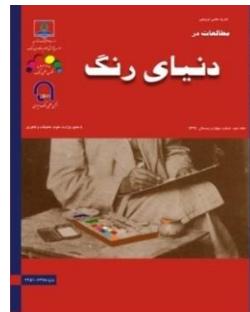


# مقاله پذیرفته شده



## جادب‌های نانوکامپوزیت MOF عامل‌دار آنزیمی جهت حذف آلودگی ماده رنگزا مستقیم سبز ۶

رضا علیزاده، فهیمه طهماسبی

JSCW-2310-1178

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲-۰۸-۰۱

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۲-۱۱-۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲-۱۱-۱۶

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

ر. علیزاده، ف. طهماسبی، "جادب‌های نانوکامپوزیت MOF عامل‌دار آنزیمی جهت حذف آلودگی ماده رنگزا مستقیم سبز ۶"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ JSCW-2310-1178، ۱۴۰۲. این فایل PDF مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماکت مقاله توسط دفتر نشریه مطالعات در دنیای رنگ تهیه شده و قبل از چاپ ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می‌شود.

## جاذب‌های نانوکامپوزیت MOF عامل دار آنزیمی جهت حذف آلودگی ماده رنگزا مستقیم سبز ۶

رضا علیزاده<sup>۱\*</sup>، فهیمه طهماسبی<sup>۲</sup>

۱- دانشیار، گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه صنعتی قم، قم، ایران، کد پستی: ۳۷۱۶۱۴۶۶۱۱.

۲- دانشجوی دکترای تخصصی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران، صندوق پستی: ۱۶۵.

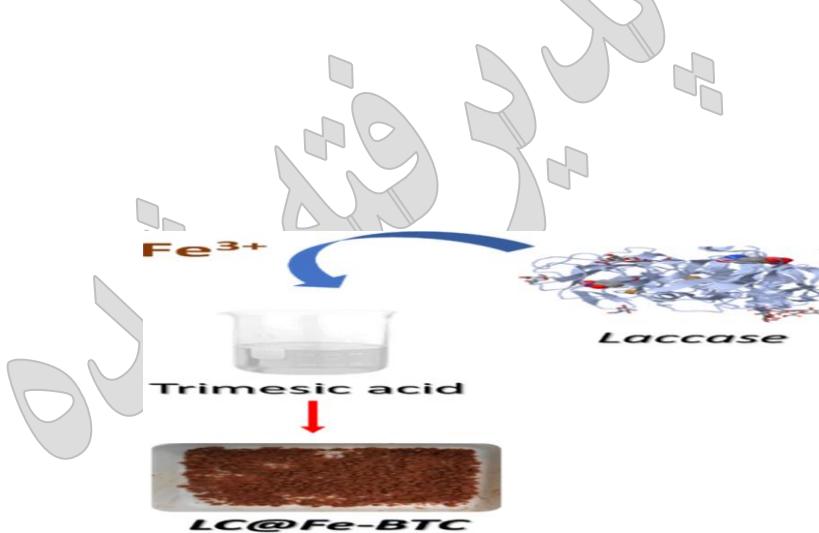
\* [alizadeh@qut.ac.ir](mailto:alizadeh@qut.ac.ir)

### چکیده

هدف از این پژوهش بررسی جداسازی ماده رنگزا، با استفاده از ترکیب نانو ساختار آلی فلزی آنزیم دار حاصل از فرایند لایه نشانی آنزیمی بر روی ترکیب آلی فلزی است. به این منظور ۱۵ آزمایش با روش پاسخ سطحی و با استفاده از طراحی بصورت مرکزی توسط نرم افزار Expert 7.0.0 Trial طراحی و سه عامل زمان، میزان جاذب و غلظت محلول در سه سطح (۱۰، ۰، -۱) انتخاب شد. در هر آزمایش میزان مشخصی از جاذب در محلول دارای رنگ سبز ۶ کاتیونی قرار داده شد و میزان حذف رنگ اندازه گیری شد. نانو جاذب عامل دار زیستی دارای تخلخل ۳۰ انگستروم و سطح ویژه ۲۵۰۰ گرم/مترمربع می باشد. خصوصیات فیزیکی نانوذرات آنزیمی تهیه شده با روش‌های دستگاهی بررسی شد. شرایط آزمایش ها شامل زمان تماس (۵-۶۰ دقیقه)، میزان جاذب (۱-۵ گرم بر لیتر)، غلظت ماده رنگزا سبز (تا ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) و pH مختلف بوده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی، نانو ساختار بودن جاذب را تأیید نمود. مقدارهای بهینه طراحی آزمایش جهت حذف ماده رنگزا، برای نانو جاذب آنزیمی پنج میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۴۵ دقیقه تعیین شد.

**واژه‌های کلیدی:** نانو کامپوزیت، ساختار آلی فلزی، عامل آنزیم لاکاز، حذف ماده رنگزا، جاذب.

چکیده تصویری:



## Metal Organic Framework Nanocomposite Adsorbents with Enzyme Function to Remove Direct green 6 Dye Pollution

Reza Alizadeh<sup>\*1</sup>, Fahimeh Tahmasebee<sup>2</sup>

1. Department of civil engineering, Engineering Faculty, Qom university of technology Qom, P. O. Code: 3716146611,  
Qom, Iran,

2. Faculty of Chemistry, Urmia University, P. O. Box: 165, Urmia, Iran.

### Abstract

The purpose of this research is to investigate the separation of dyes by using the combination of enzyme-containing organometallic nanostructure resulting from the enzymatic layering process on the organometallic compound. For this purpose, 15 experiments were designed with the surface response method and using the central composite Designs by Design Expert 7.0.0 Trial software and three factors of time, amount of adsorbent and solution concentration at three levels (+1, 0, -1) was selected. In each test, a specific amount of absorbent was placed in 10 ml of 6-cation green color solution and the amount of color removal was measured. The bioactive nanoabsorbent has a porosity of 30 Angstroms and a specific surface area of 2500 grams/square meter. The physical properties of prepared nanoparticles were investigated by instrumental methods. The conditions of the tests included contact time (5-60 minutes), amount of adsorbent (1-5 g/l), dye concentration (up to 1000 mg/l) and different pH. The electron microscope image confirmed the nanostructure of the adsorbent. The maximum dye removal was determined with the amount of enzyme nanoabsorbent at the rate of five mg/liter and contact time of 45 minutes. Easy management and high efficiency in this process are advantages that allow it to be used on a wide scale.

**Key words:** Nanocomposite, Metal organic framework, Laccase enzyme agent, Dye remove, Adsorbent.

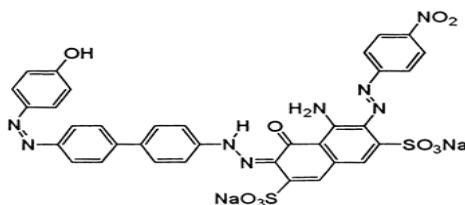
### Graphical abstract



# مقاله پذیرفته شده

## ۱- مقدمه

در ساختار مواد رنگزا وجود حلقه بنزنی باعث سمیت شده و آن را از نظر زیستی غیر قابل تجزیه می‌سازد. مواد رنگزا باعث جهش‌های ژنی در انسان و آبزیان نیز می‌شوند. ماده رنگزا سبز مستقیم<sup>۶</sup>، یک ماده رنگزا کاتیونی از نوع آزو و با فرمول مولکولی  $C_{34}H_{22}N_8Na_2O_{10}S_2$  است که کاربرد گسترده‌ای در رنگرزی الیاف دارد. این ماده رنگزا موجب بیماری مت هموگلوبینمی، تشنج و تنگی نفس در انسان خواهد شد (۱). ساختار ماده رنگزا سبز مستقیم ۶ در (شکل ۱) آمده است (۲).



شکل ۱: ساختار مولکولی ماده رنگزا مستقیم سبز ۶ (۱).

Figure 1: Molecular structure of green direct dye 6 (1).

جذب سطحی از روش‌های حذف مواد رنگزا از درون پساب‌ها است (۳). جاذب‌های نانو ساختار با سطح ویژه‌ی زیاد و قدرت جذب بالا، ضایعات کمتری نیز تولید می‌کنند که این ضایعات قابل جمع‌آوری است. از طرفی علاوه بر کارایی بسیار بالای فرآیندهای جذبی، امکان استفاده مجدد از جاذب، کاربرد این فرآیند را از لحاظ اقتصادی توجیه می‌کند. در میان مواد جاذب مزبور سیلیسی، خانواده MCM<sup>۱</sup> و SBA<sup>۲</sup> خانواده غربال‌های مولکولی به دلیل مساحت سطح بالا، تخلخل زیاد، توزیع همگن اندازه منافذ و سطح قابل کنترل مورد توجه قرار گرفته‌اند. این خواص موجب شده که این خانواده گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان جاذب و کاتالیزور باشند. جهت افزایش کاربردها می‌توان تغییراتی در داخل دیواره کانال‌ها و یا اتصال گروه‌های عاملی روی سطح این مواد ایجاد کرد. منافذ بزرگ، که انتقال جرم را آسان و سطح را افزایش داده و اجازه می‌دهد تا غلظت بالایی از مکان‌های فعال در دسترس باشد و این امتیاز استفاده از نانوحفره‌های منظم سیلیسی در تصفیه پساب‌ها است (۴، ۵). ساختارهای جدیدی نیز با استفاده از عامل‌های فعال سطحی غیریونی در محیط اسیدی تهیه شده است. در این تحقیق نشانده شدن آنزیم لاکاز بر روی جاذب نانو ساختار با فرمول عمومی MOF انجام شده است. این مواد گروه گسترده‌ای از مواد آلی فلزی است که به سادگی قابل تهیه هستند. در این نانوذرات مکعبی اشکل نیمی از مکان‌های هشت وجهی و یک هشتمن مکان‌های چهار وجهی با یون‌های سه ظرفیتی آهن پر شده است (۶). با افزودن مقدار مشخصی از آنزیم لاکاز(شکل ۲) بر روی این نانوذرات، مواد خوش‌هایی شکلی تولید می‌شود که می‌توان از آن جهت حذف مواد رنگزا از پساب استفاده کرد، بنابراین مواد نانو ساختار با خواص مغناطیسی و الکتریکی ساخته به موادی با پوشش آنزیمی و بر پایه مغناطیسی تبدیل می‌شوند (۷، ۸). نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی آلی فلزی در فرایندهای نورکافتی قادر به تخریب مواد رنگزا هستند. اگرچه در نبود نور نیز این مواد قابلیت جذب ماده رنگزا را دارا هستند ولی هزینه عملیات رنگبری نسبتاً بالا است، نوآوری این تحقیق در این است که، با استفاده از تشییت آنزیم بر روی نانو کامپوزیت‌ها آلی فلزی، می‌توان از آنزیم ارزان قیمت در فرایندهای متالی رنگبری و حذف ماده رنگزا سبز<sup>۶</sup> استفاده نمود، این قابلیت ناشی از جداسازی آسان مواد آلی فلزی تحت میدان مغناطیسی است که این توانایی در کاهش هزینه تصفیه پساب رنگی بسیار موثر است. لاکازها، کاتالیست اکسیداسیون تک الکترون از انواع ترکیبات آلی و معدنی را با استفاده از اکسیژن مولکولی به عنوان یک گیرنده الکترونی عمل کرده و رادیکال‌های فعال را که عامل تخریب مولکول‌های مواد رنگزا است را ایجاد می‌کنند. البته لاکاز، به تنهایی قادر به رنگبری پساب نیست. ترکیبات واسطه همراه با لاکاز می‌تواند رنگ زدایی پساب را افزایش دهد. ترکیبات واسطه، ترکیباتی با وزن مولکولی کم هستند و می‌توانند به راحتی لاکاز، اکسیده شوند و رادیکال‌های فعال تولید کنند، که پیش از برگشت به حالت پایه، به لایه‌های تحتانی پیچیده‌تر حمله می‌کنند (۹). در این تحقیق، با استفاده از ترکیب نانو ساختار آلی فلزی آنزیم دار که فرایند لایه نشانی آنزیم لاکاز بر روی آن انجام شده است، جداسازی ماده رنگزای سبز<sup>۶</sup> بررسی شد. تعداد پانزده مورد آزمایش با روش پاسخ سطحی و با استفاده از طراحی CCD با نرم افزار Design Expert 7.0.0 Trial<sup>۱۰</sup> انتخاب شده و مورد بررسی قرار گرفت.

<sup>1</sup> Mobil Composition of Matter

<sup>2</sup> Santa Barbara Amorphous type material

# مقاله پذیرفته شده



شکل ۲: ساختار آنزیم لاکاز (۱۱)

Figure 2: Structure of laccase enzyme

## ۲- بخش تجربی

### ۱-۲ مواد

ترکیبات مورد استفاده در این تحقیق شامل لاکاز آنزیم بر پایه آسپرژیلوس نایچر محصول شرکت نوردیسک، ماده رنگزای پودری مستقیم سبز<sup>۶</sup>، بنزن تری کربوکسیلیک اسید (H<sub>3</sub>BTC)، حلال N-N-دی متیل فرمامید، اتانول، متانول (OH) Me، نیترات آهن نه آبه (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O)، اسید نیتریک، سدیم هیدروکسید و اسید کلریدریک ساخت مرک آلمان می باشد.

### ۲- دستگاه‌ها

برای آماده‌سازی و آنالیز نمونه‌ها از اسپکتروفوتومتر پرکین الم، دستگاه پرتو ایکس فیلیپس با طول موج ۱.۵۴۰۵۶ Å، ۴۰ kV، mA 30، ۱.۵۴۰۵۶ طیف سنج مادون قرمز انتقالی (Shimadzu 4600 spectrometer) ساخت ژاپن، میکروسکوپ الکترونی روبشی (Cambridge S-360) با EM3200، استفاده شده است. به گونه‌ای که در بررسی گروه‌های عاملی ماده جاذب از روش تابش ایکس XRD<sup>۱</sup> و بررسی مورفولوژی نمونه جاذب از میکروسکوپ الکترونی استفاده شده است.

### ۳- روش کار

#### ۱-۳-۱- تهیه پودر جاذب

با افزودن استوکیومتری ۱۰ میلی مول نیترات آهن و اسید بنزن تری کربوکسیلیک و انحلال در ۳۰ میلی لیتر دی متیل فرمامید محلولی با غلظت ۰/۳ مولار تهیه شد. نسبت مولی نیترات فلزی به اسید ۱ به ۱ در نظر گرفته شد و تراسیدن به محلولی یکنواخت عملیات هم زدن ادامه یافت. پس از انجام فیلتراسیون، بلورهای به رنگ قهوه‌ای از ماده رنگزای بدست آمد. بلورهای بدست آمده با آب یون زدایی شده و اتانول (۰/۲ میلی لیتر در ۳ میلی لیتر) چند بار شستشو داده و سپس در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک و کلسینه شد. ۷ گرم از نانو مواد خشک شده، به مدت دو روز در حمام گرم حاوی لاکاز با غلظت ۱ ppm، که در بافر سففات سدیم ۰/۱ میلی مولار حل شده است، به روش شیمیایی آنزیمی دار شد. (ساز و کار شماتیک مونتاژ گام به گام نانو جاذب آنزیمی در شکل ۳ آمده است) (۱۱).



شکل ۳: سازوکار نمایش شماتیک مونتاژ گام به گام نانو جاذب آلی فلزی آنزیمی.

Figure 2: Schematic representation of the mechanism of the step-by-step assembly of the enzyme organometallic nano adsorbent.

### ۲-۳-۲- حذف ماده رنگزای سبز ۶ توسط جاذب

درصد حذف ماده رنگزای و مقدار ماده رنگزای جذب شده بر روی جاذب آلی فلزی آنزیمی بر حسب میلی گرم بر گرم با معادله های ۱ و ۲ محاسبه شده است. در این پژوهش شرایط مهم مؤثر بر فرآیند جذب ماده رنگزای شامل غلظت ماده رنگزای، مقدار جاذب، و مدت زمان تماس با روش طراحی آزمایش مورد بررسی قرار گرفت. در این معادله ها C<sub>0</sub> غلظت تعادلی و C<sub>e</sub> غلظت اولیه ماده رنگزای بر حسب ppm است، همچنین q<sub>e</sub> ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم است و M نسبت وزن جاذب بر حسب گرم بر حجم محلول است.

$$(\%) = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \quad (2)$$

### ۳- بحث و نتایج

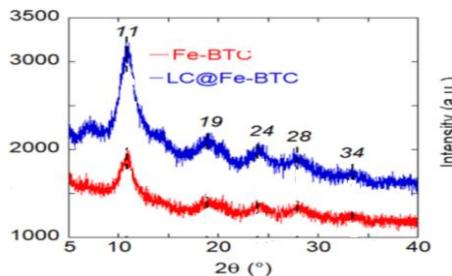
#### ۱-۳ مشخصه‌یابی جاذب

<sup>۱</sup> X Ray Diffraction

# مقاله پذیرفته شده

روش پرتو ایکس برای تعیین خواص کیفی و جهت گیری کریستال مورد استفاده قرار گرفت، وجود پیک‌های تیز، نشان از خلوص، بلورینگی و تک فاز بودن ماده است. با اطلاعات شدت و پهنهای پیک می‌توان متوسط قطر ذرات بلور را از معادله شرمناسبه نمود. در معادله  $L = K \lambda / \beta \cos\theta$  (یا D) قطر متوسط ذره، K ثابت شر (۰/۹)،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس (۱۵۴۰۶۰ Å)،  $\theta$  زاویه پراش هر پیک و  $\beta$  پهنهای پیک در نصف ارتفاع حداکثر (رادیان) است. تصویر پرتو ایکس نانو جاذب آنزیم دار و بدون آنزیم، در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد و زمان ۱۲۰ دقیقه در شکل ۴ آمده است. پیک‌های تیز در ۱۱، ۱۹، ۲۸، ۲۴ و ۳۴ درجه در هر دو ماده دیده می‌شود. تفاوت قابل توجهی در شدت بیشتر طیف نمونه Fe-BTC با آنزیم وجود دارد. میانگین اندازه کریستالی D با استفاده از فرمول  $D = 41/4 \times 10^{-6}$  نانومتر بدست آمد.

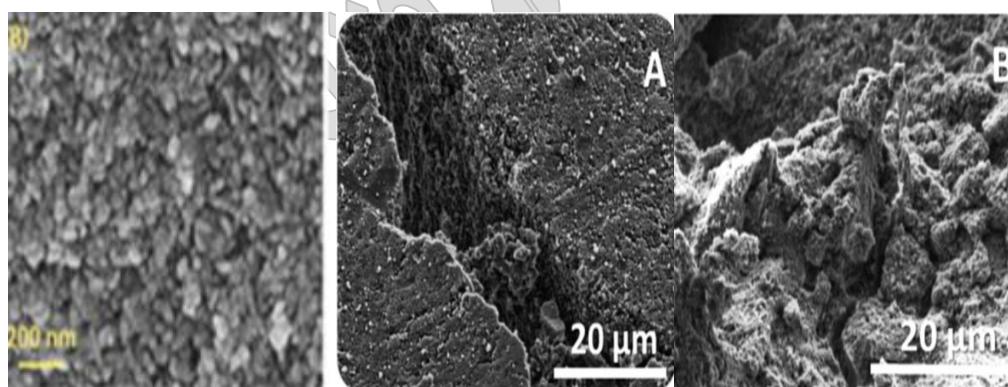
$$D = \frac{41}{4} \times 10^{-6} \text{ نانومتر} \quad (۴)$$



شکل ۴: تصویر پراش ایکس LC@Fe-BTC و Fe-BTC.

Figure 4: X-ray diffraction patterns of Fe-BTC and LC@Fe-BTC.

تصویر میکروسکوپ الکترونی آنزیم لاکاز، ساختار آلی فلزی Fe-BTC و ساختار آلی فلزی آنزیمی LC@Fe-BTC در (شکل ۵) نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده، تصویر Fe-BTC و LC@Fe-BTC، آگلomerه یا کلوخه‌هایی از ذرات نامنظم را نشان می‌دهد. نمونه‌های آلی فلزی هر دو دارای اندازه نانومتری است. مورفولوژی سطحی کریستال LC@Fe-BTC، نامنظم‌تر است. کپسوله کردن لاکاز و بی‌حرکت نمودن این آنزیم در Fe-BTC، منجر به تغییراتی در مورفولوژی ذرات شده و ذرات نظم خود را از دست داده و تصویر آنها به سمت توده‌های نامنظم می‌رود، تصویر Fe-BTC با آنزیم و بدون آنزیم دارای ماهیت نیمه آمورف و تا حدودی مشابه است.



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی از سمت راست آنزیم لاکاز (LC)، Fe-BTC (A) و LC@Fe-BTC (B).

Figure 5: SEM images of the right enzyme A) Fe-BTC and B) LC@Fe-BTC.

## ۲-۳- روش طراحی آزمایش

نتایج با روش آماری سطح پاسخ (RSM) در سطح‌های سه گانه و ۳ متغیر (جدول ۱) و با نوع طراحی بصورت طراحی بصورت مرکب مرکزی(Central Composite) انجام شد. برآورد تعداد نمونه‌ها با استفاده از (جدول ۲) انجام شده است. متغیرها شامل غلظت ماده رنگزا، زمان و مقدار ماده جاذب آنزیمی می‌باشند

جدول ۱. محدوده متغیرها در روش CCD

Table 1: Range of variables in CCD method.

Variables	Symbol	low	Medium	High
		-1	.	1
Time (minutes)	A	5	32.5	60

# مقاله پذیرفته شده

Dye concentration (mg/L)	B	90.67	397.15	611.39
Adsorbent ((g/L)	C	1	3	5

برای طراحی و ارزیابی متغیرها در سطح و با استفاده از نرم افزار، پاسخ با استفاده از (معادله رگرسیونی درجه دوم<sup>(۳)</sup> (رابطه<sup>(۴)</sup> محاسبه شد، که در آن:  $\beta_0$ : ضریب خطی،  $\beta_{ij}$ : ضریب مجدد ضریب،  $\beta_{jk}$ : ضریب برهم کنش (ضرایبی که ثابت های برازش هستند)،  $X_i$ ,  $X_j^2$ ,  $X_j$ ,  $X_k$  متغیرهای مستقل،  $\beta_0$ : عرض از مبدأ و  $Y$  پاسخ است.

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_j \cdot X_i + \sum \beta_{jj} \cdot X_j^2 + \sum \beta_{jk} \cdot X_j \cdot X_k \quad (4)$$

تعداد نقاط آزمایش از معادله ۵ به دست آمده است، در این معادله  $K$  تعداد متغیر و  $C_0$  تعداد نقاط مرکزی است، هر دو مقدار در این پژوهش بر روی ۳ تنظیم شده است.

$$N=2K(K-1)+C_0 \quad (5)$$

دلیل اینکه پارامتر pH در بررسی ها حذف شده، این است که، با در نظر گرفتن ۴ پارامتر آزمایش ها و همچنین تفسیر ها دشوار است، بنابراین پارامترهای کم اهمیت تر یا بهینه کنار گذاشته شد، در محیط میان رنگ کاتیونی و کاتیون هیدرونیوم، میزان جذب کاهش می یابد، پس این پارامتر نادیده گرفته خواهد شد. طبق مقدارهای تعیین شده توسط مدل، برای هر عامل ۱۵ آزمایش انجام گرفت، که ویژگی آن ها در (جدول ۲) آمده است.. نرم افزار انتخاب شده، آزمایش ها را طراحی می کند که مدل بدست آمده با معادله ۴ نشان داده می شود و نمودار تاثیر عامل اولیه، بر هم کنش عامل ها و پاسخ سطح براساس جدول تحلیل واریانس آنوا رسم شده است (۱۲-۱۴).

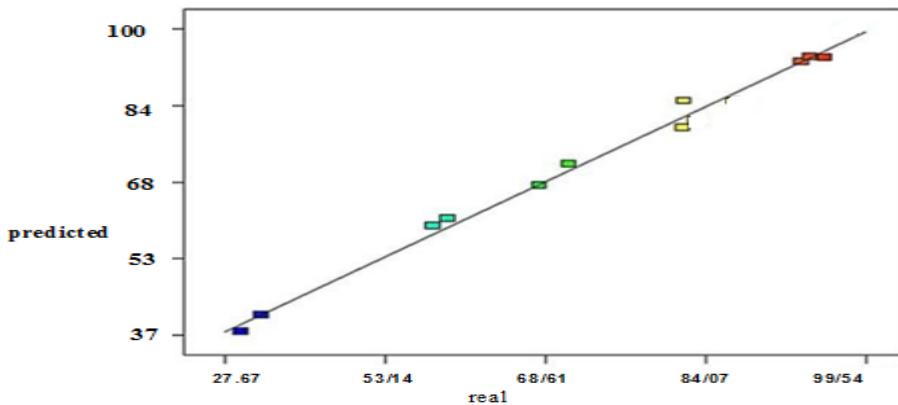
جدول ۲: ویژگی ماده رنگزای سیز ۶ و سایر اجزا در طراحی آزمایش ها.

Table2: Characteristics of dye solution and other components in experiments.

N	Time(min) - A	Dye (mg/liter)- B	Adsorbent(g/liter) - C
1	5	300	5
2	5	399	1
3	5	100	3
4	60	300	1
5	5	500	3
6	32.5	500	1
7	60	500	3
8	32.5	100	5
9	32.5	300	3
10	60	100	3
11	32.5	300	3
12	32.5	500	5
13	60	300	5
14	32.5	300	3
15	32.5	100	1

در شکل ۶ رابطه بین درصد حذف پیش بینی شده با مدل آماری و مقدار واقعی محاسبه شده، آمده است. چنانچه از این نمودار مشخص است رابطه دقیقی میان هر دو نتیجه وجود دارد.

# مقاله پذیرفته شده



شکل ۶: درصد حذف رنگ پیش بینی شده با دو روش مدل آماری و محاسباتی

Figure 3: The relationship between the predicted removal percentage with the statistical model and the calculated value.

معادله به دست آمده از برآش پاسخ سطح برای پارامتر R، به صورت معادله ۶ است.

$$\%R = 87/61 + 10/32 A - 3/99 B + 18/32 C - 0/61 AB - 0/90 AC + 5/33 C^2 - 6/51 A^2 - 1/84 B^2 - 9/22 C^2 \quad (6)$$

ارزیابی آماری (معادله ۶) با انجام F تست که معیاری از انحراف داده ها نسبت به میانگین است و آنالیز واریانس آنوا مدل درجه دوم پاسخ سطح، انجام شده است. داده های آنوا دقت این مدل را تائید می کند. مقدار F (برابر با ۷۳)، برای این مدل بسیار بالا است و این نشان می دهد که مدل نتیجه های آزمایش را به خوبی پیش گویی کرده است. مقدار عددی P نیز کمتر از ۰/۰۰۵ و نشان از معنادار بودن این مدل است. در این مدل پارامترهای BC، A<sup>2</sup>، C<sup>2</sup> و A، B، C پاسخ هستند. همچنین معادله به دست آمده از برآش پاسخ سطح برای پارامتر q، به صورت معادله ۷ است.

$$q = 10.1/63 + 16/48 A + 65/67 B - 50/71 C + 10.1/23 AB - 15/44 AC - 22/74 BC - 3/8 A^2 - 13/44 B^2 + 22/17 C^2 \quad (7)$$

که در این مدل نیز مقدار F برابر با  $56/45$  است. پارامترهای C<sup>2</sup>، BC، A<sup>2</sup>، C، AC، BC، A، B در این مدل اثر گذار هستند. ارزیابی آماری معادله (6) با انجام F تست و آنالیز واریانس ANOVA مدل درجه دوم پاسخ سطح صورت گرفته و نتیجه آن در جدول ۳ آمده است. داده های آنوا دقت این مدل درجه دوم را تائید می کند. پارامتر F معیاری از انحراف داده ها از میانگین است. برای مدلی که نتیجه های آزمایش را با موفقیت پیشگویی می کند F بسیار بالا و P کمتر از ۰/۰۰۵ نشان از معنی دار بودن مدل است، مقدار F حدود ۷۲ و مقادیر adj R<sup>2</sup> و pred R<sup>2</sup> به ترتیب  $66/09786$  و  $0/09333$  بوده و با هم در تطبیق و نشان دهنده دقت خوب مدل بکار رفته است (هر چه این عدد به ۱ نزدیکتر باشد مناسب تر است). از سویی اثر سه متغیر بر درصد جداسازی رنگ و مقدار جذب شده در شکل های ۷ تا ۹ نشان داده شده است. در هر شکل، نمودار های سطح پاسخ به عنوان تابعی از یک پارامتر و همچنین همزمان بر دو پارامتر با نرم افزار Expert 7.0.0 Trial رسم شده است. با بررسی نمودار های سطح پاسخ می توان دید که رابطه بین پارامترها معنی دار است.

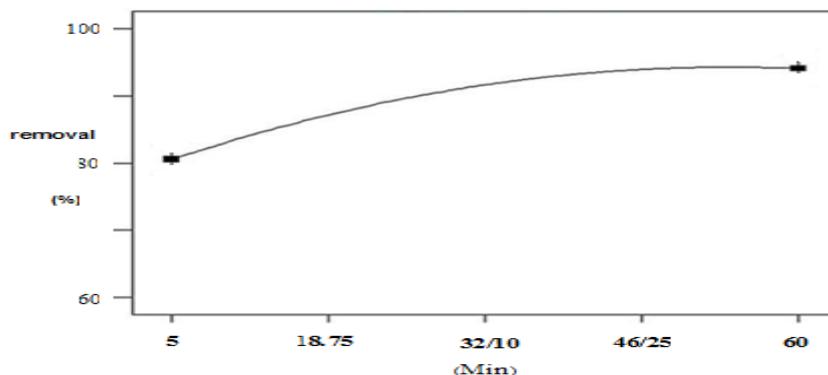
جدول ۳: پاسخ P و F بدست آمده برای %R

Table 3: P and F response values obtained from surface response analysis for response %R.

Parameter	F Value	P Value
Model	72.07	0.0001<
A	103.90	0.0002
B	42.11	0.0013
C	389.41	0.0001<
AB	0.33	0.5929
AC	0.42	0.5464
BC	24.98	0.0041
A <sup>2</sup>	20.00	0.0066
B <sup>2</sup>	4.25	0.0942
C <sup>2</sup>	40.01	0.0015

# مقاله پذیرفته شده

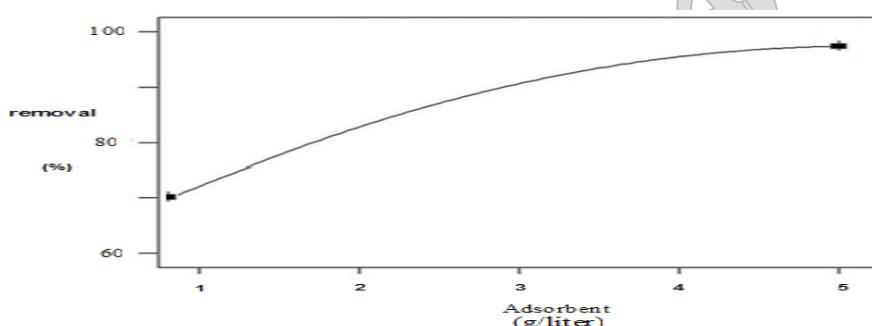
منحنی تأثیر فاکتور زمان بر درصد جداسازی در (شکل ۷) آمده است. با افزایش زمان تماس جاذب با ماده رنگزا، میزان درصد حذف افزایش یافته و بعد از ۴۵ دقیقه، با توجه به پرشدن مکان های خالی جاذب، روند ثابت می گیرد. از طرفی افزایش درصد حذف با افزایش مقدار جاذب نیز مطابق با افزایش مکان های فعال جاذب، قابل توجیه است.



شکل ۷: اثر زمان بر حذف رنگ

Figure 7: Effect curve of time factor on separation percentage.

در بررسی تأثیر مقدار جاذب آنزیمی، مقادیر مختلف از جاذب آنزیم دار آلی فلزی در شرایط غلظت اولیه رنگ ۱۰ میلی گرم بر لیتر استفاده شده است. بیشترین حذف ماده رنگزا با مقدار ۵ گرم بر لیتر از جاذب و بعد از ۴۵ دقیقه بود، با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف ثابت ماند (شکل ۸).

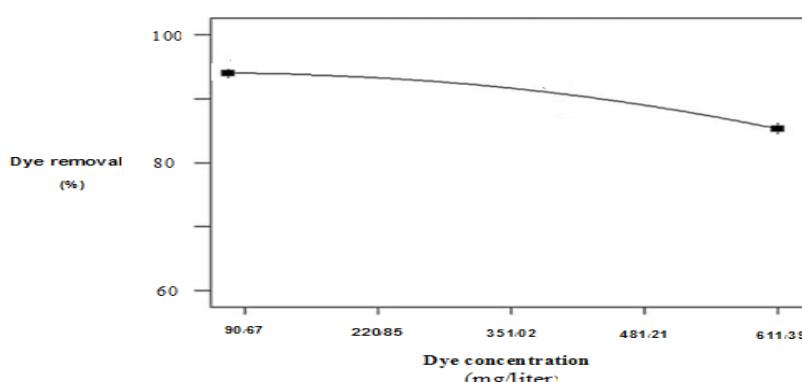


شکل ۸: اثر غلظت جاذب بر حذف رنگ.

Figure 8: Effect of adsorbent concentration on the amount of dye separation with the software.

همچنین با افزایش غلظت محلول، درصد حذف کاهش می یابد (شکل ۹). این کاهش جذب این گونه توجیه خواهد شد که با افزایش غلظت محلول، نسبت مکان های خالی جاذب به مقدار رنگ کم می شود و درصد کمتری قابل جذب است. رابطه بین غلظت اولیه و حذف ماده رنگزا دارای همبستگی است. اثر مقدار حذف با غلظت اولیه ماده رنگزا، با تعداد مکان های آنزیم دار سطح جاذب در ارتباط بود و با افزایش غلظت ماده رنگزا، مقدار حذف افزایش یافت.

در (شکل ۱۰) تأثیر دو پارامتر غلظت محلول حاوی ماده ماده رنگزا سیز ۶ و میزان جاذب تهیه شده بر حذف ماده رنگزا، به صورت همزمان دیده می شود. میزان جاذب در غلظت بالای ماده رنگزا، تأثیر بیشتری بر درصد جذب خواهد داشت. همچنین در میزان بالا، تأثیر پارامتر غلظت بر درصد جذب بسیار ناچیز خواهد بود.



شکل ۹: اثر غلظت رنگ بر حذف و جداسازی.

# مقاله پذیرفته شده

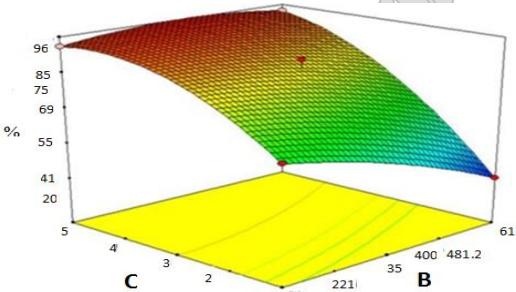
**Figure 9:** The curve of the effect of the factor of initial concentration of dye on the percentage of separation.

پاسخ P و F بدست آمده برای پاسخ q در (جدول ۴) آمده است. با توجه به مقدار A, B, C, AC, BC و C<sup>2</sup> مشخص می شود که این پارامترها دارای اهمیت است. همچنین مقادیر R<sup>2</sup> pred و R<sup>2</sup> adj به ترتیب ۰/۹۷۲۷ و ۰/۸۴۴۵ بوده که در تطابق نسبی هستند.

جدول ۴-پاسخ P و F بدست آمده برای q

**Table 4:** P and F response values obtained from surface response analysis for response q

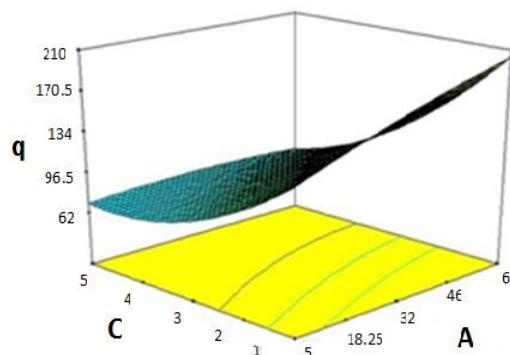
Parameter	F Value	P Value
Model	56.50	<0.0001
A	16.00	0.0002
B	258.44	0.0102
C	153.39	<0.0001
AB	3.2	0.10001
AC	7.16	0.1339
BC	17.52	0.0450
A <sup>2</sup>	0.40	0.0088
B <sup>2</sup>	4.64	1.0839
C <sup>2</sup>	15.99	0.0119



شکل ۱۰: اثر همزمان جاذب و رنگزا بر جداسازی

**Figure 10:** Curve of the simultaneous effect of adsorbent amount and dye concentration on separation percentag.

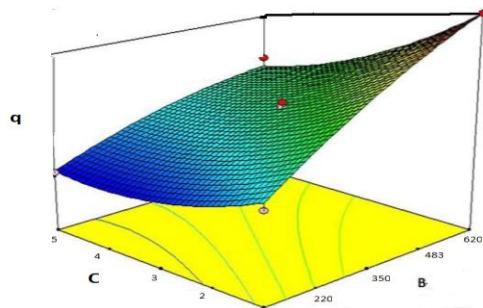
بر اساس نتایج بدست آمده، میزان جاذب اگرچه با افزایش میزان ماده جاذب الی لزی آنژیمی، مقدار رنگ بیشتری قابل جذب است اما در واحد جرم جاذب این مقدار روند کاهشی به خود می گیرد. از سوی دیگر در (شکل ۱۱) مشاهده می شود که با در نظر گرفتن تأثیر همزمان زمان و میزان جاذب، تأثیر زمان ناچیز بوده و به تقریب خنثی می شود. در (شکل ۱۲) تأثیر همزمان غلظت ماده رنگزا و میزان q رسم شده است. در میزان های پایین، تأثیر غلظت ماده رنگزا بر مقدار q بیشتر است و در غلظت های بالاتر ماده رنگزا نیز، تأثیر میزان در مقدار q بیشتر است



شکل ۱۱: اثر همزمان جاذب و زمان بر ظرفیت جذب.

**Figure 11:** Effect curve of adsorbent amount and time on absorption capacity.

# مقاله پذیرفته شده



شکل ۱۲: اثر همزمان رنگرا و جاذب بر ظرفیت جاذب.

Figure 12: Effect curve of dye concentration and adsorbent amount on adsorbent capacity

در شرایط قلیایی محیط، عامل هیدروکسید در محلول افزایش یافته و سطح جاذب، با از دست دادن یون هیدرونیوم دارای بار منفی سطحی می‌گردد، که این موجب خواهد شد که میزان جاذبه الکترواستاتیکی میان ماده رنگرا با بار مثبت، و سطح جاذب افزایش می‌یابد و به این ترتیب جذب ماده رنگرا تا حد اشباع افزایش خواهد یافت. علت این رخداد، حضور گروههای سطحی بار منفی است که مانع جذب یون‌های منفی شده و برای جذب یون‌های کاتیونی کاربردی تر است. بنابراین کارایی فرایند جذب به شدت وابسته به گروههای عاملی موجود روی سطح برای جذب یک نوع آلاینده خاص است. افزایش حذف با افزایش مقدار جاذب به علت افزایش سطح جاذب و میزان دسترسی بیشتر به مکان‌های جذب و تجزیه آنزیمی است زیرا با افزایش سطح فعال کاتالیست، مقدار رنگیری نیز افزایش می‌یابد. دلیل این موضوع، همپوشانی محل‌های جذب بر سطح جاذب و تجزیه آنزیمی در فاز نخست است و سپس این تجمعیت توان‌ها منجر به ثبات در تعداد محل‌های جذب و در نتیجه ثبات در راندمان و میزان جذب شده است. با افزایش جاذب مکان‌های آزاد برای جذب افزایش می‌یابد، و تمام مولکول‌های ماده رنگرا، جذب مکان‌های فعال آنزیمی بر روی سطح جاذب می‌شوند و افزایش بیشتر جاذب (با ثابت ماندن غلظت ماده رنگرا) و در نتیجه افزایش مقدار جذب خالی ماندن آن‌ها می‌شود. به همین دلیل درصد جذب، ثابت مانده و ظرفیت جذب تعادلی ( $q_e$ ) کاهش می‌یابد. نتایج این مطالعه با تحقیق موسوی و همکاران بر روی حذف ماده رنگرا آزو نارنجی<sup>7</sup> بوسیله جاذب نانولوله‌های کربنی تک لایه و همچنین نتایج تحقیق ششماني و همکاران بر روی حذف ماده رنگرا آزو نارنجی بوسیله جاذب کیتوزان، همخوانی دارد. در این مطالعه، با افزایش زمان تماس راندمان جذب ماده رنگرا زیادتر می‌شود که این ناشی از تعداد برخوردها و احتمال برخوردهای بیشتر میان ماده رنگرا و جاذب است، این نتایج با دستآوردهای حمزه و همکاران جهت حذف ماده رنگرا آزو نارنجی<sup>7</sup> و مطالعه گرلوک و هوی کی، جهت حذف ماده رنگرا بلک ۵ همچومنی دارد (۲۴-۱۵). همیستگی بسیار بالایی میان مقدار حذف ماده رنگرا و غلظت اولیه آن وجود دارد. اثر مقدار حذف ماده رنگرا با غلظت اولیه، با تعداد مکان‌های آنزیمی دار موجود بر سطح جاذب در ارتباط است. با افزایش غلظت ماده رنگرا، درصد حذف آن از محیط کاهش می‌یابد که دلیل آن کاهش مکان‌های در دسترس برای غلظت‌های بالاتر در فعالیت آنزیمی جاذب است. بنابراین، با افزایش غلظت ماده رنگرا، تعداد جایگاه‌های در دسترس برای اشغال کمتر شده و در نتیجه راندمان فرایند کاهش می‌یابد (۲۷، ۲۶، ۲۵).

## ۴- نتیجه‌گیری

نتایج تحقیق نشان می‌دهد نانو ساختار آلی فلزی اصلاح شده با آنزیم لاکاز، به دلیل داشتن مساحت سطح بالا و فرایندهای آنزیمی، جاذبی مؤثر در حذف ماده آلاینده رنگرا از پساب می‌باشد و جذب ماده رنگرا بر روی این جاذب با قدرت جذب و انرژی بیشتری انجام می‌شود. بنابراین، این جاذب‌های نوین اصلاح یافته آنزیمی، در حذف ماده رنگرا مؤثرتر هستند. همچنین با استفاده از مقدار بهینه پارامترهای این تحقیق، شامل پنج میلی‌گرم بر لیتر از نانو جاذب آنزیمی، در زمان تماس ۴۵ دقیقه، میزان حذف رنگ سبز ۶ بیش از ۹۰ درصد خواهد بود

## تعارض منافع

نویسنده‌گان اعلام می‌کنند که هیچ تعارض منافعی ندارند

## مراجع

1. Cristovão Raquel Oliveria . Degradation of dye-containing textile effluents by enzymatic catalysis Dissertation presented for the degree of Doctor in Chemical and Biological Engineering by University of Porto.(2016)
2. Assi N, Tehrani PMS, Aberoomand Azar, S.W Husain. J. Iran. Chem. Soc.2017;14:221-232. <https://doi.org/10.1007/s13738-016-0972-1>.
3. Mane VS. , Mall ID, Srivastava VC. Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant. Dyes Pigm. 2007;73(3):269-278. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.12.006>.
4. Donia AM., Atia AA, WA Al-amrani, El-Nahas AM. Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica. J Hazard Mater. 2019;161(2):1544-1550. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.042>.

# مقالات پذیرفته شده

5. Asouhidou D., Triantafyllidis KS., Lazaridis, NK., Matis, KA.. Adsorption of remazol red 3bs from aqueous solutions using aptes-and cyclodextrin-modifiedhms-type mesoporous silicas. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2009; 346(1): 83-90. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.05.029>.
6. Taguchi A, Schüth F. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Micropor Mesopor Mater.* 2014;77(1):1-45. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.06.030>
7. Xiao X., Zhang F, Feng Z, Deng S, Wang Y. Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite. *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct;* 2015;6(5):4-12. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2014.08.006>.
8. Michniewicz, A., Ledakowicz, S., Ullrich, R., Hofrichter, M Kinetics of the enzymatic decolorization of textile dyes by laccase from Cerrena unicolor. *Dyes pigm.* 2008;77(2) .295-302. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.05.015>.
9. Sanchez M, de Asua I, Ruano D, Diaz K. Direct Synthesis, Structural Features, and enhanced catalytic activity of the Basolite F300-like semiamorphous Fe-BTC framework. *Cryst. Growth Des.* 2015;15:4498.<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00755>.
- 10.Castañeda Ramírez AA, Garcia Rojas E, Medina. RL, Contreras Larios JL, Suárez Parra Raúl Maubert Franco AM. Selective adsorption of aqueous diclofenac sodium, naproxen sodium, and ibuprofen using a stable  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -febtc metal–organic frameworka. *Mater.* 2021;14:2293. <https://doi.org/10.3390/ma14092293>
11. Hou H, Zhou R,Wu P.Wu, LRemoval of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan composite. *Chem Eng J.*2012;21(1) ,336-34. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.100>
12. Greluk M, Hubicki Z . Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958. *Desalin.* 2011;278(1) ,219-226. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.024>
13. Alizadeh R . Removal of lead Battery manufacture industry by Magnetite iron nano particles. *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering,* 1393;30(1):71-77.
14. Shahbazi A,Younesi H, Badiei A.synthesis of organic-inorganic hybrid amine based on nanostructured silicate materials and its application for removal of heavy metal ions from aqueous solution.Water and Wastewater. 2013;23(84):13-21.
15. Greluk M, Hubicki Z .Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of reactive black 5 removal by acid acrylic resins. *Chemical Eng* 2010; 162(3): 919-26
16. Moussavi SP, Emamjomeh MM, Ehrampoush MH, ehvari M, Jamshidi S. Removal of Acid Orange 7 dye from synthetic textile wastewater by single-walled carbon nanotubes: adsorption studies, isotherms and kinetics. *J Rafsanjan uniiversity Med Sci.* 2013;12(11), 907-918.
17. Paul M, Pal N, Bhaumik A. Selective adsorption and release of cationic organic dye molecules on mesoporous borosilicates. *Mater Sci Eng, C.* 2012;32(6),1461-1468. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.04.026>.
18. Bao cheng, QU, Jiti, Zhou., XIANG, X., ZHENG C, Hongxia ZH, Xiaobai Zhou. Adsorption behavior of Azo Dye CI Acid Red 14 in aqueous solution on surface soils. *J Environ Sci.* 2018;20(6):704-9. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62116-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62116-6).
19. Chen Z, Zhou L, Zhang F, Yu C, Wei Z. Multicarboxylic hyperbranche polyglycerol modified SBA-15 for the adsorption of cationic dyes and copper ions from aqueous media. *Appl Surf Sci.* 2012;258(13):5291-5298. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.021>
20. Sheshmani S, Ashori A, Hasanzadeh S. Removal of Acid Orange 7 from aqueous solution using magnetic graphene/chitosan: a promising nano-adsorbent. *Int J Biol Macromol.* 2014; 68:218-224. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.04.057>
21. Daneshvar N, Rasoulifard MH., Khataee, AR, Hosseinzadeh, F .Removal of CI Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder. *J Hazard Mater.* 2006;143(1):95-101. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.072>
22. Torki F, Alizadeh, R. Preperation of Spesefic functionalized Magnetite nano particles for Removal of lead .*J FNMM;*1394;1(1):11.
23. Yanjing Y, Bai Y, Fengqi Z, Erbang Y, Jianhua Y, Chunlei X, et al. Effects of metal organic framework Fe-BTC on the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *RSC Adv.* 2016;6,67308-67314. <https://doi.org/10.1039/C6RA12634K>.
24. Hosseini Z, Amirhandeh S, Salem A, Salem Sh. Adsorption of chromium iii species from colorant tannery wastewater by silica nano-particles. *J Stud Color World.* 2023;13(3):237-252. <https://dor1.net/dor/20.1001.1.22517278.1402.13.3.1.7> [In persian].
25. Navai diva T. Various adsorbents for removal of rhodamine b dye: A review.2022 *J Stud Color World,* 20234;12(4):387-404, <https://dor1.net/dor/20.1001.1.22517278.1401.12.4.6.7> [In Persian].
26. Tabaraki R, Sadeghinejad N, Poorajam H. Study of dyes removal from binary system by hazelnut husk as agricultural waste by response surface methodology. *J Stud Color World.* 2020;14:13-23 <https://dor1.net/dor/20.1001.1.17358779.1399.14.1.2.0> [In Persian].
27. Haque F.Z, R Nandanwar, Optik P Singh. 2016;128: 191 <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.10.025>.

مقالات پذیرفته شده

.۱  
.۲

مقالات پذیرفته شده