

## ساخت کامپوزیت MOF-5/ آتروژل سلولزی و بررسی عملکرد آن در حذف ماده رنگزای متیلن آبی

محمد شیری، مجید حسین زاده، شهرزاد جوانشیر، سوده شیری

### مقاله پژوهشی

JSCW-2403-1188

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲-۱۲-۲۰

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۳-۰۴-۱۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳-۰۴-۱۱

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

م. شیری، م. حسین زاده، ش. جوانشیر، س. شیری "ساخت کامپوزیت MOF-5/ آتروژل سلولزی و بررسی عملکرد آن در حذف ماده رنگزای متیلن آبی"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ JSCW-2403-1188، 1402. 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 می شود.

## ساخت کامپوزیت MOF-5/ آئروژل سلولزی و بررسی عملکرد آن در

### حذف ماده رنگزای متیلن آبی

محمد شیری<sup>۱</sup>، مجید حسین زاده<sup>۲\*</sup>، شهرزاد جوانشیر<sup>۳</sup>، سوده شیری<sup>۴</sup>

۱- کارشناسی ارشد، دانشکده عمران، گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۸۴۶۱۳۱۱۴

۲- دانشیار، دانشکده عمران، گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۸۴۶۱۳۱۱۴

۳- دانشیار، دانشکده شیمی، گروه شیمی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۸۴۶۱۳۱۱۴

۴- دکتری، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴

\* hosseinzadeh\_m@iust.ac.ir

### چکیده

چارچوب‌های فلزی-آلی مواد متخلخلی هستند که به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فردی مانند قابلیت اصلاح‌پذیری، مساحت سطح زیاد، پایداری شیمیایی و مقاومت مکانیکی بالا از جمله پیش‌تازترین جاذب‌ها در حوزه جذب و شناسایی آلاینده‌ها می‌باشند. یکی از مشکلات اساسی این ساختارها در فرایند جذب، جداسازی آن‌ها در انتهای فرایند جذب به دلیل ساختار پودری شکل آن‌ها می‌باشد. در این مطالعه برای حل این مشکل از آئروژل و کامپوزیت ساختن آن با چارچوب فلزی-آلی سنتز شده استفاده شد. در این پژوهش کامپوزیت MOF-5/ آئروژل سلولزی با استفاده از سلولز استخراج شده از گیاه پامپاس ساخته شد و اثر آن برای حذف ماده رنگزای آبی (متیلن آبی) از محیط‌های آبی بررسی شد. مشخصه‌یابی کامپوزیت ساخته شده، به وسیله آنالیزهای تصویر میکروسکوپ الکترونی، پراش اشعه ایکس و IR بررسی گردید. میزان جذب آلاینده (ماده رنگزای کاتیونیک متیلن آبی) به وسیله دستگاه UV-vis نشان داد که میزان حذف ماده رنگزای کاتیونیک در pH قلیایی مقدار ۹۵ درصد در مدت زمان ۶۰ دقیقه است. همچنین اثر pH، زمان، غلظت مواد رنگزا بررسی گردید. استفاده مجدد از ماده جاذب مشخص نمود که بعد از ۳ بار استفاده تنها ۵ درصد از قدرت جاذب کاسته شد.

**کلمات کلیدی:** کامپوزیت MOF-5/ آئروژل سلولزی، پامپاس، تصفیه فاضلاب، ظرفیت جذب، ماده رنگزای متیلن آبی

## Synthesis of MOF-5 / Cellulose Aerogel Composite and Investigation of Its Performance in Removing Methylene Blue Dye

Mohammad Shiri<sup>1</sup>, Majid Hosseinzadeh<sup>2\*</sup>, Shahrzad Javanshir<sup>3</sup>, Soudeh Shiri<sup>4</sup>

1- Faculty of Civil Engineering, Department of Environmental Engineering, University of Science and Technology, Tehran, Iran, PO Box: 1684613114

2- Faculty of Civil Engineering, Department of Environmental Engineering, University of Science and Technology, Tehran, Iran, PO Box: 1684613114

3- Faculty of Chemistry, Department of Chemistry, University of Science and Technology, Tehran, Iran, PO Box: 1684613114

4- Research Group of Organic Dyes, Color Research Institute, Tehran, Iran, PO Box: 654-167654

### Abstract

Metal-organic framework (MOF) aerogels are porous materials with unique characteristics such as tunability, high surface area, chemical stability, and high mechanical strength, making them among the leading adsorbents in pollutant adsorption and identification. One of the fundamental challenges with these structures during the adsorption process is their separation at the end of the adsorption process due to their powdery nature. To address this issue, this study used aerogels and their composites with synthesized metal-organic framework (MOF). In this research, a composite of MOF-5/cellulose aerogel was fabricated using cellulose extracted from the cotton plant, and its effectiveness in removing an organic dye (methylene blue) from aqueous environments was investigated. Characterization was performed using electron microscopy, X-ray diffraction, and IR analysis. The adsorption of the pollutant (methylene blue cationic dye) was measured using a UV-vis spectrophotometer, showing a removal efficiency of 95% at alkaline pH within a 60-minute time frame. The effects of pH, time, and dye concentration were also examined. The reusability of the adsorbent material was demonstrated, with only a 5% reduction in adsorption capacity after three cycles of use.

**Keywords:** MOF-5/ cellulose aerogel composite .pampas .wastewater treatments .adsorption capacity .methylene blue dye.

با توجه به رشد سریع صنایع، آلودگی آب به موضوعی نگران کننده در سراسر جهان تبدیل شده است. بحران آب که توسط آلودگی آب تشدید می شود، تهدید بزرگی برای اقتصاد جهانی به شمار می رود که در تحریک درگیری های مدنی یا بین المللی و اختلال در عملیات و زنجیره تأمین در صنایع ظاهر می شود (۱). سالانه آلاینده های مختلفی از صنایع وارد منابع آب می شوند که در میان آن ها، مواد رنگزا پرکاربرد مانند متیلن آبی (۲) (MB) و اسید آبی (۳) (AB)، مهم ترین منابع آلاینده صنعتی هستند که از صنایع مختلفی مانند نساجی، آرایشی و بهداشتی، چرم، مواد غذایی، دارویی، مواد رنگزا و لاک، و صنایع خمیر و کاغذ نشأت می گیرند. براساس برآورد اخیر، سالانه حدود ۶۴ هزار تن ماده رنگزا در سراسر جهان تولید می شود که انتشار این رنگزاها در پسماند صنعتی به داخل آب، سلامت انسان و محیط زیست را به خطر می اندازد (۴). بیشتر مواد رنگزا غیر قابل تجزیه پذیر، سمی، سرطان زا، تحریک کننده پوست، و دارای اثرات آلرژیک و جهش ژنتیک هستند (۵-۷، ۳). روش ها و مواد مختلفی برای حذف مواد رنگزا استفاده می شود. در این میان موادی که بیشترین ظرفیت جذب را دارند، به عنوان ترکیبات مؤثرتر شناخته می شوند (۸-۱۱).

چارچوب های فلزی- آلی (MOFs) شبکه های متخلخل بلورین پلیمری تشکیل شده از گره های فلزی (یون ها یا خوشه های فلزی) متصل به لینکرهای آلی هستند که خود توسط پیوندهای کووالانت قوی به وجود آمده اند و شبکه های یک، دو یا سه بعدی را تشکیل می دهند. ویژگی های منحصر به فرد و چندوجهی MOFs آن ها را به موادی مناسب برای انواع مختلفی از کاربردهای پژوهشی و صنعتی تبدیل کرده اند. با این حال، مورفولوژی پودری چارچوب های فلزی آلی، کاربردهای آن را محدود می کند (۱۲). از جمله این راهکارها می توان به ترکیب مواد میکرو متخلخل مغناطیسی با MOF (۱۳)، کامپوزیت آئروژل با چارچوب های فلزی آلی (۱۴-۱۶) و ایجاد بستر مناسب (مانند لایه های اکسید فلزی یا مواد پلیمری) اشاره کرد تا ترکیبات MOF به صورت پایدار به دست آید.

آئروژل، یک نوع ماده متخلخل ویژه است که ویژگی های فیزیکی و شیمیایی برجسته دارد. این ویژگی ها شامل چگالی کم (از ۰.۰۰۰۳ تا ۰.۵۰۰ گرم بر سانتیمتر مکعب)، تخلخل بالا (از ۸۰ تا ۹۹/۸ درصد)، سطح مخصوص بزرگ (از ۱۰۰ تا ۱۶۰۰ مترمربع بر گرم) و فعالیت شیمیایی سطحی مناسب می شوند. آئروژل ها به سه گروه کلی: غیر آلی، آئروژل های آلی و هیبریدی با توجه به ترکیباتش باشد. آئروژل سیلیسی متداول ترین آئروژل های غیر آلی هستند با این حال، به دلیل شکنندگی آئروژل های غیر آلی، آئروژل های آلی (از پلیمرهای طبیعی یا ترکیبی) که انعطاف پذیرتر و کمتر شکننده هستند، استفاده می شوند. بایوپلیمرهای تجدید پذیر مانند سلولز، جایگزین اقتصادی و سازگار با محیط زیست برای پلیمرهای ترکیبی از منابع نفتی هستند (۱۷، ۱۸).

سلولز می تواند از منابع مختلفی استخراج شود که به طور عمده شامل گیاهان و اجزای مختلف گیاهان مانند ساقه برنج (۱۹)، کنف (۲۰)، پنبه (۲۱)، چوب (۲۲)، سیب زمینی و باگاس یا تفاله نیشکر است (۲۳). ویژگی های عملکردی سلولز، مانند طول زنجیره مولکولی، اندازه، درجه بلورینگی و پایداری حرارتی، توسط گونه گیاهی که از آن استخراج می شود و همچنین فرآیندهای استخراج استفاده شده در تولید آن، از جمله پیش عمل آوری، پس عمل آوری و فرآیندهای تجزیه، تعیین می شود؛ بنابراین، ساختار و عملکرد سلولز آئروژل ها تحت تأثیر منبع گیاهی قرار می گیرد که سلولز آن ها از آن استخراج شده است.

MOF-5 (چارچوب فلزی-آلی) است که ترکیبی از  $Zn_4O(BDC)_3$  (BDC = یون بنزن دی کربوکسیلات) است. MOF-5 ماده ای است که به دلیل داشتن مساحت سطح بالا، از زمانی که ساختار آن در سال ۱۹۹۹ منتشر شد، به شدت مورد توجه در ادبیات علمی قرار گرفته است. MOF-5 به دلیل ساختار متخلخل خود، در حوزه های مختلفی مانند تصفیه هوا (۲۴)، ذخیره گاز (۲۵)، تصفیه آب (۲۶) مورد مطالعه قرار گرفته است (۲۷). برای این منظور در این تحقیق، ابتدا کامپوزیت آئروژل سلولزی با MOF-5، سنتز می شود و ساختار آن قبل و پس از جذب توسط مواد رنگزا با استفاده از تجزیه زیرقرمز انتقال فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی می شود. همچنین، تأثیر عوامل محیطی مانند pH، زمان تماس، غلظت مواد رنگزا، مقدار جاذب و دما بر میزان جذب مورد بررسی قرار می گیرد. مدل های ایزوترمی لانگمویر، فروندلین و تمکین نیز برای بررسی رفتار تعادلی جذب، کارایی جاذب و تعیین ظرفیت جذب بیشینه استفاده می شوند. همچنین، از مدل های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم نیز برای بررسی رفتار سینتیکی فرآیند جذب سطحی استفاده می شود و مطالعات ترمودینامیکی نیز به منظور بررسی رفتار ترمودینامیکی جاذب انجام پذیرفت.

MOF ها، همراه با ماتریس آئروژل سلولز، خواص منحصر به فردی را از خود نشان می دهند. این مطالعه خواص جذب رنگ های کاتیونی را با استفاده از یک ماده کامپوزیت شامل MOF-5 و آئروژل سلولز بررسی می کند. MOF-5 به دلیل سطح استثنایی و تخلخل خود مشهور است، در حالی که آئروژل سلولزی بعنوان پشتیبانی کننده مناسب از این ساختار معرفی می شود. انتخاب رنگ های کاتیونی نشان دهنده هدف گیری رنگ های با بار مثبت، با هدف حذف موثر آنها از فاضلاب است. مزایای کامپوزیت MOF-5 / آئروژل سلولزی شامل افزایش ظرفیت جذب، بهبود پایداری و مناسب بودن برای کاربردهای در مقیاس بزرگ است. همچنین، یک رویکرد ساده و نوآورانه برای ساخت MOF های ساختاریافته با استفاده از گیاه پامپاس ارائه شد. آئروژل ها از طریق روش پایه سل-ژل و با خشک کردن انجمادی سنتز شدند. در نهایت ظرفیت کامپوزیت سلولز MOF-5/aerogel را برای جذب رنگ های آلی بررسی گردید.

## ۲- بخش تجربی

### ۱-۲- مواد

برای تهیه کامپوزیت MOF-5 و آئروژل سلولزی از روی نیترا ته ۶ آبه کشور ایران، تری اتیل آمین کشور ایران، دی متیل فرمامید (DMF) کشور کره، ۱۰۴ دی بنزن کربوکسیلیک اسید کشور کره، آکریل آمید شرکت مرک آلمان، سدیم هیدروکسید کشور ایران، اتانول ۹۹/۶ درصد کشور ایران، نیتریک اسید ۷۰ درصد کشور ایران و هیپوکلرید سدیم کشور ایران با درجه آزمایشگاهی تهیه شدند، همچون گیاه پامپاس از فضای سبز اطراف شهر تهران تهیه شد.

### ۲-۲- دستگاه‌ها

در این مطالعه برای سنتز کامپوزیت ساخته شده از دستگاه فراصوت<sup>۱</sup> مدل ۱۶۰۰ UPT ساخت ایران، دستگاه خشک کن انجمادی<sup>۲</sup> (VaCO<sub>2</sub>) کمپانی ZIRBUS ساخت آلمان استفاده شد. همچنین برای آنالیز جاذب سنتز شده از دستگاه طیفسنج زیر قرمز<sup>۳</sup> مدل Perkin Elmer ساخت آمریکا، دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی<sup>۴</sup> مدل Hitachi Su3500 ساخت ژاپن استفاده شد. به منظور تعیین غلظت ماده رنگزا از دستگاه UV-VIS مدل Shimadzu 1800 ساخت ژاپن استفاده شد.

### ۲-۳- روش‌ها

#### ۲-۳-۱- روش استخراج سلولز

در ابتدا گیاه پامپاس شسته شد و خرد گردید. این عمل به منظور افزایش مساحت سطح و افزایش برهمکنش‌های بعدی با معرف‌های شیمیایی است که در نتیجه نیاز به زمان کمتری برای هیدرولیز پلی ساکاریدهای ثانویه دارد. سپس مراحل قلیایی و اسیدی به شرح زیر انجام می‌شود.

مرحله قلیایی: در این مرحله گیاه پامپاس خرد شده با محلول‌های قلیایی واکنش می‌دهد و منجر به حذف لیگنین می‌شود و همی سلولز باقی می‌ماند. در این مرحله زمان و مقدار قلیا برای جلوگیری از تخریب نامطلوب سلولز و اطمینان از اینکه هیدرولیز فقط در سطوح فیبر اتفاق افتاد، باید به خوبی کنترل شود.

مرحله اسیدی: در این مرحله هیدرولیز همی سلولز با استفاده از محلول اسیدی رقیق برای تجزیه پلی ساکاریدها به قندهای ساده انجام می‌شود. همی سلولز به علت آمورف بودن آن، نسب به سلولز واکنش پذیرتر است لذا بیشتر در معرض واکنش تخریب هست. بعد از اتمام هیدرولیز اسیدی رنگ آن از قهوه‌ای به زرد تبدیل می‌شود، مخلوط با استفاده از پمپ خلأ فیلتر و شسته شد تا مخلوط خنثی شود. در مرحله آخر رنگ‌زدایی با استفاده از هیپو کلریت سدیم انجام می‌شود تا رنگ سلولز سفید گردد. مخلوط حاصله شسته شد تا خنثی شود، سپس در آون خشک گردید تا وزن آن ثابت گردد.

#### ۲-۳-۲- روش سنتز MOF-5

سنتز MOF-5 با استفاده از نمک روی نیترات دو آبه  $Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  و ترفتالیک اسید (TFA) به روش سالوترمال در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد و مدت ۲۴ ساعت، انجام شد.

#### ۲-۳-۳- روش ساخت کامپوزیت MOF-5/cellulose aerogel

فرآیندی که توضیح داده شد، شامل مخلوط کردن آکریل آمید با سلولز در یک حلال آب و به دنبال آن افزودن یک چارچوب فلزی-آلی است. سپس مواد با استفاده از دستگاه فراصوت به مدت ۱ ساعت با توان ۹۰ وات مخلوط و سونیک شد. در نهایت، مواد در دستگاه خشک کن انجمادی قرار داده شد، شکل 1a,b نشان‌دهنده کامپوزیت ساخته شده است.

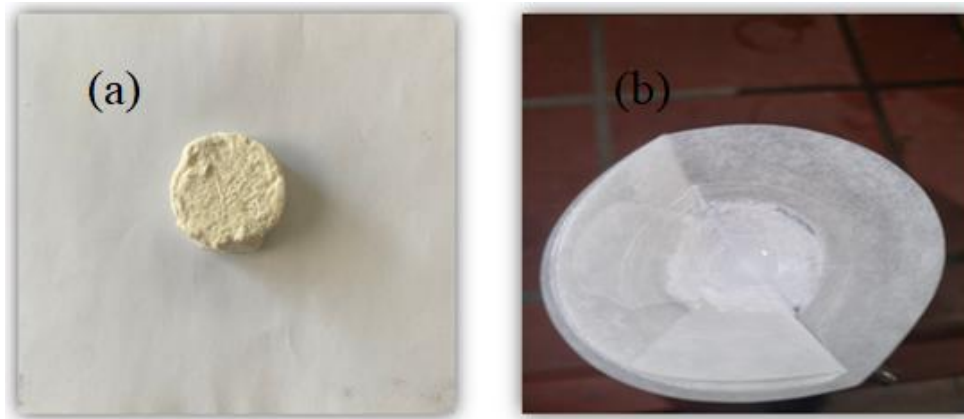
<sup>1</sup>Ultrasonic

<sup>2</sup> Freeze Dryer

<sup>3</sup> FTIR

<sup>4</sup> SEM

# مقاله پذیرفته شده



شکل ۱: (a) کامپوزیت ساخته شده بعد از قرار گرفتن در دستگاه خشک کن انجمادی (b) ماده ساخته شده بعد از صاف شدن

Figure 1: a) composite made after being placed in freeze dryer b) material made after smoothing

## ۲-۳-۱- تهیه محلول حاوی ماده رنگزا

محلول های حاوی ماده رنگزای متیلن آبی در غلظت های ۵،۲۵،۵۰،۱۰۰ ppm تهیه شد. همچنین دستیابی به بیشینه طول موج جذب، ماده رنگزای متیلن آبی توسط دستگاه طیف سنج (Shimadzu 1800 model) UV/VIS در محدوده طول موج بین ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر بررسی شد و طول موج 681 به عنوان حداکثر طول موج جذب تعیین گردید.

## ۲-۳-۴- روش اندازه گیری غلظت ماده رنگزای باقیمانده در محلول

پس از جذب ماده رنگزا، جذب کامپوزیتی توسط دستگاه سانتریفیوژ از محلول رنگی حذف شد و سپس غلظت ماده رنگزای باقی مانده در طول موج تعریف شده توسط دستگاه طیف سنج UV/VIS اندازه گیری شد و درصد حذف ماده رنگزا (R %) و ظرفیت جذب ( $q_t$ ) در زمان t توسط رابطه های ۱ و ۲ به دست آمد.

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

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

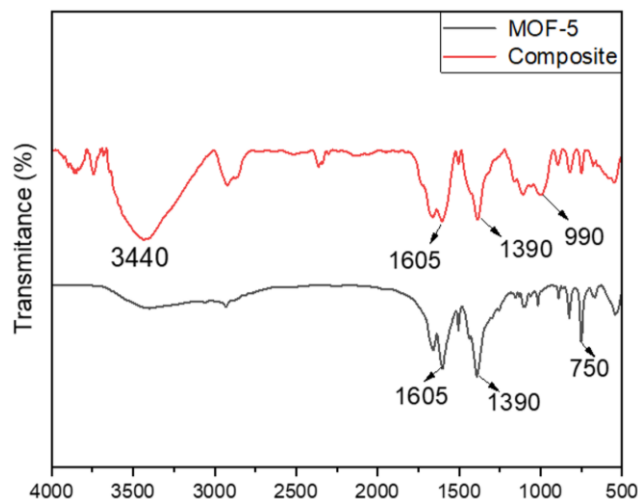
در این رابطه  $C_0$ ،  $C_t$  به ترتیب نشانگر غلظت اولیه و غلظت تعادلی ماده رنگزا (mg/lit)،  $V$ (L) حجم محلول و  $M$  (g) جرم جاذب است (۱۰، ۱۱).

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- شناسایی جاذب

#### ۳-۱-۱- آنالیز FT-IR

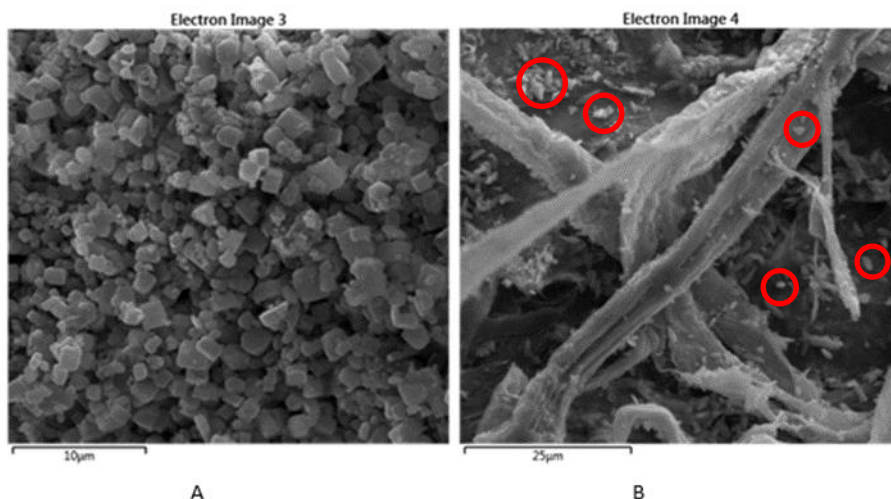
طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) برای MOF-5 در شکل ۲ نشان داده شده است. طیف FT-IR چندین پیک مشخصه مرتبط با ترکیب شیمیایی MOF-5 را نشان داده شده است. نوار جذب در حدود  $1590 - 1580 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه -COO- در پیونددهنده TPA است. یک قله تیز دیگر در حدود  $1506 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی  $C=C$  در پیونددهنده نسبت داده می شود. علاوه بر این، ارتعاش C-H در ارتعاش تغییر شکل خارج از صفحه بلوره های MOF-5 با دو باند قابل توجه  $2924$  و  $2826 \text{ cm}^{-1}$  نشان داده است که به عنوان اثرانگشت شیمیایی MOF-5 عمل می کند (۲۸). طیف FTIR همچنین شامل اطلاعاتی درباره کامپوزیت MOF-5/ سلولز آئروژل است. نوار جذب گسترده مشاهده شده در  $3400 \text{ cm}^{-1}$  به حضور گروه های هیدروکسیل (OH) در سطح کامپوزیت MOF-5/ آئروژل سلولز نسبت داده شده است. قله های  $1080 \text{ cm}^{-1}$  و  $1339 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب با ارتعاشات گروه های C-O و C-OH در ساختار کامپوزیت MOF-5/ سلولز آئروژل مطابقت دارند. علاوه بر این، نوار جذب در  $1367 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی پیوندهای C-N در ارتباط داده می شود (همان طور که در مرجع (۲۹) گزارش شده است).



شکل ۲: طیف FT-IR نمونه MOF-5 (a) و کامپوزیت ساخته شده (b) کامپوزیت ساخته شده  
**Figure 2:** FT-IR spectra of (a) MOF-5 sample and (b) the synthesized composite

### ۳-۱-۱- آنالیز SEM

مورفولوژی سطح، اندازه و شکل MOF-5 و کامپوزیت MOF-5 / آئروژل سلولز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تجزیه و تحلیل شد و تصاویر SEM در شکل ۳ نمایش داده شده است. در شکل 3A به وضوح بلوره‌های مکعبی نشان داده شده است. اندازه تقریباً یکنواخت، نشان‌دهنده شکل‌گیری موفقیت‌آمیز MOF است. در تصویر SEM کامپوزیت آئروژل سلولز / MOF-5 (شکل 3B) یک الگوی انباشته از آئروژل سلولز و بلوره‌های MOF-5 را در اطراف الیاف نشان داده شده است که نشان‌دهنده سنتز موفقیت‌آمیز است. این مشخصه از مناسب بودن کامپوزیت برای کاربردهای مورد نظر آن، مانند فرآیندهای مبتنی بر جذب یا اصلاح محیطی پشتیبانی می‌کند.



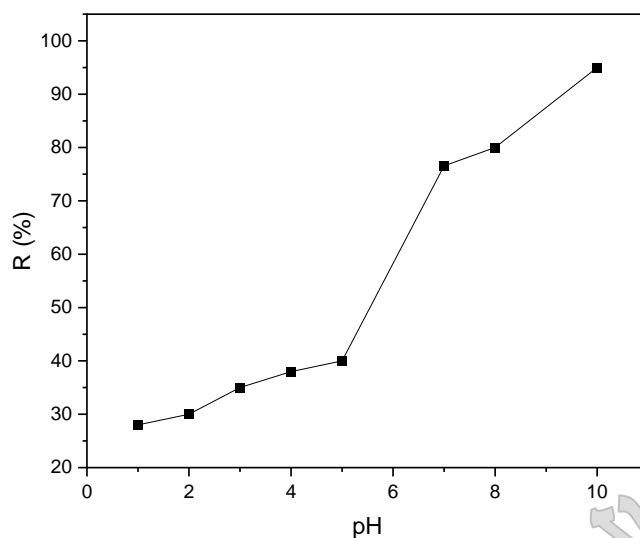
شکل ۳: تصاویر SEM نمونه‌های (A) MOF-5 و (B) کامپوزیت آئروژل سلولز / MOF-5.  
**Figure 3:** SEM images of samples A) MOF-5 and B) cellulose aerogel/MOF-5 composite.

### ۳-۲- عوامل مؤثر بر عملکرد جذب کامپوزیت

#### ۳-۲-۱- تعیین pH در نقطه بار صفر (pH<sub>ZPC</sub>)

pH پارامتر بسیار مهمی است که بر روی فرایند جذب تأثیر می‌گذارد. در مهندسی محیط‌زیست، pH<sub>ZPC</sub> یعنی pH در نقطه‌ای که بار خالص ذره صفر است و از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بر اساس مطالعات انجام‌شده قبلی MOF-5 دارای pH<sub>ZPC</sub> حدود ۷ است. (13,14) همچنین آئروژل سلولزی دارای pH<sub>ZPC</sub> حدود ۶/۸ است. از مفهوم pH<sub>ZPC</sub> چنین استنباط می‌شود که در pH بالاتر از pH<sub>ZPC</sub> سطح جذب دارای بار منفی و در pH پائین تر از pH<sub>ZPC</sub> سطح جذب دارای بار مثبت است. شکل ۴ اثر pH محلول را بر حذف ماده رنگزا

توسط کامپوزیت MOF-5/cellulose aerogel نشان می‌دهد. برای رنگ‌دانه کاتیونی متیلن آبی، بهترین pH برای جذب، pH قلیایی ۱۰ است.



شکل ۴: اثر pH بر روی میزان جذب در وزن جاذب ۰.۱ گرم و غلظت ماده رنگزا 50 ppm

Figure 4: The effect of pH on the adsorption in the adsorbent weight of 0.1 g and the dye concentration of 50 ppm

### ۳-۲-۲- دوز جاذب

برای مطالعه اثر مقدار جرم جاذب در فرایند حذف، مقادیر بین ۱ تا ۱۰ میلی‌گرم از جاذب یعنی کامپوزیت MOF-5 / cellulose aerogel برای جذب انتخاب شد که مقادیر ۳۰ تا ۷۶ درصد برای میزان جذب متیلن آبی ثبت شد که نشان‌دهنده افزایش چشمگیر درصد جذب متیلن آبی توسط کامپوزیت سنتز شده است که دلیل این افزایش راندمان، بیشتر شدن سایت‌های فعال جاذب در فرایند جذب است. نتایج در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: مقدار بهینه دوز جاذب در pH برابر با ۷.۲، وزن جاذب ۰.۱ گرم و مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه.

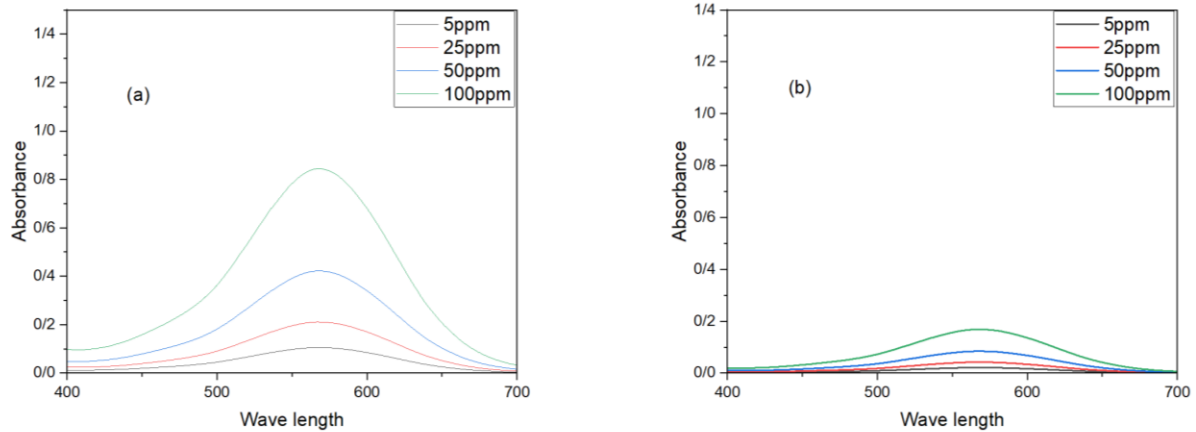
Table 1: Optimum adsorbent dose at pH equal to 7.2, adsorbent weight 0.1 g and contact time 60 minutes.

Entry	MOF	Adsorption%
Composite	0.01	30 %
Composite	0.1	76%

### ۳-۲-۳- UV-VIS

ماده رنگزا متیلن آبی از آلاینده‌های متعدد برای بررسی ظرفیت جذب کامپوزیت آنروژل سلولز/ MOF-5 انتخاب شد. برای ارزیابی عملکرد جذب کامپوزیت، از یک اسپکتروفتومتر UV-Vis استفاده کردیم که به‌طور خاص جذب را در طول موج ۶۸۱ نانومتر برای متیلن آبی اندازه‌گیری می‌کند، استفاده شد. در این آزمایش، یک قطعه کوچک از کامپوزیت آنروژل سلولز/ MOF-5 در محلول‌های حاوی ماده رنگزا متیلن آبی غوطه‌ور شد. با گذشت زمان، رنگ محلول به تدریج کاهش یافت و در نهایت بی‌رنگ شد. به‌طور هم‌زمان، پیک جذب UV-Vis در ۶۸۱ نانومتر کاهش قابل توجهی را نشان داد، همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، جالب اینکه رنگ خود قطعه آنروژل از سفید به آبی تبدیل شد. این تغییر نشان می‌دهد که کامپوزیت آنروژل سلولز MOF-5 به‌طور مؤثر مولکول‌های متیلن آبی را جذب می‌کند. برای بررسی غلظت اولیه ماده رنگزای متیلن بلو بر روی جذب، چهار محلول ۱۰۰ میلی لیتری در غلظت ۵، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ ppm تهیه شد. به هر یک از محلول‌ها مقدار ۰.۱ گرم جاذب اضافه شده و به مدت ۱۲۰ دقیقه در دستگاه همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس مقادیر جذب محلول‌ها با کمک دستگاه اسپکتروفتومتری بررسی گردید و با توجه به بررسی‌های انجام شده، بیشترین مقدار جذب در غلظت ۵۰ ppm بدست آمد.



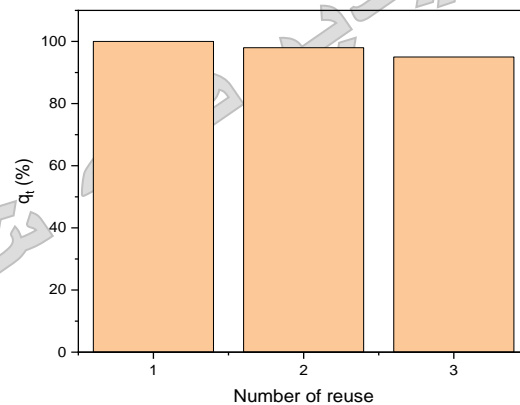


شکل ۵: طیف UV-Vis محلول‌ها (a) قبل از و (b) بعد از قرار گرفتن در معرض کامپوزیت آئروژل سلولز MOF-5 نشان می‌دهد. در pH برابر با ۰.۱۰، وزن جاذب ۰/۱ گرم و مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه

**Figure 5:** Illustrates the UV-Vis spectra of solutions before (a) and after (b) exposure to MOF-5 cellulose aerogel composite. At pH equal to 7.8, adsorbent weight 0.1 g and contact time 180 minutes.

### ۳-۲-۴- مطالعه استفاده مجدد کامپوزیت MOF-5 / cellulose aerogel

شکل ۶ نتیجه بازیابی و استفاده مجدد از کامپوزیت MOF-5 / cellulose aerogel را نشان می‌دهد. اتانول رقیق به‌عنوان عامل شستشو برای آبی اسید استفاده شد. پس از سه‌چرخه بازیابی و استفاده مجدد، ظرفیت جذب کامپوزیت تنها ۵ درصد کاهش یافت.



شکل ۶: نتایج بازیابی و استفاده مجدد از کامپوزیت در pH برابر با ۰.۱۰، وزن جاذب ۰.۱ گرم و مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت ماده رنگزا ۵۰ ppm.

**Figure 6:** Recovery and reuse results of the composite at pH equal to 10, adsorbent weight 0.1 g, contact time 60 minutes, and dye concentration 50 ppm.

### ۳-۳- ایزوترم جذب

به‌طور کلی، ایزوترم جذب منحنی است که پدیده حفظ (یا آزادسازی) یا حرکت ماده از یک بستر متخلخل آبی یا محیط آبی به فاز جامد در دما و pH ثابت را توصیف می‌کند (۳۰). معادلات جذب (نسبت مقدار جذب‌شده با باقی‌مانده در محلول) زمانی ایجاد می‌شود که جذب‌شونده به مدت زمان کافی با جاذب در محلول تماس یافته و غلظت جذب‌شونده در محلول در یک تعادل دینامیکی با غلظت مرزی بین جاذب و جذب‌شونده باشد (۳۱، ۳۲). مدل‌های ایزوترم جذب در ارزیابی پیشرفت جذب و بررسی مکانیسم‌های جذب بسیار مهم هستند. در این مطالعه، داده‌های تعادلی کامپوزیت MOF-5/ سلولز آئروژل با استفاده از مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین همان‌طور که در معادلات ۳-۵ توضیح داده شده است، تجزیه و تحلیل شد. کاربرد این مدل‌های ایزوترم در تیمار جذب از طریق ارزیابی ضریب همبستگی ( $R^2$ ) مورد بررسی قرار گرفت.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \quad (۳)$$

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۴)$$

$$q_e = k. \ln C_e \quad (5)$$

ایزوترم جذب لانگمویر، ابتدا برای توصیف جذب فاز گازی به فاز جامد بر روی کربن فعال توسعه یافته است، به طور سنتی برای اندازه گیری و مقایسه عملکرد مختلف بایوجاذبها (۳۳) استفاده شده است. در فرمول بندی آن، این مدل تجربی جذب تک لایه را فرض می کند. شکل خطی مدل ایزوترم لانگمویر در معادله ۳ بیان شده است (۳۴).

ایزوترم فروندلیچ یک مدل تجربی است که فرآیندهای جذب غیرایده آل و قابل بازگشت را توصیف می کند و به تشکیل لایه تک لایه محدود نمی شود. پیشنهاد شده توسط هربرت فروندلیچ در سال ۱۹۰۶، این مدل یکی از قدیمی ترین روابط شناخته شده برای جذب است. ایزوترم فروندلیچ به ویژه برای دستگاه هایی که جذب چندلایه ای رخ می دهد مفید است و یک توزیع غیریکنواخت از گرمای جذب و آفینیتها روی یک سطح متنوع را در نظر می گیرد. نمایش ریاضی مدل ایزوترم فروندلیچ در معادله ۴ بیان شده است (۳۵).

ایزو ترم تمکین یکی از مدل های ایزو ترم های جذب است که برای توصیف رفتار جذب مولکول ها در فرآیند جذب گاز-مایع به سطح جاذب استفاده می شود. این مدل توسط دو محقق به نام های تمکین و پایپر در سال ۱۹۲۹ ارائه شد. ایزوترم تمکین به ویژه برای توصیف جذب مولکول ها در سطوح مختلف جاذبان نانوساختار و مسامی مورد استفاده قرار می گیرد. این مدل بر اساس فرضیه هایی درباره توزیع همگن مولکول ها در محلول و ماهیت سطح جاذب استوار است. از ایزو ترم تمکین برای توصیف فرآیند جذب مولکول ها با توجه به مشاهدات تجربی استفاده می شود. این ایزو ترم معمولاً به شکل رابطه های ریاضی برای توصیف نسبت مولکول های جذب شده به مقدار باقی مانده در محلول ارائه می شود. بیان ریاضی مدل ایزوترم تمکین با معادله ۵ نشان داده شده است (۳۶).

**جدول ۲:** نتایج ایزوترم جذب برای کامپوزیت MOF-5/آئروژل سلولز در pH برابر با ۱۰، وزن جاذب ۰.۱ گرم و مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت رنگزا ۵۰ ppm

**Table 2:** Adsorption isotherm data for MOF-5/cellulose aerogel composite at pH equal to 10, adsorbent weight 0.1 g, contact time 60 minutes, and dye concentration 50 ppm.

Isotherm	Parameters	MOF-5/cellulose aerogel composite
Langmuir	B	0.49
	$q_e$	60
	$R^2$	0.9753
Freundlich	$K_f$ (mg/g)	25.58
	n	6.16
	$R^2$	0.9514
Temkin	B	117.81
	Q	18.8
	$R^2$	0.7841

نتایج به دست آمده برای همه مدل ها در (جدول ۲) ارائه شده است. مقدار ضریب همبستگی  $R^2$  برای مدل لانگمویر برابر با ۰.۹۷۵۳ است که بالاتر از مقادیر محاسبه شده برای ایزوترم های فروندلیچ و تمکین است. بنابراین، به نظر می رسد که ایزوترم لانگمویر جذب رنگزا متیلن آبی توسط کامپوزیت MOF-5/آئروژل سلولز را بهتر توصیف می کند. مدل ایزوترم لانگمویر، بر اساس این فرض که جذب در مکان های یکنواخت روی سطح جاذب رخ می دهد، استفاده شد. طبق این مدل، هنگامی که سطح جاذب به طور کامل توسط رنگ پوشانده شود، جذب بیشتر در آن سطح متوقف می شود (۳۴).

qm نشان دهنده حداکثر ظرفیت جذب (همچنین به عنوان ظرفیت جذب لانگمویر شناخته می شود)، نشان دهنده حداکثر مقدار جذبی است که می تواند در واحد جرم جاذب در پوشش تک لایه جذب شود. با توجه به نتایج به دست آمده، حداکثر ظرفیت جذب برای کامپوزیت ساخته شده ۶۰ میلی گرم بر گرم است.

### ۳-۳-۱- مطالعه سینتیک جذب

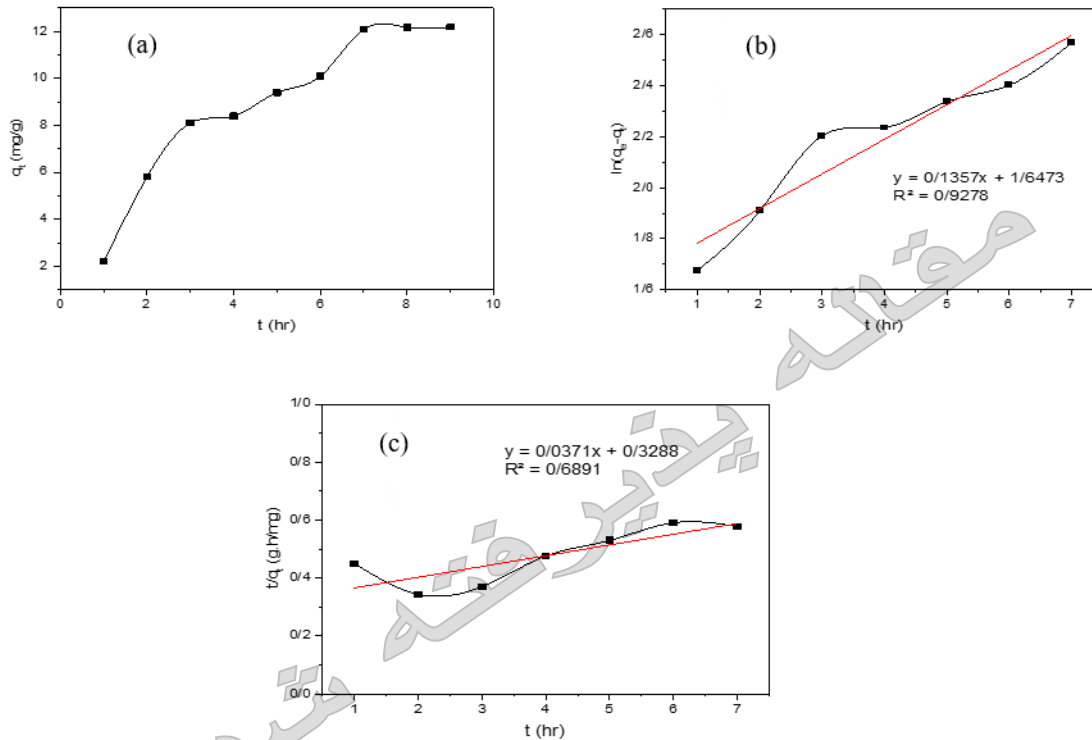
سینتیک جذب کامپوزیت آئروژل MOF-5/سلولز با استفاده از مدل های مختلف ریاضی در معادله ۶ و ۷ توضیح داده شد. در این زمینه،  $q_t$  (mg/g) و  $q_e$  (mg/g) به ترتیب ظرفیت جذب را در زمان t (دقیقه) و در حالت تعادل نشان می دهند.  $k_1$  و  $k_2$  ثابت های سرعت را برای سینتیک های جذب شبه مرتبه اول ( $\text{min}^{-1}$ ) و شبه مرتبه دوم ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) نشان می دهد.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

(7)

مدل‌های ریاضی برای محاسبه ضریب همبستگی ( $R^2$ ) و مقادیر ثابت نرخ آزاد (K) از طریق تحلیل رگرسیون استفاده می‌شود. این مقادیر اطلاعات ارزشمندی را در مورد سینتیک‌ها و مکانیسم‌های رهاسازی ارائه می‌دهند. نتایج نشان داده شده در شکل 7 و جدول 3 نشان می‌دهد که مدل سینتیکی شبه مرتبه اول بالاترین ضریب رگرسیون را نشان می‌دهد.



شکل 7: (a) تأثیر زمان تماس بر ظرفیت جذب MOF-5/آئروژل سلولز (b) مدل سینتیکی شبه مرتبه اول (c) مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و رنگزا متیلن آبی و جاذب MOF-5/آئروژل سلولز در pH برابر با 10، وزن جاذب 0.1 گرم و مدت زمان تماس 60 دقیقه غلظت رنگزا 50 ppm.

Figure 7: a) The effect of contact time on the adsorption capacity of MOF-5/cellulose aerogel, b) Pseudo-first-order kinetic model c) Pseudo-second-order kinetic model of acid blue dye and MOF-5/cellulose aerogel absorbent at pH equal to 10, absorbent weight 0.1 g, contact time 60 minutes, and dye concentration 50 ppm.

جدول 3: نتایج سینتیک جذب برای کامپوزیت آئروژل MOF-5/ سلولز در pH برابر با 10، وزن جاذب 0.1 گرم و مدت زمان تماس 60 دقیقه غلظت رنگزا 50 ppm

Table 3. Adsorption kinetic data for MOF-5/cellulose aerogel composite at pH equal to 10, absorbent weight 0.1 g, contact time 60 minutes, and dye concentration 50 ppm

Absorbant	$C_0$ Methylene Blue Dye (mg/l)	pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
		$k_1$	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$K_2$	$R^2$	$q_e$ (mg/g)
MOF-5/ cellulose aerogel	50	0.135	0.927	60	0.03	0.689	15.6

### ۳-۳-۲- مقایسه سایر جاذب ها

نتایج حداکثر ظرفیت جذب کامپوزیت آئروژل MOF-5/ سلولز برای جذب رنگ در جدول 4 ارائه شده است. نتایج به دست آمده ظرفیت

جذب خوب کامپوزیت MOF را در مقایسه با سایر جاذب ها نشان می دهد.

جدول ۴: مطالعات قبلی در مورد حداکثر مقادیر جذب شده

Table 4. Previous studies on maximum absorbed values

Adsorbent	Dye	Removal (%)	q <sub>m</sub> (mg/g)	Ref
MOF-199	Methylene blue	45	15.28	(36)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MIL-100 (Fe)	Methylene blue	75	49.41	(37)
Activated carbon	Methylene blue	80	46	(38)
<b>MOF-5/cellulose aerogel composite</b>	<b>Methylene blue</b>	<b>95</b>	<b>60</b>	<b>This Work</b>

#### ۴- بحث و نتیجه گیری

در این مطالعه، در ابتدا کامپوزیت MOF-5 / cellulose aerogel ساخته شد و عملکرد آن در حذف ماده رنگزای متیلن آبی به وسیله کامپوزیت MOF-5 / cellulose aerogel بررسی گردید. نتایج نشان داد که غلظت ۵۰ میلی گرم از ماده رنگزا در ۰.۱ گرم از ماده جاذب در شرایط خنثی، pH برابر با ۷.۸ در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به حذف ۷۶/۵۸ درصد رسیده است و در شرایط قلیایی pH برابر با ۱۰ در دمای محیط، مدت زمان کم تر از ۶۰ دقیقه به حذف ۹۵ درصد رسیده است که نشان دهنده تأثیر مهم pH در فرآیند حذف است. رفتار جذب ماده رنگزای متیلن آبی روی کامپوزیت MOF-5 / cellulose aerogel از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و ایزوترم لانگمویر پیروی می کند. جاذب MOF-5 / cellulose aerogel کارایی مناسب برای استفاده در چند سیکل متوالی دارد. این مطالعه روشی کارآمد برای حذف سریع ماده رنگزای متیلن آبی از آب است.

#### ۶- تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت دانشگاه علم و صنعت تشکر و قدردانی می کند.

#### ۷- تعارض منافع

در این مقاله هیچ تعارض منافی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

#### ۸- منابع

- Yang X, Tang Q, Jiang Y, Zhang M, Wang M, Mao L. Nanoscale ATP-responsive zeolitic imidazole framework-90 as a general platform for cytosolic protein delivery and genome editing. ACS.2019;141(9):3782-6. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b11996>. Epub 2019 Feb 8.
- Zhou Y, Wang D, Feng Q, Wu Q, Cao F, Jiang L, et al. A facile synthesis of a Ce-based MOF at room temperature for effective adsorption of methylene blue. Crys tEng Comm. 2024;26(14):2009-1. <https://doi.org/10.1039/D4CE00096J>
- El Messaoudi N, El Mouden A, El Khomri M, Bouich A, Fernine Y, Ciğeroğlu Z, et al. Experimental study and theoretical statistical modeling of acid blue 25 remediation using activated carbon from Citrus sinensis leaf. Fluid Ph. Equilib. 2023;563:113585 <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113585>
- Cao Y, Lu S, Cui W, Xu Y, Cao Z, Zeng Y. Adsorption desulfurization via  $\pi$ -complexation with Ag<sup>+</sup>-exchanged anionic metal-organic framework. I&EC Res. 2019;58(16):6704-11. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00617>
- Kitchamsetti N, Chakra CS, De Barros ALF, Kim D. Development of MOF based recyclable photocatalyst for the removal of different organic dye pollutants. Nanomater. 2023;13(2):336. <https://doi.org/10.3390/nano13020336>
- Lin J, Ye W, Xie M, Seo DH, Luo J, Wan Y, et al. Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater. Nat Rev Earth Environ . 2023;4(11):785-803. <https://doi.org/10.1038/s43017-023-00489-8>
- Hemashenpagam N, Selvajeyanthi S. Textile Dyes and Their Effect on Human Beings. Nanohybrid Materials for Treatment of Textiles Dyes: Springer; 2023. p. 41-60. [https://doi.org/10.1007/978-981-99-3901-5\\_3](https://doi.org/10.1007/978-981-99-3901-5_3)
- Solayman H, Hossen MA, Abd Aziz A, Yahya NY, Leong KH, Sim LC, et al. Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review. J Environ Chem Eng. 2023;11(3):109610. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109610>
- Khan MD, Singh A, Khan MZ, Tabraiz S, Sheikh J. Current perspectives, recent advancements, and efficiencies of various dye-containing wastewater treatment technologies. JWPE. 2023;53:103579.
- Taher T, Munandar A, Mawaddah N, Wisnubroto MS, Siregar PMSBN, Palapa NR, et al. Synthesis and characterization of montmorillonite-Mixed metal oxide composite and its adsorption performance for anionic and cationic dyes removal. Inorg Chem Commun. 2023;147:110231. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103579>
- Lawal IM, Soja UB, Hussaini A, Saleh D, Aliyu M, Noor A, et al. Sequential batch reactors for aerobic and anaerobic dye removal: a mini-review. CSCEE. 2023:100547. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100547>

12. Zhu L, Zong L, Wu X, Li M, Wang H, You J, et al. Shapeable fibrous aerogels of metal–organic-frameworks templated with nanocellulose for rapid and large-capacity adsorption .ACS nano. 2018;12(5):4462-8. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00566>
13. Aghayi- Anaraki M, Safarifard V. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MOF magnetic nanocomposites: Synthesis and applications. Eur J Inorg. Chem. 2020;2020(20):1916-37. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000012>
14. Shaheed N, Javanshir S, Esmkhani M, Dekamin MG, Naimi-Jamal MR. Synthesis of nanocellulose aerogels and Cu-BTC/nanocellulose aerogel composites for adsorption of organic dyes and heavy metal ions. Sci Rep. 2021;11(1):18553. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97861-9>
15. Lei C, Gao J, Ren W, Xie Y, Abdalkarim SYH, Wang S, et al. Fabrication of metal-organic frameworks@ cellulose aerogels composite materials for removal of heavy metal ions in water. Carbohydr Polym.2019;205:35-41 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.029>
16. Ma X, Lou Y, Chen X-B, Shi Z, Xu Y. Multifunctional flexible composite aerogels constructed through in-situ growth of metal-organic framework nanoparticles on bacterial cellulose. J Chem Eng. 2019;356:227-35. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.034>
17. Long L-Y, Weng Y-X, Wang Y-Z. Cellulose aerogels: Synthesis, applications, and prospects. Polymers. 2018;10(6):623 <https://doi.org/10.3390/polym10060623>.
18. Hoepfner S, Ratke L, Milow B. Synthesis and characterisation of nanofibrillar cellulose aerogels. Cellulose. 2008;15:121-9. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9146-8>
19. Zhou Y, Hu Y, Tan Z, Zhou T. Cellulose extraction from rice straw waste for biodegradable ethyl cellulose films preparation using green chemical technology. J Clean Prod. 2024;439:140839 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140839>
20. Manian AP, Cordin M, Pham T. Extraction of cellulose fibers from flax and hemp: a review. Cellulose. 2021;28(13):8275-94. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04051-x>
21. Zhai X, Xiang Y, Tian Y, Wang A, Li Z, Wang W, et al .Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from cotton fiber by enzymatic hydrolysis- assisted high- pressure homogenization. J Vinyl Addit Techn. 2021;27(4):781-94. <https://doi.org/10.1002/vnl.21849>
22. Vinhas S, Sarragaça M, Moniz T, Reis S, Rangel M. A New Microwave-Assisted Protocol for Cellulose Extraction from Eucalyptus and Pine Tree Wood Waste. Polym. 2023;16(1):20. <https://doi.org/10.3390/polym16010020>
23. Emenike EC, Iwuzor KO, Saliu OD, Ramontja J, Adeniyi AG. Advances in the extraction, classification, modification, emerging and advanced applications of crystalline cellulose: a review.Carbohydr Polym. 2023:100337. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100337>
24. Zhou J, Liu M, Bai S, Sun J, Wei J, Wang J. Well- Dispersed MOF- 5 on The Polyvinylpyrrolidone- Coated Random Lamellas of Clinoptilolites for Adsorptive Separation Performance of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>. Adv Sustain. Syst.2024;2300466. <https://doi.org/10.1002/adsu.202300466>
25. Yu S, Ai L, Qiao Y, Ju X. Li-decorated C48B12 and Li12C48B12-impregnated MOF-5 for hydrogen storage: A multi-scale simulation study. Int J Hydrogen Energy. 2024;69:570-5. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.123>
26. Zhang S, Ding J, Tian D, Su W, Liu F, Li Q, et al. Preparation of novel poly (sodium p-styrenesulfonate)/sodium alginate hydrogel incorporated with MOF-5 nanoparticles for the adsorption of Pb (II) and tetracycline. J Mol Struct. 2024;1300:137313. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.137313>
27. Cheng S, Li Y, Yu Z, Gu R, Wu W, Su Y. Waste PET-derived MOF-5 for high-efficiency removal of tetracycline.Sep Purif Technol. 2024;339:126490. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126490>
28. Jun B-M, Heo J, Taheri-Qazvini N, Park CM, Yoon Y. Adsorption of selected dyes on Ti3C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene and Al-based metal-organic framework. Ceram Int. 2020;46(3):2960-8. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.293>
29. Liu S, Zhang X, Wang J, Wu J, Jiang X, Xu M. Preparation of underwater superoleophobic polyimide mesh for oil/water separation via a simple Ce/Cu-MOF in-situ growth strategy Surf Coat Technol. 2021;421:127422. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127422>
30. Wang J, Wang X, Zhao G, Song G, Chen D, Chen H, et al. Polyvinylpyrrolidone and polyacrylamide intercalated molybdenum disulfide as adsorbents for enhanced removal of chromium (VI) from aqueous solutions.J Chem Eng. 2018;334:569-78. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.068>
31. Khan NA, Bhadra BN, Jhung SH. Heteropoly acid-loaded ionic liquid@ metal-organic frameworks: Effective and reusable adsorbents for the desulfurization of a liquid model fuel. J Chem Eng. 2018;334:2215-21. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.159>
32. Özacar M, Şengil İA. A two stage batch adsorber design for methylene blue removal to minimize contact time. J. Environ. Manage. 2006;80(4):372-9. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.10.004>
33. Hethnawi A, Nassar NN, Manasrah AD, Vitale G. Polyethylenimine-functionalized pyroxene nanoparticles embedded on Diatomite for adsorptive removal of dye from textile wastewater in a fixed-bed column. J Chem Eng. 389:320-404,2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.057>
34. Liang Z, Marshall M, Chaffee AL. CO<sub>2</sub> adsorption, selectivity and water tolerance of pillared-layer metal organic frameworks. Micropor Mesopor Mat. 2010;132(3):305-10. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.11.026>
35. Freundlich H. Über die adsorption in lösungen. Zeitschrift für physikalische Chemie. 1907;57(1):385-470.
36. Shao Y, Zhou L, Bao C, Ma J, Liu M, Wang F. Magnetic responsive metal–organic frameworks<sup>4</sup> nanosphere with core–shell structure for highly efficient removal of methylene blue. J Chem Eng. 2016;283:1127-36. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.051>
37. Zhang C-F, Qiu L-G, Ke F, Zhu Y-J, Yuan Y-P, Xu G-S, et al. A novel magnetic recyclable photocatalyst based on a core–shell metal–organic framework Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MIL-100 (Fe) for the decolorization of methylene blue dye. J Mater Chem. A. 2013;1(45):14329-34. <https://doi.org/10.1039/C3TA13030D>
38. Liu T, Li Y, Du Q, Sun J, Jiao Y, Yang G, et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. Colloids Surf B Biointerfaces. 2012;90:197-203. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.10.019>

# مقاله پذیرفته شده

مقاله پذیرفته شده