

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

Reza Alizadeh^{*1}, Fahimeh Tahmasebee²

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.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 23- 10- 2023

Accepted: 05- 02-2024

Available online: 12-03-2024

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

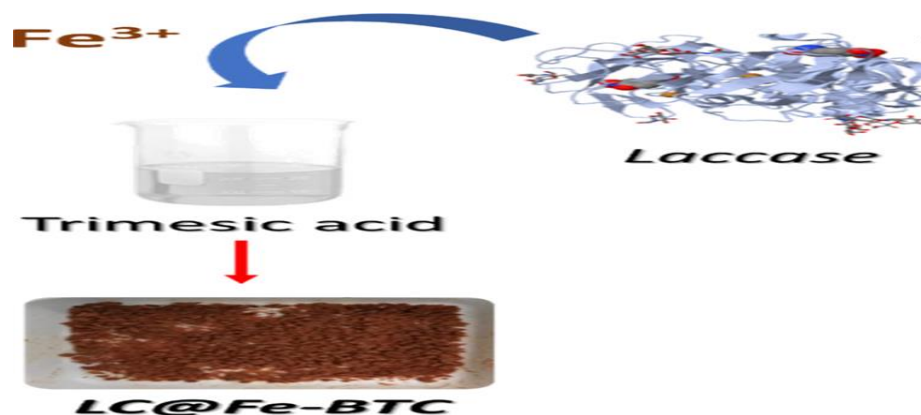
DOR: 20.1001.1.22517278.1402.14.1.4.9

Keywords:

Nanocomposite
Metal organic framework
Laccase enzyme agent
Dye remove
Adsorbent

ABSTRACT

This research aims 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 (RSM) and using the Central Composite design 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 adsorbent 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 g/m². Instrumental methods investigated the physical properties of prepared nanoparticles. The conditions of the tests included contact time (5-60 minutes), amount of adsorbent (1-5 g/l), dye concentration (up to 1000 g/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 five mg/L and a contact time of 45 minutes.



Corresponding author: alizadeh@qut.ac.ir



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



جاذب‌های نانوکامپوزیت MOF عامل‌دار آنزیمی برای حذف آلودگی ماده رنگزای مستقیم سبز ۶

رضا علیزاده^{۱*}، فهیمه طهماسبی^۲

۱- استادیار، گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه صنعتی قم، قم، ایران، کدپستی: ۳۷۱۶۱۴۶۶۱۱

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

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 مرکب مرکزی توسط نرم افزار Expert 7.0.0 Trial طراحی و سه عامل زمان، میزان جاذب و غلظت محلول در سه سطح (+۱، 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 اندازه‌گیری شد. نانوجاذب عامل‌دار 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 آزمایش‌ها شامل زمان تماس (۶۰-۵ دقیقه)، میزان جاذب (۵-۱ گرم بر لیتر)، غلظت ماده رنگزا سبز (تا ۱۰۰۰ گرم بر لیتر) و pH مختلف بوده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی، نانو ساختار بودن جاذب را تأیید نمود. مقدارهای بهینه طراحی آزمایش برای حذف ماده رنگزا، برای نانوجاذب آنزیمی پنج میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس ۴۵ دقیقه تعیین شد.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۱۶

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۱۲/۲۲

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1402.14.1.4.9

واژه‌های کلیدی:

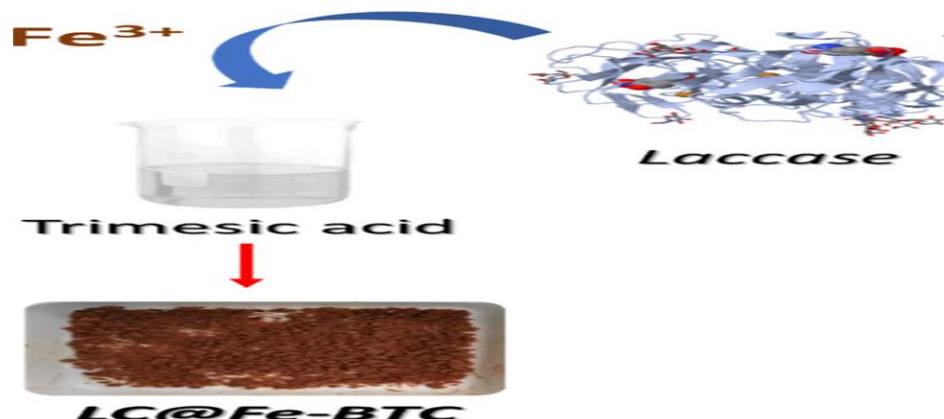
نانو کامپوزیت

ساختار آلی فلزی

عامل آنزیم لاکاز

حذف ماده رنگزا

جاذب



۱- مقدمه

در ساختار مواد رنگزا وجود حلقه بنزنی باعث سمیت شده و آن را از نظر زیستی غیرقابل تجزیه می‌سازد. مواد رنگزا باعث جهش‌های ژنی در انسان و آبزیان نیز می‌شوند. ماده رنگزا سبز مستقیم ۶، 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 هموگلوبینی، تشنج و تنگی نفس در انسان خواهد شد (۱). ساختار ماده رنگزا سبز مستقیم ۶ در (شکل ۱) آمده است (۲-۱).

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 فرایندهای جذبی، امکان استفاده مجدد از جاذب، کاربرد این فرایند را از لحاظ اقتصادی توجیه می‌کند. در میان مواد جاذب مزوپور سیلیسی، خانواده MCM^۱ و SBA^۲ 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. برای 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 شکل نیمی از مکان‌های هشت وجهی و یک هشتم مکان‌های چهار وجهی با یون‌های سه ظرفیتی آهن پر شده است (۶).

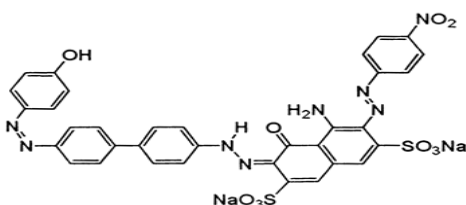
با افزودن مقدار مشخصی از آنزیم لاکاز (شکل ۲) بر روی این نانو ذرات، مواد خوشه‌ای شکلی تولید می‌شود که می‌توان از آن برای حذف مواد رنگزا از پساب استفاده کرد، بنابراین مواد نانو ساختار با خواص مغناطیسی و الکتریکی شاخص به موادی با پوشش آنزیمی و بر پایه مغناطیسی تبدیل می‌شوند (۷، ۸). نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی 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 تثبیت آنزیم بر روی نانوکامپوزیت‌ها آلی فلزی، می‌توان از

آنزیم ارزان قیمت در فرایندهای متوالی رنگبری و حذف ماده رنگزا سبز ۶ 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، کاتالیزور اکسیدشدن 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 رنگ‌زدایی 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 آنزیم‌دار که فرایند لایه نشانی آنزیم لاکاز بر روی آن انجام شده است، جداسازی ماده رنگزای سبز ۶ 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 طراحی شد و عامل زمان، مقدار ماده جاذب و غلظت محلول ماده رنگزا در سه سطح (+۱، ۰، -۱) انتخاب شده و مورد بررسی قرار گرفت

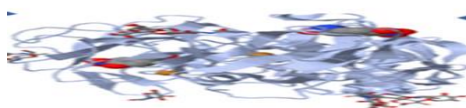
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

ترکیبات مورد استفاده در این تحقیق شامل لاکاز آنزیم بر پایه اسپرژیلوس نایچر محصول شرکت نوردپسک، ماده رنگزای پودری مستقیم سبز ۶، اسید بنزن تری کربوکسیلیک (H_3BTC)، حلال N، N- دی متیل فرمامید، اتانل، متانل (OH) Me، نیترات آهن نه آبه ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)، اسید نیتریک، هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک ساخت مرک آلمان می باشد.



شکل ۱: ساختار مولکولی ماده رنگزا مستقیم سبز ۶ (۱).
Figure 1: Molecular structure of green direct dye 6 (1).



شکل ۲: ساختار آنزیم لاکاز (۱۱).
Figure 2: Structure of laccase enzyme (11).

¹ Mobil Composition of Matter

² Santa Barbara Amorphous type material

۲-۲- دستگاه‌ها

برای آماده‌سازی و آنالیز نمونه‌ها از طیف‌سنج پراکندگی پرتو ایکس فیلیپس با طول موج $1/540.56 \text{ \AA}$ ، 30 mA و 40 kV ، طیف‌سنج فرسرخ 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 ^1XRD و برای بررسی ریخت‌شناسی نمونه جاذب از میکروسکوپ الکترونی استفاده شده است.

۳-۲- روش کار

۱-۳-۲- تهیه پودر جاذب

با افزودن استوکیومتری 10 میلی مول نیترات آهن و اسید بنزن تری کربوکسیلیک و انحلال در 30 میلی لیتر دی متیل فرمامید محلولی با غلظت $0/3$ مولار تهیه شد. نسبت مولی نیترات فلزی به اسید 1 به 1 در نظر گرفته شد و تا رسیدن به محلولی یکنواخت عملیات هم‌زدن ادامه یافت. پس از انجام صاف کردن، بلورهای به رنگ قهوه‌ای از ماده رنگزا بدست آمد. بلورهای بدست آمده با آب یون‌زدایی شده و اتانل (20 میلی‌لیتر در 3 میلی‌لیتر) چند بار شستشو داده و سپس در دمای 100 درجه سانتی‌گراد به مدت 12 ساعت خشک و تکلیس شد. 7 گرم از نانو مواد خشک شده، به مدت دو روز در حمام گرم حاوی لاکاز با غلظت 1 ppm ، که در بافر فسفات سدیم $0/1$ میلی مولار حل شده است، به روش شیمیایی آنزیم‌دار شد. طرح‌واره سازوکار تهیه گام به گام نانو جاذب آنزیمی در شکل 3 آمده است ($10, 11$).

۲-۳-۲- حذف ماده رنگزا سبز ۶ توسط جاذب

درصد حذف ماده رنگزا و مقدار ماده رنگزا جذب شده بر روی جاذب آلی فلزی آنزیمی بر حسب میلی‌گرم بر گرم با رابطه‌های 1 و 2 محاسبه شده است. در این پژوهش شرایط مهم مؤثر بر فرایند جذب ماده رنگزا شامل غلظت ماده رنگزا، مقدار جاذب، و مدت زمان تماس با روش طراحی آزمایش مورد بررسی قرار گرفت. در این رابطه‌ها C_e غلظت تعادلی و C_0 غلظت اولیه ماده رنگزا بر حسب ppm است، همچنین q_e ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم است و M

نسبت وزن جاذب بر حسب گرم بر حجم محلول است.

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

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

۳- بحث و نتایج

۱-۳-۱- مشخصه‌یابی جاذب

روش پرتو ایکس برای تعیین خواص کیفی و جهت‌گیری بلور مورد استفاده قرار گرفت، وجود پیک‌های تیز، نشان از خلوص، بلورینگی و تک فاز بودن ماده است. با اطلاعات شدت و پهنای پیک می‌توان متوسط قطر ذرات بلور را از رابطه شرر محاسبه نمود. در رابطه 3 ، L (یا D) قطر متوسط ذره، K ثابت شرر ($0/9$)، λ طول موج پرتو ایکس ($1/540.60$ انگستروم)، θ زاویه پراش هر قله و β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه (رادیان) است. تصویر پرتو ایکس نانو جاذب آنزیم‌دار و بدون آنزیم، در دمای 50 درجه سانتی‌گراد و زمان 120 دقیقه در شکل 4 آمده است. پیک‌های تیز در 11 ، 19 ، 24 ، 28 و 34 درجه در هر دو ماده دیده می‌شود. تفاوت قابل توجهی در شدت بیشتر طیف نمونه Fe-BTC با آنزیم وجود دارد. میانگین اندازه بلوری D با استفاده از رابطه 3 ، $41/4$ نانومتر بدست آمد.

$$L = D = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (3)$$

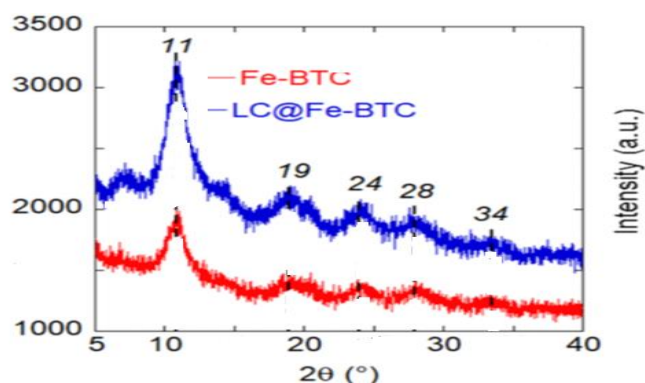
تصویر میکروسکوپ الکترونی آنزیم لاکاز، ساختار آلی فلزی Fe-BTC و ساختار آلی فلزی آنزیمی LC@Fe-BTC در (شکل 5) نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده، تصویر Fe-BTC و LC@Fe-BTC، آگلومره یا کلوخه‌هایی از ذرات نامنظم را نشان می‌دهد. نمونه‌های آلی فلزی هر دو دارای اندازه نانومتری است. ریخت‌شناسی سطحی بلور LC@Fe-BTC، نامنظم‌تر است. کپسوله‌کردن لاکاز و بی‌حرکت نمودن این آنزیم در Fe-BTC، منجر به تغییراتی در ریخت‌شناسی 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 بی‌شکل و تا حدودی مشابه است.

¹ X Ray Diffraction

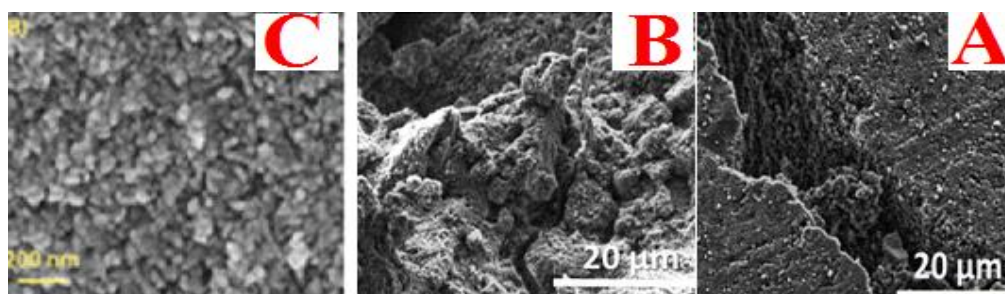


شکل ۳: طرح‌واره سازوکار تهیه گام به گام نانو جاذب آلی فلزی آنزیمی.

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



شکل ۴: تصویر پراش پرتو ایکس Fe-BTC و LC@Fe-BTC.
Figure 4: X-ray diffraction patterns of Fe-BTC and LC@Fe-BTC.



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی از سمت راست (A) Fe-BTC، (B) LC@Fe-BTC و (C) آنزیم لاکاز (LC).
Figure 5: SEM images of of the right enzyme , B) LC@Fe-BTC, and C) laccase enzyme.

دلیل اینکه pH، در بررسی‌ها حذف شده، این است که، با در نظر گرفتن ۴ مشخصه آزمایش‌ها و همچنین تفسیرها دشوار است، بنابراین مشخصه‌های کم اهمیت‌تر یا بهینه کنار گذاشته شد، در محیط اسیدی و رقابت میان رنگ کاتیونی و کاتیون هیدرونیوم، میزان جذب کاهش می‌یابد، پس این مشخصه نادیده گرفته خواهد شد.

طبق مقادیر تعیین شده توسط مدل، برای هر عامل ۱۵ آزمایش انجام گرفت، که ویژگی آن‌ها در (جدول ۲) آمده است. نرم افزار انتخاب شده، آزمایش‌ها را طراحی می‌کند که مدل بدست آمده با رابطه ۴ نشان داده می‌شود و نمودار تاثیر عامل اولیه، بر هم کنش عامل‌ها و پاسخ سطح براساس جدول تحلیل واریانس آنوا رسم شده است (۱۴-۱۲). در شکل ۶ رابطه بین درصد حذف پیش‌بینی 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، رابطه به دست آمده از برازش پاسخ سطح برای R، به صورت رابطه ۶ است.

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

۲-۳- روش طراحی آزمایش

نتایج با روش آماری سطح پاسخ (RSM) در سطح‌های سه‌گانه و ۳ متغیر (جدول ۱) و با نوع طراحی بصورت طراحی بصورت مرکب مرکزی^۱ 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

برای طراحی و ارزیابی متغیرها در ۳ سطح و با استفاده از نرم‌افزار، پاسخ با استفاده از (رابطه رگرسیونی درجه دوم (۳) (رابطه ۴) محاسبه شد، که در آن: β_j : ضریب خطی، β_{ij} : مجذور ضریب، β_{jk} : ضریب برهم کنش (ضرایبی که ثابت‌های برازش هستند)، X_i, X_j^2, X_j, X_k : متغیرهای مستقل، β_0 : عرض از مبدا و Y پاسخ است.

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

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

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

¹ Central Composite

جدول ۱: محدوده متغیرها در روش CCD.

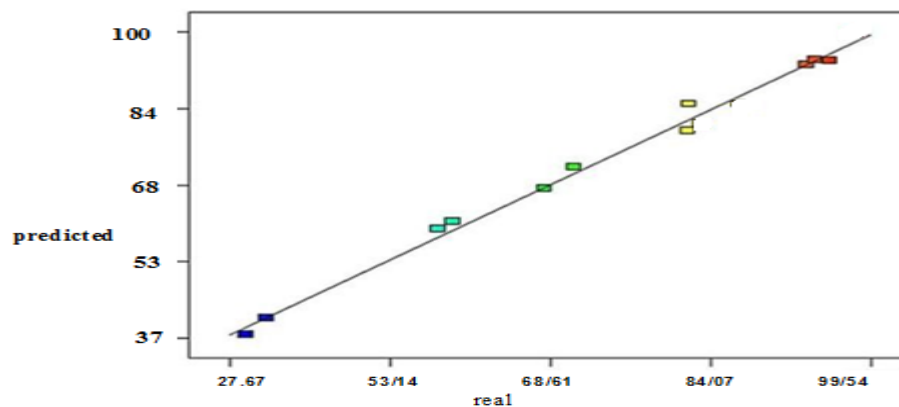
Table 1: Range of variables in CCD method.

Variables	Symbol	Low	Medium	High
		-1	۰	1
Time (minutes)	A	5	32.5	60
Dye concentration (mg/L)	B	90.67	397.15	611.39
Adsorbent ((g/L)	C	1	3	5

جدول ۲: ویژگی ماده رنگزای سبز ۶ و سایر اجزا در طراحی آزمایش‌ها.

Table 2: 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



شکل ۳: درصد حذف رنگ پیش‌بینی 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.

همچنین هم‌زمان بر دو مشخصه با نرم افزار Expert 7.0.0 Trial رسم شده است. با بررسی نمودارهای سطح پاسخ می‌توان دید که رابطه بین مشخصه‌ها معنی‌دار است.

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 پر شدن مکان‌های خالی جاذب، روند ثابت می‌گیرد. از طرفی افزایش درصد حذف با افزایش مقدار جاذب نیز مطابق با افزایش مکان‌های فعال جاذب، قابل توجیه است.

در بررسی تأثیر مقدار جاذب آنزیمی، مقادیر مختلف از جاذب آنزیم‌دار آلی فلزی در شرایط غلظت اولیه رنگ ۱۰ میلی‌گرم 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).

همچنین با افزایش غلظت محلول، درصد حذف کاهش می‌یابد (شکل ۹). این کاهش جذب این گونه توجیه خواهد شد که با افزایش غلظت محلول، نسبت مکان‌های خالی جاذب به مقدار رنگ کم می‌شود 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 مکان‌های آنزیم‌دار سطح جاذب در ارتباط بود و با افزایش غلظت ماده رنگزا، مقدار حذف افزایش یافت.

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

ارزیابی آماری (رابطه ۶) با انجام آزمون F که معیاری از انحراف داده‌ها نسبت به میانگین است و آنالیز واریانس آنوا مدل درجه دوم پاسخ سطح، انجام شده است. داده‌های آنوا دقت این مدل را تأیید می‌کند. مقدار F (برابر با ۷۳)، برای این مدل بسیار بالا است و این نشان می‌دهد که مدل نتیجه‌های آزمایش را به خوبی پیش‌گویی کرده است. مقدار عددی P نیز کمتر از ۰/۰۰۵ و نشان از معنادار بودن این مدل است. در این مدل مشخصه‌های BC، C²، A²، C، B و A شاخص هستند. همچنین رابطه به دست آمده از برازش پاسخ سطح برای q، به صورت رابطه ۷ است.

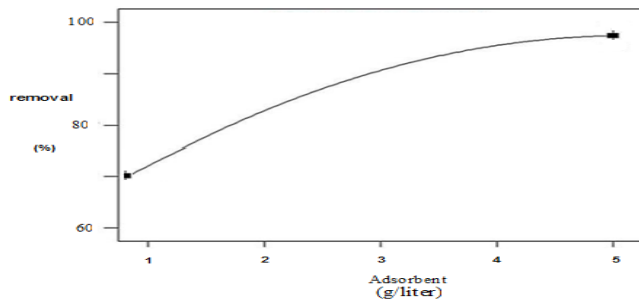
$$q = 101/63 + 16/48 A + 65/67 B - 50/71 C + 10/23 AB - 15/44 AC - 23/94 BC - 3/80 A^2 - 13/44 B^2 + 23/17 C^2 \quad (7)$$

که در این مدل نیز مقدار $p < 0/0001$ و مقدار F برابر با ۵۶/۴۵ است. مشخصه‌های C²، AC، BC و C، A، B در این مدل اثرگذار هستند. ارزیابی آماری رابطه (۶) با انجام F تست و آنالیز واریانس ANOVA مدل درجه دوم پاسخ سطح صورت گرفته و نتیجه آن در جدول ۳ آمده است. داده‌های ANOVA دقت این مدل درجه دوم را تأیید می‌کند. F معیاری از انحراف داده‌ها از میانگین است. برای مدلی که نتیجه‌های آزمایش را با موفقیت پیش‌گویی می‌کند F بسیار بالا و P کمتر از ۰/۰۰۵ نشان از معنی‌دار بودن مدل است، مقدار F حدود ۷۲ و مقادیر R² pred و R² adj به ترتیب ۰/۰۹۷۸۶ و ۰/۹۳۳۳ بوده و با هم در تطابق و نشان‌دهنده دقت خوب مدل بکار رفته است (هرچه این عدد به ۱ نزدیکتر باشد مناسب‌تر است). از سویی اثر سه متغیر بر درصد جداسازی رنگ و مقدار جذب شده در شکل‌های ۷ تا ۹ نشان داده شده است. در هر شکل، نمودارهای سطح پاسخ به عنوان تابعی از یک مشخصه و

جدول ۳: پاسخ P و F بدست آمده برای درصد R.

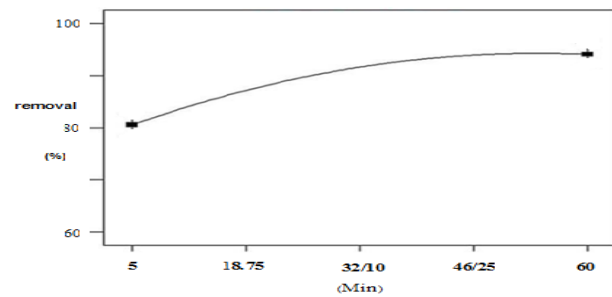
Table 3: P and F response values obtained from surface response analysis for response %R.

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 ²	20.00	0.0066
B ²	4.25	0.0942
C ²	40.01	0.0015



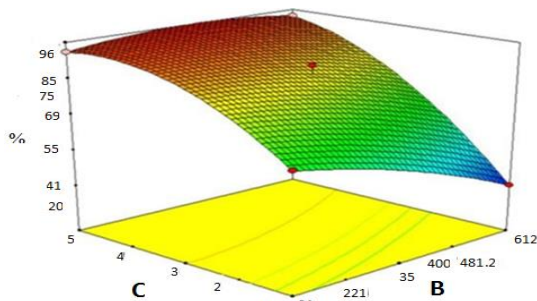
شکل ۸: اثر غلظت جاذب بر حذف رنگ.

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



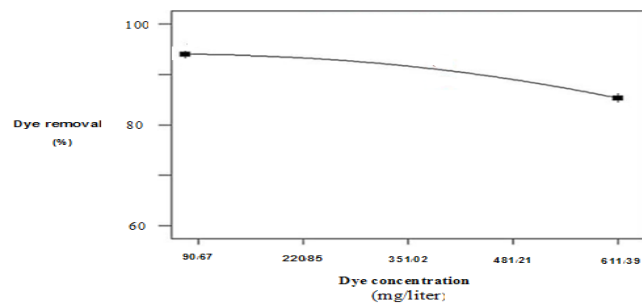
شکل ۷: اثر زمان بر حذف رنگ.

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



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.



شکل ۹: اثر غلظت رنگ بر حذف و جداسازی.

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

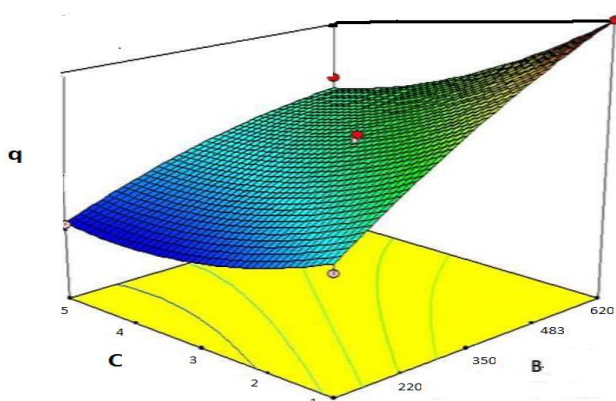
مانع جذب یون‌های منفی شده و برای جذب یون‌های کاتیونی کاربردی‌تر است. بنابراین کارایی فرایند جذب به شدت وابسته به گروه‌های عاملی موجود روی سطح برای جذب یک نوع آلاینده خاص است. افزایش حذف با افزایش مقدار جاذب به علت افزایش سطح جاذب و میزان دسترسی بیشتر به مکان‌های جذب و تجزیه آنزیمی است زیرا با افزایش سطح فعال کاتالیزور، مقدار رنگبری نیز افزایش می‌یابد. دلیل این موضوع، همپوشانی محل‌های جذب بر سطح جاذب و تجزیه آنزیمی در فاز نخست است و سپس این تجمیع توان‌ها منجر به ثبات در تعداد محل‌های جذب و در نتیجه ثبات در بازده و میزان جذب شده است. با افزایش جاذب مکان‌های آزاد برای جذب افزایش می‌یابد، و تمام مولکول‌های ماده رنگزا، جذب مکان‌های فعال آنزیمی بر روی سطح جاذب می‌شوند و افزایش بیشتر جاذب (با ثابت ماندن غلظت ماده رنگزا) و در نتیجه افزایش بیشتر سطوح آزاد، موجب 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 همکارانش بر روی حذف ماده رنگزای آزو نارنجی ۷ به‌وسیله جاذب نانولوله‌های کربنی تک‌لایه و همچنین نتایج تحقیق ششمانی و همکارانش بر روی حذف ماده رنگزای آزو نارنجی به‌وسیله جاذب کیتوزان، همخوانی دارد.

پاسخ P و F بدست آمده برای پاسخ q در (جدول ۴) آمده است. با توجه به مقدار A، B، C، AC، BC، C^2 و مشخص می‌شود که این مشخصه‌ها دارای اهمیت است. همچنین مقادیر R^2 pred و R^2 adj به ترتیب ۰/۹۷۲۷ و ۰/۸۴۴۵ بوده که در تطابق نسبی هستند. بر اساس نتایج بدست آمده، میزان جاذب تأثیر برعکس بر مقدار q داشته است. اگرچه با افزایش میزان ماده جاذب آلی لزی آنزیمی، مقدار رنگ بیشتری قابل جذب است اما در واحد جرم جاذب این مقدار روند کاهشی به خود می‌گیرد. از سوی دیگر در (شکل ۱۱) مشاهده می‌شود که با در نظر گرفتن تأثیر هم‌زمان زمان و میزان جاذب، تأثیر زمان ناچیز بوده و به تقریب خنثی می‌شود. در (شکل ۱۲) تأثیر هم‌زمان غلظت ماده رنگزا و میزان q رسم شده است. در میزان‌های پایین، تأثیر غلظت ماده رنگزا بر مقدار q بیشتر است و در غلظت‌های بالاتر ماده رنگزا نیز، تأثیر میزان در مقدار q بیشتر است. در شرایط قلبیایی 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 جاذب الکترواستاتیکی میان ماده رنگزا با بار مثبت، و سطح جاذب افزایش می‌یابد و به این ترتیب جذب ماده رنگزا تا حد اشباع افزایش خواهد یافت. علت این رخداد، حضور گروه‌های سطحی بار منفی است که

جدول ۴: پاسخ F و P بدست آمده برای q.

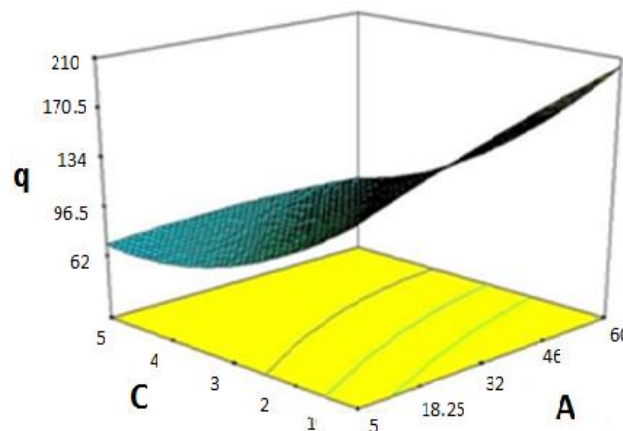
Table 4: P and F response values obtained from surface response analysis for response q.

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	01.0001
AC	7.16	0.1339
BC	17.52	0.0450
A2	0.40	0.0088
B2	4.64	1.0839
C2	15.99	0.0119



شکل ۱۲: اثر هم‌زمان ماده رنگزا و جاذب بر ظرفیت جاذب.

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



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

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

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 رنگزا از پساب می‌باشد و جذب ماده رنگزا بر روی این جاذب با قدرت جذب و انرژی بیشتری انجام می‌شود. بنابراین، این جاذب‌های نوین اصلاح‌یافته آنزیمی، در حذف ماده رنگزا مؤثرتر هستند. همچنین با استفاده از مقدار بهینه مشخصه‌های 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.

در این مطالعه، با افزایش زمان تماس بازده جذب ماده رنگزا زیادتر می‌شود که این ناشی از تعداد برخوردها و احتمال برخوردهای بیشتر میان ماده رنگزا و جاذب است، این نتایج با دست‌آوردهای حمزه و همکاران برای حذف ماده رنگزای آزو نارنجی ۷ و مطالعه گروک و هویی کی، برای حذف ماده رنگزای بلک ۵ همخوانی دارد (۲۴-۱۵).

همبستگی بسیار بالایی میان مقدار حذف ماده رنگزا و غلظت اولیه آن وجود دارد. اثر مقدار حذف ماده رنگزا با غلظت اولیه، با تعداد مکان‌های آنزیم‌دار موجود بر سطح جاذب در ارتباط است. با افزایش غلظت ماده رنگزا، 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 رنگزا، تعداد جایگاه‌های در دسترس برای اشغال کمتر شده و در نتیجه بازده فرایند کاهش می‌یابد (۲۷-۲۵).

تقدیر و تشکر

نویسنده از دانشگاه صنعتی قم، که در تامین امکانات اجرای این پژوهش نهایت همکاری را داشته و همچنین از دانشگاه ارومیه قدردانی می نماید

تعارض منافع

هیچگونه تعارض منافی در این مقاله توسط نویسندگان بیان نشده است.

۵- 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>.
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 fe3o4-febtc metal-organic framework. 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 uniuersity 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 hyperbranched 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, Hasanazadeh 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 Speseafic

- 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. Hosseine 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>.

How to cite this article:

Alizadeh R, Tahmasebee F. Metal organic framework nanocomposite adsorbents with enzyme function to remove direct green 6 dye pollution. *Stud Color World.* 2024;14(1)45-55. <https://dor1.net/dor/20.1001.1.22517278.1402.14.1.4.9> [In Persian].