مشخصی محل فعال هستند که پس از غلظت خاصی اشباع می‌شوند [103].



(a)



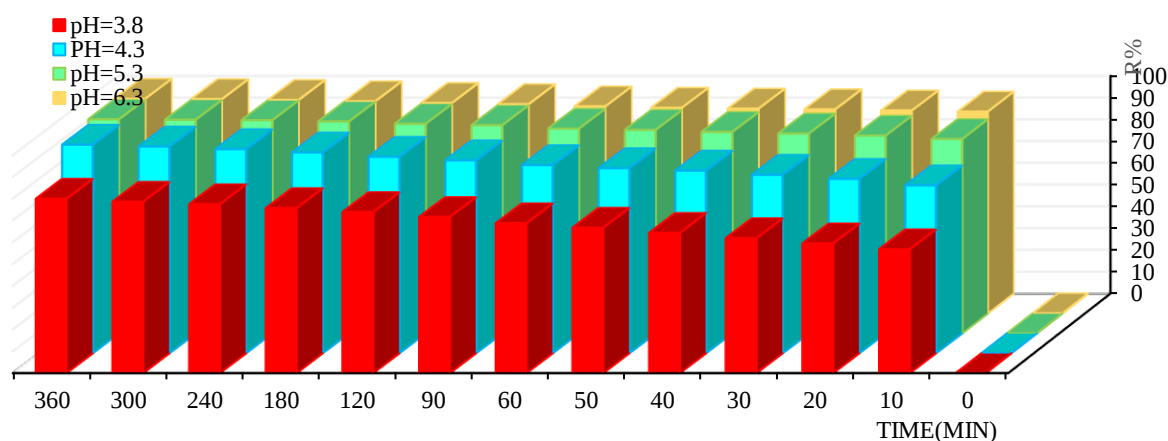
(b)

شکل (۳-۹) اثر غلظت اولیه رنگزای مالاشیت گرین بر میزان حذف رنگزا: (a) کامپوزیت Starch/ZIF-8 و (b) نشاسته اولیه Starch.

۳-۳-۳ اثر pH محلول

pH محلول رنگزای اولیه می تواند از مهمترین عوامل موثر در فرایند جذب سطحی باشد و ممکن است سبب تغییر در بار سطحی جاذب، ساختارهای مولکولی آن و درجه یونیزاسیونش، همچنین تفکیک گروه های عاملی موجود در مکان های فعال جذبی موجود در جاذب شود. نتیجه های به دست آمده از بررسی تاثیر pH بر مقدار

حذف رنگزای کاتیونی مالاشیت گرین در شکل (۳-۹) ارائه شده است. با توجه به اینکه رنگزای مالاشیت گرین در pH های قلیایی ناپایدار است در pH های پایین تر تا حدود ۶,۳ میزان حذف رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. از آنجایی که در شرایط اسیدی، در سطح جاذب تجمع پروتون رخ می دهد از طرفی مالاشیت گرین با (pKa=10.3) در شرایط اسیدی دارای چگالی بار مثبت بالایی است، بنابراین با افزایش تعداد بار مثبت مکان های فعال دافعه الکترواستاتیکی بین مولکول MG و سطح جاذب رخ می دهد. از سوی دیگر، H^+ اضافی در محلول با رقابت با رنگ کاتیونی مالاشیت گرین، جذب را کاهش می دهد [4,92]. در کل، علاوه بر جاذبه الکترواستاتیک، برهم کنش های $\pi-\pi$ ، نیروی واندروالس مکانیسم های جالب توجه دیگر برهمکنش بین جاذب و مولکول های رنگزای مالاشیت گرین هستند.

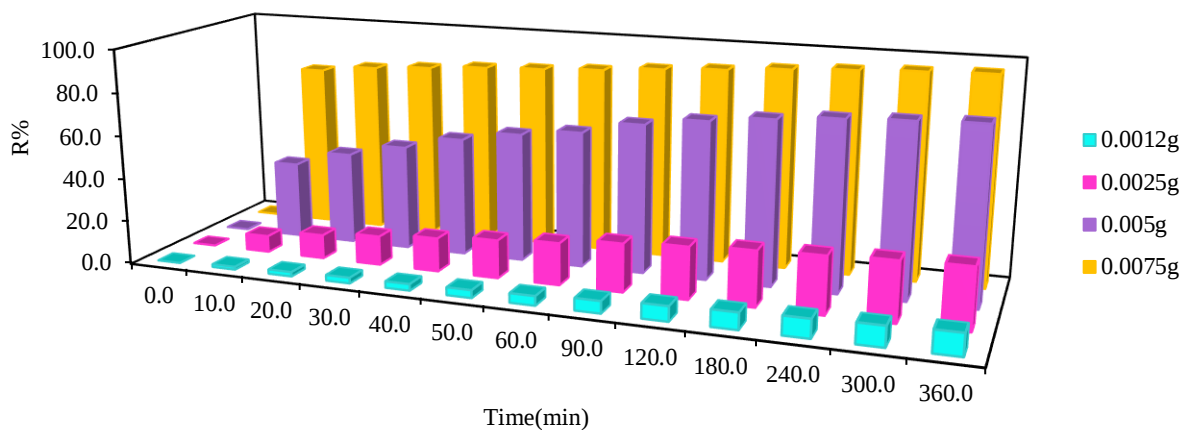


شکل (۳-۱۰): اثر pH محلول اولیه بر حذف رنگزای مالاشیت گرین با بکارگیری نانوکامپوزیت نشاسته /زیف-۸

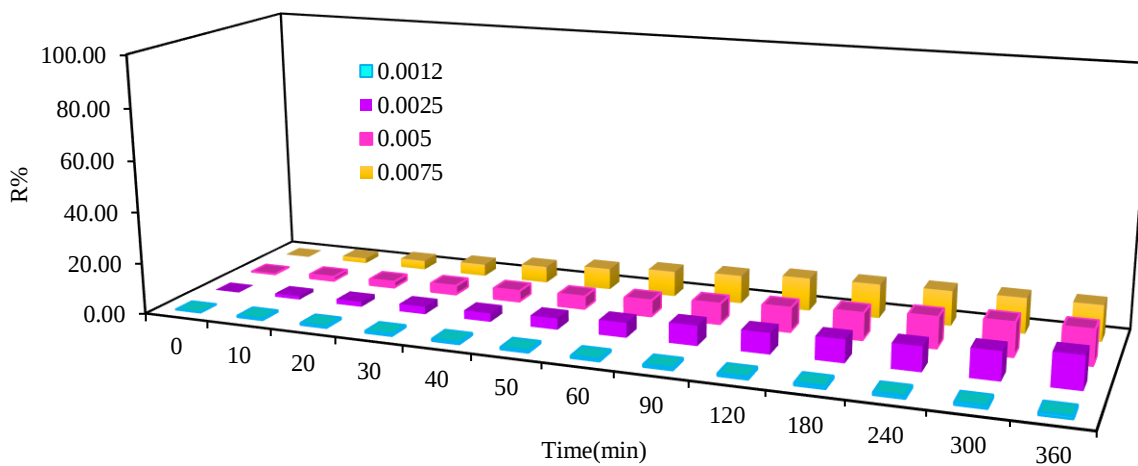
۳-۳-۴) بررسی مقدار جاذب

بهینه کردن مقدار جاذب عامل مهم دیگری در تعیین میزان حذف رنگزا و تعیین کارایی جاذب سنتر شده است. اثر مقدار جاذب بر روی رنگزای مالاشیت گرین MG با افزودن مقدار مختلف جاذب (۰,۰۰۱۲، ۰,۰۰۲۵، ۰,۰۰۵ و ۰,۰۰۷۵ گرم) در ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگزا با غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر و pH=۴,۳ طبیعی به مدت ۳۶۰ دقیقه در دمای اتاق مورد ارزیابی قرار گرفت. نمودار تاثیر مقادیر مختلف جاذب برای حذف رنگزای

کاتیونی مالاشیت گرین در شکل (۱۰-۳) ارائه داده شده است. افزایش مقدار جاذب سبب افزایش حذف رنگزا می‌شود، این نکته را می‌توان این گونه توجیه کرد که با افزایش مقدار جاذب، افزایش سطح جاذب و همچنین در دسترس بودن تعداد سایت‌های فعال خواهیم داشت. با افزایش مقدار جاذب، راندمان حذف رنگزا افزایش یافته است [4].



(a)



(b)

شکل (۳-۱۱) اثر میزان جاذب بر حذف رنگزا مالاشیت گرین: (a) کامپوزیت Starch/ZIF-8 و (b) نشاسته اولیه Starch

۳-۴) مطالعه ایزوترم جذب

ایزوترم‌های جذب سطحی مقدار تعادلی آلاینده (رنگزای) جذب شده بر روی سطح جاذب را به صورت فیزیکی و یا شیمیایی نشان می‌دهند. همانطور که در فصل اول نیز اشاره کردیم برای درک و ارزیابی نتایج به دست آمده، از سه مدل ایزوترمی لانگمویر، فروندلیش و تمپکین استفاده کردیم. بدین منظور اثر مقدار جاذب بر میزان حذف رنگزای مالاشیت گرین با افزودن مقدار مختلف جاذب (۰,۰۰۱۲، ۰,۰۰۲۵، ۰,۰۰۵ و ۰,۰۰۷۵ گرم) به ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگزا با غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر در $pH = 4,3$ به مدت ۳۶۰ دقیقه در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای محاسبه شده از مدل های ایزوترمی ذکر شده در جدول (۳-۱) خلاصه شده است. با توجه به داده‌های تجربی جدول، نتایج به خوبی با مدل لانگمویر به ترتیب با R^2 ۰,۹۰۵ و ۰,۹۶ برای جاذب‌های نشاسته و نشاسته-زیف-۸ مطابقت دارد [76,104]. از این تطابق می‌توان نتیجه گرفت که فرایند جذب فیزیکی است و پوشش رنگزا بر سطح جاذب به تک لایه‌ای می‌باشد. به عبارتی در مدل لانگمویر فرض شده بود:

□ جذب بر روی مکان‌ها به صورت هموزن انجام شده و به صورت تک لایه می‌باشد.

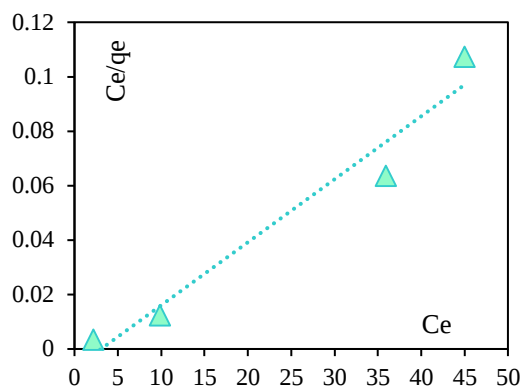
□ مولکول‌ها بر روی مکان‌های سطحی کاملاً مشخص جذب می‌شوند.

□ هر مکان تنها قادر به جذب یک مولکول آلاینده می‌باشد.

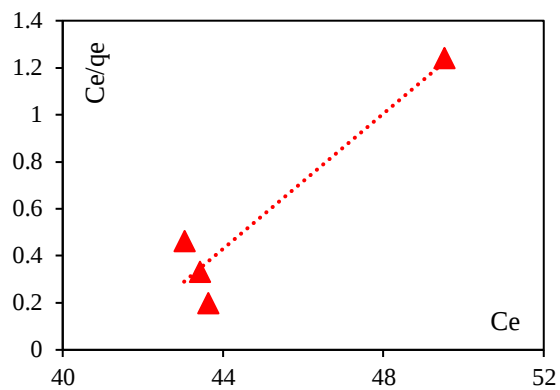
شکل (۱۱-۳) ایزوترم‌های جذب رنگزای کاتیونی مالاشیت گرین را با استفاده از مدل لانگمویر، فروندلیچ و تمکین نشان می‌دهد.

جدول (۱-۳): پارامترهای ایزوترم برای جذب رنگزای مالاشیت گرین با جاذب های نشاسته و نشاسته/زیف-۸

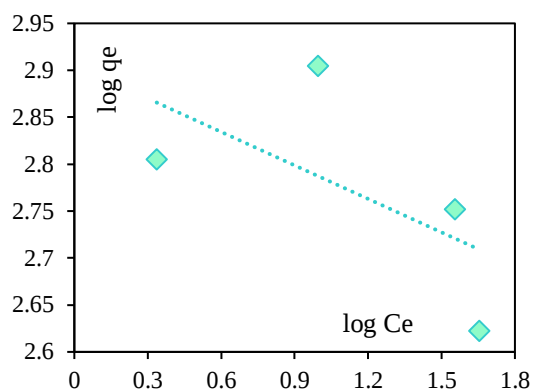
ایزوترم	پارامتر	جاذب	
		نشاسته	نشاسته/زیف-۸
لانگمویر	q_L	۶,۹۵	۴۳۴,۸
$C_e/q_e = 1/K_L q_L + C_e/q_L$	K_L	۴۱,۰۰	۳,۱
	R^2	۰,۹۰۵	۰,۹۶
فروندلیش	K_F	$۱۰^{۱۶} * ۴,۲۱$	۸۰۵
$\text{Log } q_e = \text{log } K_f + 1/n \text{ log } C_e$	n	۰,۱۱	۸,۱
	R^2	۰,۶۸۳	۰,۳۷
تمپکین	K_T	۲۰۳,۹۲	۷۷۸,۴
$q_e = B_1 \ln k_T + B_1 \ln C_e$	B_1	۷۳۹,۶۲	۶۵,۹
	R^2	۰,۴۳	۰,۳۳



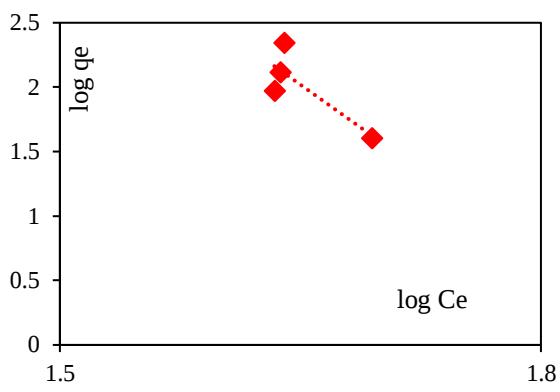
(a)



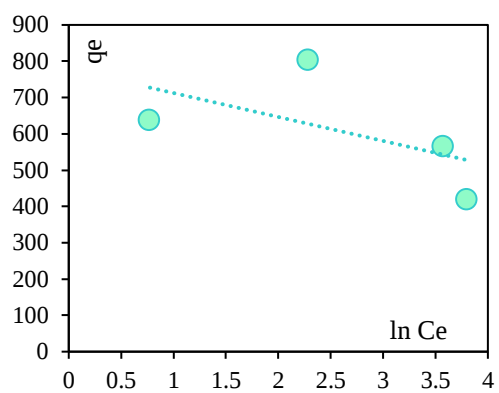
(b)



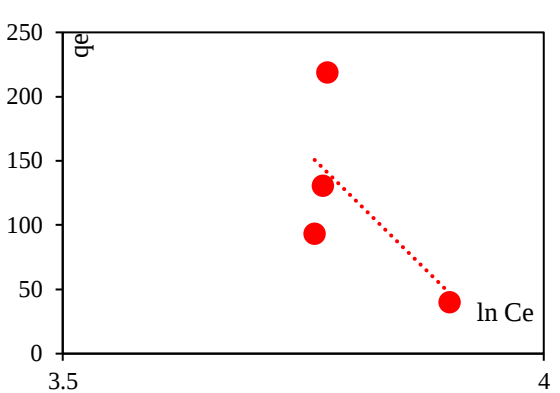
(c)



(d)



(e)



(f)

شکل (۳-۱۲): نمودارهای خطی ایزوترم برای نشاسته/ زیف (a) لانگمویر، (c) فروندلیچ و (e) تمکین و برای جاذب

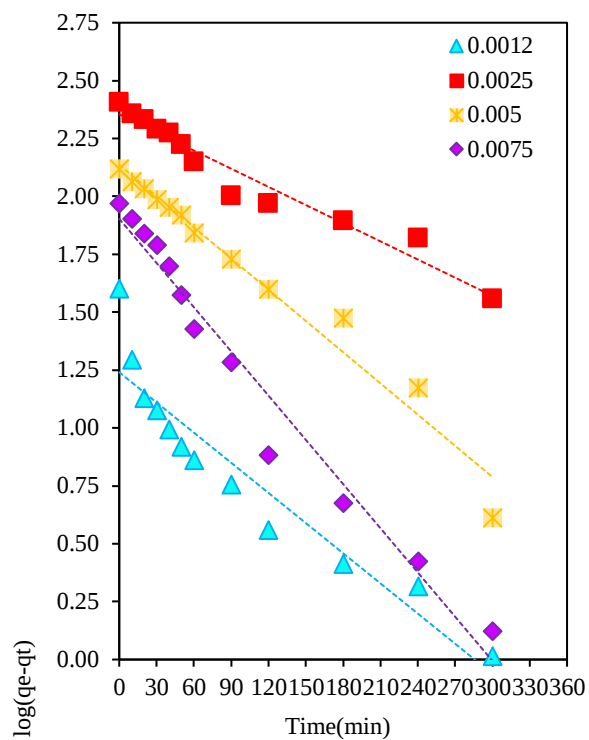
نشاسته : (b) لانگمویر، (d) فروندلیچ و (f) تمکین

۳-۵) مطالعه سینتیک جذب

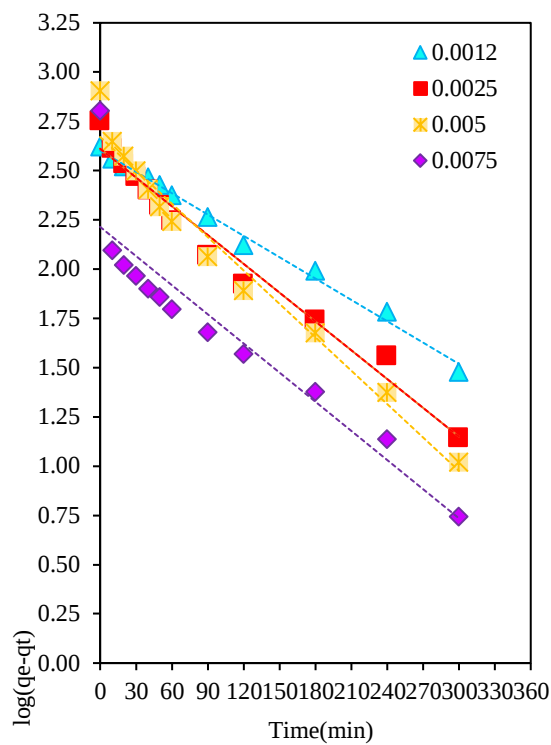
سینتیک جذب کمک می‌کند عوامل مؤثر بر سرعت واکنش جذب را شناسایی و تعاملاتی که بین جاذب و جذب شونده رخ می‌دهد را تفسیر کنیم. برای بررسی مکانیزم جذب، رنگزای کاتیونی مالاشیت گرین با نانوکامپوزیت، از سه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون مولکولی استفاده کردیم. خلاصه ای از پارامترهای سینتیکی محاسبه شده، ظرفیت جذب (q_e)، ثابت سرعت (K_1 و K_2) و ضرایب رگرسیون (R^2) در جدول (۳-۲) ارائه شده است. با توجه به نتایج جدول، جذب رنگزای مالاشیت گرین بر جاذب سنتز شده از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند [105].

جدول (۳-۲): پارامتر های سینتیک بررسی شده برای جذب رنگزا با جاذب های نشاسته/زیف-۸ و نشاسته

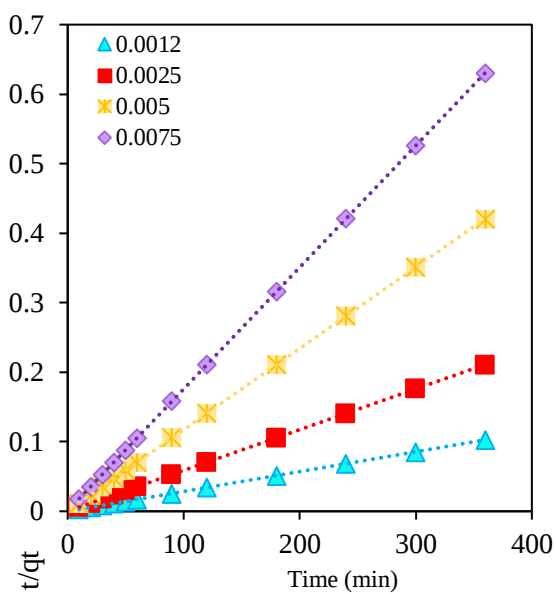
جاذب	دوز	$(q_e)_{Exp}$	شبه مرتبه اول			شبه مرتبه دوم			نفوذ درون مولکولی		
			$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303) \cdot t$			$t/q_t = 1/k_2 \cdot q_e^2 + t/q_e$			$q_t = k_p \cdot t^{0.5} + I$		
			$(q_e)_{Cal.}$	k_1	R^2	$(q_e)_{Cal.}$	k_2	R^2	k_p	I	R^2
Starch/ZIF-8	۰,۰۰۱۲g	۴۱۸,۸	۳۹۹,۸۵	۰,۰۰۸۳	۰,۹۹۳۷	۵۲۶,۳	$۷,۱۷ \times 10^{-۵}$	۰,۹۸۹۵	۳۳,۶۶	۵۸,۴۱	۰,۹۸۷۲
	۰,۰۰۲۵g	۵۶۵	۴۰۸,۴۱	۰,۰۱۱۳	۰,۹۷۳۸	۶۲۵	$۴,۴۲ \times 10^{-۵}$	۰,۹۹۹۴	۴۴,۶	۷,۳	۰,۹۴۴۳
	۰,۰۰۵g	۸۰۳	۴۶۸,۱۳	۰,۰۱۳	۰,۹۷۱۳	۸۳۳,۳	$۶,۱۵ \times 10^{-۵}$	۰,۹۹۹۷	۵۹,۰۵	۹۹,۳	۰,۸۴۸۴
	۰,۰۰۷۵g	۶۳۷,۷	۱۶۳,۷۶	۰,۰۱۱۳	۰,۸۵۱۵	۶۲۵	۰,۰۰۰۲۶	۰,۹۹۹۷	۳۷,۸	۲۱۵,۹	۰,۵۴۱۴
Starch	۰,۰۰۱۲g	۳۹,۹۱	۱۷,۳۹	۰,۰۱۰	۰,۸۹۵۱	۴۱,۸۲	۰,۰۰۱۷	۰,۹۹۹۳	۲,۷۲	۷,۷۲۳۷	۰,۷۵۶۲
	۰,۰۰۲۵g	۲۵۴,۷۶	۲۶۶,۳۱	۰,۰۰۶	۰,۹۵۲۹	۳۲۲,۵۸	$۲,۴ \times 10^{-۵}$	۱	۱۹,۶۲	۳۶,۶	۰,۹۸۴۸
	۰,۰۰۵g	۱۳۱,۷۳	۱۳۶,۷۷	۰,۰۱۰	۰,۹۶۸۴	۱۷۵,۴۴	$۴,۸۱ \times 10^{-۵}$	۱	۱۰,۹۴	۱۹,۵۸	۰,۹۹۰۱
	۰,۰۰۷۵g	۹۲,۹۶	۸۰,۰۴	۰,۰۱۵	۰,۹۷۱۳	۱۱۱,۱۱۱	$۱,۵۵ \times 10^{-۸}$	۱	۸,۲۰۴	۷,۵۶	۰,۹۵۸۴



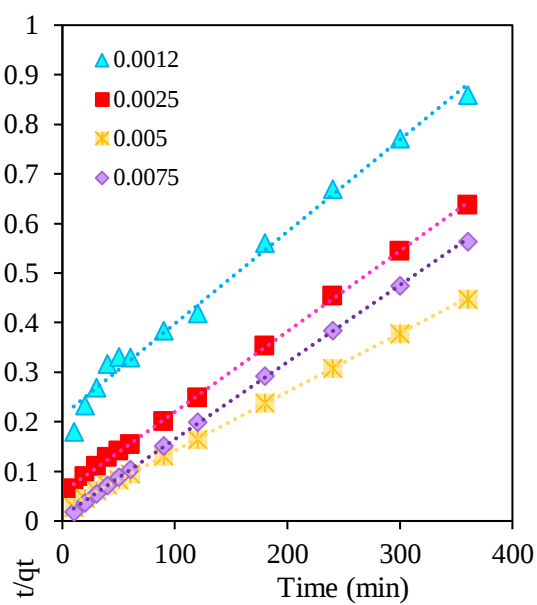
(a)



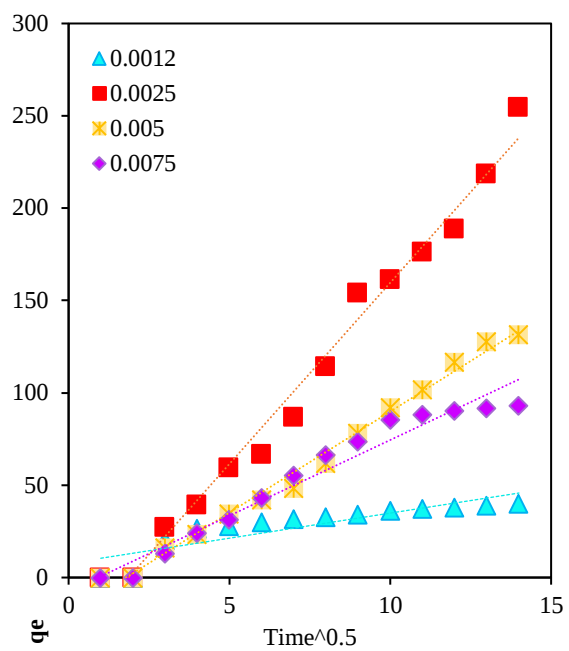
(d)



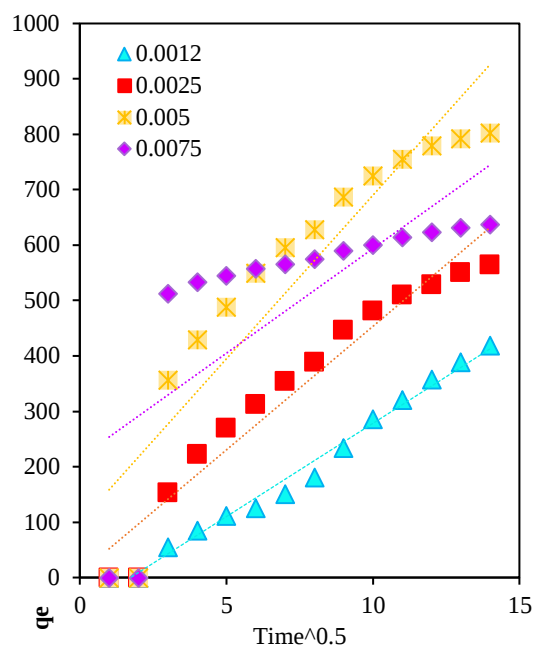
(b)



(e)



(c)



(f)

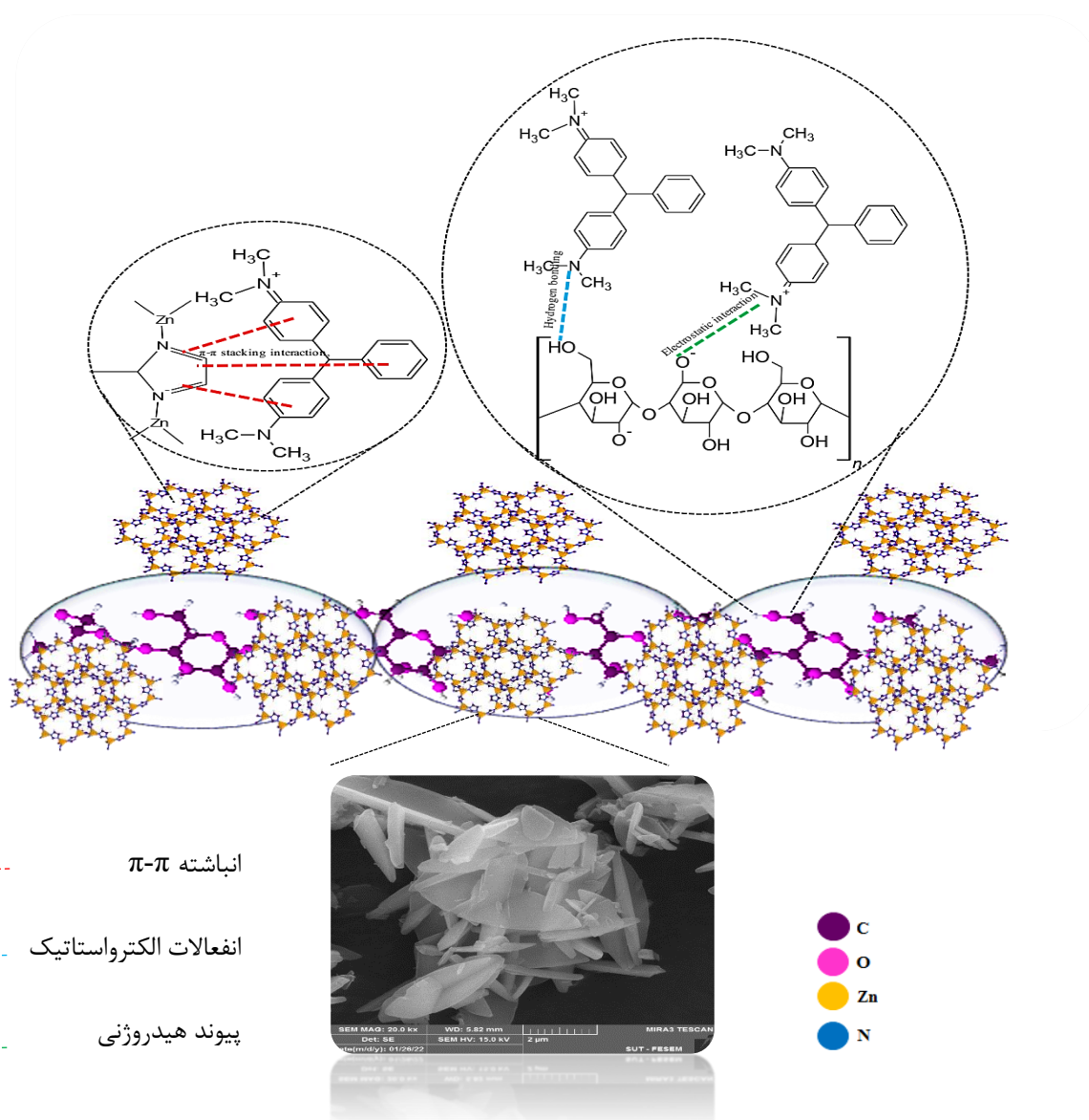
شکل (۳-۱۳) نمودارهای خطی سینتیک برای جاذب نشاسته/زیف-۸: (a) شبه مرتبه اول، (b) شبه مرتبه دوم و

(c) نفوذ درون مولکولی و برای نشاسته خالص: (d) شبه مرتبه اول، (e) شبه مرتبه دوم و (f) نفوذ درون مولکولی

نشاسته/زیف-۸

۳-۶) مکانیسم های احتمالی جذب:

همان طور که در فصل اول نیز ذکر شد بسته به ساختار جاذب، محیط جذب و آلاینده، مکانیسم های متعددی ممکن است در فرآیند جذب موثر باشد که گاهی اوقات یک یا چند برهم کنش رخ می دهد. در این پروژه با توجه به مشاهدات احتمال مکانیسم به انباشته π - π ، فعل و انفعالات الکترواستاتیک و پیوند هیدروژنی بین مولکول های رنگزا و جاذب سنتز شده، وجود دارد که برهم کنش های احتمالی در شکل (۳-۱۳) ارائه شده است.



شکل (۳-۱۴) مکانیسم های احتمالی جذب کامپوزیت نشاسته/زیف-۸

فصل ۴: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

نتیجه‌گیری و پیشنهادات

در این پروژه، از پلیمر طبیعی نشاسته به عنوان پایه استفاده شد که قابلیت حذف آلاینده بسیار محدودی دارد، با سنتز چهارچوب فلز-آلی بر سطح آن، میزان حذف رنگزای مالاشیت گرین در کامپوزیت حاصل به‌طور مطلوبی افزایش یافت. پارامترهای موثر و کلیدی بر فرایند جذب، از جمله تاثیرمقدار جاذب بر فرایند حذف رنگزای مالاشیت گرین با افزودن مقادیر مختلف جاذب (۰,۰۰۱۲، ۰,۰۰۲۵، ۰,۰۰۵ و ۰,۰۰۷۵ گرم) در ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگزا با غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم لیتر در $pH = 4,3$ طبیعی به مدت ۳۶۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که کامپوزیت سنتز شده نانو جاذب موثری برای حذف آلاینده کاتیونی مالاشیت گرین است.

با افزایش مقدار جاذب، افزایش حذف رنگزا به همراه داشت زیرا سبب افزایش در سطح جاذب و دسترسی بهتر به گروه‌های عاملی موثر و تعداد سایت‌های فعال جاذب می‌شد.

برای جاذب نشاسته / زیف-۸ وقتی pH محلول رنگزا از ۳,۸ به ۶,۳ افزایش یافت، کارایی حذف رنگزا با این افزایش صعودی بود. با توجه به اینکه رنگزای مالاشیت گرین در pH های قلیایی ناپایدار است در pH های اسیدی تا حدود ۶,۳ میزان حذف رنگزا MG مورد بررسی قرار گرفت، در شرایط اسیدی، در سطح جاذب تجمع پروتون رخ می‌دهد از طرفی مالاشیت گرین با ($pKa = 10.3$) در شرایط اسیدی دارای چگالی بار مثبت بالایی است، بنابراین با افزایش تعداد بار مثبت مکان‌های فعال دافعه الکترواستاتیکی بین مولکول MG و سطح جاذب رخ می‌دهد. از سوی دیگر، H^+ اضافی در محلول با رقابت با رنگ کاتیونی مالاشیت گرین، جذب را کاهش می‌دهد.

محلول رنگزای مالاشیت گرین در غلظت‌های مختلف (۵۰، ۱۰۰، ۷۵ و ۱۲۵ میلی گرم برلیتر) برای ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگزا با مقدار جاذب بهینه (۰,۰۰۷۵ گرم) و با $pH = 4,3$ طبیعی به مدت ۳۶۰ دقیقه در دمای طبیعی محیط مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت اولیه برای رنگزای مالاشیت

گرین میزان درصد حذف رنگزا، به دلیل اشباع شدن سایت های فعال سطح جاذب کاهش یافته است. نهایتاً میزان حذف آلاینده در غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر محلول رنگزا، مقدار ۷,۵ میلی گرم جاذب و pH= ۴,۳ طبیعی به عنوان مقدار های بهینه در نظر گرفته شد.

بر اساس تفسیر داده های به دست آمده از سه مدل ایزوترمی لانگمویر، فروندلیش و تمپکین و سه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره ای جهت بررسی سینتیکی مکانیسم فرایند نهایتاً این نتیجه حاصل شد که حذف رنگزای کاتیونی مالاشیت گرین از ایزوترم لانگمویر ($R^2 = 0,96$) و سینتیک مرتبه دوم ($R^2 = 0,9997$) پیروی می کند. همچنین بیشترین ظرفیت جذب به دست آمده برای نانوکامپوزیت ۸۳۳,۳ میلی گرم بر گرم بود. همچنین با توجه به ساختار رنگزا و کامپوزیت سنتز شده و اطلاعات بدست آمده، می توان مکانیسم حذف رنگزای مالاشیت گرین با نانوکامپوزیت حاصل را با انباشته $\pi-\pi$ ، فعل و انفعالات الکترواستاتیک و پیوند هیدروژنی بین مولکول های رنگزا و جاذب سنتز شده، مرتبط دانست.

پیشنهاده‌ها

❖ سنتز درصد‌های وزنی مختلف زیف-۸ بر پایه نشاسته در کامپوزیت Starch/ZIF-8 و به

دست آوردن مقدار بهینه چهارچوب فلز-آلی بر نشاسته

❖ بررسی میزان تاثیر نانو کامپوزیت سنتز شده بر حذف آلاینده های فلزی و دارویی

❖ استفاده از نانوذرات مغناطیسی به عنوان جزء دیگر کامپوزیت بر قالب‌های فلز-آلی

مراجع

- [1] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, Y. Liu, Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review, *Environ. Pollut.* 252 (2019) 352–365.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>.
- [2] A. Rajan, V.S. Prasad, T. Emilia Abraham, Enzymatic esterification of starch using recovered coconut oil, *Int. J. Biol. Macromol.* 39 (2006) 265–272.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2006.04.006>.
- [3] D. Jiang, M. Chen, H. Wang, G. Zeng, D. Huang, M. Cheng, Y. Liu, W. Xue, Z.W. Wang, The application of different typological and structural MOFs-based materials for the dyes adsorption, *Coord. Chem. Rev.* 380 (2019) 471–483.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.11.002>.
- [4] 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, *Chem. Eng. J.* 326 (2017) 1145–1158.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.054>.
- [5] M. Mon, R. Bruno, J. Ferrando-Soria, D. Armentano, E. Pardo, Metal-organic framework technologies for water remediation: Towards a sustainable ecosystem, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 4912–4947. <https://doi.org/10.1039/c8ta00264a>.
- [6] K.G. Pavithra, P.S. Kumar, V. Jaikumar, P.S. Rajan, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Removal of colorants from wastewater : A review on sources and treatment strategies, *J. Ind. Eng. Chem.* 75 (2019) 1–19.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.02.011>.
- [7] X. Ma, F. Liu, Y. Helian, C. Li, Z. Wu, H. Li, H. Chu, Y. Wang, Y. Wang, W. Lu, M. Guo, M. Yu, S. Zhou, Current application of MOFs based heterogeneous catalysts in catalyzing transesterification/esterification for biodiesel production: A review, *Energy Convers. Manag.* 229 (2021) 113760.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113760>.
- [8] V. Katheresan, J. Kansedo, S.Y. Lau, Journal of Environmental Chemical Engineering Efficiency of various recent wastewater dye removal methods : A review, 6 (2018) 4676–4697. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>.

- R.V. Kandisa, N. Saibaba KV, Dye Removal by Adsorption: A Review, J. [9]
Bioremediation Biodegrad. 07 (2016). <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000371>.
- N.P. Raval, P.U. Shah, N.K. Shah, Malachite green “a cationic dye” and its removal [10]
from aqueous solution by adsorption, Appl. Water Sci. 7 (2017) 3407–3445.
<https://doi.org/10.1007/s13201-016-0512-2>.
- S. Rojas, P. Horcajada, Metal-Organic Frameworks for the Removal of Emerging [11]
Organic Contaminants in Water, Chem. Rev. 120 (2020) 8378–8415.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00797>.
- K. Anastasakis, D. Kalderis, E. Diamadopoulos, Flocculation behavior of mallow and [12]
okra mucilage in treating wastewater, DES. 249 (2009) 786–791.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.09.013>.
- R. Rakhshaei, M. Panahandeh, Stabilization of a magnetic nano-adsorbent by [13]
extracted pectin to remove methylene blue from aqueous solution: A comparative
studying between two kinds of cross-linked pectin, J. Hazard. Mater. 189 (2011) 158–
166. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.013>.
- O.M. Couto Junior, M.A.S.D. Barros, N.C. Pereira, Estudo sobre a coagulação e [14]
floculação de tratamento de efluentes da indústria têxtil, Acta Sci. - Technol. 35 (2013)
83–88. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v35i1.11685>.
- M. Das, A. Adholeya, Potential Uses of Immobilized Bacteria, Fungi, Algae, and [15]
Their Aggregates for Treatment of Organic and Inorganic Pollutants in Wastewater,
ACS Symp. Ser. 1206 (2015) 319–337. <https://doi.org/10.1021/bk-2015-1206.ch015>.
- T.K. Arumugam, P. Krishnamoorthy, N.R. Rajagopalan, S. Nanthini, D. Vasudevan, [16]
Removal of malachite green from aqueous solutions using a modified chitosan
composite, Int. J. Biol. Macromol. 128 (2019) 655–664.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.185>.
- R. Zhao, T. Ma, S. Zhao, H. Rong, Y. Tian, G. Zhu, Uniform and stable [17]
immobilization of metal-organic frameworks into chitosan matrix for enhanced
tetracycline removal from water, Chem. Eng. J. 382 (2020) 122893.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122893>.
- N.M. Mahmoodi, M. Oveisi, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, Synthesis of pearl [18]
necklace-like ZIF-8@chitosan/PVA nanofiber with synergistic effect for recycling

- aqueous dye removal, *Carbohydr. Polym.* 227 (2020) 115364.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115364>.
- N. Saifuddin M, P. Kumaran, Removal of heavy metal from industrial wastewater [19]
 using chitosan coated oil palm shell charcoal, *Electron. J. Biotechnol.* 8 (2005) 43–53.
<https://doi.org/10.4067/S0717-34582005000100008>.
- Y.Y. Shen, R.L. Yang, Y. Liao, J. Ma, H. Mao, S.L. Zhao, Tannin modified aminated [20]
 silica as effective absorbents for removal of light rare earth ions in aqueous solution,
Desalin. Water Treat. 57 (2016) 18529–18536.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1088479>.
- S. Babel, T.A. Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from [21]
 contaminated water: A review, *J. Hazard. Mater.* 97 (2003) 219–243.
[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7).
- S.A. Ishak, M.F. Murshed, H.M. Akil, N. Ismail, S.Z. Md Rasib, A.A.S. Al-Gheethi, [22]
 The application of modified natural polymers in toxicant dye compounds wastewater:
 A review, *Water (Switzerland)*. 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/w12072032>.
- K. Palanisamy, A. Jeyaseelan, K. Murugesan, S.B. Palanisamy, Biopolymer [23]
 Technologies for Environmental Applications, (2019) 55–83.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-97922-9_3.
- S.K. Gunatilake, Methods of Removing Heavy Metals from, *J. Multidiscip. Eng. Sci.* [24]
Stud. Ind. Wastewater. 1 (2015) 13–18. www.jmess.org.
- I.S. Aisyah, M.N.S. Norfariha, M.A.M. Azlan, I. Norli, Comparison of Synthetic and [25]
 Natural Organic Polymers as Flocculant for Textile Wastewater Treatment, *Iran. J.*
Energy Environ. 5 (2014) 436–445. <https://doi.org/10.5829/idosi.ijee.2014.05.04.11>.
- O.D. Onukwuli, I.A. Obiora-okafo, M. Omotioma, Characterization and Colour [26]
 Removal From an Aqueous Solution Using Bio-Coagulants: Response Surface
 Methodological Approach, (2019) 77–89.
- A. Hussaini Jagaba, Wastewater Treatment Using Alum, the Combinations of Alum- [27]
 Ferric Chloride, Alum-Chitosan, Alum-Zeolite and Alum- <i><i>Moringa
 Oleifera</i></i> as Adsorbent and Coagulant, *Int. J. Eng. Manag.* 2 (2018) 67.
<https://doi.org/10.11648/j.ijem.20180203.13>.
- V. Janaki, K. Vijayaraghavan, B.T. Oh, A.K. Ramasamy, S. Kamala-Kannan, [28]

- Synthesis, characterization and application of cellulose/polyaniline nanocomposite for the treatment of simulated textile effluent, *Cellulose*. 20 (2013) 1153–1166.
<https://doi.org/10.1007/s10570-013-9910-x>.
- H.A. Aziz, N.A. Rahim, S.F. Ramli, M.Y.D. Alazaiza, F.M. Omar, Y.T. Hung, [29]
 Potential use of *Dimocarpus longan* seeds as a flocculant in landfill leachate treatment, *Water (Switzerland)*. 10 (2018) 1–15. <https://doi.org/10.3390/w10111672>.
- O. León, A. Muñoz-Bonilla, D. Soto, D. Pérez, M. Rangel, M. Colina, M. Fernández- [30]
 García, Removal of anionic and cationic dyes with bioadsorbent oxidized chitosans, *Carbohydr. Polym.* 194 (2018) 375–383.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.072>.
- H. Wu, Z. Liu, H. Yang, A. Li, Evaluation of chain architectures and charge properties [31]
 of various starch-based flocculants for flocculation of humic acid from water, *Water Res.* 96 (2016) 126–135. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.055>.
- R. Sanghi, B. Bhattacharya, V. Singh, Use of *Cassia javahikai* seed gum and gum-g- [32]
 polyacrylamide as coagulant aid for the decolorization of textile dye solutions, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1259–1264.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.004>.
- G. Sen, S. Ghosh, U. Jha, S. Pal, Hydrolyzed polyacrylamide grafted [33]
 carboxymethylstarch (Hyd. CMS-g-PAM): An efficient flocculant for the treatment of textile industry wastewater, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 495–501.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.016>.
- J. Beltrán-Heredia, J. Sánchez-Martín, L. Martín-García, Multiparameter quantitative [34]
 optimization in the synthesis of a novel coagulant derived from tannin extracts for water treatment, *Water. Air. Soil Pollut.* 223 (2012) 2277–2286.
<https://doi.org/10.1007/s11270-011-1022-3>.
- R. Das, S. Ghorai, S. Pal, Flocculation characteristics of polyacrylamide grafted [35]
 hydroxypropyl methyl cellulose: An efficient biodegradable flocculant, *Chem. Eng. J.* 229 (2013) 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.104>.
- T. Lou, X. Wang, G. Song, G. Cui, Synthesis and flocculation performance of a [36]
 chitosan-acrylamide-fulvic acid ternary copolymer, *Carbohydr. Polym.* 170 (2017) 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.069>.

- J.M.C. Da Feira, J.M. Klein, M.M. De Camargo Forte, Ultrasound-assisted synthesis of polyacrylamide-grafted sodium alginate and its application in dye removal, *Polimeros*. 28 (2018) 139–146. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.11316>. [37]
- L.W. Zhang, J.R. Hua, W.J. Zhu, L. Liu, X.L. Du, R.J. Meng, J.M. Yao, Flocculation Performance of Hyperbranched Polyethylenimine-Grafted Cellulose in Wastewater Treatment, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 1592–1601. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02343>. [38]
- B. Peng, Z. Yao, X. Wang, M. Crombeen, D.G. Sweeney, K.C. Tam, Cellulose-based materials in wastewater treatment of petroleum industry, *Green Energy Environ.* 5 (2020) 37–49. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.09.003>. [39]
- R. R, D. Thomas, E. Philip, S.A. Paul, A. Madhavan, R. Sindhu, P. Binod, A. Pugazhendhi, R. Sirohi, A. Tarafdar, A. Pandey, Potential of nanocellulose for wastewater treatment, *Chemosphere*. 281 (2021) 130738. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130738>. [40]
- N. Stock, S. Biswas, Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites, *Chem. Rev.* 112 (2012) 933–969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>. [41]
- Y.R. Lee, J. Kim, W.S. Ahn, Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review, *Korean J. Chem. Eng.* 30 (2013) 1667–1680. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0140-6>. [42]
- A.K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, Open-framework inorganic materials, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 38 (1999) 3268–3292. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3773\(19991115\)38:22<3268::aid-anie3268>3.0.co;2-u](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3773(19991115)38:22<3268::aid-anie3268>3.0.co;2-u). [43]
- S.A. Moggach, T.D. Bennett, A.K. Cheetham, The effect of pressure on ZIF-8: Increasing pore size with pressure and the formation of a high-pressure phase at 1.47 GPa, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 48 (2009) 7087–7089. <https://doi.org/10.1002/anie.200902643>. [44]
- Y. Gong, Y.C. Zhou, H. Yang, H.X. Zhang, D.M. Proserpio, J. Zhang, A new approach towards tetrahedral imidazolate frameworks for high and selective CO₂ uptake, *Chem. Commun.* 47 (2011) 5828–5830. <https://doi.org/10.1039/c1cc10829h>. [45]
- B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu, Y. Xia, Zeolitic imidazolate framework materials: Recent [46]

- progress in synthesis and applications, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 16811–16831.
<https://doi.org/10.1039/c4ta02984d>.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.06.036>. [47]
- K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, ZIFs - first synthesis, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103 (2006) 10186–10191. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>. [48]
- Y. Pan, Y. Liu, G. Zeng, L. Zhao, Z. Lai, Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system, *Chem. Commun.* 47 (2011) 2071–2073. <https://doi.org/10.1039/c0cc05002d>. [49]
- E.R. Parnham, R.E. Morris, Ionothermal synthesis of zeolites, metal-organic frameworks, and inorganic-organic hybrids, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 1005–1013. <https://doi.org/10.1021/ar700025k>. [50]
- F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo, N. Stingelin, C. Silva, Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors, *J. Mater. Chem. C.* 3 (2015) 10715–10722. <https://doi.org/10.1039/b000000x>. [51]
- W.J. Son, J. Kim, J. Kim, W.S. Ahn, Sonochemical synthesis of MOF-5, *Chem. Commun.* (2008) 6336–6338. <https://doi.org/10.1039/b814740j>. [52]
- M. Schlesinger, S. Schulze, M. Hietschold, M. Mehring, Evaluation of synthetic methods for microporous metal-organic frameworks exemplified by the competitive formation of [Cu₂(btc)₃(H₂O)₃] and [Cu₂(btc)(OH)(H₂O)], *Microporous Mesoporous Mater.* 132 (2010) 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.02.008>. [53]
- T.M. Lapara, J.E. Alleman, Thermophilic aerobic biological wastewater treatment, *Water Res.* 33 (1999) 895–908. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00282-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00282-6). [54]
- J. Wang, C. Wang, W. Lin, Metal-Organic Frameworks for Light Harvesting and Photocatalysis, (2012). [55]
- M. Liu, J. Wu, H. Hou, Metal–Organic Framework (MOF)-Based Materials as Heterogeneous Catalysts for C–H Bond Activation, *Chem. - A Eur. J.* 25 (2019) 2935–2948. <https://doi.org/10.1002/chem.201804149>. [56]

- A. Sharsheeva, V.A. Iglin, P. V. Nesterov, O.A. Kuchur, E. Garifullina, E. Hey- [57]
Hawkins, S.A. Ulasevich, E. V. Skorb, A. V. Vinogradov, M.I. Morozov, Light-
controllable systems based on TiO₂-ZIF-8 composites for targeted drug release:
Communicating with tumour cells, *J. Mater. Chem. B.* 7 (2019) 6810–6821.
<https://doi.org/10.1039/c9tb01377f>.
- H.M. Polat, S. Kavak, H. Kulak, A. Uzun, S. Keskin, CO₂ separation from flue gas [58]
mixture using [BMIM][BF₄]/MOF composites: Linking high-throughput
computational screening with experiments, *Chem. Eng. J.* 394 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124916>.
- H. He, Y. Cui, B. Li, B. Wang, C. Jin, J. Yu, L. Yao, Y. Yang, B. Chen, G. Qian, [59]
Confinement of Perovskite-QDs within a Single MOF Crystal for Significantly
Enhanced Multiphoton Excited Luminescence, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1–8.
<https://doi.org/10.1002/adma.201806897>.
- N.T. Xuan Huynh, V. Chihaiia, D.N. Son, Hydrogen storage in MIL-88 series, *J.* [60]
Mater. Sci. 54 (2019) 3994–4010. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-3140-4>.
- L. Chen, Q. Xu, Metal-Organic Framework Composites for Catalysis, *Matter.* 1 [61]
(2019) 57–89. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.018>.
- A. Dąbrowski, Adsorption - From theory to practice, *Adv. Colloid Interface Sci.* 93 [62]
(2001) 135–224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).
- J.R. Reimers, M. Li, D. Wan, T. Gould, M.J. Ford, Surface Adsorption, 1st ed., [63]
Elsevier Inc., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809835-6.00015-3>.
- Q. Xu, D. Sun, Y. Qi, L. Duan, Efficient Removal of Anionic Organic Dyes from [64]
Aqueous Solution with Cu-Organic Frameworks, *Chem. Eng. Technol.* 42 (2019)
1070–1077. <https://doi.org/10.1002/ceat.201800398>.
- S. S., P. C., Development of Novel Polymer Nanostructures and Nanoscale Complex [65]
Hydrides for Reversible Hydrogen Storage, *Hydrog. Storage.* (2012) 3–28.
<https://doi.org/10.5772/50171>.
- C. Verma, J. Haque, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso, Aqueous phase environmental [66]
friendly organic corrosion inhibitors derived from one step multicomponent reactions:
A review, *J. Mol. Liq.* 275 (2019) 18–40.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.040>.

- N.M. Mahmoodi, M. Oveisi, M. Bakhtiari, B. Hayati, A.A. Shekarchi, A. Bagheri, S. Rahimi, Environmentally friendly ultrasound-assisted synthesis of magnetic zeolitic imidazolate framework - Graphene oxide nanocomposites and pollutant removal from water, *J. Mol. Liq.* 282 (2019) 115–130. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.139>. [67]
- D. Zou, D. Liu, J. Zhang, From Zeolitic Imidazolate Framework-8 to Metal-Organic Frameworks (MOFs): Representative Substance for the General Study of Pioneering MOF Applications, (2018) 209–220. <https://doi.org/10.1002/eem2.12018>. [68]
- N.M. Mahmoodi, M. Oveisi, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, Novel magnetic amine functionalized carbon nanotube/metal-organic framework nanocomposites: From green ultrasound-assisted synthesis to detailed selective pollutant removal modelling from binary systems, *J. Hazard. Mater.* 368 (2019) 746–759. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.107>. [69]
- M. Oveisi, N.M. Mahmoodi, M.A. Asli, Facile and green synthesis of metal-organic framework/inorganic nanofiber using electrospinning for recyclable visible-light photocatalysis, *J. Clean. Prod.* 222 (2019) 669–684. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.066>. [70]
- D. A.O, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn ²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, *IOSR J. Appl. Chem.* 3 (2012) 38–45. <https://doi.org/10.9790/5736-0313845>. [71]
- M. Roushani, Z. Saedi, T. Musa beygi, Anionic dyes removal from aqueous solution using TMU-16 and TMU-16-NH₂ as isorecticular nanoporous metal organic frameworks, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 66 (2016) 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.06.012>. [72]
- V. Vadivelan, K. Vasanth Kumar, Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *J. Colloid Interface Sci.* 286 (2005) 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.007>. [73]
- F. Doulati Ardejani, K. Badii, N. Yousefi Limaee, N.M. Mahmoodi, M. Arami, S.Z. Shafaei, A.R. Mirhabibi, Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent, *Dye. Pigment.* 73 (2007) 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.11.011>. [74]

- A. El Nemr, M.M. El Sadaawy, A. Khaled, A. El Sikaily, Adsorption of the anionic dye Direct Red 23 onto new activated carbons developed from *Cynara cardunculus*: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Pollut. Status, Environ. Prot. Renew. Energy Prod. Mar. Syst.* (2016) 45–66. [75]
- N.M. Mahmoodi, M. Taghizadeh, A. Taghizadeh, Activated carbon/metal-organic framework composite as a bio-based novel green adsorbent: Preparation and mathematical pollutant removal modeling, *J. Mol. Liq.* 277 (2019) 310–322. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.050>. [76]
- S. Ram, S. Ram, A.K. Ghosh, Removal of a cationic dye from aqueous solution using bentonite, *Clay Res.* 31 (2012) 109–119. [77]
- M. Benavente, Phd thesys on Chitosan - chelating properties, 2008. [78]
- Y. Shen, X. Yu, Y. Wang, Facile synthesis of modified rectorite (M-REC) for effective removal of anionic dye from water, *J. Mol. Liq.* 278 (2019) 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.045>. [79]
- Y. Gao, K. Liu, R. Kang, J. Xia, G. Yu, S. Deng, A comparative study of rigid and flexible MOFs for the adsorption of pharmaceuticals: Kinetics, isotherms and mechanisms, *J. Hazard. Mater.* 359 (2018) 248–257. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.054>. [80]
- A.O. Ibrahim, K.A. Adegoke, R.O. Adegoke, Y.A. AbdulWahab, V.B. Oyelami, M.O. Adesina, Adsorptive removal of different pollutants using metal-organic framework adsorbents, *J. Mol. Liq.* 333 (2021) 115593. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115593>. [81]
- M. Shahnawaz Khan, M. Khalid, M. Shahid, What triggers dye adsorption by metal organic frameworks? The current perspectives, *Mater. Adv.* 1 (2020) 1575–1601. <https://doi.org/10.1039/d0ma00291g>. [82]
- Z. Zhang, H. Jin, J. Zhu, W. Li, C. Zhang, J. Zhao, F. Luo, Z. Sun, S. Mu, 3D flower-like ZnFe-ZIF derived hierarchical Fe, N-Codoped carbon architecture for enhanced oxygen reduction in both alkaline and acidic media, and zinc-air battery performance, *Carbon N. Y.* 161 (2020) 502–509. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.108>. [83]
- J. Panda, J.K. Sahoo, P.K. Panda, S.N. Sahu, M. Samal, S.K. Pattanayak, R. Sahu, Adsorptive behavior of zeolitic imidazolate framework-8 towards anionic dye in [84]

- aqueous media: Combined experimental and molecular docking study, *J. Mol. Liq.* 278 (2019) 536–545. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.033>.
- W. bo Liu, G. ning Cui, H. Wang, D. mei Zhang, R. xue Wu, L. Li, X. Zhang, Y. hua Fan, Efficient and selective adsorption of dye in aqueous environment employing a functional Zn(II)-based metal organic framework, *J. Solid State Chem.* 292 (2020) 121740. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121740>. [85]
- W. Sun, H. Li, H. Li, S. Li, X. Cao, Adsorption mechanisms of ibuprofen and naproxen to UiO-66 and UiO-66-NH₂: Batch experiment and DFT calculation, *Chem. Eng. J.* 360 (2019) 645–653. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.021>. [86]
- M.R. Fathi, A. Asfaram, A. Farhangi, Removal of Direct Red 23 from aqueous solution using corn stalks: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 135 (2015) 364–372. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.07.008>. [87]
- J. Aburto, S. Thiebaud, I. Alric, E. Borredon, D. Bikiaris, J. Prinos, C. Panayiotou, Properties of octanoated starch and its blends with polyethylene, *Carbohydr. Polym.* 34 (1997) 101–112. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(97\)00053-2](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00053-2). [88]
- D. Huang, Q. Xin, Y. Ni, Y. Shuai, S. Wang, Y. Li, H. Ye, L. Lin, X. Ding, Y. Zhang, Synergistic effects of zeolite imidazole framework@graphene oxide composites in humidified mixed matrix membranes on CO₂ separation, *RSC Adv.* 8 (2018) 6099–6109. <https://doi.org/10.1039/c7ra09794h>. [89]
- R. Kumar, K. Jayaramulu, T.K. Maji, C.N.R. Rao, Hybrid nanocomposites of ZIF-8 with graphene oxide exhibiting tunable morphology, significant CO₂ uptake and other novel properties, *Chem. Commun.* 49 (2013) 4947–4949. <https://doi.org/10.1039/c3cc00136a>. [90]
- D. López-Díaz, M. López Holgado, J.L. García-Fierro, M.M. Velázquez, Evolution of the Raman Spectrum with the Chemical Composition of Graphene Oxide, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 20489–20497. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06236>. [91]
- B. Rabeie, M. Mahkam, N.M. Mahmoodi, C.Q. Lan, Graphene quantum dot incorporation in the zeolitic imidazolate framework with sodalite (SOD) topology: Synthesis and improving the adsorption ability in liquid phase, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106303. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106303>. [92]

- R.T. Sapkal, S.S. Shinde, K.Y. Rajpure, C.H. Bhosale, Photoelectrocatalytic hydrolysis of starch by using sprayed ZnO thin films, *J. Semicond.* 34 (2013). <https://doi.org/10.1088/1674-4926/34/5/053001>. [93]
- J. Li, H. Chang, Y. Li, Q. Li, K. Shen, H. Yi, J. Zhang, Synthesis and adsorption performance of La@ZIF-8 composite metal-organic frameworks, *RSC Adv.* 10 (2020) 3380–3390. <https://doi.org/10.1039/c9ra10548d>. [94]
- H. Namazi, A. Dadkhah, M. Mosadegh, New Biopolymer Nanocomposite of Starch-Graft Polystyrene/Montmorillonite Clay Prepared Through Emulsion Polymerization Method, *J. Polym. Environ.* 20 (2012) 794–800. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0496-4>. [95]
- J. Wang, K. Guo, X. Fan, G. Feng, C. Wei, Physicochemical properties of c-type starch from root tuber of *apios fortunei* in comparison with maize, potato, and pea starches, *Molecules.* 23 (2018) 5–9. <https://doi.org/10.3390/molecules23092132>. [96]
- F.J. Sotomayor, K.A. Cychosz, M. Thommes, Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies, *Acc. Mater. Surf. Res.* 3 (2018) 34–50. [97]
- J.P. Wojeicchowski, G.L. de A. de Siqueira, L.G. Lacerda, E. Schnitzler, I.M. Demiate, Physicochemical, structural and thermal properties of oxidized, acetylated and dual-modified common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) starch, *Food Sci. Technol.* 38 (2018) 318–327. <https://doi.org/10.1590/1678-457X.04117>. [98]
- M. Sujka, J. Jamroz, Ultrasound-treated starch: SEM and TEM imaging, and functional behaviour, *Food Hydrocoll.* 31 (2013) 413–419. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.11.027>. [99]
- B. Shen, B. Wang, L. Zhu, L. Jiang, Properties of cobalt-and nickel-doped zif-8 framework materials and their application in heavy-metal removal from wastewater, *Nanomaterials.* 10 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.3390/nano10091636>. [100]
- Q. Yang, R. Lu, S.S. Ren, C. Chen, Z. Chen, X. Yang, Three dimensional reduced graphene oxide/ZIF-67 aerogel: Effective removal cationic and anionic dyes from water, *Chem. Eng. J.* 348 (2018) 202–211. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.176>. [101]
- D. Robati, M. Rajabi, O. Moradi, F. Najafi, I. Tyagi, S. Agarwal, V.K. Gupta, Kinetics and thermodynamics of malachite green dye adsorption from aqueous solutions on [102]

graphene oxide and reduced graphene oxide, *J. Mol. Liq.* 214 (2016) 259–263.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.073>.

Y. Sharma, Removal of Malachite Green from Aqueous Solutions by Adsorption on [103]
to Timber Waste, *Int. J. Environ. Eng. Manag.* 4 (2013) 2231–1319.
<http://www.ripublication.com/>.

J.S. Piccin, T.R.S.A. Cadaval, L.A.A. De Pinto, G.L. Dotto, Adsorption isotherms in [104]
liquid phase: Experimental, modeling, and interpretations, *Adsorpt. Process. Water
Treat. Purif.* (2017) 19–51. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1_2.

M. Arami, N.Y. Limaee, N.M. Mahmoodi, N.S. Tabrizi, Equilibrium and kinetics [105]
studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal
hull, *J. Hazard. Mater.* 135 (2006) 171–179.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.044>.

Abstract:

With the expansion of industry and the advancement of technology, the control and purification of various pollutants resulting from human industrial activities, from soil and air to surface water, has become an undeniable necessity. Due to their toxic and mutagenic effects, these pollutants pose a great threat to human health and other living organisms and the safety of the environment. Modified natural polymers can be highly effective in this regard. Metal-organic (MOF) molds with their unique structure, high specific surface area, regular porosity, adjustable structure, are considered as another promising choice for the removal of these contaminants. In this research, by using green synthesis and embedding the metal-organic framework of ZIF-8 on natural starch polysaccharide, this polymer has been transformed into a hybrid nanocomposite with high efficiency to remove organic contaminants. The synthesized material was investigated as an adsorbent to remove the dye (malachite green) from the wastewater. Despite the very small amount of initial starch removal, the synthesized composite showed very good performance in removing malachite green as contaminants. In order to confirm the structural properties and characterization of hybrid nanocomposites, (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, (BET), (SEM), (EDS) and (Mapping) were performed. Parameters affecting the adsorption process including: adsorbent amount, initial concentration of dye solution, effect of pH of the initial solution and effective contact time in the adsorption process were evaluated at room temperature. To better understand and interpret the obtained data, we used three isothermal models of Langmuir, Freundlich and Tempkin. Three kinetic models of pseudo - first order, pseudo -second order and intraparticle diffusion model were used to investigate the kinetic mechanism of the adsorption process. Finally, we conclude that the removal of cationic dye (malachite green) follows the Langmuir isotherm ($R^2 = 0.96$) and the second order kinetics ($R^2 = 0.9997$). Also, the highest adsorption capacity obtained for nanocomposites was 833.3 mg /g. Due to the structure of the synthesized dye and composite and the information obtained, the mechanism of dye removal of malachite green with the resulting nanocomposite can be related to π - π stacking interaction, electrostatic interactions and hydrogen bonding between the synthesized adsorbent and dye molecules.

Key word: Natural starch polysaccharide; metal-organic frame work; Nano adsorbent composite, removal of organic contaminants



Shahrood University of Technology

Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics

MSc Thesis in Mineral Engineering

**Pollutant Removal from Wastewater Using Metal –Organic
Zeolitic Imidazolate Framework Nanoadsorbent Based on Zinc**

By:

Mohammad Reza Fayez Kahnali

Supervisors :

Dr. Kumars Seif Panahi Shabani

Dr. N.M Mahmoodi

February 2022