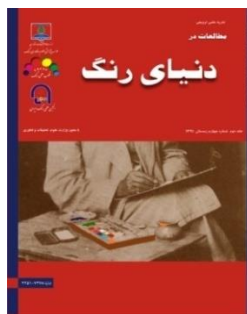


مقاله پذیرفته شده



حذف رنگزای مالاکیت سبز از پساب با استفاده از بیوکامپوزیت قالب فلز - آلی (ZIF-67) و پلیمر (کربوکسی متیل سلولز)

سحر آیار، حسن تاجیک، نیازمحمد محمودی، هادی فلاح معافی، بهاره ربیعی

JSCW-2406-1197

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳-۰۴-۰۲

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۳-۰۶-۱۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳-۰۶-۲۴

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

س. آیار، ح. تاجیک، ن. م. محمودی، ه. فلاح معافی، ب. ربیعی، "حذف رنگزای مالاکیت سبز از پساب با استفاده از بیوکامپوزیت قالب فلز - آلی (ZIF-67) و پلیمر (کربوکسی متیل سلولز)"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، JSCW-2406-1197، ۱۴۰۳. این فایل pdf مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. مکت مقاله توسط دفتر نشریه مطالعات در دنیای رنگ تهیه شده و قبل از چاپ برای ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می شود.

مقاله پذیرفته شده

حذف رنگزای مالاکیت سبز از پساب با استفاده از بیوکامپوزیت قالب فلز - آلی (ZIF-67) و پلیمر (کربوکسی متیل سلولز)

سحر آیار^۱، حسن تاجیک^{۲*}، نیازمحمد محمودی^۳، هادی فلاح معافی^۴، بهاره ربیعی^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹۹۶۱۳۷۷۶.

۲- دانشیار، دانشکده شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹۹۶۱۳۷۷۶.

۳- استاد، گروه محیط زیست، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴.

۴- دانشجوی پسادکتری، گروه محیط زیست، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴.

* tajik@guilan.ac.ir

چکیده

در این تحقیق، چارچوب ایمیدازولات زئولیتی ۶۷ (ZIF-67) و بیوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولز CMC/ZIF-67 (CMC/ZIF-67) سنتز شد. مواد سنتز شده با آنالیزهای مختلف شناسایی شدند. سپس از کربوکسی متیل سلولز و بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67 برای حذف رنگزای مالاکیت سبز استفاده شد. نتایج نشان داد که قابلیت حذف رنگزا با بیوکامپوزیت (۹۲/۳۵ درصد) بیشتر از پلیمر کربوکسی متیل سلولز (۹/۴۱ درصد) است. با افزایش دوز جاذب، درصد حذف مالاکیت سبز نیز افزایش می یابد. با افزایش دوز جاذب، مکان های فعال سطح جاذب در دسترس تر بوده و درصد حذف رنگزا بیشتر می شود. درصد حذف رنگزا در مقادیر ۱، ۲، ۳ و ۴ میلی گرم جاذب کامپوزیت به ترتیب ۲۵، ۵۴، ۷۹ و ۹۲.۳۵ درصد بود. با افزایش غلظت رنگزا، میزان حذف رنگزا کاهش یافت. میزان حذف رنگزا در غلظت های ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر با کامپوزیت به ترتیب ۹۲/۳۵، ۸۵، ۷۹ و ۷۱ درصد بود. وجود حلقه های ایمیدازول در ساختار ZIF-67 به عنوان لیگاند می تواند یکی از دلایل اصلی ظرفیت جذب بالای بیوکامپوزیت باشد. با توجه به پیوندهای دوگانه در حلقه های ایمیدازول، برهمکنش های انباشتگی $\pi-\pi$ با حلقه های آروماتیک مالاکیت سبز رخ می دهد. این برهمکنش ویژه بیوکامپوزیت را قادر می سازد تا ظرفیت بالای مالاکیت سبز را جذب کند. ایزوترم و سینتیک جذب رنگزا توسط بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67 از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کند.

واژگان کلیدی: سنتز و شناسایی، بیوکامپوزیت قالب فلز - آلی (ZIF-67) و پلیمر (کربوکسی متیل سلولز)، حذف آلاینده آلی

(رنگزا)، پساب

Removal of Malachite Green dye from wastewater using metal-organic mold biocomposite (ZIF-67) and polymer (carboxymethyl cellulose)

Sahar Ayar¹, Hassan Tajik^{*1}, Niyaz Mohammad Mahmoodi²,
Hadi Fallah Moafi¹, Bahareh Rabeie²

1- Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, Rasht, Iran.

2- Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran

* Corresponding author. Tajik2014@gmail.com

Abstract

In this research, the zeolitic imidazolate framework 67 (ZIF-67) and carboxymethyl cellulose (CMC)/ZIF-67 biocomposite (CMC/ZIF-67) were synthesized. The synthesized materials were characterized by different analyses. Then, carboxymethyl cellulose and CMC/ZIF-67 biocomposite were used to remove the dye (Malachite Green). The results showed that the dye removal capability of biocomposite (92.35%) is higher than that of carboxymethyl cellulose polymer (9.41%). As the adsorbent dose increases, the removal percentage of malachite green also increases. As the adsorbent dose increases, the active sites of the adsorbent surface are more accessible and the dye removal percentage is higher. The dye removal percentage in amounts of 1, 2, 3, and 4 mg of composite adsorbent was 25, 54, 79, and 92.35%, respectively. With the increase of dye concentration, the amount of dye removal decreased. The dye removal in concentrations of 20, 30, 40, and 50 mg/L with composite was 92.35, 85, 79 and 71%, respectively. The presence of imidazole rings in the structure of ZIF-67 as a ligand can be one of the main reasons for the high adsorption capacity of the biocomposite. Due to the double bonds in the imidazole rings, π - π stacking interactions occur with the aromatic rings of malachite green. This special interaction enables the biocomposite to adsorb the high capacity of malachite green. The isotherm and kinetics of dye adsorption by CMC/ZIF-67 biocomposite followed the Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetics.

Keyword: Synthesis and characterization, metal-organic framework (ZIF-67) and polymer (carboxymethyl cellulose) biocomposite, removal of organic pollutant (dye), wastewater

به دلیل سطح نگران کننده‌های از آلودگی و مشکلات روزافزون ناشی از گسترش سریع شهرنشینی و افزایش جمعیت جهان، محیط زیست در معرض خطر بزرگی قرار دارد. برای پاسخگویی به نیازهای فراوان به محصولات مختلف، پدیده صنعتی شدن به سرعت در حال وقوع است، که در نهایت منجر به تولید مقادیر زیادی از مواد زاید خطرناک و گازهای سمی میشود. با ورود پساب خطرناک تولید شده از پسابهای صنعتی و یا منابع انسانی به محیط زیست، آلودگی شدید آب رخ میدهد. بخش عظیمی از این آلاینده‌ها شامل ترکیبات آلی مانند پساب محصولات دارویی، آفت کشها، رنگزها، روغن‌ها و ترکیبات آروماتیک می باشند. در نتیجه، حفاظت منابع آب زمین از آلودگی شدید و حذف آلاینده‌های آلی و سمی، نیازمند تکنیک‌های جداسازی موثر و کارآمد می باشد. روشهای حذف آلاینده‌ها از پسابهای خانگی و صنعتی را میتوان به سه دسته کلی فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم کرد (۵-۱). روشهای شیمیایی حذف آلاینده‌ها فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، تخریب الکتروشیمیایی، حذف واکنش فنتون، اکسیداسیون، ازن زدایی، تابش شیمیایی و اشعه ماورا بنفش و نظایر آن می باشد. این گروه از فناوریها اغلب گرانتر از روشهای بیولوژیکی و فیزیکی هستند. برخی از معایب روشهای شیمیایی، که سبب تردید در به کارگیری تجاری آنها میشود ضرورت وجود تجهیزات مناسب، انرژی الکتریکی بالا برای راکتورها و مصرف مقدار قابل توجهی معرف است. همچنین، آلودگی ثانویه سمی، یکی دیگر از معایب این روش است که اشکالات آتی جهت دفع این آلودگیها، را به همراه دارد (۶،۷). روش بیولوژیکی یکی دیگر از روشهای تصفیه پساب، فرآیند کم هزینه و زیست سازگار دارد که در آن تولید لجن به مراتب کمتر است. از ویژگیهای این روش، میتوان به اقتصادی بودن و نیاز آن به مقدارناچیز از معرفهای موجود در طبیعت اشاره کرد که میتواند منجر به کانی سازی کامل آلاینده‌ها شود. در این فرآیند، روش اصلی تبدیل ضایعات زیست تخریب پذیر به گونه‌های ساده و بیضرر در یک فرآیند بیولوژیکی است. این روش یه دلیل سازگاری با میکروارگانیسمها مختلف در تخریب ترکیبات متعدد، کارایی قابل توجهی دارد. روشهای فیزیکی ساده هستند و معمولاً با مکانیسم انتقال جرم پیش می روند. روشهای فیزیکی مرسوم جهت تصفیه پساب عبارتند از: انعقاد یا لخته شدن، اسمز معکوس، جذب، تبادل یونی، تابش، نانو فیلتراسیون و الترافیلتراسیون و فیلتراسیون غشایی. از بین سه روش تصفیه پساب (بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی) روش فیزیکی متداول ترین است زیرا این روشها اغلب ساده هستند و کارایی بالایی دارند و در مقایسه با روشهای بیولوژیکی و شیمیایی، حداقل مقدار مواد شیمیایی نیاز دارند (۱۲-۸) از آنجاییکه این روش با ارگانیک‌های زنده سروکار ندارد، بیش از دو روش دیگر قابل پیش بینی است. این روشها ۸۶٪-۹۹٪ دامنه حذف آلاینده دارند، که در میان فرآیندها، جذب برجسته ترین رتبه را دارد و حتی توانایی تخریب تقریباً هر آلاینده یا مخلوط آلاینده‌ها را به راحتی دارد. ویژگیهای مختلف مانند ارزان بودن، عدم تأثیر توسط مواد سمی، کارایی آسان و بالا، هزینه‌های پایین باعث شده است که روشهای جذب فرآیندی غیر قابل چشم پوشی برای تصفیه آلهای آلوده باشند (۱۴، ۱۳).

جاذبههای کارا، معمولاً دارای ساختار متخلخلی هستند. این ساختار، سطح تماس را افزایش می دهد و به مایعات اجازه می دهد تا سریعتر از آن عبور کنند. این روش به عنوان یک روش کارا، ساده و مقرون به صرفه برای از بین بردن آلاینده‌ها از پساب استفاده می شود. راندمان بالا در تصفیه و قابلیت استفاده مجدد از ویژگیهای سودمند این روش است. عملکرد بیشتر جاذبها توسط عوامل مختلفی کنترل می شود که عوامل اصلی زمان تماس، غلظت اولیه آلاینده، pH محلول و مقدار جاذب هستند، با داشتن ساختار متخلخل (در نتیجه مساحت سطح بالا) و تعادل جذب کم، زمان ایجاد شده برای حذف مواد زائد در مدت زمان کوتاه ترفراهم شود، جذب مناسب رخ می دهد (۱۷-۱۵). انواع مختلف جاذبها با ویژگیهای خاص برای کاربردهای متنوع استفاده میشوند. چهار نوع جاذب متداول وجود دارد، که شامل کربن فعال، زئولیت، ژل سیلیس و آلومینای فعال می شود. جاذبها، معمولاً مواد متخلخل با سطح ویژه بالا هستند. از این رو حدود دو دهه پیش یک گروه جدید و جذاب از مواد جامد متخلخل بلوری به نام چهارچوب های فلز-آلی مورد توجه قرار گرفت که قابلیت‌های متنوعی در زمینه‌های مختلف پژوهشی به ویژه در حفظ فرآیند های جذبی و جداسازی و خالص سازی از خود نشان داد (۱۸-۳۰). در مقایسه با سایر مواد متخلخل، این مواد بلوری به دلیل سطح ویژه و تخلخل بالا و قابلیت کنترل اندازه منافذ و سایت‌های باز فلزی، دارای برتری نسبی هستند (۴۴-۳۱). همچنین این چارچوب های فلز-آلی به دلیل قابلیت اصلاح سطح آسان و تخلخل خوب توانایی جذب انتخابی برخی از مولکول ها حاوی گروه های عاملی خاص را دارند و برای جذب سطحی انتخابی امیدبخش هستند.

قابلهای زئولیتی ایمیدازولی (Zeolitic imidazolate frameworks: ZIFs) گروهی از قابلهای فلز-آلی شامل اتصال دهنده های ایمیدازولی و مراکز فلزی ساختاری شبیه زئولیتها دارند (۴۵). پایداری شیمیایی عالی، پایداری گرمایی خوب، منافذ فراوان، مساحت سطح ویژه بالا سبب طیف وسیعی از کاربردهای متنوع، برای قابلهای زئولیتی ایمیدازولی شده است. قابلهای زئولیتی ایمیدازولی زیر مجموعه قابلهای فلز-آلی هستند که ساختار فلز-ایمیدازول-فلز دارند. ساختار متنوع این ترکیبات مشابه زئولیت‌های آلومینوسیلیکات است که دقیقاً یونهای Zn^{+2} نقش سیلیکون و آنیونهای ایمیدازولی نقش پلها را ایفا می کنند. قابلهای زئولیتی ایمیدازولی معمولاً تمایل به شکل گیری هندسی شبیه زئولیت دارند به دلیل این حقیقت که این ترکیبات دارای ویژگیهای زئولیتها و قابلهای فلز-آلی به طور همزمان هستند، با داشتن مزایای هر دو ترکیب، از جمله قابلیت تنظیم ساختار خوب، سطح ویژه بالا، بلورینگی بالا، منافذ متحد الشکل و پایداری حرارتی استثنایی و پایداری شیمیایی عالی در بسیاری از زمینه‌های کاربردی آنها را مورد توجه و بهره وری قرار گرفته اند (۴۶-۵۸). از اصیل ترین مکانیسم مشاهده شده در فرآیند حذف آلاینده از آب، میتوان به برهمکنش الکترواستاتیک اشاره کرد. از آنجاییکه قابلهای

مقاله پذیرفته شده

فلز-آلی دارای بار سطحی اند، قابلیت برهمکنش با جذب شونده‌های دارای بار مخالف را دارند. البته بار سطحی چارچوبهای فلز-آلی یعنی بار موجود در سطح آنها با تغییر pH آب تغییر می‌کند (۵۱). در پژوهشی، درباره حذف مواد رنگزا با استفاده از قالبها انجام شد. در این بررسی حذف رنگزای آنیونی متیل نارنجی از محلول آبی با استفاده از دو قالب فلز-آلی که دارای تخلخل بالا هستند و بر پایه کروم بودند، انجام شد. عملکرد قالبهای فلز-آلی بسیار بهتر از جاذب متداول یعنی کربن فعال بود. پس از اصلاح سطح این قالبهای فلز-آلی توسط اتیلن دی آمین و اتیلن دی آمین پروتونه شده، علیرغم کاهش اندازه حفره ها، و کمتر شدن میزان تخلخل، افزایش جذب مناسبی مشاهده شد. از آنجایی که، رنگزای متیل نارنجی معمولاً به صورت سولفات وجود دارد، برهم کنش قابل توجهی با جاذبهای دارای بار سطحی مثبت، دارد (۵۲).

در تحقیقی، جذب پیریدین توسط قالبهای فلز-آلی که بر پایه زیرکونیوم هستند، در دو فاز مایع و بخار برای درک بهتر برهمکنش بین جذب شونده بازی پیریدین و جاذب بازی و یا خنثی مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج حاکی از میزان ظرفیت جذب بهتر پیریدین توسط قالب فلز-آلی آمین دار نسبت به قالب فلز-آلی فاقد گروه عاملی آمین بود (۵۳).

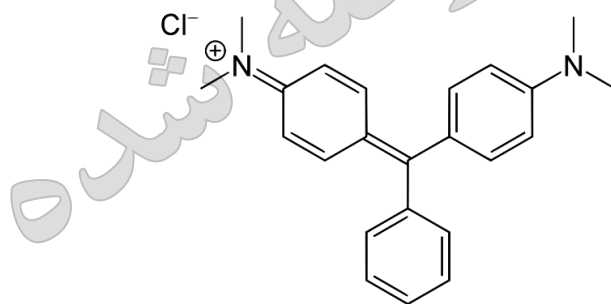
در یک پژوهشی، حذف جذبی اسید فتالیک از آب را توسط ZIF-8 و چندین قالب فلز-آلی دیگر مورد بررسی قرار دادند، نتایج نشان داد که جذب ZIF-8 نسبت به سایر جاذب ها در pH بالاتر بهتر است. همچنین، جاذبهای عامل دار شده با آمین نسبت به جاذبهای بدون آمین جذب بالاتری از اسید فتالیک بخصوص در pH پایین دارند. همان اسید فتالیک در مقادیر pH پایین دپروتونه نمی‌شود و تحت این شرایط برهمکنش اسید-باز بین سایت های بازی بخش نیتروژن منفی و گروه هیدروکسیل منفی لیگاند متیل ایمیدازول ZIF و با گروه عاملی آمین مربوط به جاذب عامل دار شده، و مولکول اسید فتالیک غالب شده است (۵۴).

مرور منابع نشان داد قابلیت بیوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولز / ZIF-67 (CMC/ZIF-67) برای حذف رنگزاها از پساب با جزئیات بررسی نشده است. در این تحقیق، بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67 برای اولین بار سنتز شد و با آنالیزهای مختلف شناسایی گردید. سپس برای حذف رنگزا (مالاکیت سبز) استفاده شدند. عوامل موثر بر درصد رنگبری شامل مقدار جاذب، غلظت آلاینده و pH محلول بررسی گردید. همچنین ایزوترم و سینتیک جذب و بازیابی جاذب مطالعه شدند.

۲. بخش تجربی

۲-۱. مواد شیمیایی مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده در در این تحقیق از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری شد. ساختار شیمیایی رنگزای مالاکیت سبز مورد استفاده در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگزای مالاکیت سبز

Fig. 1. Chemical structure of Malachite Green

۲-۲. دستگاه‌های مورد استفاده

جهت شناسایی ساختار و گروههای عاملی مواد سنتز شده، از دستگاه مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) شرکت پرکین المر (آمریکا) در محدوده $4000-450\text{ cm}^{-1}$ استفاده گردید. جهت تعیین ماهیت بلورینگی و ساختار مواد سنتز شده، از دستگاه X-RAY DIFFRACTOMETER (model Siemens D-5000) (کانادا) استفاده شد. گرفتن تصاویر مواد توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی LEO 1455VP (انگلیس) انجام شد. آنالیز گرما وزن سنجی نیز جهت تعیین پایداری حرارتی مواد سنتز شده توسط دستگاه TA-Q600 (آمریکا) انجام شد. نمونه های محلول حاوی آلاینده آلی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر طیف سنجی مرئی- ماورا بنفش (UV/VIS) با مدل دستگاهی LAMBDA PERKIN ELMER (آمریکا) در محدوده طول موج دوپست تا هفتصد نانومتر مورد بررسی قرار گرفت. جهت تنظیم pH محلول اولیه آلاینده‌ها از pH متر با مدل METROHM (سوئیس) استفاده شد. جهت توزین از ترازوی چهار رقمی مدل BALANCE (SARTORIUS) (آلمان) استفاده شد. همچنین، آون برند MEMMERT (آلمان) استفاده شده است.

مقاله پذیرفته شده

۳-۲- سنتز مواد

۱-۳-۲- سنتز چارچوب فلز-آلی ZIF-67

برای سنتز ZIF-67، روش سنتز ZIF-8 اصلاح و استفاده شد (۵۸). روش سنتز محلول متانولی ۲- متیل ایمیدازول (۱.۲۹۸ گرم در ۴۰ میلی لیتر متانول به عنوان حلال) قطره قطره به محلول نیترات کبالت (۰.۵۸۲ گرم در ۴۰ میلی لیتر متانول) در دمای اتاق، تحت هم زدن اضافه شد. مخلوط به دست آمده مدت ۲ ساعت هم زده شد، سپس به مدت ۲۴ ساعت ساکن ماند. رسوب به دست آمده با سانتریفیوژ جمع آوری شد، سه بار با متانول خالص شسته شد و در نهایت به مدت یک شب، در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

۲-۳-۲. سنتز بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67

سنتز بیوکامپوزیت برای اولین بار توسط نویسندگان این مقاله و با بهره گیری از روش اصلاح شده ZIF-8 (بخش ۱-۳-۲) ارائه شده است. جهت سنتز بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67، ۰/۵۸۲ میلی مول از نیترات کبالت شش آبه را به ۰/۱ گرم بیوپلیمر کربوکسی متیل سلولز افزوده شد. در مرحله بعد به صورت قطره قطره، لینکر ۲- متیل ایمیدازول (۱.۲۹۸ گرم در ۴۰ میلی لیتر محلول متانول) به محلول اولیه اضافه شد. مخلوط به دست آمده مدت ۲ ساعت هم زده شد، سپس به مدت ۲۴ ساعت ساکن ماند. رسوب به دست آمده با سانتریفیوژ جمع آوری شد، سه بار با متانول خالص شسته شد و در نهایت به مدت یک شب، در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

۴-۲- فرآیند رنگبری

تمام نمونه های آزمایش جذب حاوی ۱۰۰ میلی لیتر غلظت مشخص (۲۰-۵۰ میلی گرم در لیتر) محلول رنگزا بودند که با سرعت ثابت ۷۰۰ دور در دقیقه در دمای محیط هم زده شد. برای بررسی اثر pH اولیه محلول بر واکنش جذب MG، از HCl رقیق و NaOH برای محدوده (pH=۴-۷) استفاده شد. برای به دست آوردن مقدار بهینه جاذب، مقادیر مختلف جاذب در ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۲۰ میلی گرم در لیتر رنگزای مالاکیت سبز در در دمای محیط بررسی شد. با سانتریفیوژ، ذرات جاذب حاوی رنگزای جذب شده جدا شد.

۳- نتایج تجربی و بحث

۱-۳-۱- شناسایی مواد سنتز شده

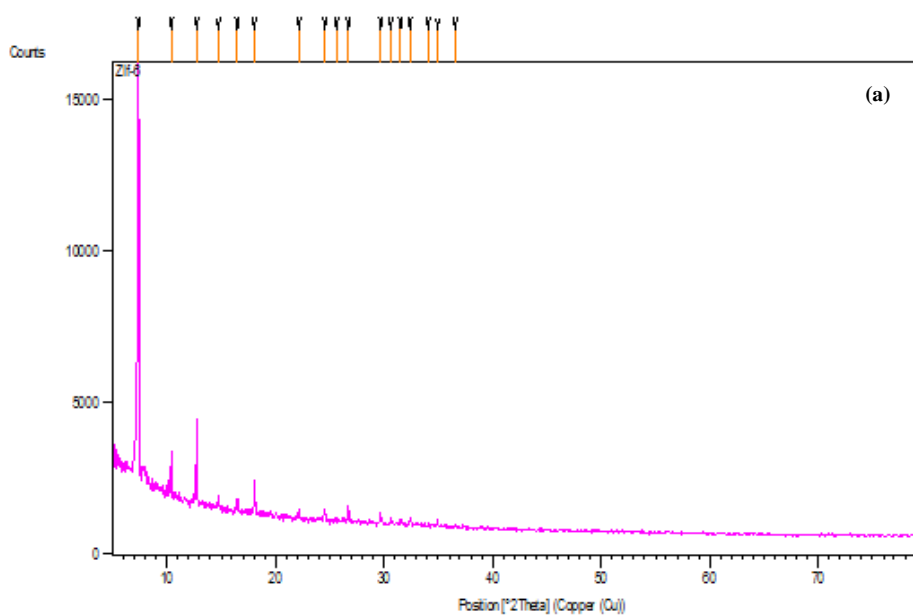
در این تحقیق، ZIF-67 سنتز و به ساختار بیوپلیمر کربوکسی متیل سلولز اضافه شد تا بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67 تهیه گردد. مواد سنتز شده با آنالیزهای گوناگون شناسایی شدند. آنالیز XRD قالب فلز-آلی ZIF-67، پیک های قابل توجهی در محدوده ۷ تا ۳۵ نشان می دهد که صفحات کریستالی مربوط به هر پیک در جدول ۱ و شکل ۲ ارائه شده است. آنالیز XRD کامپوزیت قالب فلز-آلی ZIF-67/کربوکسی متیل سلولز، پیک های شاخصی در محدوده ۷ تا ۳۵ نشان می دهد که صفحات کریستالی مربوط به هر پیک این بیوکامپوزیت در جدول ۱ و شکل ۲ ارائه شده است. نهایتاً آنالیز XRD کربوکسی متیل سلولز (CMC) یک ویژگی با پیک های XRD در منطقه θ ۲ در ۲۰ و ۲۷/۴۵ و ۳۰/۸۰۸ را نشان می دهد (شکل ۲). نتایج ارائه شده با نتایج تحقیقات قبلی همخوانی دارد (۵۹).

مقاله پذیرفته شده

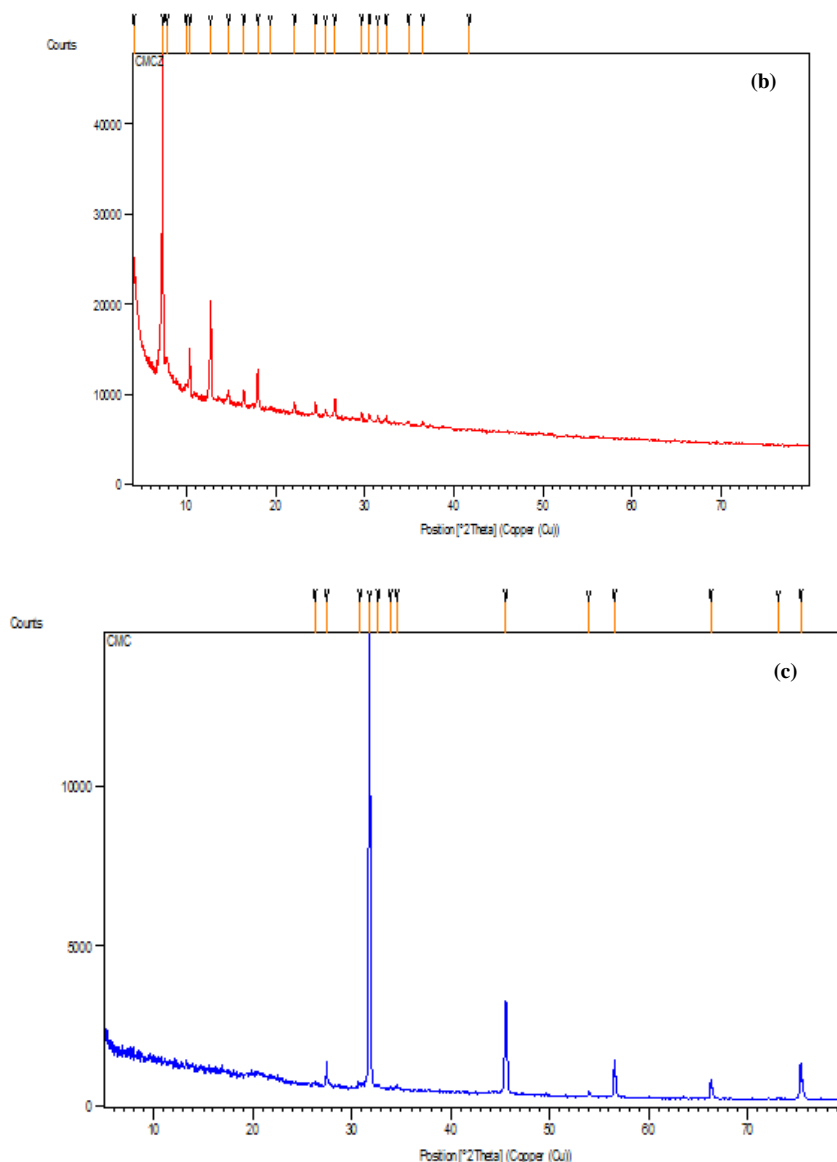
جدول ۱: پیک‌های مشخصه مشاهده شده XRD ترکیبات ZIF-67 و بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67.

Table 1: XRD characteristic peaks of ZIF-67 compounds and CMC/ZIF-67 biocomposite.

ZIF-67		Biocomposite	
2θ	Crystal plane	2θ	Crystal plane
7.52	011	7.37	011
10.47	002	10.40	002
12.91	112	12.74	112
14.80	022	14.74	022
16.90	013	16.45	013
18.18	222	18.03	222
22.19	114	20.00	Related to CMC
24.62	233	22.12	114
24.58	224	24.50	233
26.73	134	25.61	224
29.69	044	26.66	134
30.64	244	27.45	Related to CMC
31.70	235	29.64	044
		30.56	244
		30.80	Related to CMC
		31.74	235



مقاله پذیرفته شده



شکل ۲: الگوی ترکیبات XRD ترکیبات (a) ZIF-67، (b) بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67 و (c) کربوکسی متیل سلولز.
Figure 2: XRD pattern of (a) ZIF-67, (b) CMC/ZIF-67 biocomposite, and (c) carboxymethyl cellulose.

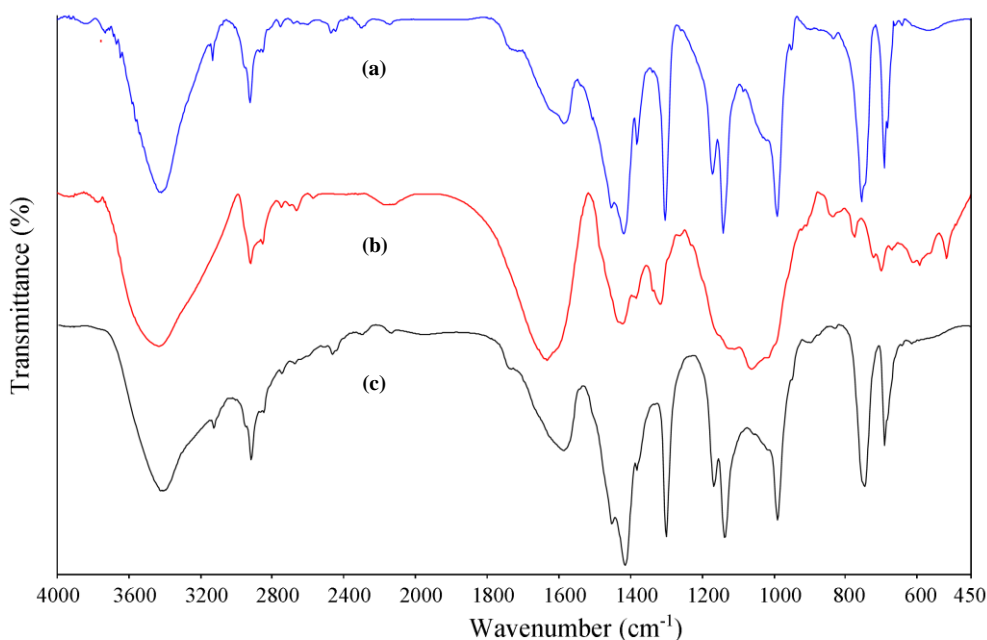
نوارهای جذب در $3430-2900\text{ cm}^{-1}$ به C-H آلیفاتیک و آروماتیک ZIF-67 نسبت داده می شود. لیگاندهای ZIF دارای باند جذبی در 1588 cm^{-1} و 1571 cm^{-1} است. باندهای در محدوده 1400 cm^{-1} تا 1500 cm^{-1} ارتعاش C=C ارتعاشات حلقه ایمیدازول را نشان می دهند. پیک های حدود 650 cm^{-1} تا 800 cm^{-1} به ایمیدازول در خارج از صفحه و ارتعاش صفحه نسبت داده می شوند. همچنین، یک نوار وسیع در حدود 3400 cm^{-1} به دلیل وجود گروه OH- حلال سنتز در حفره های ZIF است (جدول ۲ و شکل ۳) (۶۱، ۶۰). طیف مادون قرمز نمونه CMC در جدول ۲ و شکل ۳ نشان داده شده است. مشهود است که باند جذب گسترده در 3435 cm^{-1} دلیل فرکانس کشش گروه OH و یک باند در 2922 cm^{-1} به ارتعاش کششی CH نسبت داده می شود. وجود یک نوار جذبی جدید و قوی در 1634 cm^{-1} ارتعاش کششی گروه های کربوکسیل (-COO) را تایید می کند و 1423 cm^{-1} به گروه های کربوکسیل به عنوان نمک اختصاص داده می شود. نوارهای حدود 1317 cm^{-1} و 1063 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش خمشی OH- و کشش COC اختصاص داده می شوند. طول موج 774 cm^{-1} ترکیب 1-4 گلیکوزید سلولز را شناسایی کرد (۶۱). همچنین طیف FTIR بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67 در شکل ۳ و جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهند هر دو ترکیب کربوکسی متیل سلولز و قالب فلز-آلی ZIF-67 در بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67 وجود دارند.

مقاله پذیرفته شده

جدول ۲: طیف FTIR قالب فلز-آلی ZIF-67، کربوکسی متیل سلولز و بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67.

Table 2: FTIR spectrum of ZIF-67, carboxymethyl cellulose and CMC/ZIF-67 biocomposite.

Biocomposite		CMC		ZIF-67	
Functional group	cm ⁻¹	Functional group	cm ⁻¹	Functional group	cm ⁻¹
O-H (Adsorbed water)	3412	-O-H	3435	O-H (Adsorbed water)	3421
-C-H (Aromatic)	3060	-C-H (Aliphatic)	2922	-C-H (Aromatic)	3135
-C-H (Aliphatic)	2924 , 2962	Carboxyl	1634	-C-H (Aliphatic)	2926 , 2962
-C=N (Aromatic)	1590	-O-H	1317	-C=N (Aromatic)	1587
-C=C	1417	COC	1063	-C=C	1419



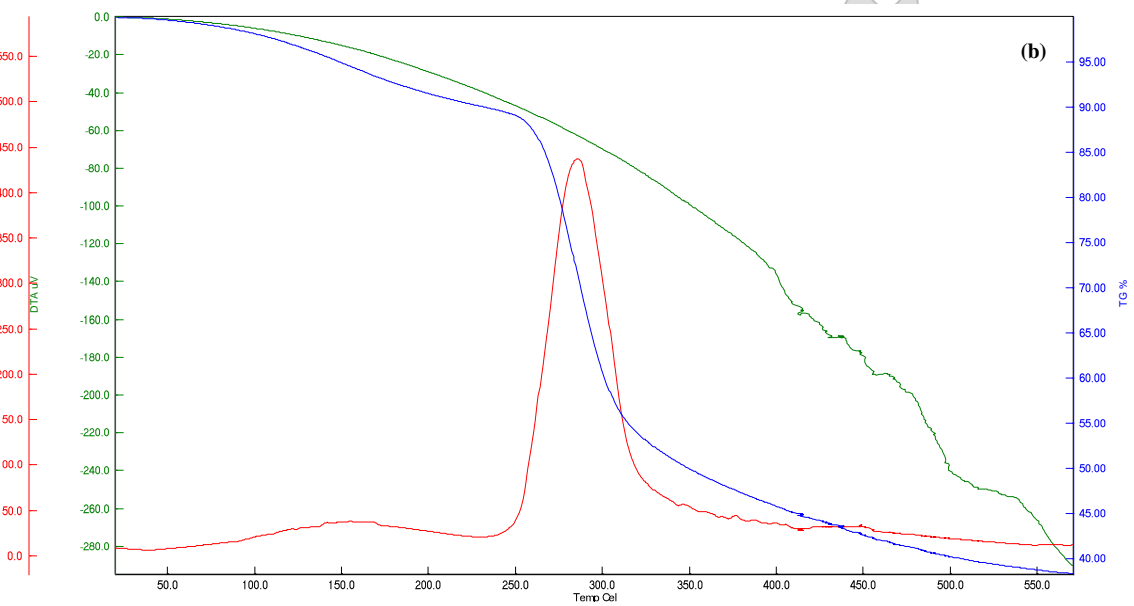
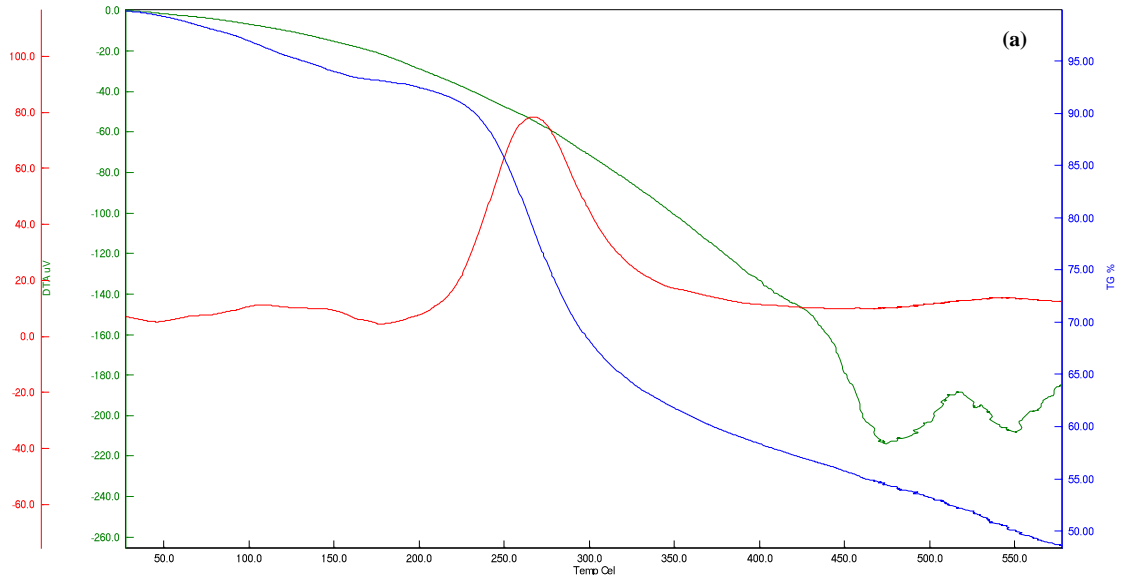
شکل ۳: طیف FTIR مواد (a) ZIF-67، (ب) ترکیب CMC و (c) بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67.

Figure 3: FTIR spectra of (a) ZIF-67, (b) FTIR of CMC, and (c) CMC/ZIF-67 biocomposite.

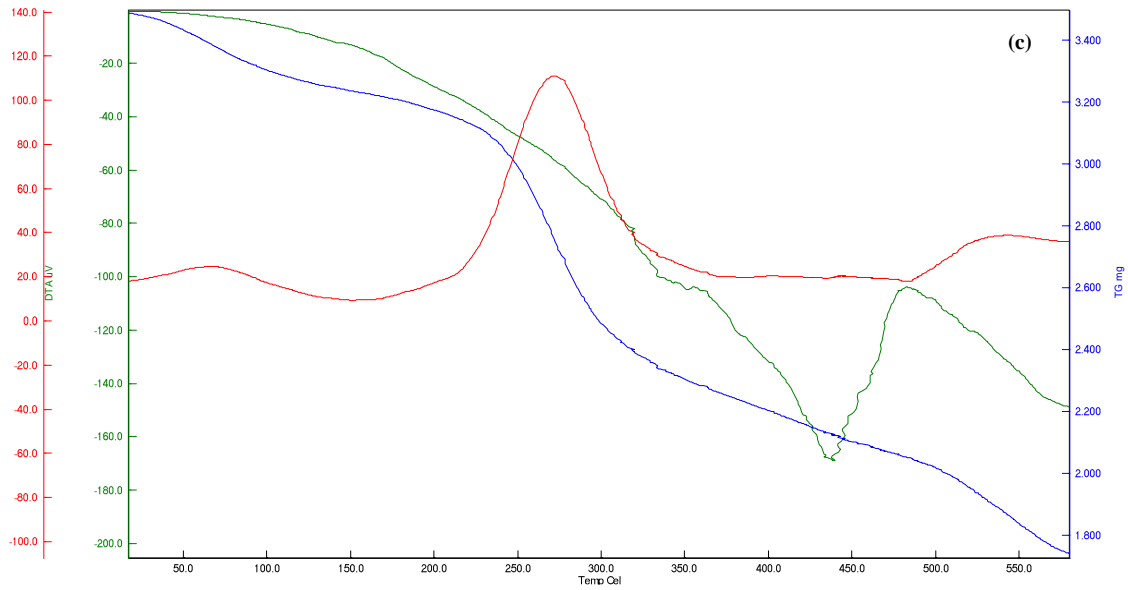
ترکیب ZIF-67 با مخلوط کردن هگزاهیدرات نیترات کبالت و ۲-متیل ایمیدازول در متانول تهیه شد. خواص حرارتی ZIF-67 توسط TGA و آنالیز حرارتی تفاضلی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، وزن ZIF-67 به تدریج به زیر ۲۵۰ درجه سانتیگراد کاهش می یابد که نشان دهنده از دست رفتن آب جذب شده است. با افزایش دما از ۲۵۰ به ۳۵۰ درجه سانتیگراد، کاهش وزن قابل توجهی مشاهده شد که به دلیل تجزیه لیگاندهای آلی موجود در ZIF-67 است. اوج گرمایی شدید با قله آن که در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد مشاهده شد، نشانه ای برای نشان دادن تبدیل از ZIF-67 به CO₃O₄ معدنی است. حدود ۴۰ درصد وزن ZIF-67 پس از کلسینه شدن باقی می ماند. با ادامه افزایش دما، هر دو پروفایل TG و DSC پایدار هستند که نشان دهنده تجزیه کامل ZIF-67 است (۵۱، ۶۰). تجزیه ترکیب در دو مرحله انجام می شود (شکل ۴): کاهش وزن اولیه، تا $\approx 190^\circ\text{C}$ (۷٪)، که به وجود رطوبت جذب شده و دکربوکسیلاسیون ترکیب و پیرولیز ستون فقرات سلولزی تا $\approx 500^\circ\text{C}$ درجه سانتیگراد نسبت داده می شود. به طور کلی تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد خروج رطوبت، سپس دفع مواد فرار آلی با وزن مولکولی کم) که می توان به شکستن برهم کنش کووالانسی یا یونی بین جانشین و پلی ساکارید و در نتیجه از بین رفتن بخش های محدود، و نهایتاً تخریب حرارتی بزرگ، در حدود ۲۸۸ به بعد ناشی از حضور عملکردهای اسید کربوکسیلیک است. تجزیه بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67 در دو مرحله انجام می شود (شکل ۴): کاهش وزن اولیه، تا $\approx 100^\circ\text{C}$ درجه سانتیگراد که به وجود رطوبت جذب شده اشاره دارد و نهایتاً تخریب حرارتی بزرگ، که از در حدود زیر ۲۵۰ تا ۳۵۰ درجه سانتیگراد ناشی از حضور عملکردهای اسید کربوکسیلیک کربوکسی متیل سلولز و شروع تجزیه لیگاندهای ZIF-67 است. با ادامه افزایش دما، هر دو پروفایل TG و DSC پایدار هستند که نشان دهنده تجزیه کامل ZIF-67 است.

مقاله پذیرفته شده

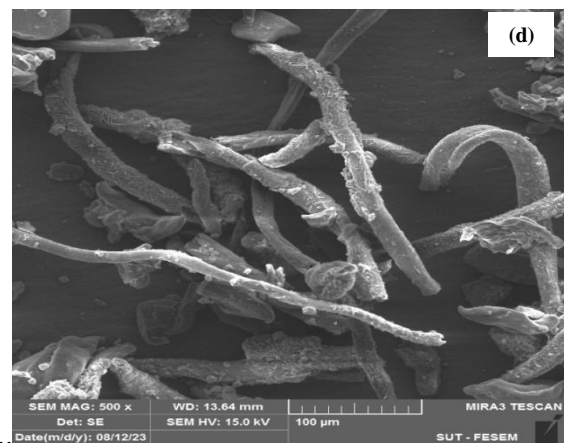
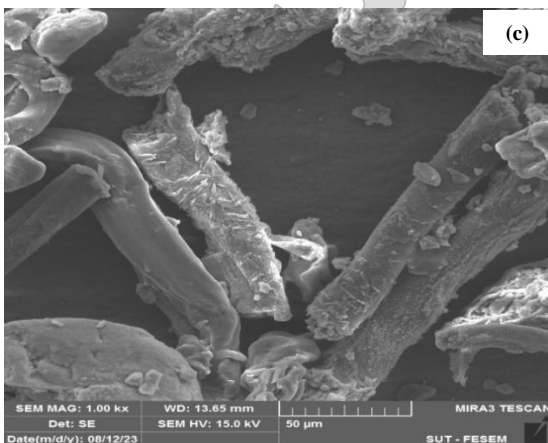
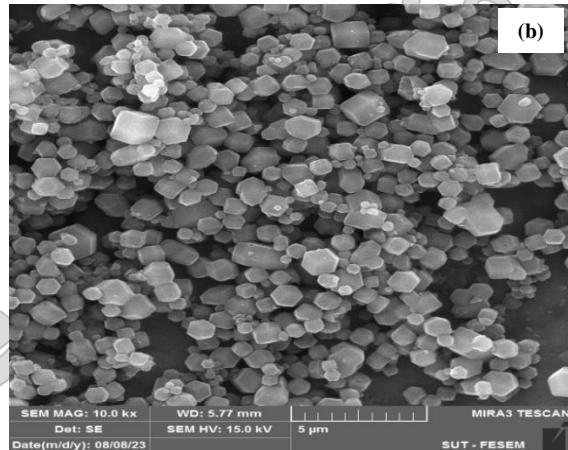
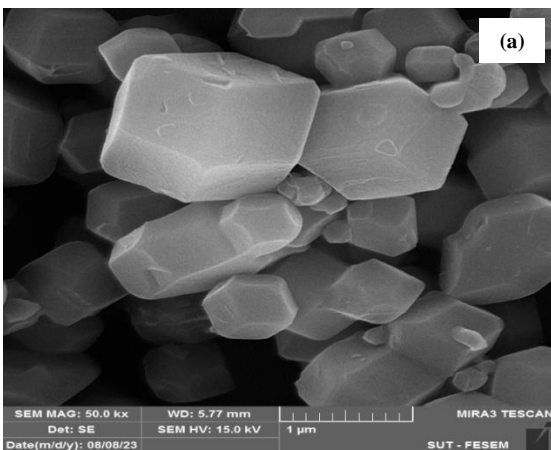
تصاویر SEM چارچوب فلز-آلی (a, b) ZIF-67، بیو مولکول پلیمری کربوکسی متیل سلولز و (e, f) کامپوزیت آنها در شکل ۵ قابل مشاهده است. همان طور که مشاهده می شود ZIF-67 ساختاری مکعبی با اندازه نانو دارد. در حالی که پلیمر کربوکسی متیل سلولز، ماکرومولکول است و مورفولوژی رشته مانند دارد. در بیوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولز / ZIF-67، قرارگیری ذرات ZIF-67 بر روی رشته های بیوپلیمری به خوبی قابل رویت است که می تواند تاییدی بر سنتز موفق بیوکامپوزیت این تحقیق باشد.



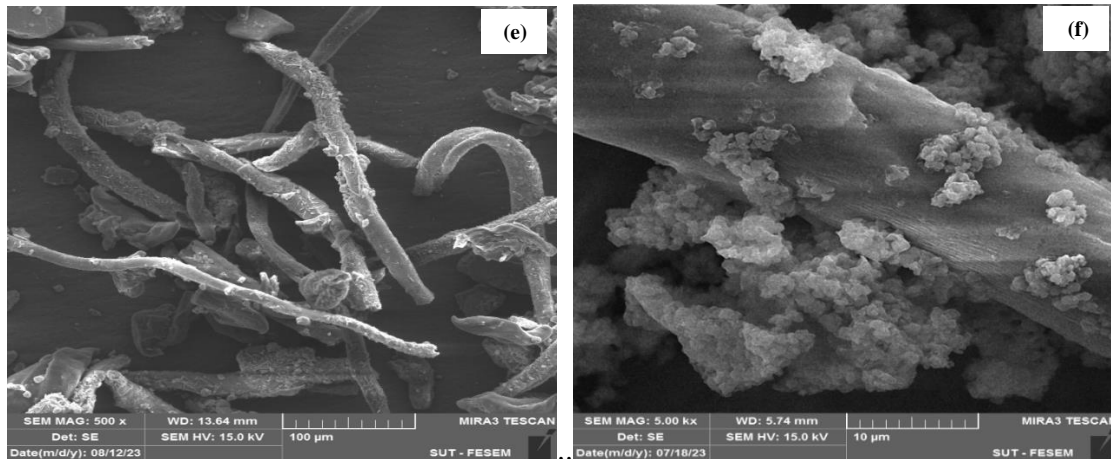
مقاله پذیرفته شده



شکل ۴: خواص حرارتی (TGA) (a) قالب فلز-آلی ZIF-67، (b) کربوکسی متیل سلولز و (c) بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67. **Figure 4:** Thermal properties (TGA) of (a) metal-organic mold ZIF-67, (b) carboxymethyl cellulose and (c) CMC/ZIF-67 biocomposite.



مقاله پذیرفته شده

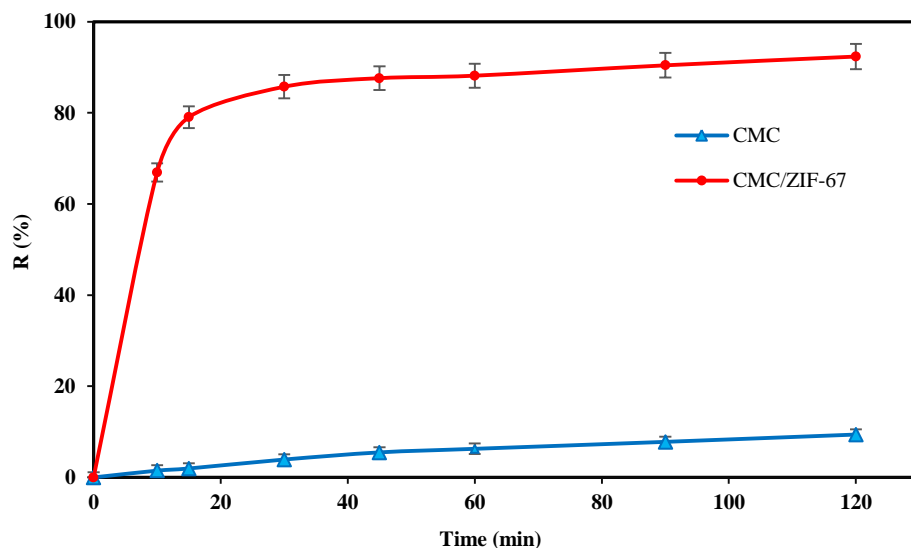


شکل ۵: تصاویر SEM ترکیبات ZIF-67 (a, b)، کربوکسی متیل سلولز و بیوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولز/ZIF-67 (e, f).
Figure 5: SEM images of (a-b) ZIF-67, (c-d) carboxymethyl cellulose, and (e-f) carboxymethyl cellulose/ZIF-67 biocomposite.

۲-۳- قابلیت رنگبری مواد سنتز شده

۱-۲-۳- مقایسه عملکرد بیوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولز/ZIF-67 با پلیمر اولیه

تحقیقات زیادی در زمینه فرآیند جذب سطحی و پارامترهای مختلف آن از جمله زمان تعادل انجام شده است (۶۲-۶۵). زمان تعادل فرآیند جذب زمانی است که با افزایش زمان تماس، تغییر زیادی در بازده فرآیند رنگبری صورت نگیرد. در این پژوهش، مقایسه عملکرد بیوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولز/ZIF-67 با پلیمر اولیه در حذف آلاینده مالاکیت سبز انجام شده است (شکل ۶). قابلیت رنگبری ZIF-67 برابر ۶۵ درصد می باشد. همانطور که در تصویر مشاهده میگردد قابلیت رنگبری بیوکامپوزیت (۹۲/۳۵ درصد) از بیوپلیمر کربوکسی متیل سلولز (۹/۴۱ درصد) بیشتر است. علت این پدیده وجود ZIF-67 در کامپوزیت و اثر برهمکنش $\Pi-\Pi$ بخش ZIF با مولکولهای آلاینده آلی می باشد. نتایج ارائه شده در نمودارهای شکل ۶ به وضوح نشان می دهد درصد جذب تغییرات بسیار جزئی و ناچیزی دارد یعنی جذب در جذب آلاینده به حالت اشباع رسیده است و ادامه فرآیند جذب از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست.



شکل ۶: مقایسه عملکرد بیوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولز/ZIF-67 با پلیمر اولیه در حذف مالاکیت سبز (۱۰۰ mL محلول حاوی ۲۰ mg/L مالاکیت سبز و ۴ میلی گرم بیوکامپوزیت در pH=6).

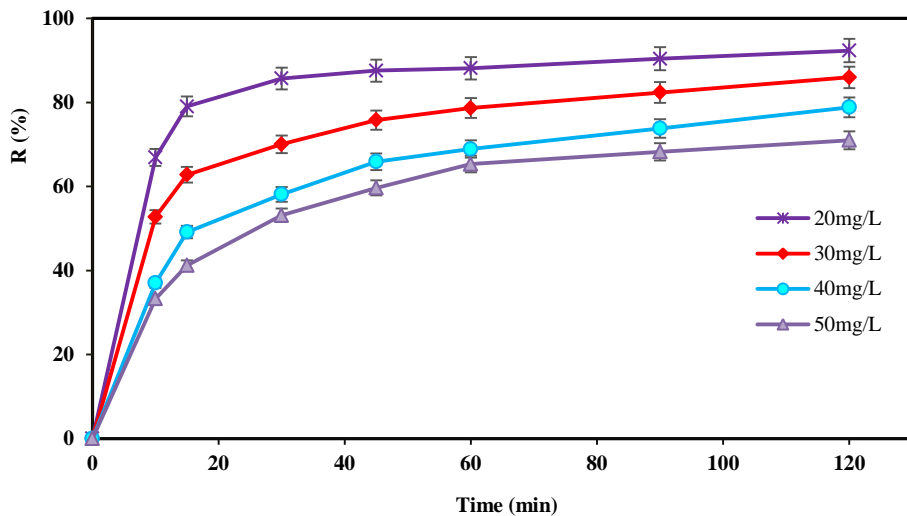
Figure 6: Comparison of performance of carboxymethyl cellulose/ZIF-67 biocomposite with primary polymer in removing Malachite Green (100 mL solution containing 20 mg/L of MG and 4 mg of biocomposite at pH=6).

۲-۲-۳- تاثیر غلظت اولیه رنگزای کاتیونی مالاکیت سبز بر میزان رنگبری

اثر غلظت محلول رنگزای کاتیونی مالاکیت سبز بر میزان جذب بیوکامپوزیت و پلیمر اولیه کربوکسی متیل سلولز مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۷ نشان داده شده است، با افزایش غلظت اولیه محلول مالاکیت سبز، از ۲۰ میلی گرم بر لیتر به ۵۰ میلی گرم بر لیتر، حذف رنگزا کاهش می یابد. زیرا که در غلظت رنگزای کمتر، جذب قوی رنگزا به مکان های فعال جاذب ها صورت می گیرد،

مقاله پذیرفته شده

همچنین نسبت تعداد مولکول های آلاینده به مکان های فعال موجود در مقدار مشخص از جاذب، متعادل است در نتیجه در غلظت های پایین تر، میزان حذف بیشتر است (۵۱، ۶۲).

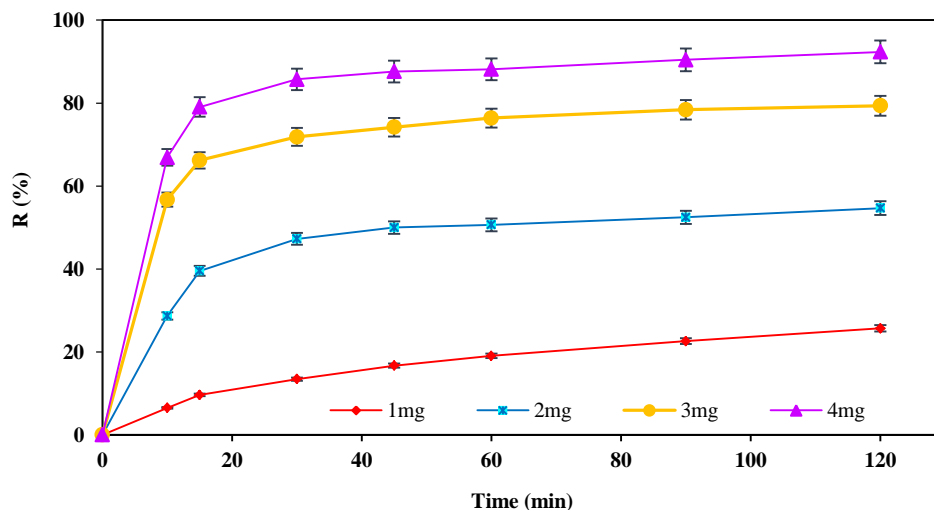


شکل ۷: تأثیر غلظت رنگزا بر مقدار حذف مالاکیت سبز (R%) توسط بیوکامپوزیت (۱۰۰ mL محلول مالاکیت سبز و ۴ میلی گرم بیوکامپوزیت در pH=6).

Figure 7: Effect of dye concentration on the Malachite Green removal (R%) by biocomposite (100 mL solution of MG and 4 mg of biocomposite at pH=6).

۳-۲-۳- تأثیر مقدار جاذب بر میزان رنگبری

برای ارزیابی اثر مقدار جاذب، میزان جاذب ها را از ۱ تا ۴ میلی گرم مورد بررسی قرار گرفت. راکتورهایی از ۱۰۰ میلی لیتر محلول مالاکیت سبز (۲۰ میلی گرم در لیتر) به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. شکل ۸ میزان حذف مالاکیت سبز (R%) در مقادیر مختلف جاذب نشان می دهد. با افزایش مقدار جاذب، افزایش جذب مالاکیت سبز نیز حاصل میشود هر چه مقدار جاذب افزایش یابد، مکان های فعال سطح جاذب در دسترس تر خواهند بود (۶۲-۶۵).



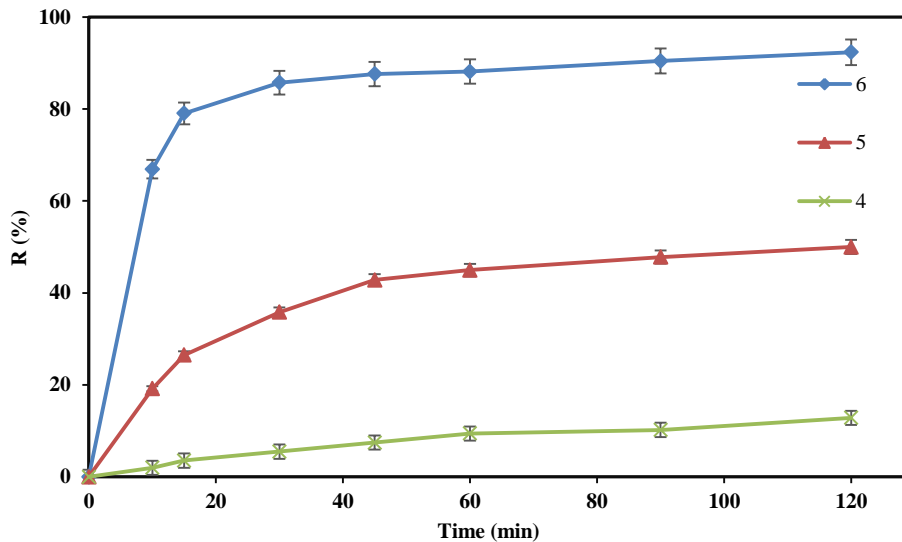
شکل ۸: بررسی تأثیر مقدار بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67 بر مقدار حذف مالاکیت سبز (۱۰۰ mL محلول حاوی ۲۰ mg/L مالاکیت سبز در pH=6).

Figure 8: The effect of CMC/ZIF-67 biocomposite dosage on the Malachite Green removal (100 mL solution containing 20 mg/L of MG at pH=6).

۳-۲-۴- تأثیر pH محلول

برای کسب اطلاعات بیشتر در مورد تأثیر پروتونه شدن و پروتون زدایی جاذب های سنتز شده در فرآیند جذب، میزان حذف آلاینده در چندین pH بررسی شد. مطالعات در محدوده pH=۴-۶ انجام شده است که در شکل ۹ قابل مشاهده است. این موضوع را می توان اینگونه تفسیر کرد: از pH=۴ تا pH=۶، در شرایط اسیدی جاذب دارای چگالی بار مثبت بالایی است، بنابراین با افزایش تعداد بار مثبت جایگاه های فعال، دافعه الکترواستاتیکی بین سطح مولکول مالاکیت سبز و جاذب رخ می دهد. از سوی دیگر، H⁺ اضافی در محلول با رقابت با رنگزای کاتیونی مالاکیت سبز، جذب را کاهش می دهد (۵۱، ۶۲).

مقاله پذیرفته شده

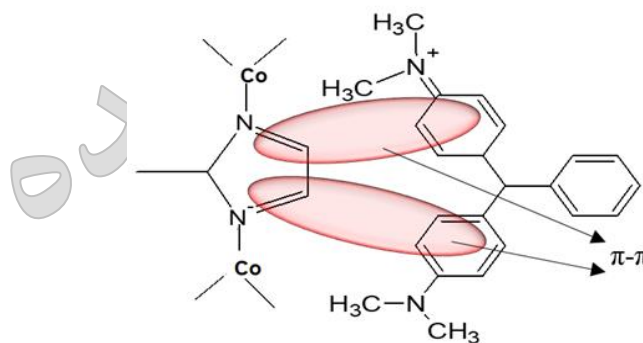


شکل ۹: تأثیر مقادیر pH اولیه بر میزان حذف ملاکیت سبز توسط بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67 (محلول حاوی ۲۰ mg/L ملاکیت سبز و ۴ میلی گرم بیوکامپوزیت).

Figure 9: The effect of initial pH on the Malachite Green removal by CMC/ZIF-67 biocomposite (100 mL solution containing 20 mg/L of MG and 4 mg of biocomposite).

۳-۲-۵- مکانیسم های جذب رنگزا

برهمکنش انباشتگی $\pi-\pi$ بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67 با آلاینده آلی (ملاکیت سبز) در شکل ۱۰ ارائه شده است. فعل و انفعالات الکترواستاتیک، آبگریزی، برهمکنش انباشتگی $\pi-\pi$ و پیوند هیدروژنی مکانیسم هایی هستند که برای جذب آلاینده های آلی توسط چارچوب های فلز آلی توضیح داده شده اند [۱۷-۲۱]. وجود حلقه های ایمیدازول در ساختار ZIF-67 به عنوان لیگاند می تواند یکی از دلایل اصلی ظرفیت جذب بالای قالبهای زئولیتی ایمیدازولی باشد. با توجه به پیوندهای دوگانه در حلقه های ایمیدازول، برهم کنش های انباشتگی $\pi-\pi$ با حلقه های آروماتیک ملاکیت سبز رخ می دهد. این فعل و انفعال خاص، قالبهای زئولیتی ایمیدازولی و کامپوزیت آنها را قادر می سازد تا ظرفیت بالای ملاکیت سبز را جذب کنند (۵۱).



شکل ۱۰: برهمکنش انباشتگی $\pi-\pi$ بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67 با آلاینده آلی (ملاکیت سبز).

Figure 10: The $\pi-\pi$ stacking interaction of CMC/ZIF-67 biocomposite with organic pollutant (Malachite Green)

۳-۲-۵- ایزوترم جذب رنگزا

ایزوترم جذب، خواص جذبی و داده های تعادلی می باشند و نحوه واکنش آلاینده ها با جاذب را توصیف می نماید و در بهینه سازی مقدار جاذب مصرفی نقش مهمی ایفاء می کند. بررسی ظرفیت تعادلی جذب، برای یک پیش بینی قابل اطمینان در عوامل موثر بر جذب و مقایسه کمی رفتار جذبی، برای هر سیستم الزامی می باشد. ایزوترم تعادلی جذب سطحی با رسم غلظت رنگزا در فاز جامد در مقابل غلظت رنگزا در فاز مایع مطالعه می شوند و توسط یک یا چند مدل ایزوترم جذب بیان می گردند (۶۲-۶۵). ایزوترم جذب لانگمویر برپایه جذب تک لایه ای روی مکان های جذب همگن و دارای انرژی های برابر و همسان استوار است. فرم خطی ایزوترم لانگمویر به صورت زیر می باشد (۶۲).

مقاله پذیرفته شده

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (1)$$

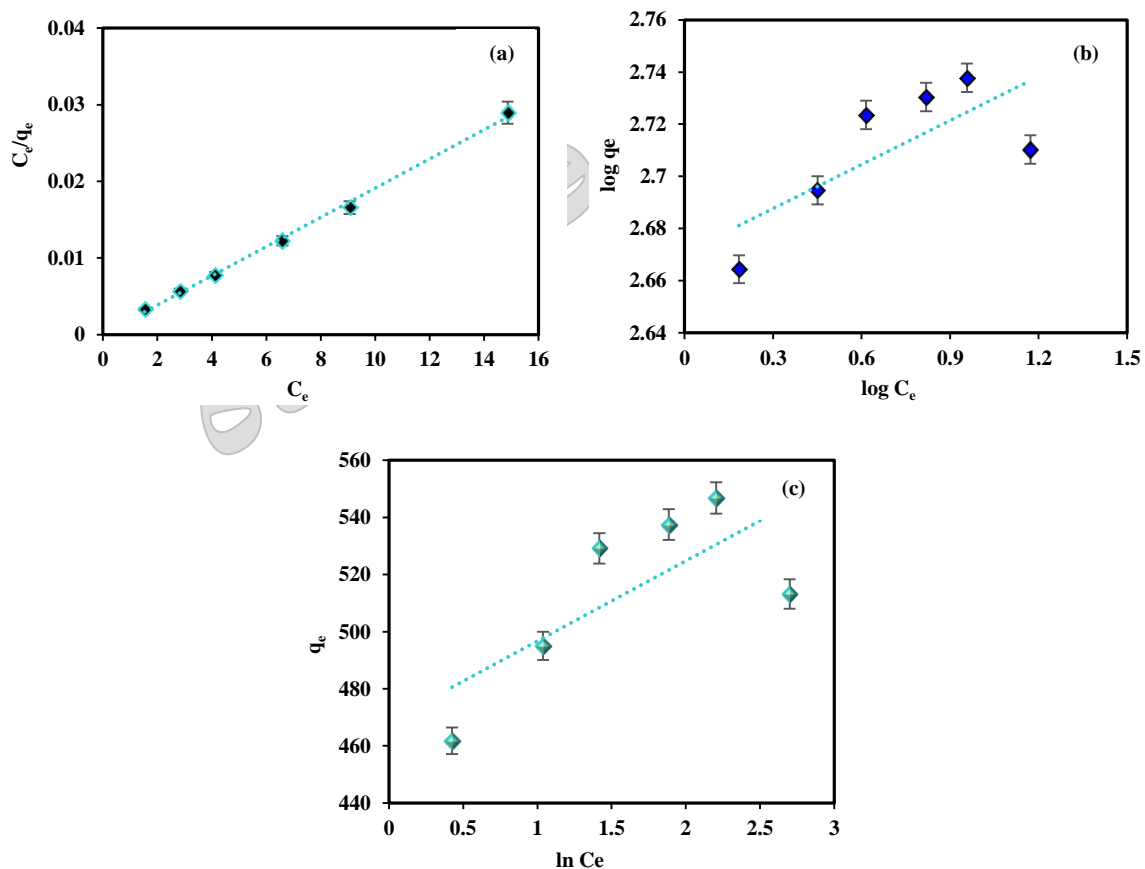
که در آن q_e (mg/g) مقدار آلاینده جذب شده در حالت تعادل، Q_0 (mg/g) حداکثر آلاینده جذب شده روی جاذب تحت شرایط موجود، K_L (L/mg) ثابت لانگمویر و C_e (mg/L) غلظت آلاینده در حالت تعادل می‌باشد. منظور از Q_0 تعداد کل مکان‌های جذب است و q_e نیز براساس تعداد مکان‌هایی که در واقع توسط ماده جذب شده در غلظت C_e اشغال شده‌اند، تفسیر می‌گردد. با رسم نمودار C_e/q_e در مقابل C_e خط راستی بدست می‌آید که شیب آن $1/Q_0$ و عرض از مبدأ آن $1/K_L Q_0$ می‌باشد. ایزوترم فروندلیش بر مبنای جذب یک لایه‌ای روی مکان‌های جذب ناهمگن و دارای انرژی‌های نابرابر و غیرهمسان می‌باشد و به صورت زیر ارائه می‌گردد:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

که در آن K_F و $1/n$ ثابت‌های فروندلیش هستند که به ترتیب مربوط به ظرفیت جذب در واحد غلظت و شدت جذب جاذب می‌باشند. رابطه ۳ ایزوترم تمپکین را بیان می‌دارد که در آن ثابت پیوند تعادلی K_T (1/mol) به حداکثر پیوند جذب و B_T به گرمای جذب مربوط می‌شود. فرم خطی معادله ایزوترم تمپکین به صورت زیر می‌باشد.

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (3)$$

در این پژوهش، ایزوترم لانگمویر، فروندلیش و تمپکین زمانی که مقدار جاذب در محلول فاکتور متغیر، بررسی شده است. تاثیر مقدار جاذب بر ضرایب ایزوترم‌های مختلف در جذب آلاینده با کامپوزیت CMC/ZIF-67 در جدول ۳ و به صورت نمودار در شکل ۱۱ ارائه شده است. ضرایب ایزوترم شامل K_L ، Q_0 ، $1/n$ ، K_F ، B_T و K_T می‌باشد. نتایج نشان دادند که جذب آلاینده با بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67 از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌نماید.



شکل ۱۱: ایزوترم جذب رنگزا بر روی بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67 (a) لانگمویر، (b) فروندلیش و (c) تمپکین.

Figure 11: Dye adsorption isotherm on CMC/ZIF-67 biocomposite (a) Langmuir, (b) Freundlich, and (c) Tempkin.

مقاله پذیرفته شده

جدول ۳: ضرایب ایزوترم جذب آلاینده توسط بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67.

Table 3: Isotherm constants of pollutant adsorption by CMC/ZIF-67 biocomposite.

Langmuir		
Q ₀	K _L	R ²
526	0.0105	0.9972
Freundlich		
1/n	K _F	R ²
0.0630	468	0.5476
Tempkin		
B _T	K _T	R ²
28.059	17948193	0.5385

۳-۲-۵- سینتیک جذب رنگزا

مطالعه سینتیک برای بدست آوردن اطلاعاتی درباره عوامل موثر بر سرعت واکنش الزامی می باشد. مدل های مختلف سینتیک مانند سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای برای مطالعه فرآیند جذب استفاده می گردند (۶۲-۶۵). معادله سینتیک مرتبه اول به طور کلی به صورت می باشد:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

که در آن q_t (mg/g) مقدار رنگزای جذب شده در زمان t (min) و k_1 (1/min) ثابت سرعت تعادلی سینتیک مرتبه اول می باشد. معادله سینتیک مرتبه دوم به صورت زیر بیان می شود:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

که k_2 (g/mg.min) ثابت سرعت تعادلی معادله سینتیک مرتبه دوم است.

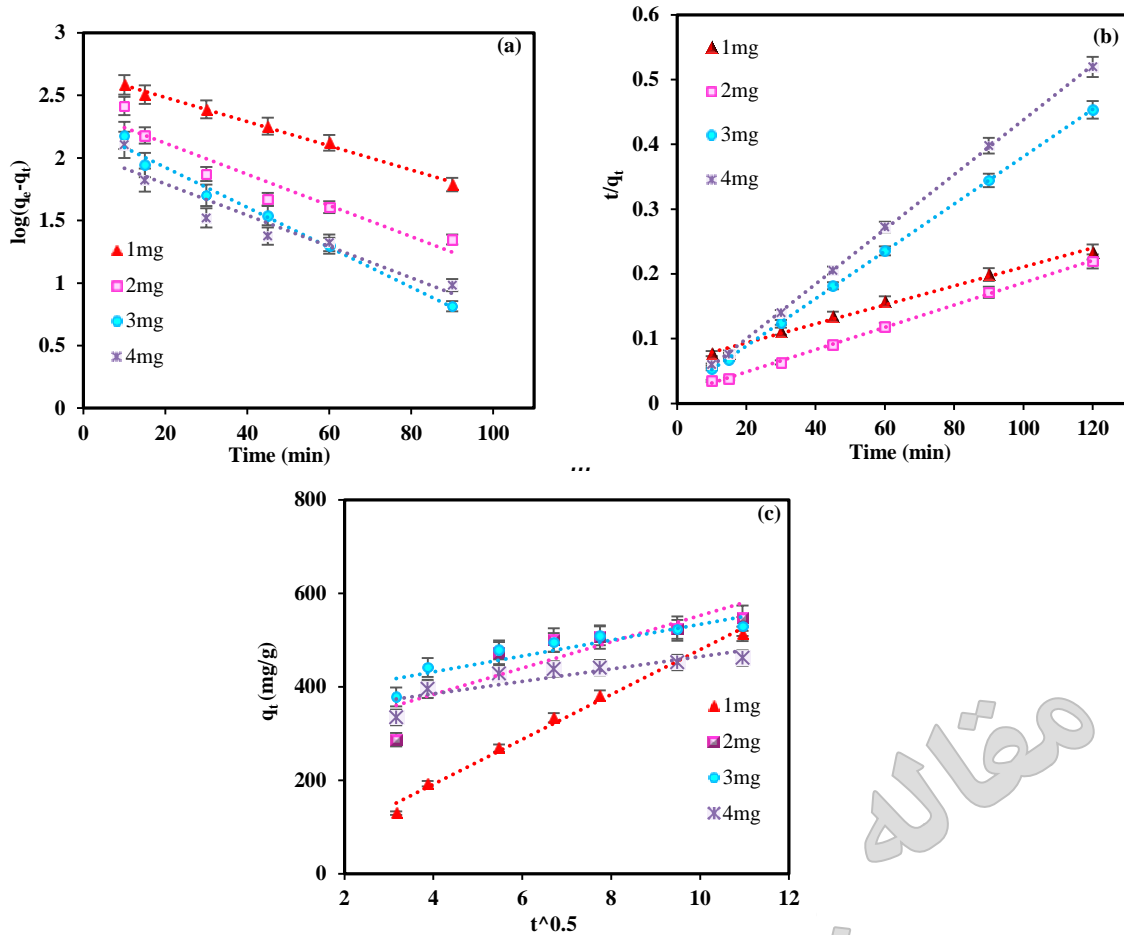
در مدل نفوذ درون ذره ای، جذب سطحی یک فرآیند چند مرحله ای شامل انتقال مولکول های حل شونده از فاز آبی به سطح ذرات جامد و سپس نفوذ مولکول های حل شونده به داخل حفرات (مرحله کند و تعیین کننده سرعت) می باشد. مدل سینتیک نفوذ درون ذره ای را می توان با استفاده از معادله زیر بیان نمود:

$$q_t = k_p t^{1/2} + I \quad (6)$$

که k_p (mg/g.min^{0.5}) ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای و I (mg/g) عرض از مبدا است.

در این پژوهش، با تغییر مقدار جاذب ضرایب معادلات سینتیک مرتبه اول، مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای برای جذب آلاینده با کامپوزیت CMC/ZIF-67 در جدول ۴ و به صورت نمودار در شکل ۱۲ نشان داده شده است. ضرایب معادلات سینتیک و ضرایب همبستگی می باشد. نتایج جذب آلاینده روی بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67 نشان می دهد که با تغییر مقدار جاذب فرآیند جذب سطحی از سینتیک مرتبه دوم پیروی می کند. نتایج سینتیک جذب رنگزا نشان داد رنگبری از سینتیک مرتبه دوم پیروی کرده است (۶۲).

مقاله پذیرفته شده



شکل ۱۲: سینتیک جذب رنگزا بر روی بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67 (الف) شبه مرتبه اول، (ب) شبه مرتبه دوم و (ج) نفوذ درون ذره‌ای.
Fig. 12. Kinetics of dye adsorption on CMC/ZIF-67 biocomposite (a) pseudo-first order, (b) pseudo-second order and (c) intraparticle diffusion.

جدول ۴: ضرایب سینتیک جذب رنگزا توسط بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67.

Table 4: Kinetic constants of dye adsorption by CMC/ZIF-67 biocomposite.

Pseudo-first order			
Dosage	q_e	k_1	R^2
1mg	473.8054	0.0223391	0.9957
2mg	232.1133	0.0285572	0.9045
3mg	110.1793	0.0287875	0.9056
4mg	178.1148	0.0373086	0.9639
Pseudo-second order			
Dosage	q_e	k^2	R^2
1mg	666.6667	3.5E-05	0.9914
2mg	588.2353	0.000205	0.9989
3mg	270.2703	0.000878	0.9999
4mg	238.0952	0.001145	0.9998
Intraparticle diffusion			
Dosage	k_p	I	R^2
1mg	47.991	0.6011	0.9917
2mg	28.144	271.17	0.779
3mg	16.973	364.19	0.8198
4mg	13.287	331.61	0.7504

مقاله پذیرفته شده

۳-۲-۶- قابلیت استفاده مجدد جاذب

کارایی اقتصادی و عملکردی یک جاذب به طور قابل توجهی به پایداری و توانایی آن در جذب مکرر آلاینده ها بستگی دارد. جاذب ترکیبی سنتز شده عملکرد جذب قابل اعتماد و کافی را در سه چرخه نشان می دهد و قابلیت حذف رنگزا ۹۲.۳۵٪، ۸۹.۳۱٪ و ۸۶.۷۳٪ را در دوره های استفاده متوالی حفظ می کند. نتایج نشان داد جاذب سنتز شده قابلیت بازیابی دارد.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، قالب فلز-آلی ZIF-67 و بیوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولز/ ZIF-67 (CMC/ZIF-67) سنتز و شناسایی شد. مواد سنتز شده با آنالیزهای گوناگون تایید شدند. سپس کربوکسی متیل سلولز و بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67 برای حذف آلاینده آلی مالاکیت سبز استفاده شدند. مقایسه عملکرد بیوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولز/ ZIF-67 با پلیمر اولیه نشان داد که قابلیت رنگبری بیوکامپوزیت (۹۲/۳۵ درصد) از پلیمر کربوکسی متیل سلولز (۹/۴۱ درصد) بیشتر است. با افزایش مقدار جاذب، افزایش جذب مالاکیت سبز نیز حاصل می شود هر چه مقدار جاذب افزایش یابد، مکان های فعال سطح جاذب در دسترس تر خواهند بود میزان جذب بیشتر بود. بهترین میزان در pH=6 مشاهده شد و با افزایش غلظت رنگزا میزان رنگبری کاهش یافت. زیرا که در غلظت کمتر رنگزا، جذب قوی رنگ به مکان های فعال جاذب ها صورت می گیرد، همچنین نسبت تعداد مولکول های آلاینده به مکان های فعال موجود در مقدار مشخص از جاذب، متعادل است در نتیجه در غلظت های پایین تر، میزان جذب بهتر بود. میزان رنگبری در مقادیر ۱، ۲، ۳ و ۴ میلی گرم از جاذب کامپوزیتی به ترتیب ۲۵، ۵۴، ۷۹ و ۹۲/۳۵ درصد بود. میزان رنگبری در غلظت های ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ mg/L با کامپوزیت به ترتیب ۸۵، ۷۹ و ۷۱ درصد بود. وجود حلقه های ایمیدازول در ساختار ZIF-67 به عنوان لیگاند می تواند یکی از دلایل اصلی ظرفیت جذب بالای قالبهای زنولیتی ایمیدازولی باشد، با توجه به پیوندهای دوگانه در حلقه های ایمیدازول، برهم کنش های انباشتگی $\pi-\pi$ با حلقه های آروماتیک مالاکیت سبز رخ می دهد. این فعل و انفعال خاص، قالبهای زنولیتی ایمیدازولی و کامپوزیت آنها را قادر می سازد تا ظرفیت بالای مالاکیت سبز را جذب کنند. ایزوترم و سینتیک جذب رنگزا با بیوکامپوزیت CMC/ZIF-67 از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی کرد.

تقدیر و تشکر

این مقاله مستخرج از پایان نامه خانم سحر آیار دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه گیلان و پژوهشگاه رنگ می باشد. از هر دو موسسه تقدیر و تشکر می شود.

تعارض منافع

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

۴- مراجع

1. Hasan Z, Jhung SH. Removal of Hazardous Organics From Water Using Metal-Organic Frameworks (MOFs): Plausible Mechanisms for Selective Adsorptions. *J Hazard Mater.* 2015;283:329-339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.046>
2. Holkar CR, Jadhav AJ, Pinjari DV, Mahamuni NM, Pandit AB. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches, *J Environ Manage.* 2016;182:351-366. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>
3. Hunger K. Industrial dyes further of interest. *Wiley Online Library*, Dec 2002.
4. Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM. Dye And Its Removal From Aqueous Solution By Adsorption: A Review, *Adv Colloid Interf Sci.* 2014;209:172-184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
5. Safardastgerdi M, Ardejani FD, Mahmoodi NM, Lignocellulosic biomass functionalized with EDTA dianhydride for removing Cu (II) and dye from wastewater: Batch and fixed-bed column adsorption. *Minerals Eng.* 2023;204:108423. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108423>
6. Dos Santos AB, Cervantes FJ, Van Lier JB. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresour Technol* 2007;98:2369-2385. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.013>
7. Katheresan V, Kansedo J, Lau SY. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods : A Review, *J Environ Chem Eng.* 2018;6:4676-4697. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>
8. Mahmoodi NM. Photocatalytic degradation of textile dyes using ozonation and magnetic nickel ferrite nanoparticle, *Prog. Color Colorants Coat.* 2016;9:163-171. 10.30509/pccc.2016.75883
9. Saleh IA, Zouari N, Al-Ghouti MA, Removal of pesticides from water and wastewater: chemical, physical and biological treatment approaches. *Environ Technol Innovat.* 2020;19:1-12. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101026>
10. Rabeie B, Mahmoodi NM, Heterogeneous MIL-88A on MIL-88B hybrid: A promising eco-friendly hybrid from green synthesis to dual application (Adsorption and Photocatalysis) in tetracycline and dyes removal, *J Colloid Interf Sci.* 2024;654:495-522. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.10.060>

11. Zeng Q, Liu Y, Xu Y, Li R, Hong H, Shen L, Lin H. Facile Synthesis of 2D TiO₂@Mxene Composite Membrane With Enhanced Separation And Antifouling Performance, *J Memb Sci.* 2021;640:1-9. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119854>
12. Huang Z, Liu J, Liu Y, Xu Y, Li R, Hong H, Shen L, Lin H, Liao BQ. Enhanced permeability and antifouling performance of polyether sulfone (PES) membrane via elevating magnetic Ni@Mxene nanoparticles to upper layer in phase inversion process. *J Memb Sci.* 2021;623:1-10. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119080>
13. Waheed A, Kazi IW, Manzar MS, Ahmad T, Mansha M, Ullah N, Blaisi NIA. Ultrahigh and efficient removal of Methyl Orange, Eriochrom Black T and Acid Blue 92 by triazine based cross-linked polyamine resin: Synthesis, isotherm and kinetic studies. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2020;607:1-12. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125472>
14. Hu H, Liang W, Zhang Y, Wu S, Yang Q, Wang Y, Zhang M, Liu Q. Multipurpose use of a corncob biomass for the production of polysaccharides and the fabrication of a biosorbents. *ACS Sustain Chem Eng.* 2018;6:3830-3839. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04179>
15. Mahmoodi NM, Bakhtiari M, Oveisi M, Mahmoodi B, Hayati B. Green synthesis of eco-friendly magnetic metal-organic framework nanocomposites (AlFum -graphene oxide) and pollutants (dye and pharmaceuticals) removal capacity from water, *Mater Chem Phys.* 2023;302:127720. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127720>
16. Aris AZ, Hir ZAM, Razak MR, Metal-organic frameworks (MOFs) for the adsorptive removal of selected endocrine disrupting compounds (EDCS) from aqueous solution: a review, *Appl. Mater. Today.* 2020;21:1-26. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100796>
17. Dutta S, Gupta B, Srivastava SK, Gupta AK, Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review, *Mater Adv.* 2021;2:4497-4531. <https://doi.org/10.1039/D1MA00354B>
18. Arora R, Adsorption of heavy metals-a review, *Mater Today Proceed.* 2019;18:4745-4750. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.462>
19. Rudi NN, Muhamad MS, Chuan LT, Alipal J, Omar S, Hamidon N, Hamid NHA, Sunar NM, Ali R, Harun H, Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents, *Heliyon.* 2020;6:1-9. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05049>
20. Dhaka S, Kumar R, Deep A, Kurade MB, Ji SW, Jeon BH, Metal-organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments. *Coord Chem Rev.* 2019;380:330-352. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.003>
21. Mahmoodi NM, Synthesis of amine-functionalized magnetic ferrite nanoparticle and its dye removal ability, *J Environ Eng.* 2013;139:1382-1390. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000763](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000763)
22. Bagheri A, Hoseinzadeh H, Mahmoodi NM, Hayati B, Mehraeen E, Post-synthetic functionalization of the metal-organic framework: Clean synthesis, pollutant removal, and antibacterial activity, *J Environ Chem Eng.* 2021;9:104590. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104590>
23. Ho YS, Mckay G, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Saf. Environ. Prot.* 1998;76:183-191. <https://doi.org/10.1205/095758298529326>
24. Sarma GK, Gupta SS, Bhattacharyya KG, Removal of hazardous basic dyes from aqueous solution by adsorption onto kaolinite and acid-treated kaolinite: kinetics, isotherm and mechanistic study. *SN Appl Sci.* 2019;1:211. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0216-y>
25. Mahmoodi NM, Oveisi M, Bakhtiari M, Hayati B, Shekarchi AA, Bagheri A, Rahimi S, Environmentally friendly ultrasound-assisted synthesis of magnetic zeolitic imidazolate framework - graphene oxide nanocomposites and pollutant removal from water, *J Mole Liq.* 2018;282:115-130. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.139>
26. Soroush S, Mahmoodi NM, Mohammadnezhad B, Karimi A, Activated carbon (AC)- Metal-organic framework (MOF) composite: Synthesis, characterization and dye removal. *Korean J Chem Eng.* 2022;39:2394-2404. <https://doi.org/10.1007/s11814-022-1100-9>
27. Mahmoodi NM, Surface modification of magnetic nanoparticle and dye removal from ternary systems, *J Ind Eng Chem.* 2020;27:251-259. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.042>
28. Kuppler RJ, Timmons DJ, Fang QR, Li JR, Makal TA, Young MD, Yuan D, Zhao D, Zhuang W, Zhou HC, Potential applications of metal-organic frameworks. *Coord Chem Rev.* 2009;253:3042-3066. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.05.019>
29. Corma A, García H, Xamena FLI, Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Chem Rev.* 2010;110:4606-4655. <https://doi.org/10.1021/cr9003924>
30. Zhou HCJ, Kitagawa S, Metal-Organic Frameworks (MOFs). *Chem Soc Rev.* 2014;43:5415-5418. <https://doi.org/10.1039/C4CS90059F>
31. Guillerm V, Kim D, Eubank JF, Luebke R, Liu X, Adil K, Lah MS, Eddaoudi M, A supermolecular building approach for the design and construction of metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev.* 2014;43:6141-6172. <https://doi.org/10.1039/C4CS00135D>
32. Yekkezare H, Tajik H, Mahmoodi N.M, Green halogenation of aromatic compounds using environmentally friendly synthesized rod-like metal-organic framework (MIL-88A) catalyst. *J Mol Struc.* 2023;1285:135454. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135454>
33. Czaja AU, Trukhan N, Müller U, Industrial applications of metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev.* 2009;38:1284-1293. <https://doi.org/10.1039/B804680H>
34. Jiang J, Recent development of in silico molecular modeling for gas and liquid separations in metal-organic frameworks. *Current Opinion Chem Eng.* 2012;1:138-144. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2011.11.002>
35. Yaghi OM, O'Keeffe M, Ockwig NW, Chae HK, Eddaoudi M, Kim J, Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* 2003;423:705-714. <https://doi.org/10.1038/nature01650>
36. Gangu KK, Maddila S, Mukkamala SB, Jonnalagadda SB, A review on contemporary metal-organic framework materials. *Inorganica Chimica Acta.* 2016;446:61-74. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.02.062>
37. Furukawa H, Cordova KE, O'keeffe M, Yaghi OM, The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science.* 2013;341:1230444. [10.1126/science.1230444](https://doi.org/10.1126/science.1230444)
38. Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, Millange F, Dutour J, Surlé S, Margiolaki I, A chromium terephthalate-based

- solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science*. 2005;309:2040-2042. 10.1126/science.1116275
39. Jhung SH, Lee JH, Forster PM, Férey G, Cheetham AK, Chang JS, Microwave Synthesis of hybrid inorganic-organic porous materials: phase-selective and rapid crystallization. *Chem. A European J.* 2006;2:7899-7905. <https://doi.org/10.1002/chem.200600270>
 40. Braga D, Curzi M, Johansson A, Polito M, Rubini K, Grepioni F, Simple and Quantitative Mechanochemical Preparation of a Porous Crystalline Material Based on a 1D Coordination Network for Uptake of Small Molecules. *Angewandte Chemie*. 2006;118:148-152. <https://doi.org/10.1002/anie.200502597>
 41. Beldon PJ, Fábíán L, Stein RS, Thirumurugan A, Cheetham AK, Friščić T, Rapid room-temperature synthesis of zeolitic imidazolate frameworks by using mechanochemistry. *Angewandte Chemie*. 2010;122:9834-9837. 10.1002/anie.201005547
 42. Fang QR, Zhu GS, Jin Z, Ji YY, Ye JW, Xue M, Yang H, Wang Y, Qiu SL, Mesoporous metal-organic framework with rare etb topology for hydrogen storage and dye assembly. *Angewandte Chemie*. 2007;119:6758- 6762. 10.1002/anie.200700537
 43. Zhang J, Wu T, Chen S, Feng P, Bu X, Versatile structure-directing roles of deep-eutectic solvents and their implication in the generation of porosity and open metal sites for gas storage. *Angewandte Chemie*. 2009;48:3486-3490. <https://doi.org/10.1002/anie.200900134>
 44. Lin Z, Slawin AM, Morris RE, Chiral induction in the ionothermal synthesis of a 3-D Coordination Polymer. *J Am Chem Soc*. 2007;129:4880-4881. <https://doi.org/10.1021/ja070671y>
 45. Cheetham AK, Férey G, Loiseau T, Open-Framework Inorganic Materials, *Angewandte Chemie*. 1999;38:3268-3292. <https://doi.org/10.1002/anie.200701404>
 46. Moggach SA, Bennett TD, Cheetham AK, The Effect of Pressure on ZIF-8: Increasing Pore Size with Pressure and the Formation of a High-Pressure Phase at 1.47 GPa, *Angewandte Chemie* 2009;48:7087-7089. <https://doi.org/10.1002/anie.200902643>
 47. Gong Y, Zhou YC, Yang H, Zhang HX, Proserpio DM, Zhang J, A new approach towards tetrahedral imidazolate frameworks for high and selective CO₂ Uptake, *Chem Commun*. 2011;47:5828-5830. <https://doi.org/10.1039/C1CC10829H>
 48. B Chen, Z Yang, Y Zhu, Y Xia, Zeolitic Imidazolate Framework Materials: Recent Progress In Synthesis And Applications, *J Mater Chem A*. 2014;2:16811-16831. <https://doi.org/10.1039/C4TA02984D>
 49. Tranchemontagne DJ, Hunt JR, Yaghi OM, Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF0, *Tetrahedron*. 2008;64:8553-8557. <https://doi.org/10.1039/C4TA02984D>
 50. Zhang Z, Jin H, Zhu J, Li W, Zhang C, Zhao J, Luo F, Sun Z, Mu S, 3D flower-like ZnFe-ZIF derived hierarchical Fe, N-Codoped carbon architecture for enhanced oxygen reduction in both alkaline and acidic media, and zinc-air battery performance, *Carbon*. 2020;161:502-509. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.108>
 51. Rabeie B, Mahkam M, Mahmoodi NM, Lan CQ, Graphene quantum dot incorporation in the zeolitic imidazolate framework with sodalite (SOD) Topology: Synthesis and improving the adsorption ability in liquid phase, *J Environ Chem Eng*. 2021;9:106303. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106303>
 52. Haque E, Lee JE, Jang IT, Hwang YK, Chang JS, Jegal J, Jhung SH, Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates, *J Hazard Mater*. 2010;181:535-542. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.047>
 53. Hasan Z, Tong M, Jung BK, Ahmed I, Zhong C, Jhung SH, Adsorption of pyridine over amino-functionalized metal-organic frameworks: attraction via hydrogen bonding versus base-base repulsion, *J Phys Chem C*. 2014;118:21049-21056. <https://doi.org/10.1021/jp507074x>
 54. Martinez CR, Iverson BL, Rethinking the term "pi-Stacking", *Chem Sci*. 2012;3:2191-2202. <https://doi.org/10.1039/C2SC20045G>
 55. Shahmansoori M, Yaghmaei S, Mahmoodi NM. Zeolitic imidazolate framework biocomposite as a visible light-assisted photocatalyst: Synthesis (in-situ and blending), regeneration, and decolorization of Malachite Green. *J Ind Eng Chem*. 2023;128:472-486. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.08.011>
 56. Khan NA, Jung BK, Hasan Z, Jhung SH, Adsorption and removal of phthalic acid and diethyl phthalate from water with zeolitic imidazolate and metal-organic frameworks, *J Hazard Mater*. 2015;282:194-200. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.047>
 57. Mahmoodi NM, Oveisi M, Taghizadeh A, Taghizadeh M, Synthesis of pearl necklace-like ZIF-8@chitosan/PVA nanofiber with synergistic effect for recycling aqueous dye removal. *Carbohydrate Polym*. 2020;227:115364. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115364>
 58. Rabeie B, Mahmoodi NM, Hierarchical ternary titanium dioxide decorated with graphene quantum dot/ZIF-8 nanocomposite for the photocatalytic degradation of doxycycline and dye using visible light, *J Water Process Eng*. 2023;54:103976. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103976>
 59. Shahsavari M, Mortazavi M, Tajik S, Sheikhshoae I, Beitollahi H, Synthesis and characterization of Go/ZIF-67 nanocomposite: investigation of catalytic activity for the determination of Epinine in the presence of Dobutamine, *Micromachines* 2022;13:88. <https://doi.org/10.3390/mi13010088>
 60. Hu Y, Song X, Zheng Q, Wang J, Pei J, Zeolitic Imidazolate Framework-67 for shape stabilization and enhanced thermal stability of paraffin-based phase change materials, *RSC Adv*. 2019;9:9962-9967. <https://doi.org/10.1039/C9RA00874H>
 61. Mondal MIH, Yeasmin MS, Rahman MS, Preparation of food grade carboxymethyl cellulose from corn husk agrowaste, *Int J Biol Macromol*. 2015;79:144-150. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomac.2015.04.061>
 62. Crini G, Badot PM, Application of Chitosan, A Natural Aminopolysaccharide, For dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review, *Prog Polym Sci*. 2008;33:399-447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>
 63. Rahimi Aqdam S, Otzen DE, Mahmoodi NM, Morshedi D, Adsorption of azo dyes by a novel bio-nanocomposite based on whey protein nanofibrils and nano-clay: Equilibrium isotherm and kinetic modeling. *J Colloid Interf Sci*. 2021;602:490-503. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.174>
 64. Mokhtari-Shourijeh Z, Langari S, Montazerghaem L, Mahmoodi NM, Synthesis of porous aminated PAN/PVDF composite nanofibers by electrospinning: Characterization and Direct Red 23 removal. *J Environ Chem Eng*.

مقاله پذیرفته شده

2020;8:103876. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103876>

65. Rabeie B, Mahmoodi NM, Mahkam M, Morphological diversity effect of graphene quantum dot/MIL88A(Fe) composites on dye and pharmaceuticals (tetracycline and doxycycline) removal. J Environ Chem Eng. 2022;10:108321. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108321>

مقاله پذیرفته شده