

جذب سطحی رنگ‌ها از پساب با استفاده چارچوب‌های فلز-آلی: متغیرهای عملیاتی، سینتیک و ایزوترم

رضا سلیمانی، بایرامعلی محمدنژاد، سید عباس حسینی، ماهرو خالقی مقدم

مقاله پژوهشی

JSCW-2507-1251

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴-۰۵-۰۳

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۴-۰۶-۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴-۰۶-۰۳

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

ر. سلیمانی، ب. محمدنژاد، س. ع. حسینی، م. خالقی مقدم، "جذب سطحی رنگ‌ها از پساب با استفاده چارچوب‌های فلز-آلی: متغیرهای عملیاتی، سینتیک و ایزوترم"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ JSCW-2507-1251، 1404. این فایل PDF مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماکت مقاله توسط دفتر نشریه مطالعات در دنیای رنگ تهیه شده و قبل از چاپ ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می‌شود.

جذب سطحی رنگزها از پساب با استفاده چارچوبهای فلز-آلی: متغیرهای عملیاتی، سینتیک و ایزوترم

رضا سلیمانی^۱، بایرامعلی محمدنژاد^{۲*}، سید عباس حسینی^۳، ماهر و خالقی مقدم^۴

۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی عمران- آب، دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۱۵/۷۷۵

استادیار، گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه صنعتی قم، قم، ایران، صندوق پستی: ۳۷۱۹۵-۱۵۱۹

۳- دانشیار، گروه مهندسی عمران- آب، دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۱۵/۷۷۵

۴- استادیار، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران، صندوق پستی: ۳۱۷۴۵-۱۳۹

* mohammadnezhad@qut.ac.ir

چکیده:

با توسعه سریع صنایع و افزایش جمعیت، پساب‌های زیادی می‌شوند که دارای آلاینده‌های شیمیایی مختلف آلی و معدنی هستند. رنگزها یک گروه وسیعی از مواد آلی می‌باشند. در میان مقادیر زیاد رنگزهای تولید شده سالانه، ۷۰ درصد متعلق به رنگزهای مبتنی بر گروه آزو هستند. رنگزهای آزو بزرگترین گروه در بین گروه‌های مختلف رنگزهای نساجی و پرکاربردترین رنگزها در صنعت نساجی هستند. واضح است که پساب رنگرزی نساجی حاوی مقادیر قابل توجهی از مواد مختلف می‌باشند. قرار گرفتن انسان در معرض رنگزها می‌تواند عواقب جدی برای سلامتی، از جمله سرطان، سوزش پوست و مشکلات تنفسی داشته باشد. در نتیجه باید این پسابها باید با روشهای مختلفی مانند جذب سطحی، اکسیداسیون و نظایر آن تصفیه شوند. ساختار پیچیده آروماتیک رنگزها، آن‌ها را در برابر روش‌های تصفیه مرسوم مقاوم می‌کند و چالش‌های زیست‌محیطی قابل توجهی را ایجاد می‌کند. فرایند جذب سطحی یک روش مناسب و کارآمد برای این ترکیبات می‌باشند. اخیراً، چارچوبهای فلز-آلی به دلیل داشتن ویژگیهای منحصر به فرد مانند ساختار قابل تنظیم، مساحت سطح بالا و ساختار متخلخل به مقدار زیادی بعنوان جاذب در حذف آلاینده‌ها استفاده شدند. در این مقاله طبقه بندی رنگزها، اثرات آنها بر محیط زیست و سمیت رنگزها از جمله جهش زایی با جزئیات بررسی شده است. رنگبری با چارچوبهای فلز-آلی مختلف به عنوان جاذبهای موثر به طور گسترده مطالعه شده است. روشهای شناسایی جاذبهای سنتز شده با آنالیزهای مختلف و روش انجام فرایند جذب رنگزا بررسی شده است. همچنین متغیرهای مختلف رنگبری (بررسی تاثیر مقدار اولیه جاذب، بررسی تاثیر غلظت اولیه رنگزا و بررسی تاثیر pH اولیه رنگزا)، سینتیک جذب، ایزوترم جذب، مکانیسمهای جذب و قابلیت استفاده مجدد از جاذبها مورد بررسی قرار گرفتند.

واژه‌های کلیدی: پساب رنگی، جذب سطحی رنگزا، سینتیک و ایزوترم، متغیرهای عملیاتی، چارچوب فلز-آلی



Dyes Adsorption from Wastewater Using Metal-Organic Frameworks: Operational Parameters, Kinetics, and Isotherms

Reza Soleimani¹, Bayramali Mohammadnezhad^{2*}, Seyed Abbas Hosseini¹, Mahroo Khaleghi Moghaddam³

1- Department of Civil Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 14515/775, Tehran, Iran.

2- Department of Civil Engineering, Faculty of Technical Engineering, Qom University of Technology (QUT), P.O. Box: 37181-46645, Qom, Iran.

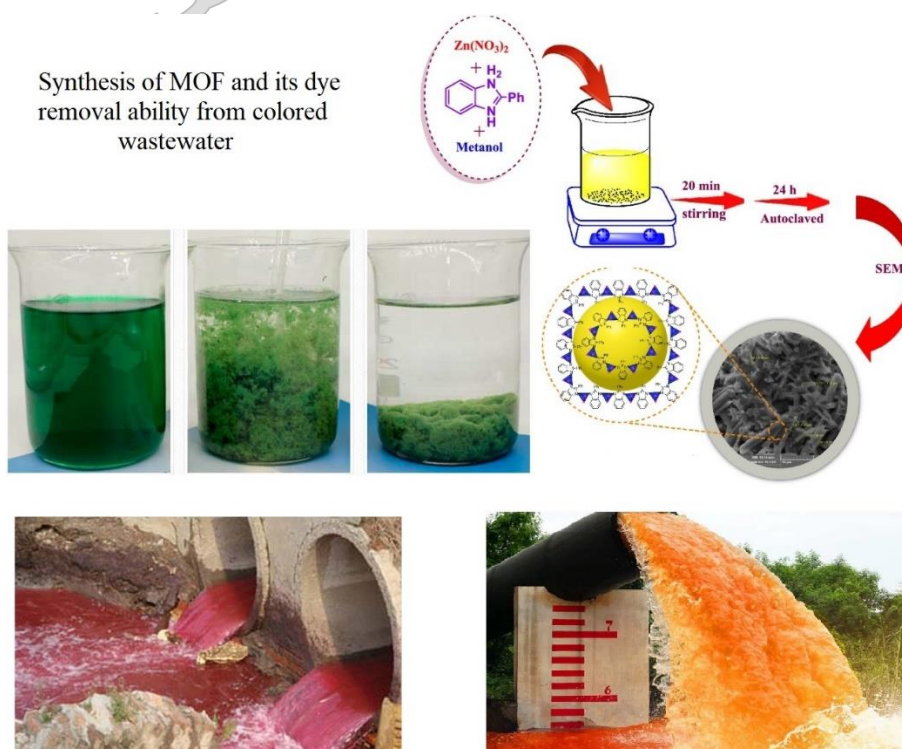
3- Faculty of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute (SRI), P.O. Box: 31745-139, Karaj, Iran.

* mohammadnezhad@qut.ac.ir

Abstract

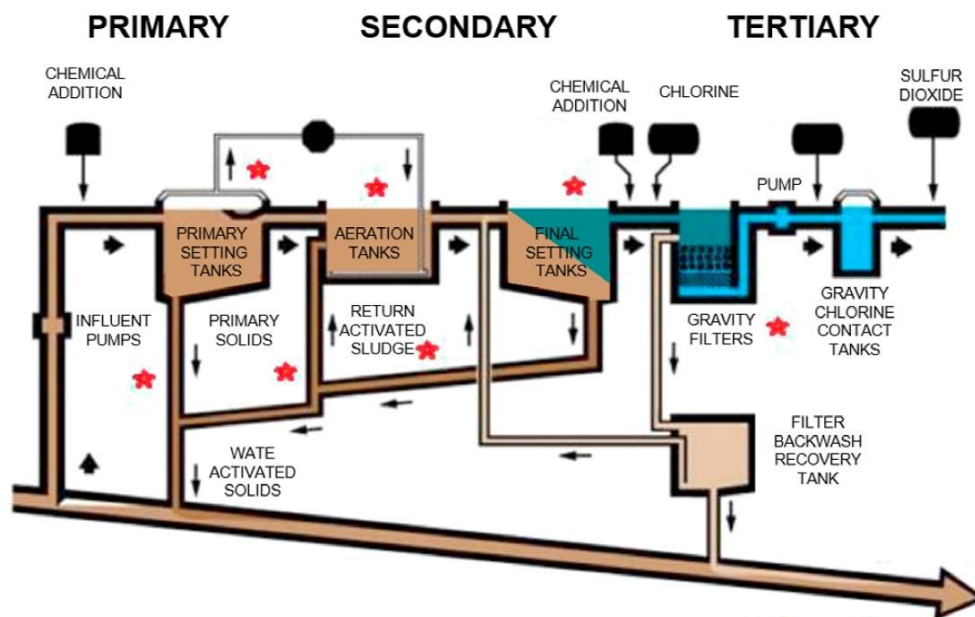
With the rapid development of industries and the increase in population, there are many wastewaters containing various organic and inorganic chemical pollutants. Dyes are a large group of organic substances. Among the large amounts of dyes produced annually, 70% belong to azo dyes. They are the largest group among various groups of dyes and the most widely used dyes in the textile industry. Azo dyes are the largest group of dyes and the most widely used in the textile industry. It is clear that textile dyeing effluents contain significant amounts of various substances. Human exposure to dyes can have serious health consequences, including cancer, skin irritation, and respiratory problems. As a result, these wastewaters must be treated by various methods such as adsorption, oxidation, etc. The complex aromatic structure of dyes makes them resistant to conventional treatment methods and poses significant environmental challenges. Adsorption is a suitable and efficient method for these compounds. Recently, metal-organic frameworks have been widely used as adsorbents for the removal of various pollutants due to their unique properties such as tunable structure, high surface area and porous structure. In this paper, the classification of dyes, their effects on the environment and the toxicity of dyes including mutagenicity are reviewed in detail. Dye removal with various metal-organic frameworks as effective adsorbents has been extensively studied. Methods of identifying the synthesized adsorbents by various analyses and the method of performing the dye adsorption process have been investigated. Also, various dye removal parameters (investigating the effect of the initial amount of adsorbent, investigating the effect of the initial dye concentration, and investigating the effect of the initial dye pH), adsorption kinetics, adsorption isotherm, adsorption mechanisms, and reusability of adsorbents were investigated.

Keywords: Dye wastewater, dye adsorption, kinetics and isotherms, operating parameters, metal-organic framework



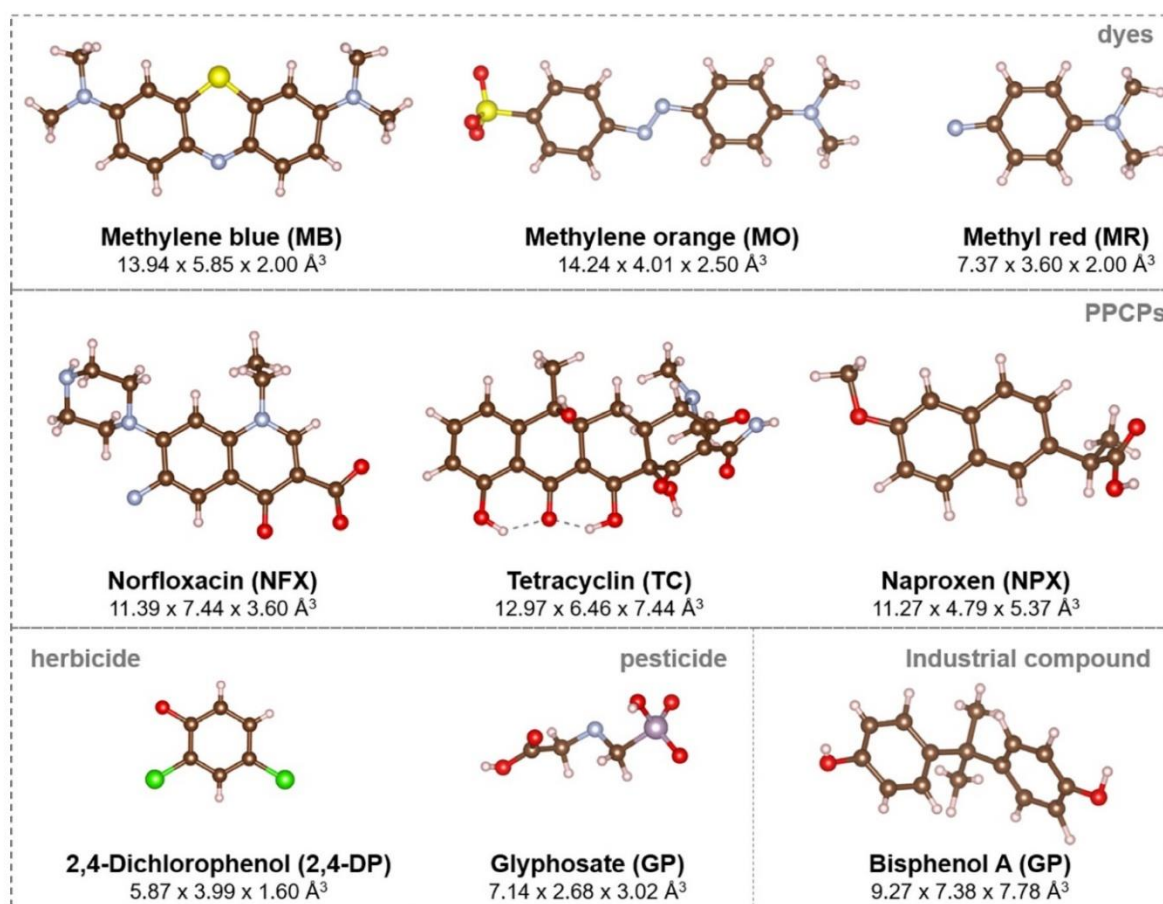
با توسعه سریع صنایع سنگین و سبک، آلاینده‌های آلی و معدنی فزاینده‌ای تولید شده‌اند که از طریق مسیرهای متعدد به پساب‌های صنعتی و شهری جریان می‌یابند (شکل ۱) (۱،۲). افزایش حضور رنگ‌زاهای خطرناک در پساب صنایع، به یک نگرانی زیست‌محیطی مهم در قرن بیست و یکم تبدیل شده است. ناتوانی صنایع نساجی در مدیریت مؤثر تخلیه پساب خود در حال حاضر یک چالش جهانی مهم است که منجر به آلودگی گسترده آب‌های رنگی می‌شود. آب آلوده به رنگ‌زا، یک تهدید زیست‌محیطی بحرانی محسوب می‌شود که به شدت بر سلامت انسان، حیوان و گیاه تأثیر می‌گذارد (۳). با وجود تصفیه، آلاینده‌های باقیمانده از تصفیه‌خانه‌های پساب ممکن است از طریق پساب به سیستم آب طبیعی منتقل شوند یا از طریق رسوب‌گذاری توسط لجن انباشته شوند که تهدید بالقوه‌ای برای سلامت انسان و تعادل اکولوژیکی ایجاد می‌کند (۴،۵). علاوه بر نساجی، صنایعی مانند چرم، داروسازی و چاپ از مواد رنگ‌آمیزی، رنگدانه‌ها و رنگ‌ها برای محصولات خود استفاده می‌کنند (شکل ۲). معمولاً فقط ۱۰ تا ۲۰ درصد از رنگ‌زا توسط محصول جذب می‌شود، در حالی که باقی مانده به عنوان پساب تخلیه می‌شود (۶). گزارش شده است که تولید سالانه رنگ‌های تجاری بیش از ۷۰۰۰۰۰ تن است و تخمین زده می‌شود که سالانه ۱۰۰۰۰۰ رنگ‌زا متمایز تولید می‌شود (۳). در میان صنایعی که از رنگ‌زا استفاده می‌کنند، صنعت نساجی بیشترین میزان آب را در سراسر جهان مصرف می‌نماید. همچنین، بالاترین مقدار از پساب‌های رنگی را به تنهایی تولید می‌کند. فرآیند رنگ‌رزی در نساجی مقدار زیادی آب را مصرف و رها سازی می‌کند. تصفیه مؤثر پساب برای فعال کردن بازیافت می‌تواند بار تأمین آب شیرین را کاهش و آلودگی آب را نیز کاهش دهد. توسعه فناوری پیشرفته تصفیه آب کم هزینه و کارآمد برای تحقق این اهداف الزامی است. روش‌های بی‌شماری از تصفیه آب و پساب می‌تواند برای تولید آب تمیز و بی خطر استفاده شود. انتخاب بین این روش‌ها برای استفاده بستگی به نوع و غلظت مواد موجود و همچنین هزینه آنها دارد. روش‌های مرسوم برای حذف این آلاینده‌ها به روش‌های بیولوژیکی، شیمیایی، فیزیکی تقسیم می‌گردند. فرآیند جذب سطحی به دلیل هزینه نسبتاً پایین، ساده بودن طراحی، راندمان بالا، کاربرد زیاد، محصولات ثانویه با خطر پایین و بازیافت ساده جاذب‌ها نسبت به سایر فرآیندها برای حذف آلاینده‌ها مورد توجه قرار گرفته است. جاذب‌های متخلخل مختلف مانند چارچوب‌های فاز-آلی Metal-organic framework: MOF مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. برای حذف جذبی کارآمد، تخلخل، هندسه منافذ و سایت‌های خاص جاذب مورد نیاز است. بعلاوه می‌توان از گونه‌های فعال مانند گروه‌های مختلف عاملی، یون‌های فلزی، اکسیدهای فلزی و نمک‌های فلزی معمولاً با جاذب‌های متخلخل ترکیب شده و برای جذب انتخابی مواد مضر از طریق فعل و انفعالات متداول مانند اسید بازی، کمپلکس II، برهمکنش II-II و پیوند هیدروژنی انجام می‌شود.

در این مقاله رنگ‌زاهای، اثرات آنها بر محیط زیست و سمیت شان با جزئیات بررسی شده است. چارچوب‌های فلز - آلی مختلف به عنوان جاذب‌های مؤثر رنگ‌زاهای مطالعه شده است. روش‌های شناسایی چارچوب‌های فلز - آلی مختلف سنتز شده با آنالیزهای مختلف و روش انجام فرایند جذب رنگ‌زا مورد بررسی شده است. همچنین متغیرهای مختلف رنگ‌بری، سینتیک جذب، ایزوترم جذب، مکانیسم‌های جذب و قابلیت استفاده مجدد از جاذب‌ها مطالعه شدند.



شکل ۱: مراحل مختلف تصفیه پساب (۱).

Figure 1: Different stages of wastewater treatment (1).



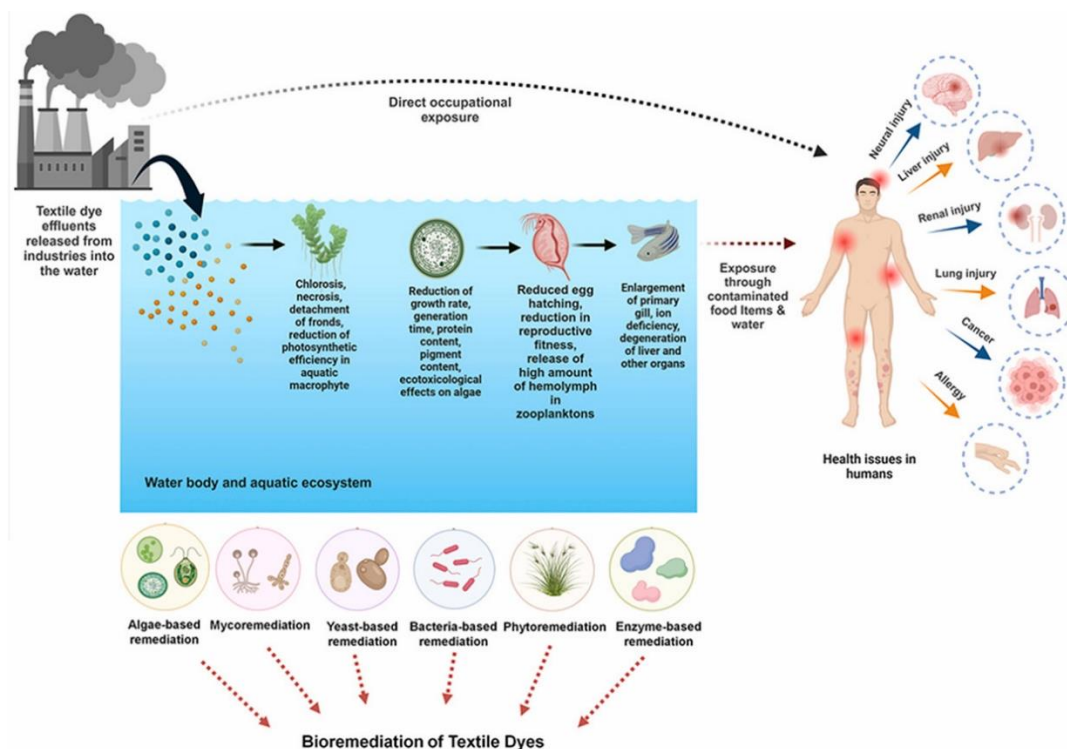
شکل ۲: ساختار شیمیایی آلاینده های مختلف موجود در آب (۱).
Figure 2: Chemical structure of various pollutants found in water (1).

۲- اهمیت موضوع

در میان مقادیر عظیم رنگزاهای تولید شده سالانه، ۷۰ درصد متعلق به رنگزاهای مبتنی بر گروه آزو هستند (۷). رنگزاهای آزو که از نظر ساختاری حاوی یک یا چند گروه آزو هستند، بزرگترین دسته (بیش از ۶۰ درصد) در بین گروه های مختلف رنگزاهای نساجی و پرکاربردترین رنگ ها در صنعت نساجی هستند. مشخص است که پساب رنگرزی نساجی حاوی مقادیر قابل توجهی نمک های معدنی، هالوژن های آلی، سورفکتانت ها، روغن های معدنی، رنگزاهای نیاز شیمیایی به اکسیژن (COD) و کل جامدات محلول (TDS) است که تهدیدی برای محیط زیست و سلامت انسان محسوب می شود (۸). علاوه بر این، پساب رنگرزی نساجی با رنگ بالا می تواند فتوسنتز موجودات آبی را مهار کند، سطح اکسیژن محلول را کاهش دهد و منجر به عدم تعادل اکوسیستم شود. تحقیقات قبلی نشان داده است که رنگ های نساجی مانع از رشد، رنگدانه و ترکیب عنصری سلول های جلبک می شوند که منجر به محدودیت فرآیند فتوسنتز در اکوسیستم آب می شود (۹،۱۰).

۳- ضرورت انجام تحقیق

ساختار پیچیده آروماتیک رنگزاهای آن ها را در برابر روش های تصفیه مرسوم مقاوم می کند و چالش های زیست محیطی قابل توجهی را ایجاد می کند (۱۱). قرار گرفتن انسان در معرض رنگزاهای می تواند عواقب جدی برای سلامتی، از جمله سرطان، سوزش پوست و مشکلات تنفسی داشته باشد (شکل ۳). علاوه بر این، آلودگی رنگزا در آب ها با مهار فتوسنتز، آسیب رساندن به گیاهان، حیوانات و جلبک ها و در نهایت تأثیر بر تولید اکسیژن، تعادل ظرفیت اکوسیستم های آبی را مختل می کند (۱۲). رنگزاهای همچنین پتانسیل ایجاد جهش های ژنتیکی و ایجاد واکنش های آلرژیک در موجودات زنده را دارند (۱۳). رنگزا Direct Red-23 (DR-23) یک رنگزا آزو برجسته است که در صنایع مختلف از جمله نساجی، کاغذ و لوازم آرایشی استفاده می شود. این رنگزا به راحتی زیست تخریب پذیر نیست و خطرات زیست محیطی قابل توجهی را به همراه دارد. به دلیل گروه دی آزو، DR-23 سمی و سرطان زا است. هنگامی که در پساب ظاهر می شود، می تواند آسیب های شدیدی به اکوسیستم ها وارد کند و منابع آب زیرزمینی را مختل کند (۱۴). در نتیجه، یافتن روش های جایگزین برای دفع این رنگزاهای آزو برای کاهش آلودگی و آسیب های ناشی از آن ها ضروری است.

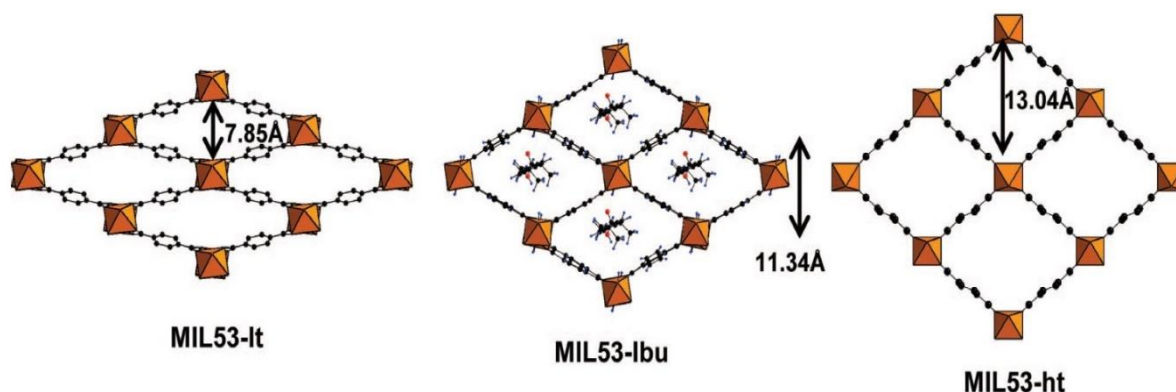


شکل ۳: اثرات رنگرها بر سلامتی انسان و حذف زیستی رنگرها (۱۲).

Figure 3: Effects of dyes on human health and bioremoval of dyes (12).

محققان روش‌های مؤثری برای حذف رنگزا پیشنهاد کرده‌اند (۱۵). این روش‌ها که شامل جداسازی غشایی، اکسیداسیون شیمیایی، انعقاد، جذب، لخته‌سازی و فوتوکاتالیز (۱۶) می‌شوند، رویکردهای مختلفی را برای مقابله با آلودگی رنگزا ارائه می‌دهند. در میان این روش‌ها، فرآیند جذب سطحی به عنوان ساده‌ترین و اقتصادی‌ترین روش شناخته می‌شود و جاذب‌های مبتنی بر زیست‌توده ارزان و در دسترس، مانند کربن فعال، به طور فزاینده‌ای برجسته می‌شوند (۱۶). شایان ذکر است که مطالعات جذب مزایایی مانند مقرون به صرفه بودن، عدم تولید لجن، سادگی، کارایی و اصلاح سریع را ارائه می‌دهند (۱۷).

چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs)، شامل مشتقات و کامپوزیت‌های آن‌ها، اهمیت بسیاری برای کاربردهای دارورسانی (۱۸، ۱۷)، (شکل ۴)، کاتالیز (۲۱-۱۹)، ضد میکروبی (۲۴-۲۲)، ذخیره‌سازی/جداسازی گاز (۲۶، ۲۵)، حسگرها (۲۸، ۲۷) و تصفیه آب (۳۲-۲۹) دارند. امکان ایجاد تغییرات و ویژگی‌های قابل تنظیم MOF ها، ویژگی‌های بسیاری نظیر جذب و مکان‌های کاتالیزوری فراوان و همچنین مساحت سطح ویژه و تخلخل بالا را به آن‌ها می‌بخشد (۳۵-۳۳). در نتیجه، مواد مبتنی بر MOF نقش مهمی در جذب آلاینده‌های آب (۳۹-۳۶)، جداسازی (۴۱، ۴۰) و تخریب کاتالیزی (به‌ویژه از طریق فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)) (۴۳، ۴۲) ایفا می‌کنند. در طول دهه‌های گذشته، مواد مبتنی بر MOF به طور گسترده در حذف یون‌های فلزات سنگین (۴۶-۴۴)، آنیون‌های معدنی بدون فلز (۴۷)، ترکیبات آلی نوظهور (۵۰-۴۸) نفت نشت کرده و سایر آلاینده‌های آلی پایدار (POPs) از ماتریس‌های آب (۵۲، ۵۱) به کار گرفته شده‌اند. با این وجود، کاربردهای مواد مبتنی بر MOF برای رفع آلودگی آب تاکنون در مراحل اولیه باقی مانده است (۵۳). هزینه ساخت با توان عملیاتی بالا در اکثر مواد مبتنی بر MOF به دلیل شرایط مصنوعی دقیق و پیش‌سازها/حلال‌های گران‌قیمت همچنان بالا است (۵۴). حتی از طریق اینکه مواد مبتنی بر MOF می‌توانند در مقیاس بزرگ تهیه شوند، بازیابی و جداسازی پودرهای این مواد هنوز پیچیده و زمان‌بر است (۵۶، ۵۵). مواد مبتنی بر MOF آماده شده، به طور گسترده پودر شکننده‌ای را تشکیل می‌دهند که به راحتی جمع می‌شود و بازیابی آن از آب دشوار است (۵۸، ۵۷). لذا ترکیب مواد مبتنی بر MOF یک روش مناسب برای تصفیه عملی آب می‌باشد (۵۹).



شکل ۴: ساختار شیمیایی برخی از MOFs (۱۸).
Figure 4: Chemical structure of some MOFs (18).

۴- رنگزها

رنگزها بیشترین کاربرد را در زندگی روزمره ما دارند. این رنگزها از طریق فرآیندهای صنعتی وارد محیط زیست می‌شوند. همه این صنایع، پساب‌های تصفیه نشده خود را به آب پمپاژ می‌کنند که باعث آلودگی آب می‌شود. پیش‌بینی می‌شود بین سال‌های ۲۰۰۰ تا ۲۰۵۰، تقاضا برای آب شیرین به دلیل رشد صنعتی شدن، ۵۵ درصد افزایش یابد. با این حال، آلودگی آب توسط رنگزهای آزو، اوضاع را بدتر می‌کند (۶۰-۶۲). رنگزهای آزو بزرگترین گروه از رنگزهای مصنوعی را تشکیل می‌دهند و به دلیل سهولت استفاده و طیف وسیعی از رنگزها از زرد تا سیاه، به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند. آن‌ها در برابر نور بسیار مقاوم هستند و در صنایع مختلفی مانند چاپ، نساجی، رنگ و لاک برای رنگ‌آمیزی محصولات مختلف استفاده می‌شوند. رنگزهای آزو در آب محلول هستند و جذب فیزیکی، جذب سطحی یا تثبیت مکانیکی آن‌ها چیزی است که به مواد مختلف رنگ می‌دهد. برای مثال، متیل اورانژ و کنگو رد، رنگزهای آزو محلول در آب هستند که به طور گسترده در صنایع مختلف استفاده می‌شوند. مطلوبیت بالای این رنگزها برای الیاف، آن‌ها را در صنعت نساجی مفید می‌کند. این رنگزها باید قبل و بعد از ورود به سیستم آب مورد بررسی قرار گیرند، زیرا رنگزهای آزو که در آب رها می‌شوند، نفوذ نور را کاهش می‌دهند و عملکرد جلبک‌ها و گیاهان آبی در حال رشد را مختل می‌کنند. آن‌ها همچنین منجر به مشکلات جدی برای سلامتی انسان در رابطه با کلیه‌ها، مغز، کبد، سیستم تنفسی، سیستم دفع، تولید مثل و سیستم عصبی مرکزی می‌شوند (۶۳، ۶۱). رنگزها ترکیباتی شیمیایی هستند که با اتصال به سطوح مختلف، باعث ایجاد رنگ می‌شوند. بیشتر رنگزها مولکول‌های آلی پیچیده‌ای هستند که باید در برابر عوامل مختلفی مانند عملکرد مواد شوینده مقاومت داشته باشند. رنگزهای مصنوعی به طور گسترده‌ای در بسیاری از زمینه‌های فناوری پیشرفته مورد استفاده قرار می‌گیرند (۶۸-۶۴). همچنین، تا ۵۰ درصد از رنگزهای به کاررفته در الیاف نساجی از منسوجات حذف شده و به عنوان آلاینده در فاز مایع باقی می‌مانند (۶۵).

۴-۱- طبقه‌بندی رنگزها

قبل از کشف رنگزها و رنگدانه‌های مصنوعی، تعداد محدودی رنگزهای طبیعی از گیاهان، حیوانات و مواد معدنی به دست می‌آمده است. اما به علت گستره بسیار زیاد در تنوع و تعداد و همچنین افزایش تولید سالیانه، طبقه‌بندی این رنگزها لازم و ضروری شده است (۶۷). به طور کلی، رنگزهای تجاری را می‌توان به روش‌های مختلفی طبقه‌بندی کرد. طبقه‌بندی از نظر ساختار کروموفور و شاخص رنگ یکی از این روش‌ها می‌باشد (۶۸). در حوضه نساجی هر رنگز دارای ساختار شیمیایی منحصر به فرد خود می‌باشد. اما به طور کلی، می‌توان با توجه به ساختار شیمیایی گروه کروموفوریک، رنگزها را نام‌گذاری کرد. کروموفور کروموزینیک^۱ به گروهی از اتم‌های موجود در ساختارهای رنگزها اطلاق می‌شود که مسئول رنگ آن‌ها می‌باشند (۶۶). در این روش، رنگزها را می‌توان در گروه‌های مختلفی مانند تری فنیل متان، آزو، دی فنیل متان، اگزازین، زانتن و غیره طبقه‌بندی کرد (۶۷).

شاخص رنگ^۲ یک سیستم و نظام بین‌المللی برای کدگذاری و عدددهی به رنگزها است. بر اساس این طبقه‌بندی به هر رنگز یک شاخص رنگ (C.I.) اختصاص داده می‌شود که از یک نام عمومی و یک شماره ساختار شیمیایی تشکیل شده است (شکل ۵). شاخص رنگ برای دایرکت رد ۲۳ که به عنوان رنگز هدف در این پژوهش انتخاب گردیده است، ۲۹۱۶۰ می‌باشد (C.I. ۲۹۱۶۰) (۶۸).

^۱Chromogenic Chromophore

^۲Color Index

مقاله پذیرفته شده

Chemical structure	Nitroso	Nitro	Monoazo	Disazo	Trisazo
Range	10000-10299	10300-10999	11000-19999	20000-29999	30000-34999
Chemical structure	Polyazo	Azoic	Stilbene	Carotenoid	Diphenylmethane
Range	35000-36999	37000-39999	40000-40799	40800-40999	41000-41999
Chemical structure	Triarylmethane	Xanthene	Acridine	Quinoline	Methine
Range	42000-44999	45000-45999	46000-46999	47000-47999	48000-48999
Chemical structure	Thiazole	Indamine	Indophenol	Azine	Oxazine
Range	49000-49399	49400-49699	49700-49999	50000-50999	51000-51999
Chemical structure	Thiazine	Sulfur	Lactone	Aminoketone	Hydroxyketone
Range	52000-52999	53000-54999	55000-55999	56000-56999	57000-57999
Chemical structure	Anthraquinone	Indigoid	Phthalocyanine	Natural	Oxidation bases
Range	58000-72999	73000-73999	74000-74999	75000-75999	76000-76999
Chemical structure	Inorganic pigments				
Range	77000-77999				

شکل ۵: کلاس‌های مختلف رنگ‌ها و اعداد ساختاری شاخص رنگ (C.I.) آن‌ها [۶۶].

Figure 5: Different classes of dyes and their structural color index (C.I.) numbers [66].

۴-۲- رنگزاهای آزو

رنگزاهای آزو مخلوطی از فنل و آمین‌های دیازوت‌ه شده هستند که گروه‌های آزو متعددی دارند. $(-N=N-)$ این رنگزاهای مصنوعی هستند زیرا حدود نیمی از کل رنگزایی را که هر ساله ایجاد می‌شوند تشکیل می‌دهند و اکثر طیف رنگی را نشان می‌دهند. اکثر رنگزاهای مورد استفاده در منسوجات، آزو هستند که به طور گسترده در صنایع غذایی، آرایشی، کاغذ و چاپ نیز استفاده می‌شوند (۶۹، ۷۰). در دهه ۱۹۸۰، تخمین زده شد که سالانه تقریباً ۲۸۰۰۰ تن رنگ پارچه در سراسر جهان به زباله‌های صنعتی ریخته می‌شود. رنگزاهای آزو در صنایع نساجی استفاده می‌شوند و حدود ۷۰ درصد از وزن رنگزاهای تشکیل می‌دهند. این گروه از پرکاربردترین مواد رنگزاهای مصنوعی هستند که به محیط زیست منتقل می‌شوند. در مقایسه با سایر رنگزاهای، گروه آزو خواص تثبیت الیاف خوبی دارند و تا ۸۵ درصد تثبیت را نشان می‌دهند. این موضوع نشان می‌دهد که چرا این مقدار رنگزاهای در محیط زیست آزاد می‌شود. تعدادی از رنگزاهای آزو عبارتند از کنگو قرمز^۱، متیل نارنجی^۲ و اسید قرمز^۳. این رنگزاهای به دلیل رنگ‌های روشن، کاربرد گسترده، حلالیت خوب و قابلیت استفاده در مقیاس بزرگ، به راحتی در پساب‌های صنعتی یافت می‌شوند. متأسفانه، گروه آزو، رنگزاهای مصنوعی بسیار مشکل‌ساز هستند که حذف آن‌ها با استفاده از تکنیک‌های تصفیه پساب رنگی مرسوم عملی دشوار است (۷۰).

^۱Congo Red

^۲Methyl Orange

^۳Acid Red

مقاله پذیرفته شده

محلول‌ترین رنگزاهای آزو در آب، رنگزاهای اسیدی^۱، بازی^۲، مستقیم^۳، واکنشی^۴ و دندانه‌ای^۵ هستند. این رنگزاهای می‌توانند از طریق پساب وارد محیط زیست شوند. رنگزاهای اسیدی محلول در آب در پشم، نایلون، ابریشم، اکریلیک‌های اصلاح‌شده، پنبه و الیاف پروتئینی استفاده می‌شوند. با این حال، آن‌ها در کاغذ، چرم، چاپ جوهرافشان، مواد غذایی و لوازم آرایشی به کار می‌روند. آن‌ها دارای رنگزاهای پر جنب و جوش با ثبات عالی هستند - ظرفیت رنگ که توسط رنگزاهای اسیدی ایجاد می‌شود، برای ماندن روی پارچه و محو نشدن مشخص می‌شود. اسید قرمز، نارنجی اسیدی^۶، اسید آبی^۷، اسید بنفش^۸ و اسید زرد^۹ رنگزاهای اسیدی رایج هستند. رنگزاهای کاتالیزوری یا بازی، رنگزاهای زنده با ثبات نوری قوی اما ثبات شستشویی و نوری ضعیفی روی الیاف ایجاد می‌کنند. این رنگزاهای معمولاً برای کاغذ، پلی‌اکریلونیتریل، سلولزی، نایلون، پلی‌استر و پروتئین استفاده می‌شوند. علاوه بر این، این رنگزاهای اغلب روی تانن، ابریشم و پشم و روی پنبه‌ی دندانه‌دار زمانی که سایه‌ی روشنی از ثبات در برابر شستشو و نور بسیار مهم‌تر است، استفاده می‌شوند. رنگزاهای بازی آبی^{۱۰}، قهوه‌ای^{۱۱}، سبز^{۱۲}، قرمز^{۱۳} بنفش^{۱۴} و زرد^{۱۵} نمونه‌هایی از رنگزاهای بازی هستند. رنگزاهای واکنشی توسط پیوندهای شیمیایی کووالانسی با الیاف از طریق پیوند استر یا اتر در شرایط مطلوب متصل می‌شوند. اکثر رنگزاهای واکنشی دارای پیوندهای آزو هستند که حاوی گروه‌های آزو^{۱۶}، تری‌فن‌دی‌اکسازین^{۱۷} فورمازان^{۱۸}، فتالوسیانین^{۱۹} و آنتراکینون^{۲۰} هستند. ساختار مولکولی چنین رنگزاهایی در مقایسه با رنگزاهای مستقیم ساده‌تر است. رنگزاهای واکنشی عمدتاً برای رنگ‌آمیزی و چاپ الیاف پنبه استفاده می‌شوند، اگرچه گاهی اوقات می‌توان از آن‌ها روی الیاف نایلون و پروتئین نیز استفاده کرد. رنگزاهای واکنشی که به طور گسترده استفاده می‌شوند، رنگزاهای سیاه و زرد واکنشی هستند. رنگزاهای مستقیم، رنگزاهای آنیونی هستند و جذب زیادی به الیاف سلولز دارند و ثبات بالایی در برابر خشک‌شویی و تعریق دارند، اما ماندگاری ضعیفی در برابر شسته شدن دارند. اکثر رنگزاهای مستقیم ترکیبات پلی‌آزو هستند. برای افزایش ثبات شستشو، اغلب از کیلیت کردن^{۲۱} با نمک‌های کروم و مس فلزی روی ماده رنگزا استفاده می‌شود. رنگزاهای مستقیم مورد استفاده در صنایع نساجی شامل خانواده‌های زرد مستقیم^{۲۲}، قرمز مستقیم^{۲۳}، سبز مستقیم^{۲۴} و نارنجی مستقیم^{۲۵} هستند. طبقه‌بندی و ساختار رنگزاهای آزو را بر اساس گروه آزو بررسی شده است (۶۲، ۶۹-۷۲).

۳-۴- سمیت گروه آزو

۴-۳-۱- اثرات بر محیط زیست

افرادی که با رنگزاهای آزو سروکار دارند، ممکن است در محل کار با آن‌ها تماس پیدا کنند و این رنگزاهای جذب پوست افراد شوند و این موضوع به مشکلات ناشی از آلودگی غذا و آب می‌افزاید. به طور مشابه، اگر این رنگزاهای وارد سیستم آب شوند و آن را آلوده کنند، همه افراد

^۱Acid

^۲Basic

^۳Direct

^۴Reactive

^۵Mordant

^۶Acid Orange

^۷Acid Blue

^۸Acid Violet

^۹Acid Yellow

^{۱۰}Basic Blue

^{۱۱}Basic Brown

^{۱۲}Basic Green

^{۱۳}Basic Red

^{۱۴}Basic Violet

^{۱۵}Basic Yellow

^{۱۶}Azo

^{۱۷}Triphenyldioxazine

^{۱۸}Formazan

^{۱۹}Phthalocyanine

^{۲۰}Anthraquinone

^{۲۱}Chelation

^{۲۲}Direct Yellow

^{۲۳}Direct Red

^{۲۴}Direct Red

^{۲۵}Direct Orange

از طریق دهان و زنجیره غذایی در معرض این رنگها قرار می گیرند. این مشکلات می تواند ناشی از روش های نامناسب تصفیه پساب یا رعایت بهداشت سهل انگارانه مربوط به تصفیه زباله های صنعتی باشد (۶۲).

۴-۳-۲- اثر جهش زایی

رنگزهای آزو متعددی در حال مطالعه هستند تا مشخص شود که چرا اثرات سمی بر طیف وسیعی از موجودات زنده، از جمله انسان و باکتری ها دارند. در تحقیقی اثرات سیتوتوکسیک، جهش زا و ژنوتوکسیک آبی پراکنده را بررسی شد. مشخص شد که رنگزا آزو اثرات وابسته به دوز، تولید ریزهسته، تجزیه DNA و افزایش شاخص آپوپتوز در سلول های کبدی انسان را نشان می دهد. رنگزهای بسیاری از گروه آزو فعالیت های جهش زا را در سالمونلا و گونه های پستانداران ایجاد کرده اند که نشان می دهد اثر بخشی آنها به موقعیت و ماهیت گروه آروماتیک و گروه آمینو بستگی دارد. به عنوان مثال، ۲-متوکسی-۴-آمینازوبنزن^۲ یک جهش زای بسیار ضعیف است. در شرایط مشابه، ۳-متوکسی-۴-آمینازوبنزن^۳ نیز یک سرطان زای کبدی قوی در موش ها و یک جهش زای قوی در سالمونلا تیفی موریوم و اشیشیا کلی است (۷۳). چانگ و سرنیکلیا در سال ۱۹۹۲ مقاله ای مروری در مورد رنگزهای آزو بررسی شده با استفاده از سنجش میکروزومی/سالمونلا منتشر کردند. طبق گزارش ها، تمام گروه های نیترو موجود در این رنگزاها، عملکرد جهش زایی را نشان دادند. بدون فعال سازی متابولیکی، آلیزارین اسیدی^۴ و زرد اسیدی این اثر را نشان دادند. رنگزهای حاوی گروه نیترو، اوراسول^۵ و قرمز بازی، چه با فعال سازی متابولیکی و چه بدون آن، در معرض شرایط جهش زایی قرار گرفتند. نتایج تأیید کرد که کریسودین^۶ هنگام سنتز در کبد موش صحرایی جهش زا بوده است، همانطور که با آزمایش میکروزومی/سالمونلا جهش زایی رنگزهای آزو با آمین های بنزن نشان داده شد (۷۴-۷۶).

۴-۳-۳- اثر متابولیت ها

رنگزهای آزو به دلیل خود ترکیب، آریل آمین و مشتقات رادیکال آزاد ایجاد شده در طول بیوترانسفورماسیون کاهشی اتصال آزو، یا حتی متابولیت های تولید شده پس از اکسیداسیون از طریق سیتوکروم P450، دارای خواص جهش زا و سرطان زا هستند (۷۴). تحقیقی نشان داد که ادرار سگ دارای اسید سولفانیلیک است که برای اولین بار نشان داد که شکستن کاهشی گروه های آزو می تواند مکانیسمی باشد که رنگزهای آزو از طریق آن متابولیزه می شوند (۷۷). یک رنگزا آزو ممکن است توسط میکروفلور بی هوازی روده و به احتمال زیاد توسط آزو ردوکتاز پستانداران در دیواره روده یا کبد پس از مصرف خوراکی به حلقه های آروماتیک احیا شود. این نوع بیوترانسفورماسیون ها می توانند در انسان و در طیف گسترده ای از گونه های پستانداران رخ دهند. تعداد کمی از این آمین های آروماتیک سرطان زا هستند و می توانند در زنجیره های غذایی تجمع یابند. برای مثال، بیفنیل آمین های موجود در محیط زیست، مانند ۴-بیفنیل آمین و بنزیدین، برای اکوسیستم ها و سلامت انسان به طور کلی خطر ایجاد می کنند (۷۸).

نیتروآنیلین ها نمونه های دیگری از آمین های آروماتیک هستند که عموماً در حذف رنگزهای آزو در شرایط بی هوازی یافت می شوند و با شکستن پیوند آزو ($-N=N-$) توسط میکروارگانیسم های موجود در پساب تولید می شوند. بسته به هر رنگزا، اکثر متابولیت های رنگزا آزو آروماتیک، غیر قابل تجزیه یا قابل تجزیه جزئی هستند که تأثیر خطرناکی بر حیات دریایی و سایر موجودات زنده دارند. مطابق با قوانین مصوب جامعه اروپا در ۱۷ ژوئیه ۱۹۹۴، استفاده از رنگ های آزو در پارچه ها برای آن دسته از رنگ کننده هایی که می توانند تحت هر شرایطی به هر محصول سمی تبدیل شوند، متوقف شده است. شکل ۶ اثرات مضر رنگزهای آزو را بر انسان و محیط زیست نشان می دهد (۷۹، ۷۸، ۷۴).

^۱Apoptotic index

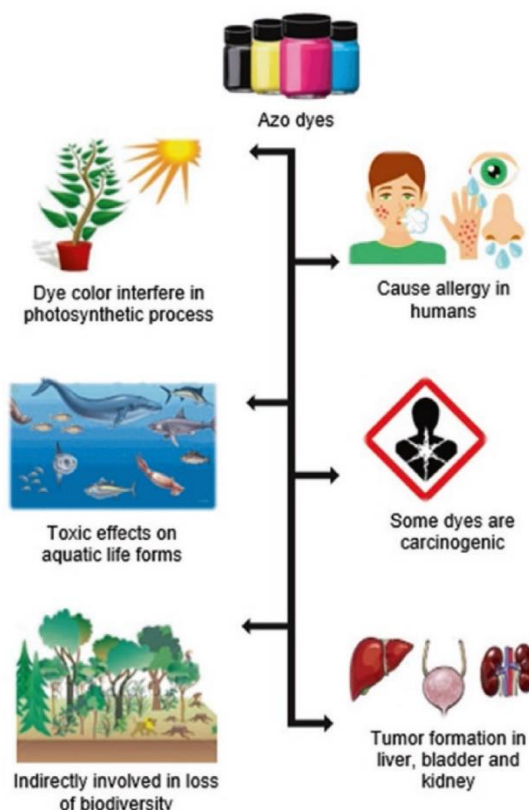
^۲2-methoxy-4-aminazobenzene

^۳3-methoxy-4-aminoazobenzene

^۴Acid Alizarin

^۵Orasol Navy

^۶Chrysodin



شکل ۶: اثرات مضر رنگزاهای آزو بر انسان و محیط زیست [۷۹].

Figure 6: Harmful effects of azo dyes on humans and environment (79).

۴-۴- حذف رنگزا

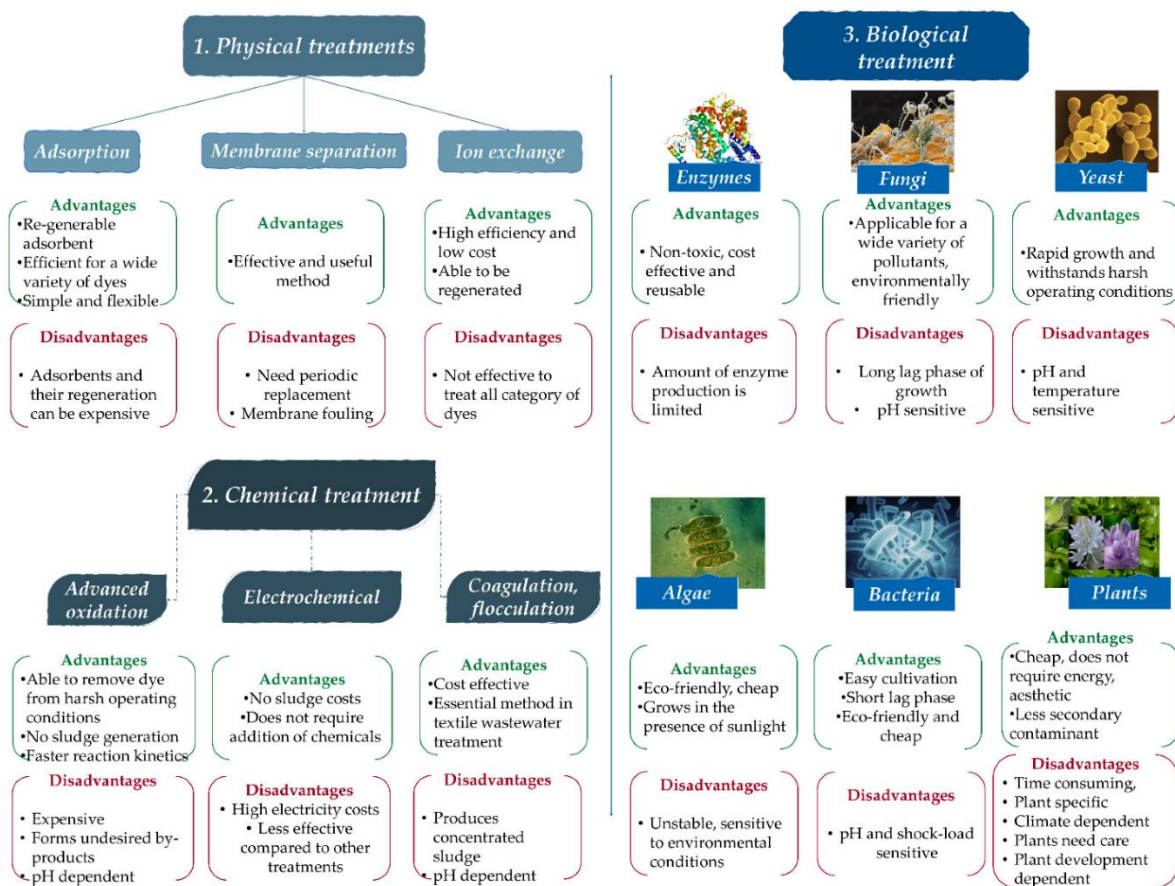
بسته به ماده‌ای که قرار است رنگ شود، محدوده غلظت رنگزا آزو در پساب رنگرزی ۵ تا ۱۵۰۰ میلی گرم در لیتر است. از آنجا که رنگزاهای آزو در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم هستند، ابتدا باید تحت پیش تصفیه‌های فیزیکی و شیمیایی مختلفی قرار گیرند. هدف اصلی تکنیک‌های فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیکی برای تصفیه پساب حاوی رنگزا آزو، حذف رنگ محلول‌ها است. هر تکنیک حذف رنگ، بسته به نوع رنگزا مورد استفاده، ترکیب پساب، غلظت، سمیت، هزینه مواد شیمیایی مورد استفاده، تجهیزات و هزینه‌های پردازش به ازای هر واحد پساب، مزایا و معایب خاص خود را دارد. کارایی هر تکنیک برای تصفیه پساب‌های رنگزا آزو در پساب توسط این عوامل تعیین می‌شود. لازم به ذکر است که حذف این رنگزا تنها با یک تکنیک ممکن است کافی نباشد. در نتیجه، تحقیق در مورد فرایندهای دخیل در حذف رنگزا بسیار مهم شده است و در حال حاضر تلاش‌هایی برای یافتن راه‌های سازگار با محیط زیست برای حذف رنگزا به منظور کاهش بار انسانی که پساب حاوی رنگزاهای آزو بر اکوسیستم‌ها وارد می‌کند، در حال انجام است (۶۰، ۶۹). پیش از این، تکنیک‌های متنوعی، از جمله روش‌های تصفیه ترکیبی شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی، در تلاش برای یافتن راهی مقرون به صرفه و مناسب برای تصفیه پساب حاصل از رنگرزی منسوجات مورد آزمایش قرار گرفته بودند. از آنجایی که هر تکنیکی مزایا و معایبی دارد، روشی وجود ندارد که مورد قبول همه باشد. بسیاری از این روش‌های مرسوم برای تصفیه پساب حاوی رنگزا به دلیل هزینه بالا و مشکلات دفع لجن، به طور گسترده در مقیاس صنعتی در صنایع کاغذ و نساجی استفاده نمی‌شوند. به دلیل ساختار شیمیایی پیچیده رنگزاها، هیچ رویکرد واحدی وجود ندارد که بتواند تصفیه کافی را ارائه دهد (۶۰، ۶۹).

یکی از مقرون به صرفه‌ترین تکنیک‌ها برای حذف رنگزاهای آلی از پساب صنعتی که کاتیونی، اسیدی و خورنده هستند، جذب سطحی است. به دلیل موفقیت آن‌ها در جذب آلاینده‌هایی که برای روش‌های مرسوم بسیار پایدار هستند، تکنیک‌های جذب سطحی اخیراً محبوبیت پیدا کرده‌اند. این روش همچنین مقرون به صرفه، دقیق و ساده برای استفاده است. رنگ‌زدایی ناشی از جذب سطحی از دو فرآیند ناشی می‌شود: جذب سطحی و تبادل یونی. این فرآیند توسط عوامل فیزیکی و شیمیایی متعددی از جمله برهمکنش بین جاذب و جذب‌شونده، اندازه ذرات، مساحت سطح، pH، دما و مدت زمان تنظیم می‌شود (۸۱، ۸۰). لذا انواع مواد ارزان قیمت از جمله خاکستر بادی، تراشه‌های چوب و پیت، به همراه کربن فعال برای حذف رنگزا استفاده شده‌اند (۶۹). فرآیند جذب سطحی با توجه به هزینه نسبتاً کم، سادگی طراحی، کارایی آسان، طیف وسیع کاربرد، محصولات ثانویه کم خطر و بازیابی آسان جاذب‌ها نسبت به سایر روش‌ها برای جذب آلودگی مورد توجه قرار گرفته است. حذف به روش جذب سطحی مبتنی بر توانایی جاذب متخلخل برای جذب انتخابی برخی از مواد از محیط است. ترکیباتی که اندازه و شکل مناسبی دارند می‌توانند از طریق جذب حذف شوند زیرا این ترکیبات دسترسی آسان به منافذ جاذب‌های جامد دارند. براساس انواع برهمکنش‌های بین ماده جذب‌شونده و یک ماده جاذب متخلخل، می‌توان جذب را به دو دسته فیزیکی یا شیمیایی طبقه بندی کرد.

مقاله پذیرفته شده

در صورت حذف جذبی فیزیکی، جذب شونده ها معمولاً با نیروهای ضعیف (واندروالس) توسط جاذب جذب شده اند که می توان توسط تبادل حلال ساده یا برخی از روش های فیزیکی دیگر مانند استفاده از امواج التراسوند، احیاء گردند. از طرف دیگر، جذب شیمیایی از طریق تشکیل پیوندهای شیمیایی واقعی بین جذب شونده و جاذب رخ می دهد.

به طور کلی، برای تصفیه و حذف پساب های حاوی مواد رنگزا راهکارهای مناسب و تاثیرگذاری انجام شده است که می توان این روش ها را به سه دسته ی روش های شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی تقسیم کرد (شکل ۷) (۸۲).



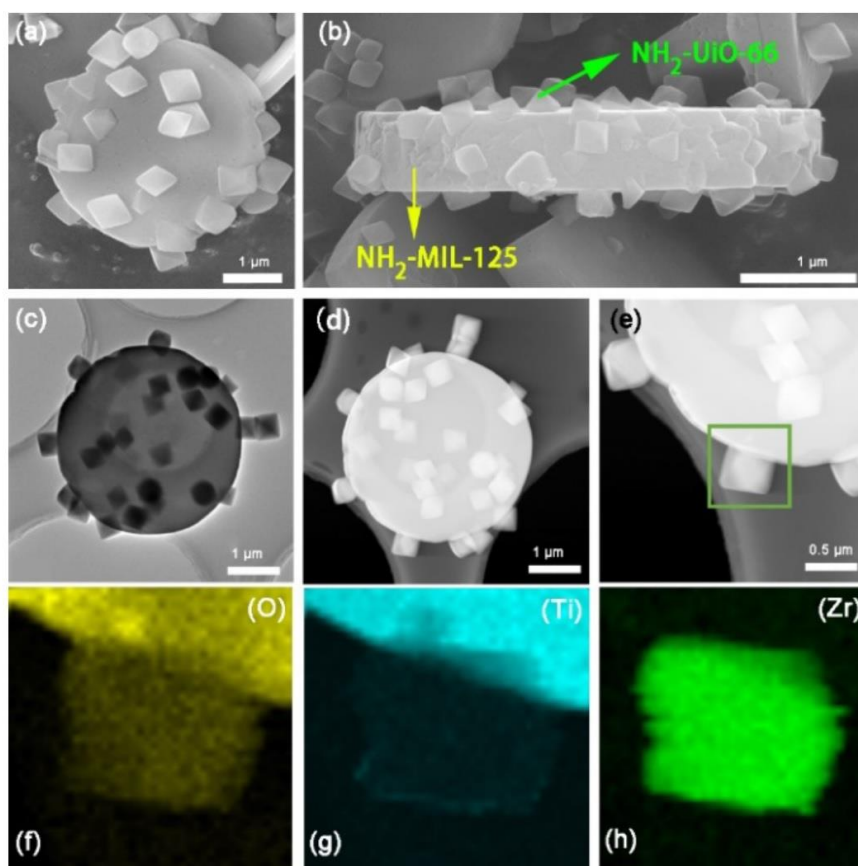
شکل ۷: روش های حذف رنگزا و مزایا و معایب آن ها (۸۲).

Figure 7: Dye removing methods and their advantages/disadvantages (82).

۴-۵- معرفی چارچوب های فلز-آلی

چارچوب های فلز-آلی (MOFs) دسته ای از مواد متخلخل سه بعدی هستند که توسط گره ها/خوشه های فلزی و پیونددهنده های آلی ساخته می شوند و ساختار متعددی را تشکیل می دهند (۸۳-۸۶). از آنجایی که MOF ها به عنوان مواد هیبریدی جدید مورد بررسی قرار گرفته اند، به طور گسترده برای کاربردهای متنوعی مانند ذخیره سازی گاز، جداسازی، حسگر، کاتالیز و غیره مورد استفاده قرار گرفته اند (۸۷، ۸۸). تخلخل فوق العاده بالای MOF ها، آنها را به عنوان یک کاندیدای عالی به عنوان جاذب در رفع آلودگی تبدیل می کند. یون های فلزی می توانند ترکیباتی با حالت های هماهنگی منحصر به فرد، با هندسه های چهاروجهی، دوهرمی مثلثی، صفحه ای مربعی و هشت وجهی ایجاد کنند (۸۹). در همین حال، پرکاربردترین پیونددهنده های آلی، کربوکسیلات های پلی توپیک و سایر مولکول های هتروسیکلیک آروماتیک هستند که شیمی هماهنگی با یون های فلزی را تسهیل می کنند (۹۰). روش سولووترمال پذیرفته شده ترین تکنیک برای طراحی MOF ها است. با این حال، تکنیک های جایگزین مانند تبخیر آهسته، روش های مکانوشیمیایی، اولتراسونیک، لایه بندی، روش های با کمک میکروویو و الکتروشیمیایی نیز به کار گرفته شده اند (۹۱-۹۳). تطبیق پذیری MOF ها منجر به کاربردهای آن ها در زمینه های متنوع، از علوم مواد گرفته تا مواد شیمیایی و علوم زیستی شده است (۹۴-۹۸).

اخیراً، یک طرح هیبریداسیون جذاب MOF-on-MOF به عنوان یک رویکرد جایگزین برای ساخت MOF های هیبریدی از طریق ادغام دو یا چند نوع مختلف MOF مورد توجه ویژه قرار گرفته است (شکل ۸). این ادغام عمدتاً با رشد MOF های مهمان روی MOF های میزبان از پیش سنتز شده یا مسیرهای کنترل شده سینتیکی رشد محقق می شود (۹۹-۱۰۳). ترکیب و/یا ویژگی MOF های مهمان اغلب با میزبان ها متفاوت است. بنابراین، طرح MOF-on-MOF نه تنها می تواند ترکیب (مثلاً لیگاندها و/یا مراکز فلزی) را غنی کند، بلکه تنوع ساختاری (مثلاً منافذ، خواص سطحی و عملکردها) MOF ها را نیز افزایش می دهد (۱۰۴).



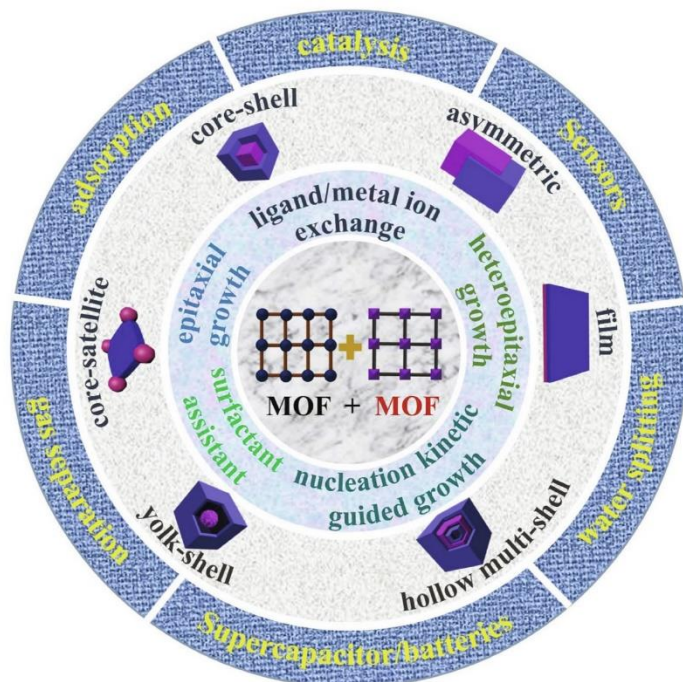
شکل ۸: تصاویر SEM (a, b) و تصاویر TEM (c-e) از یک $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$ معمولی بر روی کریستال هیبریدی ناهم ساختار $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$. نقشه برداری EDS (f-h) از یک فصل مشترک معمولی $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$ و $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$. وضوح پروب EDS مورد استفاده 16×16 نانومتر است (۹۹).
نانومتر است (۹۹).

Figure 8: SEM (a, b) and TEM (c-e) images of a typical $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$ on $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ heterostructured hybrid crystal. EDS mapping (f-h) of a typical interface of $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$ and $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$. The resolution of the EDS probe used is $16 \text{ nm} \times 16 \text{ nm}$ (99).

یکی از MOFهای پرکاربرد، به دلیل عدم سمیت و زیست سازگاری آنها در کاربردهای زیست پزشکی، از جمله دارورسانی و سم زدایی، MIL-100(Fe) است (۱۰۵، ۱۰۶). این ماده حاوی خوشه های $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{X})(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$ است که توسط لیگندهای ۱،۳،۵-بنزنتری کربوکسیلات به هم متصل شده اند و حفره های پنج ضلعی و شش ضلعی دائمی (۲۵ آنگستروم و ۲۹ آنگستروم) با پنجره های ریزمتخلخل ۵،۵، ۴۵ آنگستروم و ۸،۶ آنگستروم ایجاد می کنند (۱۰۷، ۱۰۸). علاوه بر تخلخل، MIL-100(Fe) دارای مساحت سطح بزرگ و پایداری حرارتی و شیمیایی بالایی است (۱۰۹-۱۱۱). MOFها به دلیل طیف گسترده ای از خوشه های فلزی پل زننده (گره ها) و پیوندهای آلی، انعطاف پذیری سنتزی بالایی دارند (۱۱۲). علاوه بر این، طراحی متناسب تخلخل مانند اندازه، شکل و عامل دار کردن متنوع می تواند نویدبخش بهبود خواص این مواد باشد (۱۱۳، ۱۱۴). در طراحی MOF، به خوبی شناخته شده است که نوع یون های فلزی یا خوشه های فلزی تأثیر زیادی بر توپولوژی چارچوب، خواص فیزیکی-شیمیایی و در نتیجه عملکرد آنها در کاربردهای مختلف دارد (۱۱۵-۱۱۷). اکثر ساختارهای MOF مورد مطالعه در دهه های اخیر بر اساس فلزات منفرد هستند و خواص آنها عمدتاً به گونه های فلزی بستگی دارد (۱۱۸). بنابراین، ساخت چارچوب های ترکیبی فلز-آلی ($\text{M}^{\text{II}}\text{MOFs}$) گزینه جذابی خواهد بود که راهی مؤثر برای تنظیم یا معرفی خواص جدید در MOFها فراهم می کند. برای مثال، مخلوط فلزات روی و کبالت می تواند به صورت هم افزایی، توانایی خواص فلورسانس اعطا کند (۱۱۹). $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ دوپ شده با روی $[\text{Cu}_3-x\text{Zn}_x(\text{btc})_2]$ در مقایسه با چارچوب فلز-آلی اصلی $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ، ویژگی های مغناطیسی بهبود یافته ای از خود نشان می دهد (۱۲۰). رایج ترین استراتژی ها در ساخت MOFهای ترکیبی فلزی ($\text{M}^{\text{II}}\text{MOFs}$) مبتنی بر ترکیب یک فلز دوم در ساختار MOF اولیه از طریق غوطه وری، تبادل فلز یا ساختار هسته-پوسته MOFهای ترکیبی است (۱۲۱-۱۲۳). با این حال، به نظر می رسد سنتز مستقیم فلز ترکیبی ($\text{M}^{\text{II}}\text{MOFs}$) به دلیل پیچیدگی ناشناخته افزودن فلز دوم، هنوز چالش برانگیز است. در بیشتر موارد، هر فلز می تواند به طور جداگانه MOFهای گسسته را بدون هیچ ارتباطی با خوشه فلزی دیگر تشکیل دهد.

ویژگی های ساختاری متمایز حاصل از ادغام دو یا چند MOF، مانند مساحت سطح بالا، ساختارهای متخلخل متنوع، مراکز فلزی فراوان و لیگندها، به آنها پتانسیل های کاربردی امیدوارکننده ای در جذب/جدا سازی، کاتالیز ناهمگن و تشخیص ها بخشیده است. علاوه بر این، مواد عملکردی مشتق شده از MOF-on-MOF همچنین عملکرد بسیار خوبی در کاربردهای مرتبط با انرژی از جمله الکتروکاتالیز، ابرخازن ها و

باتری‌های لیتیوم-یون نشان می‌دهند (شکل ۹). بنابراین، طراحی منطقی MOFها با متغیرهای ساختاری دقیق، برای کاربردهای آنها با عملکرد بهبود یافته در زمینه‌های مختلف از اهمیت زیادی برخوردار است (۱۰۴).



شکل ۹: مروری بر استراتژی‌های سنتز، ساختارها و کاربردهای هیبریدهای MOF-on-MOF (۱۰۴)
Figure 9: An overview of the synthetic strategies, structures and applications of MOF-on-MOF hybrids (104).

از نظر تاریخی، اکثر ساختارهای MOF شامل سیستم‌های تک فلزی بوده‌اند که خواص آنها به فلز خاص مورد استفاده نزدیک است (۱۱۸). در نتیجه، توسعه MOFهای ترکیبی فلزی (M'MOF) به عنوان یک استراتژی جذاب برای تنظیم دقیق یا ایجاد ویژگی‌های جدید ظهور کرده است. برای مثال، نشان داده شده است که ترکیب Zn و Co رفتار فلورسنت را ایجاد می‌کند (۱۱۹)، در حالی که آلایش Zn در $[Cu_{3-x}Zn_x(btc)_2]$ خواص مغناطیسی را نسبت به MOF والد آلایش نشده افزایش می‌دهد (۱۲۰). تکنیک‌های اصلی برای ایجاد M'MOFها شامل ادغام یک فلز دوم در یک چارچوب MOF موجود از طریق روش‌های پس از سنتز مانند تبادل فلز، غوطه‌وری یا ایجاد ساختارهای کامپوزیتی هسته-پوسته است (۱۲۱-۱۲۶). با این وجود، سنتز مستقیم چارچوب‌های فلزی مختلط همچنان چالش برانگیز است، که عمدتاً به دلیل ماهیت پیچیده ترکیب یک فلز دوم است که اغلب منجر به MOFهای جداگانه و غیرمتعامل برای هر گونه فلزی می‌شود.

۶- روش انجام آزمایش جذب رنگزا با استفاده از جاذب سنتز شده

محلولی از رنگزا با استفاده از آب مقطر برای انجام فرآیند جذب رنگزا تهیه می‌شود. فرآیند جذب در λ_{max} مربوط به هر رنگزا انجام می‌شود. ابتدا محلول رنگزا، با استفاده از جاذبها رنگبری می‌شود تا از تاثیر گذار بودن مواد سنتز شده اطمینان حاصل گردد. پس از حصول اطمینان از موثر بودن کامپوزیت‌های سنتز شده، آزمایش‌های کنترلی نیز به منظور مقایسه تاثیر متغیرهای مختلف موثر بر فرآیند حذف در شرایط مختلف انجام می‌گردد. فعالیت جذب جاذبها برای حذف آلاینده‌ها در دمای اتاق و هوای آزاد مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این فرایند، محلول با استفاده از همزن در محیطی تاریک هم زده می‌شود تا میزان جذب به میزان متعادل برسد. متغیرهای موثر در تمامی بررسی‌ها ثابت در نظر گرفته شده و پارامتری که تاثیر آن بر میزان حذف رنگزا مورد بررسی قرار می‌گیرد، به عنوان تنها متغیر سیستم تعریف می‌شود. اثر متغیرهایی مانند مقدار جاذب مصرفی، pH و غلظت محلول رنگزا بر میزان حذف رنگزا سنجیده می‌شود. علاوه بر این، مکانیسم‌ها، سینتیک و ایزوترم جذب نیز مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۷- روش‌های سنتز و شناسایی چارچوب‌های سنتز شده

روشهای مختلفی برای سنتز چارچوبهای فلز - آلی و سایر مواد و شناسایی آنها وجود دارند (۱۲۷-۱۵۱). از روشهای سنتز می‌توان به روشهای هیدروترمال، سولوترمال، میکروویو، مکانیکی شیمیایی و نظایر آن اشاره نمود (۱۳۵-۱۵). روش مرسوم برای سنتز MOFها در فاز مایع شامل هم زدن مداوم برای یک زمان خاص / محلولی حاوی مخلوطی از پیوندهای آلی و یون‌های فلزی به نسبت معین در یک

حلال خاص است. درجه حرارت باید در طول واکنش ثابت نگه داشته شود. کریستال‌های خالص MOF پس از فیلتراسیون مخلوط واکنش و سپس با تبخیر حلال به دست می‌آیند [۵۷-۵۹]. هیدروترمال و سولوترمال از تکنیک‌های رایجی هستند که از آن‌ها برای تهیه MOF استفاده می‌شود و شامل حرارت دادن مخلوط واکنش در دمای خاص است. معمولاً حلال‌های آلی با انحلال‌پذیری بالا، مانند دی‌متیل فرامید، دی‌اتیل فرامید، استون، استونیتریل، اتانول یا متانول بیش‌تر برای فرآیندهای سولوترمال استفاده می‌شوند. با این حال، مخلوط حلال‌ها نیز می‌توانند برای کاهش مشکل مربوط به حلالیت اولیه معرف تحت حلال‌های مختلف استفاده شوند. دماهای مختلف نیز می‌تواند برای انجام فرآیندهای سولوترمال اعمال شود. ویال‌های شیشه‌ای را می‌توان برای واکنش‌هایی که در دمای پایین‌تر انجام می‌شود استفاده کرد، در حالی که برای واکنش‌هایی که به دمای بالاتر از ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد نیاز دارند، می‌توان از اتوکلاوهای کم حجم پوشش داده شده با تفلون استفاده کرد. سنتز هیدروترمال به عنوان یکی از روش‌های سبز برای سنتز MOF‌ها در نظر گرفته می‌شود زیرا از آب به عنوان حلال به جای سایر حلال‌های آلی استفاده می‌شود (۱۳۵، ۱۳۸، ۱۴۲).

۷-۱- پراش پرتو ایکس (XRD)

طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) یک روش قدیمی، پرکاربرد و غیرمخرب می‌باشد که در بررسی خصوصیات کریستالی بسیاری از ترکیبات معدنی و آلی کاربرد دارد. در این روش اشعه پرتو ایکس که توسط یک مدار که از فلز مس سرچشمه می‌گیرد با زاویه θ به سطح نمونه بلوری برخورد کرده و بازتاب آن توسط یک شناساگر دریافت می‌شود. در این روش برای تعیین ساختار کریستالی مواد از قبیل تعیین موقعیت پیک، متغیرهای شبکه، گروه فضایی، ترکیب شیمیایی، ماکروتنش‌ها، آنالیز کیفی فاز کریستال‌ها، اندازه کریستال‌ها، نقص شبکه، جهت‌گیری، هندسه شبکه و خصوصیات کریستالی استفاده می‌شود. علاوه بر آن بر اساس شدت پیک، می‌توان اطلاعاتی در مورد ساختار بلوری، میزان تقارن و بورینگ و همچنین بافت و تجزیه و تحلیل‌های کمی فازی به دست آورد. با استفاده از اطلاعات به دست آمده از آنالیز XRD، از طریق تطبیق طیف با مراجع آن می‌توان صحت سنتز صحیح را اثبات نمود (۱۲۷، ۱۲۸). [در مقالات چاپ شده مختلف از این آنالیز برای شناسایی چارچوبهای سنتز شده استفاده شده است \(۱۴۲\).](#)

۷-۲- میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، یکی از ایده‌آل‌ترین آنالیزها برای تجزیه و تحلیل ساختار و آنالیز مورفولوژی نانو ساختارها و شناسایی ترکیبات شیمیائی می‌باشد. توانایی SEM برای بررسی مورفولوژی و سطح مواد بی‌نظیر بوده و حائز برتری‌های فراوانی می‌باشد. این روش با پاشیدن یک لایه نازک از فلز طلا روی سطح ماده انجام می‌شود. این امر رسانا بودن سطح را تضمین می‌کند، که یک الزام است. سپس تولید تصاویر با به‌کارگیری الکترون‌ها میسر می‌شود. در واقع میکروسکوپ الکترونی یکی از روش‌های تولید تصاویر با روبش یک پرتو الکترونی روی سطح نمونه است. برهمکنش‌های بین پرتو و ماده منجر به انتشار الکترون‌ها و فوتون‌ها می‌شود زیرا الکترون‌ها به سطح نفوذ می‌کنند. ذرات ساطع شده با آشکارساز مناسب جمع‌آوری می‌شوند تا اطلاعاتی در مورد سطح ارائه دهند. در نهایت تصویری حاصل می‌شود که می‌تواند خصوصیات مورفولوژی لایه‌های سطحی آن را نشان دهد (۱۲۹). [در تحقیقات مختلف از این آنالیز برای شناسایی چارچوبهای سنتز شده استفاده شده است \(۱۴۲\).](#)

۷-۳- طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) یک تکنیک طیف‌سنجی سریع و مؤثر است که برای شناسایی گروه‌های عاملی در یک ماده و کمک به توصیف آن‌ها به کار می‌رود. نمونه با تابش مادون قرمز در ناحیه میانی طیف الکترومغناطیسی ($4000-400\text{ cm}^{-1}$)، با طول موج بلندتر و فرکانس پایین‌تر از نور مرئی، تابش داده می‌شود. برای اینکه یک مولکول از نظر مادون قرمز فعال باشد، باید در طول ارتعاش پیوند شیمیایی در فرکانس‌های خاص، تغییری در گشتاور دوقطبی الکتریکی گروه عاملی ایجاد کند (۱۳۰). دو نوع اصلی ارتعاش مولکولی وجود دارد، یعنی کششی و خمشی. ارتعاشات خمشی تغییر در زاویه دو پیوند هستند و به عنوان تکان دادن، پیچاندن، تکان دادن و قیچی کردن طبقه‌بندی می‌شوند. ارتعاشات کششی تغییر در طول پیوند هستند و ممکن است متقارن یا نامتقارن باشند. جذب نور از عناصر مختلف برای شناسایی ساختار شیمیایی یک مولکول استفاده می‌شود (۱۳۱).

از یک اسپکتروفتومتر برای تعیین طیف جذبی یک مولکول استفاده می‌شود. یک طیف‌سنج FTIR شامل یک منبع تابش، یک تداخل‌سنج و یک آشکارساز است. نور درون یک تداخل‌سنج به دو پرتو با مسیرهای مختلف تقسیم می‌شود. یک پرتو از یک آینه ثابت داخلی و دیگری از یک آینه متحرک عبور می‌کند. در مرحله بعد، تداخل‌سنج دو پرتو را برای ایجاد یک الگوی تداخل گرد هم می‌آورد و آن‌ها را به آشکارساز ارسال می‌کند. برای تفسیر داده‌ها، تبدیل فوریه به داده‌ها اعمال می‌شود. یک طیف IR شامل نمودار درصد عبور (یا جذب) تابش از طریق

¹X-Ray diffraction

²Scanning Electron Microscopy

³Fourier Transform Infrared Spectroscopy

مولکول در مقابل عدد موج تابش است (۱۳۱). طیف‌های FT-IR معمولاً بسته به طبقه‌بندی پیوندهای شیمیایی به چهار ناحیه تقسیم می‌شوند. پیوندهای یگانه مانند H-C، H-N و H-O بین 2500 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} قابل مشاهده هستند. پیوندهای سه‌گانه بین 2000 cm^{-1} تا 2500 cm^{-1} قرار دارند و پیوندهای دوگانه بین 1500 cm^{-1} تا 2000 cm^{-1} ناحیه پایینی بین 650 cm^{-1} تا 1500 cm^{-1} برای اثر انگشت کل مولکول در نظر گرفته شده است (۱۳۲). در مطالعات مختلف از این آنالیز برای شناسایی چارچوبهای سنتز شده استفاده شده است (۱۴۲).

۷-۴- تخلخل سنجی (BET)

آنالیز BET با هدف توضیح جذب فیزیکی مولکول‌های گاز روی یک سطح جامد ارائه شده و به عنوان پایه‌ای برای یک روش مهم تجزیه و تحلیل برای اندازه‌گیری سطح ویژه مواد عمل می‌کند. نظریه BET در سیستم‌های جذب چند لایه اعمال می‌شود و معمولاً از گازهای کاوشگر که به صورت شیمیایی با سطوح مواد واکنش نمی‌دهند به عنوان جاذب برای تعیین سطح ویژه استفاده می‌کند. نیتروژن رایج‌ترین جاذب گازی مورد استفاده برای کاوش سطح با روش‌های BET است. به همین دلیل، تجزیه و تحلیل استاندارد این آنالیز اغلب در دمای جوش N_2 انجام می‌شود. جاذب‌های کاوشگر بیشتر نیز، البته با فرکانس‌های پایین‌تر، مورد استفاده قرار می‌گیرند که امکان اندازه‌گیری سطح در دماها و مقیاس‌های اندازه‌گیری مختلف را فراهم می‌کنند. این موارد شامل آرگون، دی اکسید کربن و آب است. سطح ویژه یک ویژگی وابسته به مقیاس است که هیچ مقدار واحدی برای سطح ویژه قابل تعریف نیست و بنابراین مقادیر سطح ویژه تعیین شده از طریق نظریه BET ممکن است به فاز مورد استفاده (گاز یا مایع)، مولکول جاذب مورد استفاده و سطح مقطع جذب آن بستگی داشته باشد (۱۳۳). در پژوهشهای مختلف از این آنالیز برای شناسایی چارچوبهای سنتز شده استفاده شده است (۱۴۲).

۷-۵- طیف سنجی پرتو ایکس (EDX)

طیف‌سنجی پرتو ایکس با پراکندگی انرژی (EDS) یک روش استاندارد برای شناسایی و تعیین کمیت ترکیبات عنصری در یک نمونه بسیار کوچک از ماده (حتی چند میکرومتر مکعب) است. در یک SEM مجهز، اتم‌های روی سطح توسط پرتو الکترونی برانگیخته می‌شوند و طول موج‌های خاصی از پرتوهای ایکس را که مشخصه ساختار اتمی عناصر هستند، ساطع می‌کنند. یک آشکارساز پراکندگی انرژی (یک دستگاه حالت جامد که بین انرژی‌های پرتو ایکس تمایز قائل می‌شود) می‌تواند این انتشارات پرتو ایکس را تجزیه و تحلیل کند. عناصر مناسب اختصاص داده می‌شوند و ترکیب اتم‌های روی سطح نمونه را به دست می‌دهند. این روش، پرتو ایکس با پراکندگی انرژی نامیده می‌شود و برای تجزیه و تحلیل ترکیب سطح یک نمونه مفید است (۱۲۹). در مطالعات گوناگون از این آنالیز برای شناسایی چارچوبهای سنتز شده استفاده شده است (۱۳۷).

۷-۶- آنالیز طیف سنجی رامان (Raman spectrometry)

وقتی نور تابشی به یک نمونه برخورد می‌کند، بخشی از نور پراکنده می‌شود. بیشتر نور پراکنده شده دارای طول موج مشابه نور تابشی است؛ به این پدیده پراکندگی ریلی می‌گویند. مقداری از نور با طول موج متفاوتی پراکنده می‌شود؛ به این پدیده پراکندگی رامان می‌گویند. اختلاف انرژی بین نور تابشی و نور پراکنده شده رامان، جابجایی رامان نامیده می‌شود. این اختلاف برابر با انرژی مورد نیاز برای ارتعاش یا چرخش مولکول است. اغلب می‌توان چندین سیگنال جابجایی رامان مختلف را در یک نمونه مشاهده کرد؛ هر کدام با حرکات ارتعاشی یا چرخشی مختلف مولکول‌ها در نمونه مرتبط هستند. مولکول خاص و محیط آن تعیین می‌کنند که چه سیگنال‌های رامانی مشاهده خواهد شد. در عمل، از آنجا که اثر رامان بسیار کوچک است، از لیزر به عنوان منبع نور تابشی استفاده می‌شود. نمودار شدت رامان در مقابل فرکانس جابجایی رامان به عنوان طیف رامان شناخته می‌شود. این طیف معمولاً حاوی نوارهای تیزی است که مشخصه گروه‌های عاملی ترکیبات یا مواد هستند. از این اطلاعات می‌توان برای تعیین ساختار شیمیایی و شناسایی ترکیبات موجود استفاده کرد. این طیف مکمل FTIR است زیرا از روش متفاوتی برای اندازه‌گیری ارتعاشات مولکولی استفاده می‌کند. طیف‌سنجی رامان یک تکنیک کاربردی برای تجزیه و تحلیل کیفی و همچنین برای تمایز ترکیبات آلی و/یا معدنی در مواد مخلوط است. طیف رامان را می‌توان از نمونه‌هایی به کوچکی ۱ میکرومتر بدست آورد. شدت باندها در طیف رامان به حساسیت ارتعاشات خاص به اثر رامان بستگی دارد و متناسب با غلظت است. بنابراین، طیف‌های رامان را می‌توان برای تجزیه و تحلیل نیمه‌کمی و کمی استفاده کرد. این تکنیک برای شناسایی مولکول‌های آلی، پلیمرها، مولکول‌های زیستی و ترکیبات معدنی هم به صورت توده‌ای و هم به صورت ذرات منفرد استفاده می‌شود. طیف‌سنجی رامان به ویژه در تعیین ساختار انواع مختلف کربن (الماس، گرافیتی، کربن الماس‌مانند و غیره) و غلظت نسبی آنها مفید است (۱۲۹). در مقالات چاپ شده مختلف از این آنالیز برای شناسایی چارچوبهای سنتز شده استفاده شده است (۱۴۲).

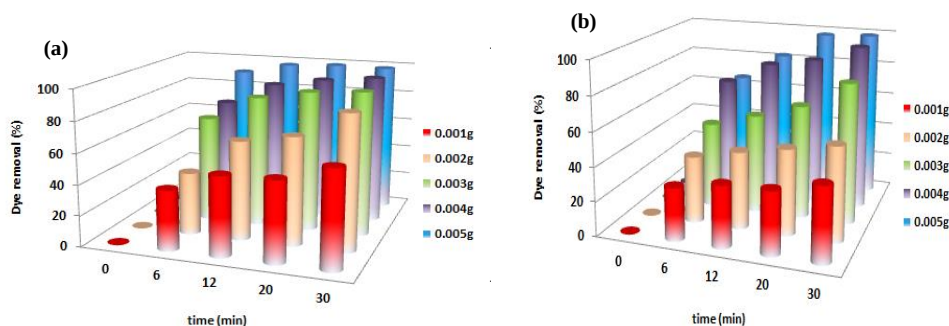
۷-۷- آنالیز گرماسنجی یا آنالیز گرماسنجی حرارتی (TGA)

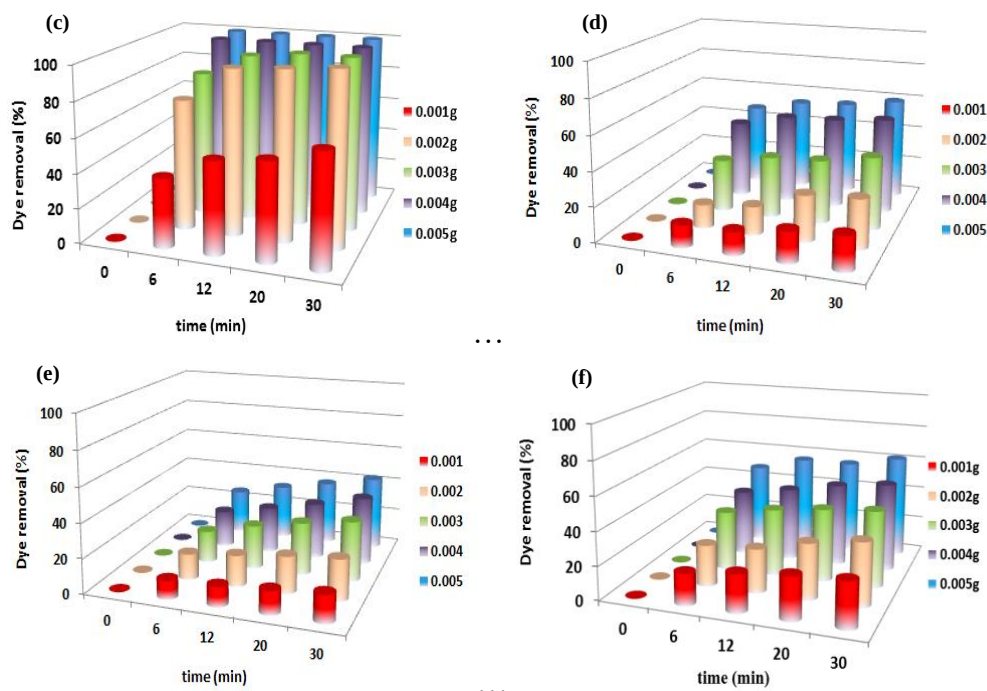
آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) تکنیکی قدرتمند برای اندازه گیری پایداری حرارتی مواد از جمله پلیمرها است. در این روش، تغییر وزن نمونه نسبت به دما و زمان، هنگام گرم شدن تحت یک برنامه کنترل شده، پایش می شود. این برنامه اغلب افزایش خطی در دما یا زمان دارد. TGA یک روش کمی است و برای مطالعه واکنش ها/تخریب های حرارتی که هنگام گرم کردن نمونه رخ می دهد، بسیار مفید است. یک دستگاه آنالیز وزن سنجی حرارتی شامل یک ترازوی حرارتی است که می تواند وزن را با حساسیت حدود یک میکروگرم و ظرفیت حدود چند صد میلی گرم ثبت کند و یک کوره که در محدوده دمایی ۵۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد با سرعت گرمایش تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد در دقیقه کار می کند. پایداری حرارتی یک ماده را می توان در یک اتمسفر خنثی یا اکسیداتیو مطالعه کرد. منحنی های وزن سنجی حرارتی مکانیسم تجزیه را روشن می کنند. عوامل زیادی وجود دارند که بر منحنی های وزن سنجی حرارتی تأثیر می گذارند. عوامل اصلی که تأثیر عمده ای دارند، سرعت گرمایش و اندازه نمونه هستند. با افزایش سرعت گرمایش و اندازه نمونه، دمای تجزیه نمونه نیز افزایش می یابد. اندازه ذرات نمونه، نحوه فشرده سازی آن، شکل بوته و سرعت جریان گاز نیز می توانند بر سینتیک واکنش تأثیر بگذارند. بنابراین هنگام مقایسه پایداری حرارتی دو ماده، باید شرایط یکسانی با توجه به متغیرهای ذکر شده در بالا حفظ شود (۱۳۴). در تحقیقات چاپ شده مختلف از این آنالیز برای شناسایی چارچوبهای سنتز شده استفاده شده است (۱۴۲).

۸- مطالعه عملکرد جذب سطحی جاذبهای تهیه شده در حذف آلاینده

۸-۱- بررسی تأثیر مقدار اولیه جاذب

ترکیبات مختلفی سنتز و برای حذف آلاینده استفاده شدند (۱۳۵-۱۵۱). از بین تمام عوامل فوق، مقدار جاذب اهمیت ویژه ای دارد زیرا میزان رنگبری را تعیین می کند و همچنین می تواند برای پیش بینی هزینه جاذب به ازای هر واحد محلول مورد تصفیه استفاده شود. همانطور که انتظار می رفت، چگالی جذب با کاهش دوز جاذب به طور قابل توجهی افزایش می یابد. این به دلیل مقدار بیشتر رنگزا در واحد وزن جاذب است (۱۵۲). مقدار جاذب یکی از مهمترین متغیرهایی است که میزان رنگ جذب شده روی جاذب و هزینه فرآیند حذف آلاینده را تعیین می کند (۱۵۲). شکل ۱۰ تأثیر دوز و زمان را توسط MIL-125(Ti) و NH₂-MIL-125(Ti) نشان می دهد (۱۳۵). نتایج نشان داد که جذب رنگ با دوز جاذب به دلیل مکان های موجود بیشتر در سطح جاذب افزایش می یابد. سرعت حذف رنگزا در زمان جاذب اولیه به دلیل تعامل بیشتر مکان های سطحی با مولکول های رنگ بیشتر است و سپس با سرعت کمتری پیش می رود. در نهایت به حالت تعادل می رسد. در این تحقیق، از دوزهای مختلف جاذب استفاده کردیم. حذف رنگ با غلظت های ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۲، ۰/۰۰۳، ۰/۰۰۴ و ۰/۰۰۵ گرم از NH₂-MIL-125(Ti) برای رنگزای بازیگ بلو به ترتیب ۶۳، ۸۷، ۹۳، ۹۵ و ۹۸ درصد، برای رنگزای متیلن بلو به ترتیب ۴۳، ۵۵، ۸۳، ۹۷ و ۹۹ درصد و برای بازیگ قرمز ۴۶ به ترتیب ۶۵، ۹۹، ۹۹، ۹۹ و ۹۹ درصد بود. علاوه بر این، نتایج نشان می دهد که NH₂-MIL-125(Ti) ظرفیت جذب رنگ بالاتری نسبت به MIL-125 دارد (شکل ۱۰) (۱۳۵).

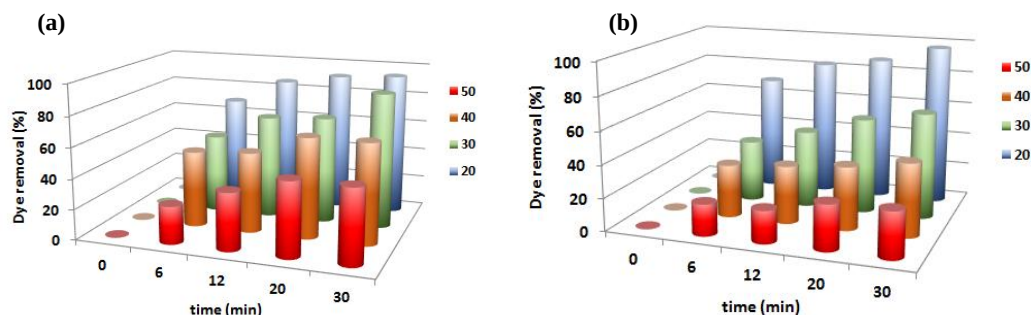


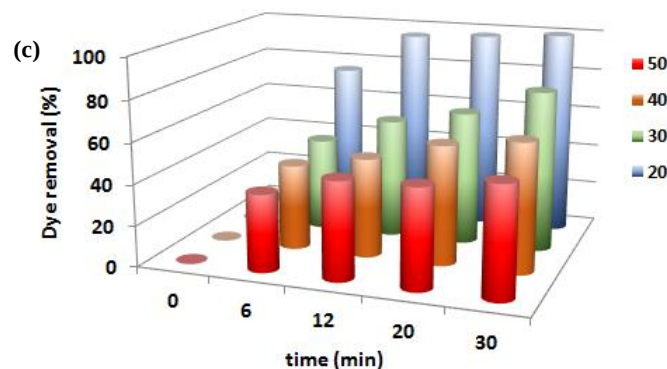


شکل ۱۰: تاثیر مقدار جاذب بر حذف رنگزا با کمک التراسوند با استفاده از $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ (a) رنگزای بازیگ بلو ۴۱، (b) رنگزای متیلن بلو و (c) رنگزای متیلن بلو و (d) رنگزای بازیگ بلو ۴۱، (e) رنگزای متیلن بلو و (f) رنگزای بازیگ رد ۴۶ (۱۳۵).
Figure 10: Effect of adsorbent dosage on dye removal using ultrasound by $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ ((a) Basic Blue 41, (b) Methylene Blue and (c) Basic Red 46) (135) and MIL-125(Ti) ((d) Basic Blue 41, (e) Methylene Blue and (f) Basic Red 46) (135).

۸-۲- بررسی تاثیر غلظت اولیه رنگزا

همبستگی‌های معنی‌داری بین غلظت رنگزا و ظرفیت اتصال رنگزا به جاذب وجود دارد. اگر مقدار جاذب بدون تغییر نگه داشته شود، مقدار رنگزای جذب شده روی جاذب با افزایش غلظت اولیه محلول رنگزا افزایش می‌یابد. این به دلیل افزایش نیروی محرکه گرادیان غلظت با غلظت اولیه بالاتر رنگزا می‌باشد (۱۵۲). عملکرد جذب به غلظت اولیه رنگزا بستگی دارد (۱۵۳، ۱۵۲). شکل ۱۱ تاثیر غلظت رنگزا بر بازده رنگبری توسط $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ را نشان می‌دهد (۱۳۵). حذف رنگزا در غلظت‌های اولیه مختلف رنگ شامل ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر برای BB41 به ترتیب ۹۴، ۸۹، ۶۶ و ۴۹ درصد، برای رنگزای MB به ترتیب ۹۷، ۶۴، ۴۴ و ۲۵ درصد و برای رنگزای BR46 به ترتیب ۹۹، ۷۸، ۶۳ و ۵۴ درصد بود. داده‌ها نشان دادند که رنگبری با افزایش غلظت رنگزا کاهش می‌یابد. می‌توان گفت که در دوز جاذب ثابت، مکان‌های جذب ثابت هستند. در غلظت اولیه پایین (۲۰ میلی گرم در لیتر)، مقدار رنگبری بسیار شدید است و به سرعت به تعادل می‌رسد. در غلظت‌های بالاتر رنگزا، رنگبری به دلیل اشباع مکان‌های فعال جاذب و/یا تجمع رنگزا کاهش می‌یابد (۱۳۵).



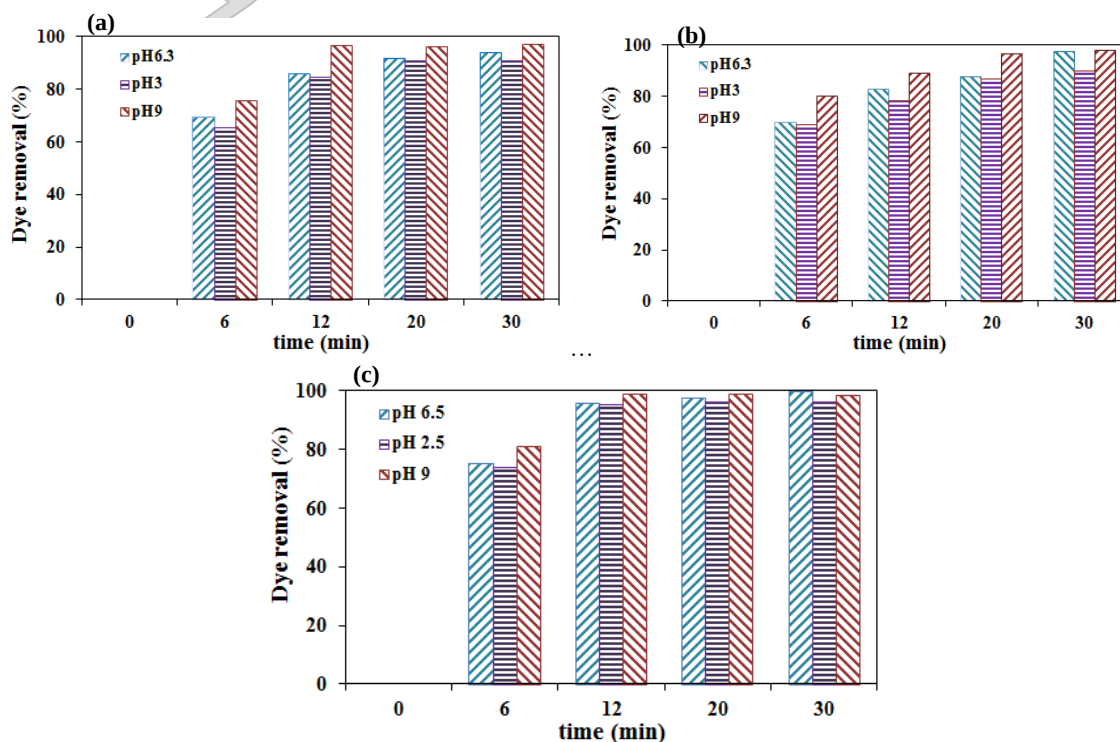


شکل ۱۱: تاثیر مقدار غلظت آلاینده بر حذف رنگزا با کمک التراسوند با استفاده از جاذب NH₂-MIL-125(Ti) (a) رنگزای بازیک بلو ۴۱، (b) رنگزای متیلن بلو و (c) رنگزای بازیک رد ۴۶ (۱۳۵).

Figure 11: Effect of dye concentration (mg/L) and contact time on dye removal using ultrasound by NH₂-MIL-125(Ti) ((a) Basic Blue 41, (b) Methylene Blue and (c) Basic Red 46) (135).

۳-۸- بررسی تاثیر pH اولیه رنگزا

مقدار pH محلول رنگزا نقش مهمی در کل فرآیند جذب و به ویژه در ظرفیت جذب دارد و نه تنها بر بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول و تفکیک گروه‌های عاملی روی مکان‌های فعال جاذب، بلکه بر شیمی رنگزای محلول نیز تأثیر می‌گذارد. لازم به ذکر است که اگرچه جذب روی جاذب تا حد زیادی مستقل از pH بود، جذب رنگزاها (آنیونی) روی جاذبی مانند کیتوسان توسط اسیدیته محلول کنترل می‌شد (۱۵۲). مقدار pH پساب یکی از عوامل مؤثر در کنترل فرآیند جذب سطحی آلاینده است (۱۵۴، ۱۵۲). این عامل، بار سطحی ماده و درجه یونیزاسیون جاذب را در طول جذب آلاینده تغییر می‌دهد. حذف رنگزای بازیک بلو ۴۱، رنگزای متیلن بلو و رنگزای بازیک رد ۴۶ با MOF سنتز شده در مقادیر مختلف pH محلول (۹ و ۳/۶، ۳) بررسی شد (شکل ۱۲) (۱۳۵). داده‌ها نشان داد که فرآیند حذف به طور قابل توجهی تحت تأثیر pH پساب قرار نمی‌گیرد. می‌توان نسبت داد که حذف رنگزا توسط برهمکنش π - π رخ می‌دهد. بنابراین، از محیط خنثی (pH = 6.3) برای آزمایش‌های بیشتر استفاده شد.



شکل ۱۲: تاثیر مقدار pH بر حذف رنگزا با کمک التراسوند با استفاده از جاذب NH₂-MIL-125(Ti) (a) رنگزای بازیک بلو ۴۱، (b) رنگزای متیلن بلو و (c) رنگزای بازیک رد ۴۶ (۱۳۵).

Figure 12: Effect of pH on dye removal using ultrasound by NH₂-MIL-125(Ti) ((a) Basic Blue 41, (b) Methylene Blue and (c) Basic Red 46) (135).

۴-۸. سینتیک جذب

یک جاذب ایده آل برای کنترل آلودگی پساب نه تنها باید ظرفیت جذب بالایی داشته باشد، بلکه باید سرعت جذب بالایی نیز داشته باشد. بنابراین، سرعت جذب یکی دیگر از عوامل مهم برای انتخاب جاذب است و سینتیک جذب باید در نظر گرفته شود زیرا آنها توضیح می دهند که واکنش شیمیایی با چه سرعتی رخ می دهد و همچنین اطلاعاتی در مورد عوامل مؤثر بر سرعت واکنش ارائه می دهند. سینتیک جذب نیز یکی دیگر از زمینه های بحث است و بار دیگر، تفاوت در نوع جاذب، آماده سازی، رنگزها و روش مورد بررسی، هرگونه مقایسه نتایج را دشوار می کند (۱۵۲). در بیشتر موارد، جذب آلاینده ها روی سطح MOF را می توان با کمک مدل های سینتیکی از جمله مدل های سینتیکی مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به خوبی توصیف کرد. برای بررسی مکانیسم جذب، ثوابت مدل های سینتیکی گوناگون تعیین می گردند (۱۳۵، ۱۵۲).

معادله خطی سینتیک شبه مرتبه اول به صورت زیر ارائه می گردد:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1/2.303) t \quad (1)$$

که k_1 ثابت سرعت سینتیک شبه مرتبه اول می باشد.

معادله خطی سینتیک شبه مرتبه دوم نیز به صورت زیر است:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e) t \quad (2)$$

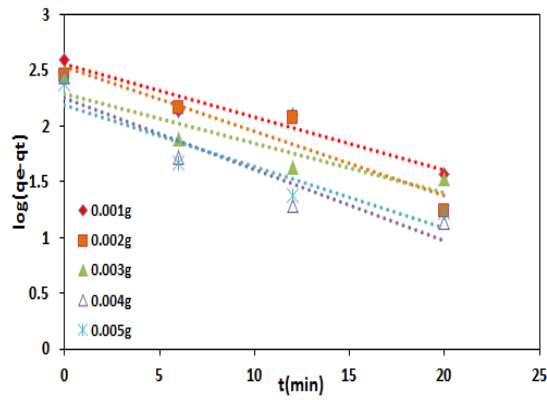
که k_2 ثابت سرعت سینتیک شبه مرتبه دوم است.

معادله سینتیک نفوذ درون ذره ای به صورت زیر می باشد:

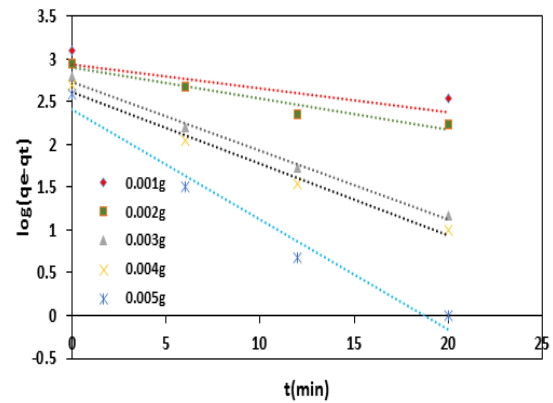
$$q_t = k_p t^{1/2} + I \quad (3)$$

که q_t مقدار آلاینده جذب شده روی جاذب در زمان t و k_p و I ثوابت سرعت نفوذ درون ذره ای هستند.

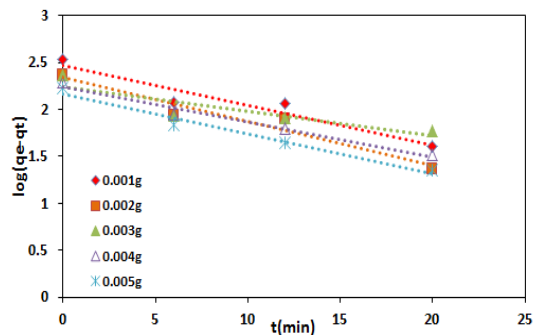
برای مطالعه سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای جذب رنگزهای مختلف با جاذبهای NH₂-MIL-125(Ti) زمانی که مقدار جاذب تغییر نماید به ترتیب نمودارهای q_t در مقابل $t^{1/2}$ ، $\log(q_e - q_t)$ در مقابل t و t/q_t در مقابل t رسم شده اند (شکلهای ۱۳ تا ۱۵) (۱۳۵). ضرایب معادلات سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای شامل $(q_e)_{\text{Cal}}$ ، k_1 ، $(q_e)_{\text{Cal}}$ ، k_2 ، I و ضریب همبستگی هر کدام از معادلات به دست می آیند. نتایج نشان می دهند زمانی که مقدار جاذب تغییر می کند فرآیند جذب سطحی رنگزهای مورد بررسی به صورت کلی از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند. یعنی سینتیک جذب رنگزا هم به غلظت آلاینده و هم به مقدار جاذب بستگی دارد (۱۳۵).



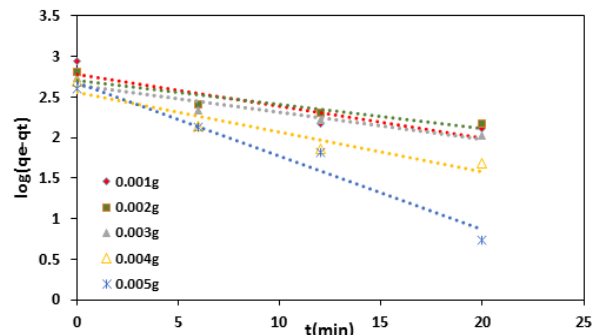
(a)



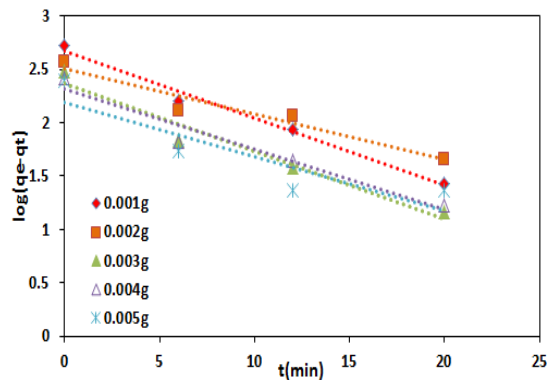
(d)



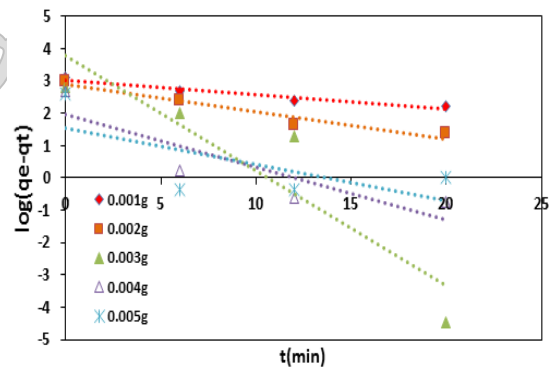
(b)



(e)

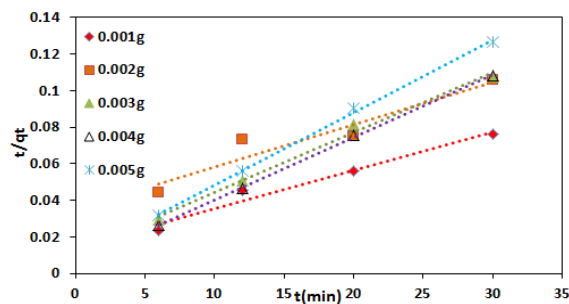


(c)

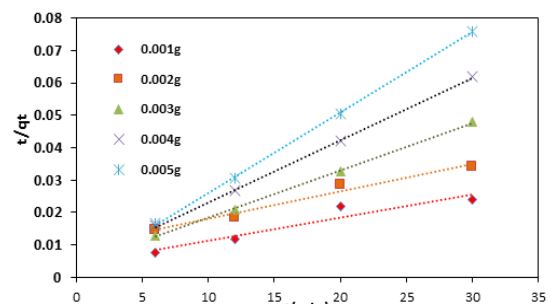


(f)

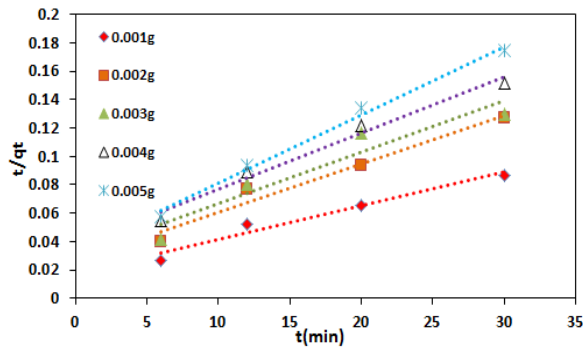
شکل ۱۳. سینتیک شبه مرتبه اول حذف آلاینده با استفاده از جاذب MIL-125(Ti) ((a) رنگزای بازیک بلو ۴۱، (b) رنگزای متیلن بلو و (c) رنگزای بازیک رد ۴۶) و جاذب NH₂-MIL-125(Ti) ((d) رنگزای بازیک بلو ۴۱، (e) رنگزای متیلن بلو و (f) رنگزای بازیک رد ۴۶) (۱۳۵).
Fig. 13. Pseudo-first order kinetics of contaminant removal using MIL-125(Ti) ((a) Basic Blue 41, (b) Methylene Blue and (c) Basic Red 46) and NH₂-MIL-125(Ti) ((d) Basic Blue 41, (e) Methylene Blue and (f) Basic Red 46) (135).



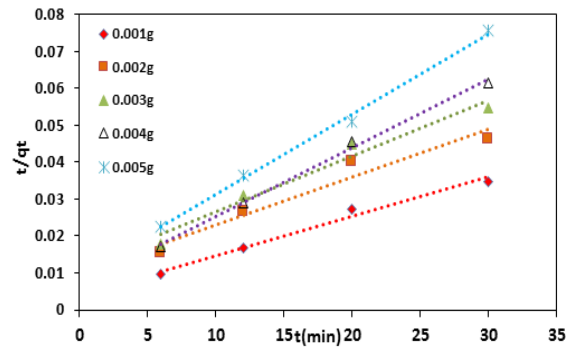
(a)



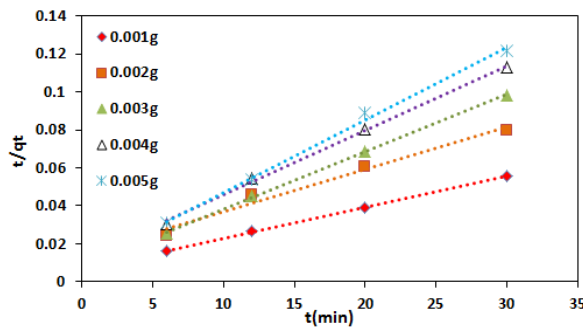
(d)



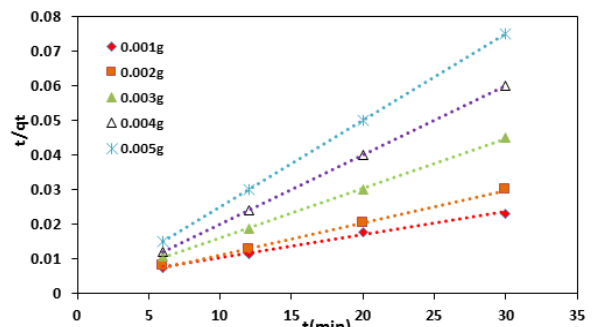
(b)



(e)



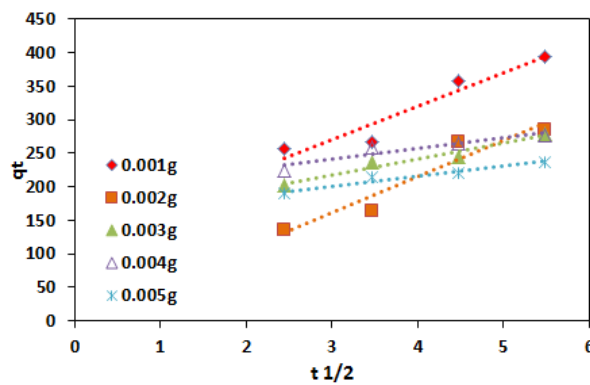
(c)



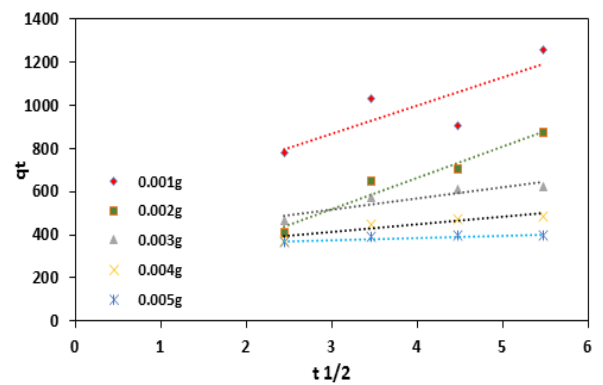
(f)

شکل ۱۴. سینتیک شبه مرتبه دوم حذف آلاینده با استفاده از جاذب MIL-125(Ti) (a) رنگزای بازیک بلو ۴۱، (b) رنگزای متیلن بلو و (c) رنگزای بازیک رد ۴۶ و جاذب NH₂-MIL-125(Ti) (d) رنگزای بازیک بلو ۴۱، (e) رنگزای متیلن بلو و (f) رنگزای بازیک رد ۴۶ (۱۳۵)

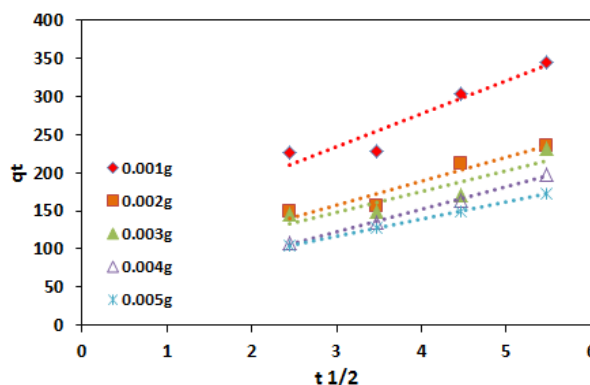
Fig. 14. Pseudo-second order kinetics of contaminant removal using MIL-125(Ti) ((a) Basic Blue 41, (b) Methylene Blue and (c) Basic Red 46) and NH₂-MIL-125(Ti) ((d) Basic Blue 41, (e) Methylene Blue and (f) Basic Red 46) (135).



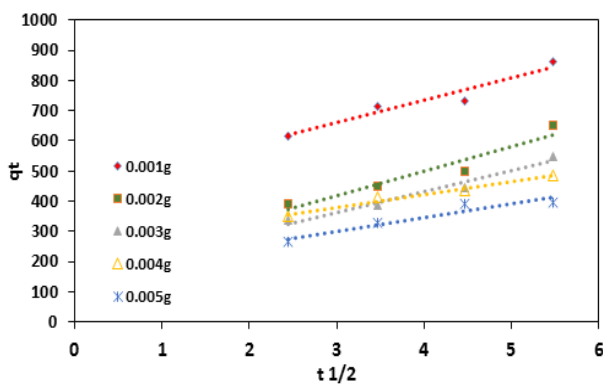
(a)



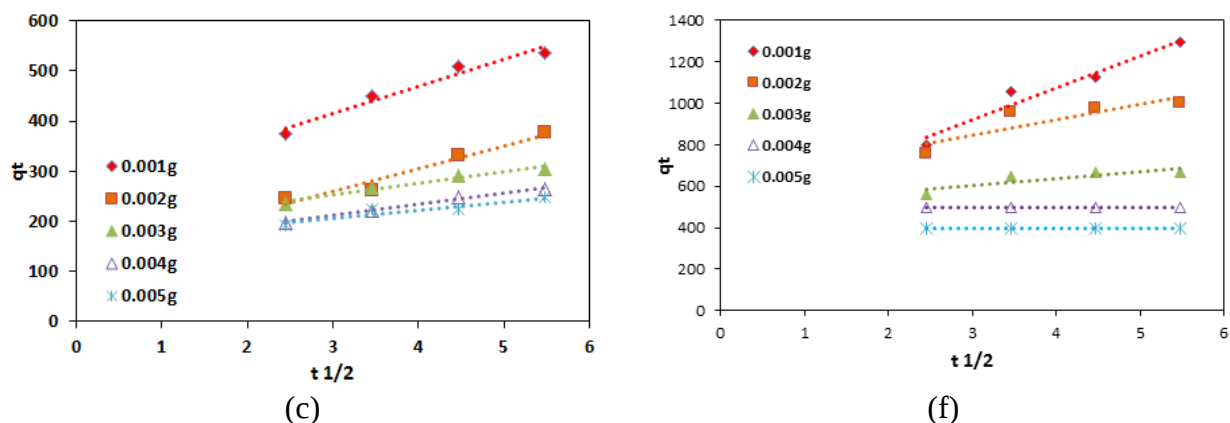
(d)



(b)



(e)



شکل ۱۵. سینتیک نفوذ درون ذره ای حذف آلاینده با استفاده از جاذب MIL-125(Ti) (a) رنگزای بازیک بلو ۴۱، (b) رنگزای متیلن بلو و (c) رنگزای بازیک رد ۴۶ و جاذب NH₂-MIL-125(Ti) (d) رنگزای بازیک بلو ۴۱، (e) رنگزای متیلن بلو و (f) رنگزای بازیک رد ۴۶ (۱۳۵)
Fig. 15. Intra-particle adsorption kinetics of contaminant removal using MIL-125(Ti) ((a) Basic Blue 41, (b) Methylene Blue and (c) Basic Red 46) and NH₂-MIL-125(Ti) ((d) Basic Blue 41, (e) Methylene Blue and (f) Basic Red 46) (135).

۵-۸. ایزوترم جذب

خواص جذب و داده‌های تعادلی، که معمولاً به عنوان ایزوترم‌های جذب شناخته می‌شوند، نحوه تعامل آلاینده‌ها با مواد جاذب را مطالعه می‌کنند و بنابراین، در بهینه‌سازی استفاده از جاذب‌ها بسیار مهم می‌باشند. برای بهینه‌سازی طراحی یک سیستم جذب برای حذف رنگزا از پسابها، ایجاد مناسب‌ترین همبستگی برای منحنی تعادل مهم است. توصیف ریاضی دقیق از ظرفیت جذب تعادلی برای پیش‌بینی قابل اعتماد متغیرهای جذب و مقایسه کمی رفتار جذب برای سیستم‌های جاذب مختلف (یا برای شرایط آزمایشگاهی متنوع) در هر سیستم معین ضروری است (۱۵۲). داده‌های ایزوترم جذب برای پیش‌بینی و مقایسه عملکرد جذب برای طراحی سیستم‌های جذب مناسب است و ظرفیت و مکانیسم جذب در جاذب را بررسی می‌کند. مدل‌های گوناگونی برای جذب آلاینده‌ها استفاده می‌شوند (۱۳۵). مدل ایزوترم لانگمویر فرض می‌کند که جذب تک لایه روی یک سطح همگن حاوی تعداد مشخصی سایت‌های فعال انجام می‌شود. با این حال، بر اساس این مدل، برهم‌کنش‌های جانبی بین مولکول‌های جذب شده در سایت‌های مجاور نادیده گرفته می‌شود. ایزوترم لانگمویر که بصورت موفقیت آمیزی برای کاربرد در فرآیندهای مختلف جذب استفاده شده است. فرضیه اصلی ایزوترم لانگمویر این است که جذب در مکانهای خاصی در سطح جاذب اتفاق می‌افتد و می‌توان معادله آن را بصورت زیر نوشت:

$$C_e/q_e = 1/K_L Q_0 + C_e/Q_0 \quad (۴)$$

که q_e ، C_e ، K_L و Q_0 به ترتیب مقدار آلاینده جذب شده روی جاذب در حالت تعادل، غلظت تعادلی آلاینده، ثابت لانگمویر و حداکثر ظرفیت جذب برای جاذب هستند.

مدل ایزوترم جذب فروندلیش هر دو مبحث جذب تک لایه و چند لایه را در سطوح ناهمگن در نظر می‌گیرد. در مورد ایزوترم جذب فروندلیش، هر دو پدیده جذب فیزیکی و جذب شیمیایی می‌توانند در حین توصیف جذب در نظر گرفته شوند. همچنین اطلاعات داده‌های تجربی ایزوترم با ایزوترم فروندلیش مطالعه شد که می‌توان بصورت زیر بیان نمود (۱۵۲):

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (۵)$$

که K_F ظرفیت جذب در غلظت واحد و $1/n$ شدت جذب هستند.

در ایزوترم تمپکین (معادله ۳-۳) فرض بر این است که گرمای جذب سطحی تمام مولکول‌های آلاینده در سطح جاذب به صورت خطی با جذب شدن کاهش می‌یابد و جذب سطحی با توزیع یکنواخت انرژیهای اتصال تا

حداکثر انرژی مشخص می گردد. با رسم نمودار q_e در مقابل $\ln C_e$ مقدار ثوابت B_1 و K_T به ترتیب از شیب و عرض از مبدا تعیین می شود (۱۵۲).

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (۶)$$

برای مطالعه کاربرد ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیش و تمپکین در رنگبری جذب رنگزاهای مختلف با جاذبهایی $MIL-125(Ti)$ و $NH_2-MIL-125(Ti)$ در مقادیر مختلف جاذب به ترتیب نمودارهای خطی C_e/q_e در مقابل C_e ، $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ و q_e در مقابل $\ln C_e$ رسم می شوند. مقادیر K_L ، Q_0 ، $1/n$ ، K_F ، B_1 و K_T و R^2 (ضریب همبستگی) در جدول ۱ محاسبه شدند. مقادیر R^2 نشان می دهد که رنگبری جاذبهایی از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند. این بدان معناست که جذب رنگزا در محلهای یکنواخت خاصی و جذب یک لایه ای روی سطح جاذب روی می دهد (۱۳۵).

جدول ۱. ثابت های ایزوترم برای جذب رنگزا در مقادیر مختلف $NH_2-MIL-125(Ti)$ (۱۳۵)
Table 3. Isotherm constants for dye adsorption at different MOF dosages ($NH_2-MIL-125(Ti)$)
(135)

Isotherm	Parameter	Dyes		
		Basic Blue 41	Methylene Blue	Basic Red 46
Langmuir	Q_0	1429	833	1250
	K_L	1.290	1.090	1.431
	R^2	0.993	0.952	0.995
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} + \frac{C_e}{Q_0}$				
Freundlich	K_F	649	514	1127
	$1/n$	0.361	0.156	0.199
	R^2	0.980	0.878	0.720
$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$				
Temkin	K_T	12	358	132986
	B_1	264	90	98
	R^2	0.958	0.801	0.841
$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e$				

۸-۶. مکانیسم های جذب

ترکیبات مختلفی تهیه و برای تصفیه پسابها استفاده شدند (۱۵۵-۱۹۲). بسته به ماهیت جاذب، ویژگی های ساختاری ماده جذب شونده و خواص محیط جذب، مکانیسم های متعددی ممکن است در فرآیند کلی جذب نقش داشته باشند که اغلب شامل یک یا چند نوع برهمکنش به طور همزمان هستند (شکل ۱۶) (۱۳۵، ۱۵۵-۱۵۷).

۱۶۵). این مکانیسم‌ها شامل جاذبه‌های الکترواستاتیکی، پیوند هیدروژنی، نقش مراکز فلزی در چارچوب، برهمکنش‌های اسید-باز و پدیده‌های کمپلکس شدن سطح می‌شوند، اما محدود به این موارد نیستند.

۸-۶-۱. پیوند هیدروژنی

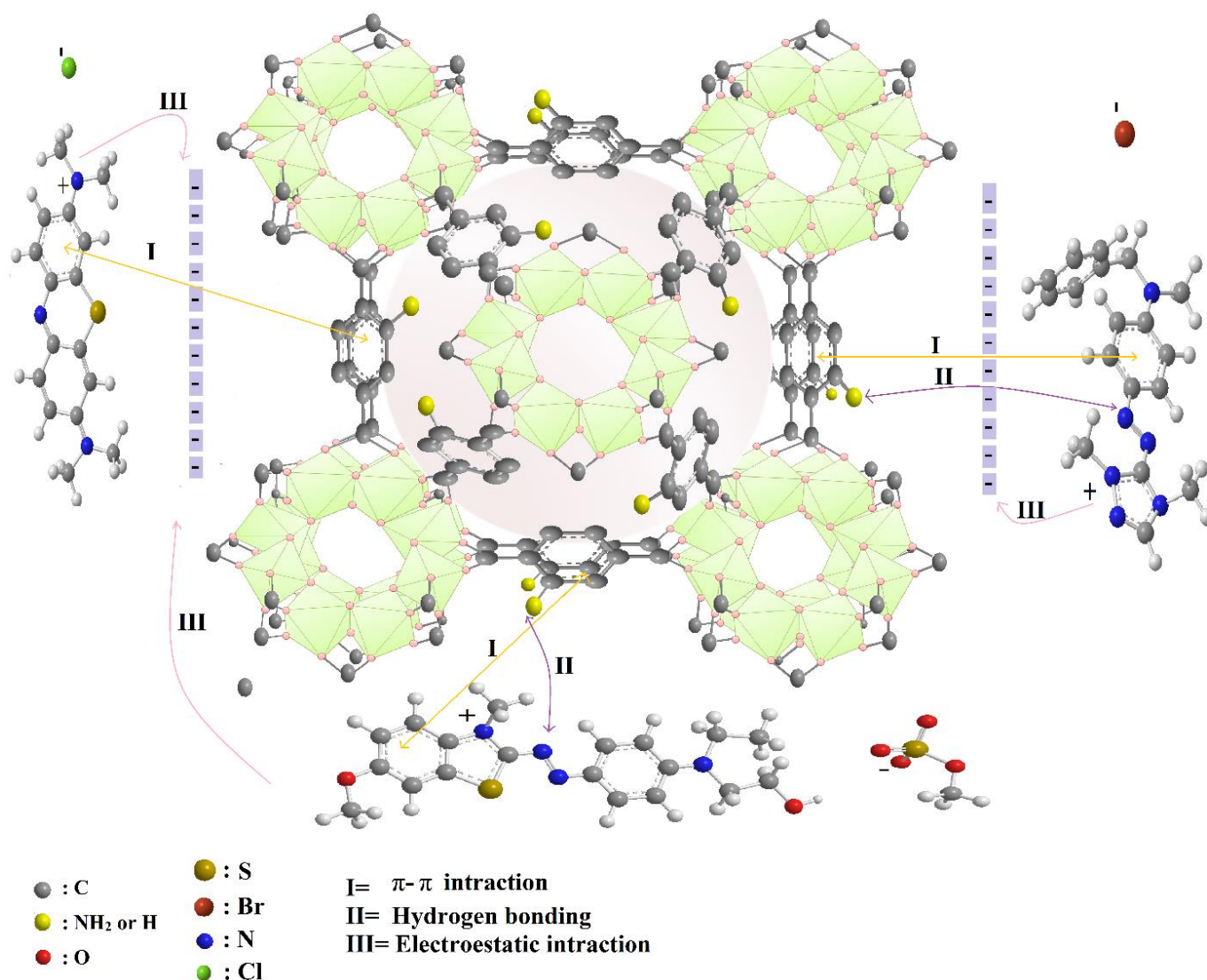
برای درک بهتر مکانیسم جذب، بررسی حضور و نقش گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل، کربوکسیلات و آمین که به طور قابل توجهی بر رفتار جذب تأثیر می‌گذارند، بسیار مهم است. این گروه‌های عاملی، تعاملات فیزیکی را، در درجه اول از طریق پیوند هیدروژنی در طول فرآیند جذب، تقویت می‌کنند. با توجه به اینکه جاذبهایی مانند ZIF-8 و ZIF-67 ساختارهای $\mu\text{-OH}$ را در خود جای داده‌اند و MIL-100 (Fe) بخشی از سیستم کامپوزیت را تشکیل می‌دهد، همه اجزا قادر به شرکت در پیوند هیدروژنی هستند. تحقیقات قبلی وجود گروه‌های $\mu\text{-OH}$ را در این MOF‌ها نشان داده است که با تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های MOF $\mu\text{-OH}$ و اتم نیتروژن در مولکول‌های رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ نقش کلیدی در افزایش ظرفیت جذب دارند (۱۵۷، ۱۵۸). علاوه بر این، MIL-100 حاوی گروه‌های کربوکسیل (COOH) است که می‌توانند پیوند هیدروژنی یا تعاملات الکترواستاتیک را با گروه‌های آمین (NH_2) موجود در آلاینده هدف برقرار کنند (۱۵۹، ۱۶۰).

۸-۶-۲. برهمکنش‌های الکترواستاتیک

برهمکنش الکترواستاتیک بارها به عنوان یکی از رایج‌ترین مکانیسم‌ها در فرآیند جذب آلاینده‌ها از آب تأیید شده است. MOF‌ها می‌توانند به طور مؤثر با آلاینده‌های با بار مخالف برهمکنش داشته باشند، در حالی که بار سطحی MOF‌ها به شدت به pH محلول وابسته است. pH بهینه برای جذب رنگزای آنیونی مانند مستقیم قرمز ۲۳، ۳، ۰ تعیین شد. با توجه به اینکه ثابت تفکیک (pKa) این رنگزا ۱۰، ۲ است، رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ عمدتاً در شرایط اسیدی به شکل آنیونی وجود دارد. در pH 3.0، سطح کامپوزیت‌ها احتمالاً بار مثبت پیدا می‌کند و جاذبه الکترواستاتیک بین جاذب و مولکول‌های رنگزا با بار منفی را افزایش می‌دهد. بنابراین، برهمکنش الکترواستاتیک را می‌توان یکی از مکانیسم‌های کلیدی مسئول جذب کارآمد رنگزای آنیونی بر روی این مواد مبتنی بر MOF در نظر گرفت (۱۶۱).

۸-۶-۳. برهمکنش‌های $\pi\text{-}\pi$

برهمکنش‌های $\pi\text{-}\pi$ معمولاً در سیستم‌هایی رخ می‌دهند که با نواحی غنی از الکترون یا دامنه‌های دارای کمبود الکترون مشخص می‌شوند. ساختارهای آروماتیک، مانند حلقه‌های بنزن و پیوندهای غیراشباع موجود در چارچوب مولکولی آلاینده هدف، همراه با ساختارهای موجود در مواد MOF-on-MOF سنتز شده، می‌توانند چنین برهمکنش‌های $\pi\text{-}\pi$ را تقویت کنند. از آنجایی که رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ حاوی الکترون‌های π در سیستم آروماتیک خود است، می‌تواند به راحتی با سطوح غنی از الکترون π کامپوزیت‌های MOF-on-MOF برهمکنش کند. این برهمکنش‌ها توسط جاذبه‌های الکترواستاتیکی تسهیل می‌شوند و در نتیجه میل ترکیبی رنگزای آنیونی را روی سطح کامپوزیت افزایش می‌دهند (۱۵۵، ۱۵۹، ۱۶۲، ۱۶۳). جدول ۲ مکانیسم‌های مختلف جذب آلاینده‌های مختلف با کامپوزیت‌های مختلف MOF را نشان می‌دهد (۱۷۹-۱۹۲).



شکل ۱۶. مکانیسمهای جذب آلاینده بر روی MOFs (۱۳۵)

Fig. 16. Mechanisms of pollutant adsorption on MOFs (135)

جدول ۲. مکانیسمهای مختلف جذب آلاینده های مختلف با کامپوزیت های مختلف MOF
Table 1. Different mechanisms of adsorption of different pollutants with different MOF composites

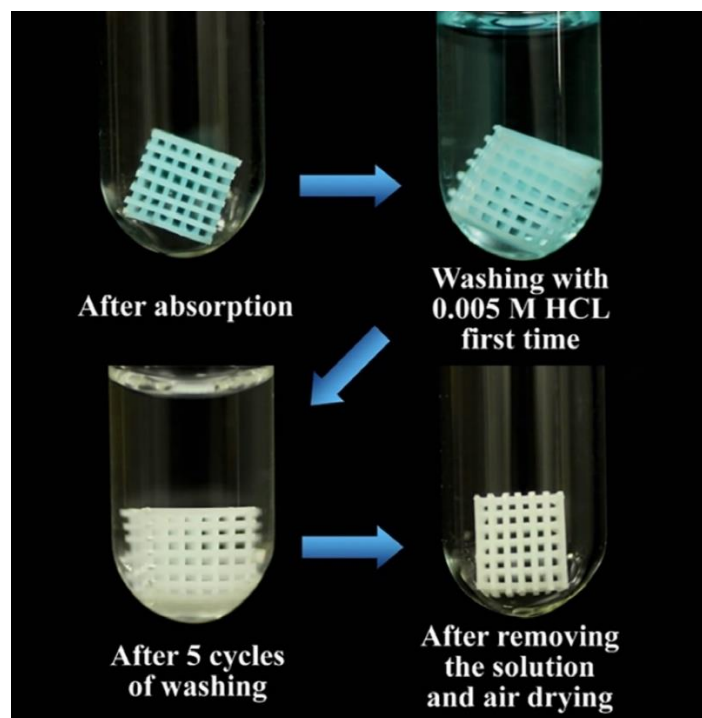
Adsorbent	Metal of MOF	Contaminant	Mechanism	Ref.
HKUST-1 modified cellulose/Chitosan composite	Cu	Methylene blue	Electrostatic attraction and hydrogen bonding	(179)
CS/Uio-66	Zr	Methyl orange	Electrostatic interaction	(180)

Adsorbent	Metal of MOF	Contaminant	Mechanism	Ref.
Copper-modified ZIF-8/Chitosan	Zn	Congo red	Electrostatic attraction and hydrogen bonding	(181)
TIF-Al/ Chitosan	Al	Pb(II)	Chelation	(182)
Chitosan -UiO-66	Zr	As(III)	Inner sphere complex	(183)
Chitosan/ZIF-8 composite monolithic beads	Zn	Uranium	Chelation	(184)
ZIF-67/polyacrylamide/chitosan aerogel	Zn	Tetracycline	π - π accumulation and hydrogen bonding	(185)
Carbonized ZIF-8/chitosan biomass imprinted hybrid carbon aerogel	Zn	phenol	Electrostatic interaction and pore adsorption	(186)
MIL-53/ Chitosan	Fe	Congo red	Pore filling and ionic interaction	(187)
Citric acid cross-linked Zn-MOF/Chitosan	Zn	Methyl orange	Electrostatic attraction and cation- π interaction	(188)
MOF-808/ Chitosan	Zr	Cr(VI)	Hydrogen bonding and electrostatic interaction	(189)
MIL-101(Fe)@ Chitosan	Fe	Acid red 94	Hydrogen bonding and coordinate interactions	(190)
ZIF-8@ Chitosan sponge	Zn	Congo red	Electrostatic attraction	(191)
ZIF-8 @ Chitosan poly vinyl alcohol	Zn	Malachite green	Electrostatic interaction	(192)

۸-۷. ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف مبتنی بر MOF و قابلیت استفاده مجدد از آنها

مواد مختلفی برای حذف رنگزاهای گوناگون مانند مالاکیت سبز (MG)، قرمز کنگو (CR)، رودامین B (RhB)، متیلن بلو (MB)، متیل اورنج (MO)، اری کروم بلک (EBT)، ائوزین زرد (EY)، ایندیگو کارمین (IC)، اورنج II (OII) و غیره از محیط‌های آبی استفاده شدند (۱۹۳-۲۰۴). جدول ۳ توانایی حذف رنگزا توسط جاذب‌های مختلف مبتنی بر MOF را ارائه می‌دهد.

همچنین پایداری ساختاری جاذب‌ها در محیط‌های آبی، چه قبل و چه بعد از فرآیند جذب، یک ملاحظه حیاتی در تصفیه آلاینده‌های آب است (۱۶۴). این ویژگی به ویژه مهم است زیرا پتانسیل استفاده مجدد از جاذب‌های مصرف شده، چالش مهمی را در ارزیابی قابلیت استفاده آنها برای کاربردهای صنعتی و تجاری ایجاد می‌کند. در نتیجه، دوام ساختاری تمرکز اصلی در اکثر مطالعات بررسی عملکرد جاذب است. همانطور که در شکل ۱۷ نشان داده شده است، برخی از جاذبها پس از طی سه چرخه جذب-واحد، بیشتر ظرفیت جذب خود را حفظ می‌کنند که نشان‌دهنده پایداری قابل توجه آنها می‌باشند. این یافته‌ها نشان می‌دهد که جذب آلاینده‌ها تا حد زیادی برگشت‌پذیر است و جاذب، تمامیت ساختاری خود را در محیط‌های آبی حفظ می‌کند. در طول بازسازی، جاذب‌ها به طور موثر از طریق شستشوی اتانول بازیابی شدند و پایداری و عملکرد خود را در طول استفاده مکرر حفظ کردند (۱۶۵).



شکل ۱۷. عکس‌هایی از فرایند بازیافت چارچوب HKUST-1@ABS در حین حذف MB (۱)

Fig. 17. Photos of the recycling process of HKUST-1@ABS framework during MB removal (1).

جدول ۳. توانایی حذف رنگ‌زا توسط جاذب‌های مختلف مبتنی بر MOF

Table 4. Dye removal ability of different MOF-based adsorbents

Adsorbent	Dye	Adsorption capacity (mg/g)	Ref.
MOF decoration of PEI-modified cellulose (MIL-53@PC)	MO	936.5	(193)
MOF-5 incorporated waste-derived siliceous material	MG	39.5	(194)
UiO-66		304.1	
1% attapulgite/UiO-66	CR	585.0	(195)
5% attapulgite/UiO-66		394.6	
	CR	95.2	
Sn(II)-BDC MOF	EBT	125	(196)
	EY	208.3	
In(III)-MOF (HBU-22)	RhB	105.0	(197)
	MB	98.5	
Co-MOF@CNT	MO	72.1	(198)
	IC	33.8	
Fumarate-Al-based MOF	OII	22.9	(199)
	MB	690.3	
Ti-MOF	Indigo	556.1	(200)
	MO	190.3	

Ni-Zn MOF		460.9	
Ni MOF	CR	276.7	(201)
Zn MOF		132.2	
Ni-MOF	MB	21.04	(202)
UiO-67	MG	357.3	(203)
MOF-199		8.6	
PTA@MOF-199	Rh6G	41	
MOF-199		11.4	(204)
PTA@MOF-199	MO	2.6	

Malachite green(MG), Congo red (CR), Rhodamine B (RhB), Methylene Blue (MB), Methyl Orange (MO), Erichrome black T (EBT), Eosin yellow (EY), Indigo Carmine (IC), Orange II (OII)

۹. نتیجه گیری

رنگزاها دارای کاربردهای زیادی در زندگی روزمره هستند. این رنگزاها از طریق مسیرهای مختلفی وارد محیط زیست می‌شوند و باعث آلودگی آب می‌گردند. به دلیل این که رنگزاهای آزو در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم می‌باشند، ابتدا باید تحت پیش تصفیه‌های مختلفی قرار گیرند. هدف اصلی فرآیندهای تصفیه فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی، حذف رنگزاها از پسابها می‌باشند. چارچوب‌های فلز-آلی گروهی از مواد متخلخل سه‌بعدی هستند که توسط گره‌ها/خوشه‌های فلزی و لینکرهای آلی سنتز می‌شوند و ساختارهای متعددی تشکیل می‌دهند. از آنجایی که چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان مواد هیبریدی جدید مورد بررسی قرار گرفته‌اند، به طور گسترده برای کاربردهای متنوعی مانند جذب سطحی، ذخیره‌سازی گاز، جداسازی، حسگر، کاتالیز و غیره مورد استفاده قرار گرفته‌اند. ویژگی‌های ساختاری متمایز حاصل از ادغام دو یا چند چارچوب‌های فلز-آلی، مانند مساحت سطح بالا، ساختارهای متخلخل متنوع، مراکز فلزی فراوان و لیگاندها، به آنها پتانسیل‌های کاربردی امیدوارکننده‌ای در جذب سطحی/جداسازی، کاتالیز نا همگن و تشخیص‌ها بخشیده است. روش انجام جذب رنگزا با استفاده از جاذب به صورت عملی بررسی گردید. روش‌های شناسایی چارچوبهای سنتز شده مانند پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی پویشی و نظایر آن بررسی شده است. تاثیر متغیرهای مختلف مانند مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگزا و pH پساب بر کارایی رنگبری مورد تحقیق قرار گرفته است. جذب آلاینده‌ها روی سطح MOF را می‌توان با کمک مدل‌های سینتیکی از جمله مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ایی مطالعه شده است. داده‌های ایزوترم جذب برای پیش‌بینی و مقایسه عملکرد جذب برای طراحی سیستم‌های جذب مناسب است و ظرفیت و مکانیسم جذب در جاذب را بررسی می‌کند. برحسب ماهیت جاذب، ویژگی‌های ساختاری ماده جذب‌شونده و خواص محیط جذب، مکانیسم‌های مختلفی در فرآیند کلی جذب نقش دارند که اغلب شامل یک یا چند نوع برهمکنش به طور همزمان هستند. پایداری ساختاری جاذب‌ها در محیط‌های آبی، چه قبل و چه بعد از فرآیند جذب، یک عامل اساسی در تصفیه آلاینده‌های آلی مانند رنگزاها در آب است. پتانسیل استفاده مجدد از جاذب‌های مصرف شده، عامل مهمی در ارزیابی استفاده آنها برای کاربردهای صنعتی و تجاری می‌باشد.

تقدیر و تشکر

این مقاله مستخرج از رساله دکتری آقای رضا سلیمانی دانشجوی دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات می باشد.

تعارض منافع

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

منابع

1. Rojas S, Horcajada P. Metal-organic frameworks for the removal of emerging organic contaminants in water. *Chem Rev.* 2020;120(16):8378-415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00797>.
2. Lapworth D, Baran N, Stuart M, Ward R. Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. *Environ Pollut.* 2012;163:287-303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>.
3. Srivastava A, Shukla S, Jangid NK, Srivastava M, Vishwakarma R. World of the Dye. Research Anthology on Emerging Techniques in Environmental Remediation. IGI Global Scientific Publishing; 2022. p. 493-507.
4. Han Z, An W, Yang M, Zhang Y. Assessing the impact of source water on tap water bacterial communities in 46 drinking water supply systems in China. *Water Res.* 2020;172:115469. doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115469>.
5. Gavrilescu M, Demnerová K, Aamand J, Agathos S, Fava F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New biotechnol.* 2015;32(1):147-56. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>.
6. Sharma E, Thakur V, Sangar S, Singh K. Recent progress on heterostructures of photocatalysts for environmental remediation. *Mater. Today. Proceedings.* 2020;32:584-93. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.403>.
7. Selvaraj V, Karthika TS, Mansiya C, Alagar M. An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications. *J Mol Struct.* 2021;1224:129195. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129195>.
8. Vasconcelos MW, Goncalves S, de Oliveira EC, Rubert S, de Castilhos Ghisi N. Textile effluent toxicity trend: A scientometric review. *J Clean Prod.* 2022;366:132756. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132756>.
9. Gita S, Shukla S, Saharan N, Prakash C, Deshmukhe G. Toxic effects of selected textile dyes on elemental composition, photosynthetic pigments, protein content and growth of a freshwater chlorophycean alga *Chlorella vulgaris*. *Bull. Environ Contam Toxicol.* 2019;102:795-801. doi: <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02599-w>.
10. Mehra S, Singh M, Chadha P. Adverse impact of textile dyes on the aquatic environment as well as on human beings. *Toxicol Int.* 2021;165-76. doi: <https://doi.org/10.18311/ti/2021/v28i2/26798>.
11. Ngulube T, Gumbo J, Masindi V, Maity A. Calcined magnesite as an adsorbent for cationic and anionic dyes: characterization, adsorption parameters, isotherms and kinetics study. *Heliyon.* 2018;4(10). doi: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00838>.
12. Reddy MS, Nirmala V, Ashwini C. Bengal Gram Seed Husk as an adsorbent for the removal of dye from aqueous solutions-Batch studies. *Arabian J. Chem.* 2017;10:S2554-S66. doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.029>.
13. Marubini A, Mhlarhi R, Edokpayi JN. Adsorptive Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution Using a Vermiculite-Based Geopolymer. *Scientific African.* 2025:e02701. doi: <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2025.e02701>.
14. Weng C-H, Tsai K-L. Ultrasound and heat enhanced persulfate oxidation activated with Fe0 aggregate for the decolorization of CI Direct Red 23. *Ultrasonics Sonochem.* 2016;29:11-8. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.08.012>.
15. Saleh TA. Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. *Environ. Technol. Innov.* 2020;20:101067. doi: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101067>.
16. Alansi AM, Qahtan TF, Saleh TA. Solar-driven fixation of bismuth oxyhalides on reduced graphene oxide for efficient sunlight-responsive immobilized photocatalytic systems. *Adv. Mater. Interfaces.* 2021;8(3):2001463. doi: <https://doi.org/10.1002/admi.202001463>.
17. Liu Q, Li Y, Chen H, Lu J, Yu G, Möslang M, Zhou Y. Superior adsorption capacity of functionalised straw adsorbent for dyes and heavy-metal ions. *J. Hazard. Mater.* 2020;382:121040. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121040>.
18. Horcajada P, Serre C, Maurin G, Ramsahye NA, Balas F, Vallet-Regí M, et al. Flexible porous metal-organic frameworks for a controlled drug delivery. *J Am Chem Soc.* 2008;130(21):6774-80. doi: <https://doi.org/10.1021/ja710973k>.
19. Pan Y, Abazari R, Yao J, Gao J. Recent progress in 2D metal-organic framework photocatalysts: synthesis, photocatalytic mechanism and applications. *J Phys Energy.* 2021;3(3):032010. doi: <https://doi.org/10.1088/2515-7655/abf721>.
20. Hu Y, Abazari R, Sanati S, Nadafan M, Carpenter-Warren CL, Slawin AM, et al. A dual-purpose Ce (III)-organic framework with amine groups and open metal sites: third-order nonlinear optical activity and catalytic CO₂ fixation. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2023;15(31):37300-11. doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.3c04506>.
21. Abazari R, Sanati S, Morsali A. Mixed metal Fe₂Ni MIL-88B metal-organic frameworks decorated on reduced graphene oxide as a robust and highly efficient electrocatalyst for alkaline water oxidation. *Inorg Chem.* 2022;61(8):3396-405. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03216>.
22. Liu A, Wang C-Z, Chu C, Chu H-Y, Chen X, Du A-F, et al. Adsorption performance toward organic pollutants, odour control and anti-microbial activities of one Ag-based coordination polymer. *J Environ Chem Eng.* 2018;6(4):4961-9. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.035>.
23. Liu A, Wang C-C, Wang C-z, Fu H-f, Peng W, Cao Y-L, et al. Selective adsorption activities toward organic dyes and antibacterial performance of silver-based coordination polymers. *J Colloid Interfac Sci.* 2018;512:730-9. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.099>.

24. Chu H-Y, Fu H, Liu A, Wang P, Cao Y-L, Du A-F, Wang C-C. Two silver-based coordination polymers constructed from organic carboxylate acids and 4, 4'-bipyridine-like bidentate ligands: synthesis, structure, and antimicrobial performances. *Polyhedron*. 2020;188:114684. doi: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114684>.
25. Alezi D, Belmabkhout Y, Suyetin M, Bhatt PM, Weseliński LJ, Solovyeva V, et al. MOF crystal chemistry paving the way to gas storage needs: aluminum-based soc-MOF for CH₄, O₂, and CO₂ storage. *J Am. Chem Soc*. 2015;137(41):13308-18. doi: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b07053>.
26. Farha OK, Özgür Yazaydin A, Eryazici I, Malliakas CD, Hauser BG, Kanatzidis MG, et al. De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities. *Nature Chem*. 2010;2(11):944-8. <https://doi.org/10.1038/nchem.834>.
27. Wang C-Y, Wang C-C, Zhang X-W, Ren X-Y, Yu B, Wang P, et al. A new Eu-MOF for ratiometrically fluorescent detection toward quinolone antibiotics and selective detection toward tetracycline antibiotics. *Chinese Chem Lett*. 2022;33(3):1353-7. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2021.08.095>.
28. Rice AM, Martin CR, Shustova NB. Photochemistry and photophysics of MOFs: steps towards MOF-based sensing enhancements *Chem Soc Rev*. 2018;47:4710-4728. <https://doi.org/10.1039/C7CS00861A>.
29. Yang F, Du M, Yin K, Qiu Z, Zhao J, Liu C, et al. Applications of metal-organic frameworks in water treatment: a review. *Small*. 2022;18(11):2105715. doi: <https://doi.org/10.1002/smll.202105715>.
30. Liu X, Shan Y, Zhang S, Kong Q, Pang H. Application of metal organic framework in wastewater treatment. *Green Energy Environ*. 2023;8(3):698-721. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.03.005>.
31. Zhang Q, Yang H, Zhou T, Chen X, Li W, Pang H. Metal-organic frameworks and their composites for environmental applications. *Adv Sci*. 2022;9(32):2204141. <https://doi.org/10.1002/advs.202204141>.
32. Kalhorizadeh T, Dahrazma B, Zarghami R, Mirzababaei S, Kirillov AM, Abazari R. Quick removal of metronidazole from aqueous solutions using metal-organic frameworks. *New J Chem*. 2022;46(19):9440-50. <https://doi.org/10.1039/D1NJ06107K>.
33. Yang D, Gates BC. Catalysis by metal organic frameworks: perspective and suggestions for future research. *ACS Catal*. 2019;9(3):1779-98. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04515>.
34. Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, Yaghi OM. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* 1999;402(6759):276-9. <https://doi.org/10.1038/46248>.
35. Furukawa H, Cordova KE, O'Keeffe M, Yaghi OM. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* 2013;341(6149):1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>.
36. Li Y-H, Wang C-C, Zeng X, Sun X-Z, Zhao C, Fu H, Wang P. Seignette salt induced defects in Zr-MOFs for boosted Pb (II) adsorption: universal strategy and mechanism insight. *Chem Eng J*. 2022;442:136276. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136276>.
37. Ren X, Wang C-C, Li Y, Wang P, Gao S. Defective SO₃H-MIL-101 (Cr) for capturing different cationic metal ions: Performances and mechanisms. *J Hazard Mater*. 2023;445:130552. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130552>.
38. Ihsanullah I. Applications of MOFs as adsorbents in water purification: Progress, challenges and outlook. *Current Opinion in Environmental Science & Health*. 2022;26:100335. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2022.100335>.
39. Qiu J, Feng Y, Zhang X, Jia M, Yao J. Acid-promoted synthesis of UiO-66 for highly selective adsorption of anionic dyes: Adsorption performance and mechanisms. *J. Colloid Interface Sci*. 2017;499:151-8. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.101>.
40. Deng Y, Wu Y, Chen G, Zheng X, Dai M, Peng C. Metal-organic framework membranes: Recent development in the synthesis strategies and their application in oil-water separation. *Chem Eng J*. 2021;405:127004. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127004>.
41. Gu J, Fan H, Li C, Caro J, Meng H. Robust superhydrophobic/superoleophilic wrinkled microspherical MOF@ rGO composites for efficient oil-water separation. *Angewandte Chemie*. 2019;131(16):5351-5. <https://doi.org/10.1002/ange.201814487>.
42. Zhao C, Meng L, Chu H, Wang J-F, Wang T, Ma Y, Wang C-C. Ultrafast degradation of emerging organic pollutants via activation of peroxymonosulfate over Fe₃C/Fe@ NCx: Singlet oxygen evolution and electron-transfer mechanisms. *Appl Catal B: Environ*. 2023;321:122034. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122034>.
43. Wang T, Zhao C, Meng L, Li Y, Chu H, Wang F, et al. In-situ-construction of BiOI/UiO-66 heterostructure via nanoplate-on-octahedron: A novel pn heterojunction photocatalyst for efficient sulfadiazine elimination. *Chem Eng J*. 2023;451:138624. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138624>.
44. Pang D, Wang C-C, Wang P, Liu W, Fu H, Zhao C. Superior removal of inorganic and organic arsenic pollutants from water with MIL-88A (Fe) decorated on cotton fibers. *Chemosphere*. 2020;254:126829. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126829>.
45. Wang C, Luan J, Wu C. Metal-organic frameworks for aquatic arsenic removal. *Water Res*. 2019;158:370-82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.043>.
46. Wang C-C, Ren X, Wang P, Chang C. The state of the art review on photocatalytic Cr (VI) reduction over MOFs-based photocatalysts: From batch experiment to continuous operation. *Chemosphere*. 2022;303:134949. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134949>.
47. Li M, Liu Y, Li F, Shen C, Kaneti YV, Yamauchi Y, et al. Defect-rich hierarchical porous UiO-66 (Zr) for tunable phosphate removal. *Environ. Sci. Technol*. 2021;55(19):13209-18. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01723>.
48. Tang C, Ma S-Q, Yi X-H, Wang C-C, Wang P. MIL-88A (Fe)/TCNQ composites for boosted photo-Fenton sulfamethoxazole degradation under LED visible light. *Mater Res Bull*. 2023;160:112138. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112138>.
49. Shi K-X, Qiu F, Wang J-W, Wang P, Li H-Y, Wang C-C. Sulfamethoxazole degradation via peroxydisulfate activation over WO₃/MIL-100 (Fe) under low power LED visible light. *Sep Purif Technol*. 2023;309:122991. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122991>.
50. Yi X-H, Ji H, Wang C-C, Li Y, Li Y-H, Zhao C, et al. Photocatalysis-activated SR-AOP over PDINH/MIL-88A (Fe) composites for boosted chloroquine phosphate degradation: Performance, mechanism, pathway and DFT calculations. *Appl Catal B: Environ*. 2021;293:120229. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120229>.

51. Chen Y-J, Chen Y, Miao C, Wang Y-R, Gao G-K, Yang R-X, et al. Metal-organic framework-based foams for efficient microplastics removal. *J Mater Chem. A*. 2020;8(29):14644-52. <https://doi.org/10.1039/D0TA04891G>.
52. Kong Z, Lu L, Zhu C, Xu J, Fang Q, Liu R, Shen Y. Enhanced adsorption and photocatalytic removal of PFOA from water by F-functionalized MOF with in-situ-growth TiO₂: Regulation of electron density and bandgap. *Sep Purif Technol*. 2022;297:121449. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121449>.
53. Lopez YC, Viltres H, Gupta NK, Acevedo-Pena P, Leyva C, Ghaffari Y, et al. Transition metal-based metal-organic frameworks for environmental applications: a review. *Environ Chem Lett*. 2021;19:1295-334. doi: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01119-1>.
54. Rubio-Martinez M, Avci-Camur C, Thornton AW, Imaz I, Maspoch D, Hill MR. New synthetic routes towards MOF production at scale. *Chem Soc Rev*. 2017;46(11):3453-80. doi: <https://doi.org/10.1039/C7CS00109F>.
55. Valsala T, Joseph A, Shah J, Raj K, Venugopal V. Synthesis and characterization of cobalt ferrocyanides loaded on organic anion exchanger. *J. Nuclear Mater*. 2009;384(2):146-52. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.11.003>.
56. Lin K-YA, Chang H-A, Chen B-J. Multi-functional MOF-derived magnetic carbon sponge. *J Mater Chem A*. 2016;4(35):13611-25. <https://doi.org/10.1039/C6TA04619C>.
57. Qi X, Liu K, Chang Z. Beyond powders: Monoliths on the basis of metal-organic frameworks (MOFs). *Chem. Eng. J*. 2022;441:135953. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135953>.
58. Lin H, Jie B, Ye J, Zhai Y, Luo Z, Shao G, et al. Recent advance of macroscopic metal-organic frameworks for water treatment: A review. *Surfaces and Interfaces*. 2023;36:102564. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102564>.
59. Li X, Wu D, Hua T, Lan X, Han S, Cheng J, et al. Micro/macrostructure and multicomponent design of catalysts by MOF-derived strategy: Opportunities for the application of nanomaterials-based advanced oxidation processes in wastewater treatment. *Sci Total Environ*. 2022;804:150096. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150096>.
60. Khan A, Naeem A, Mahmood T. Kinetic studies of methyl orange and Congo red adsorption and photocatalytic degradation onto PVP-functionalized ZnO. *Kinetics Catal*. 2020;61:730-9. <https://doi.org/10.1134/S0023158420050055>.
61. Khan A, Naeem A, Mahmood T, Ahmad B, Ahmad Z, Farooq M, Saeed T. Mechanistic study on methyl orange and congo red adsorption onto polyvinyl pyrrolidone modified magnesium oxide. *Int J Environ Sci. Technol*. 2022;1-14. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03308-z>.
62. Khan A, Naeem A, Mahmood T, Muhammad N, Hussain S. Fixed-bed column adsorption of methyl orange by poly (vinyl pyrrolidone)-functionalized manganese oxide. *J Chem Technol Biotechnol*. 2022;97(10):2898-903. <https://doi.org/10.1002/jctb.7162>.
63. Mahmoudi A, Mousavi SA, Atashkar S. Kinetic and isotherm studies on the removal of reactive Red 2 from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon. *AQUA—Water Infrastructure, Ecosystems and Society*. 2023;72(2):123-38. <https://doi.org/10.2166/aqua.2022.125>.
64. Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2014;209:172-84. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
65. Yuan H, Chen L, Cao Z, Hong FF. Enhanced decolorization efficiency of textile dye Reactive Blue 19 in a horizontal rotating reactor using strips of BNC-immobilized laccase: Optimization of conditions and comparison of decolorization efficiency. *BioChem Eng. J*. 2020;156:107501. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2020.107501>.
66. Benkhaya S, Mrabet S, El Harfi A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorg Chem Commun*. 2020;115:107891. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>.
67. Rauf M, Meetani M, Hisaindee S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalin*. 2011;276(1-3):13-27. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.071>.
68. Zollinger H. Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. John Wiley & Sons; 2003.
69. Mossavi E, Sabzevari MH, Ghaedi M, Azghandi MA. Adsorption of the azo dyes from wastewater media by a renewable nanocomposite based on the graphene sheets and hydroxyapatite/ZnO nanoparticles. *J Mol Liq*. 2022;350:118568. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118568>.
70. Isaev AB, Shabanov NS, Magomedova AG, Nidheesh P, Oturan MA. Electrochemical oxidation of azo dyes in water: a review. *Environ Chem Lett*. 2023;21(5):2863-911. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01610-5>.
71. Tekade RK. Pharmacokinetics and Toxicokinetic Considerations-Vol II. Academic Press; 2022.
72. Hong Y, Xu M, Guo J, Xu Z, Chen X, Sun G. Respiration and growth of *Shewanella decolorationis* S12 with an azo compound as the sole electron acceptor. *Appl Environ Microbiol*. 2007;73(1):64-72. <https://doi.org/10.1128/AEM.01415-06>.
73. Chung K-T, Cerniglia CE. Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*. 1992;277(3):201-20. [https://doi.org/10.1016/0165-1110\(92\)90044-A](https://doi.org/10.1016/0165-1110(92)90044-A).
74. Brown JP, Roehm GW, Brown RJ. Mutagenicity testing of certified food colors and related azo, xanthene and triphenylmethane dyes with the *Salmonella*/microsome system. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*. 1978;56(3):249-71. doi: [https://doi.org/10.1016/0027-5107\(78\)90192-6](https://doi.org/10.1016/0027-5107(78)90192-6).
75. Fujita S, Peisach J. Liver microsomal cytochromes P-450 and azoreductase activity. *J Biol Chem*. 1978;253(13):4512-3. doi: [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(17\)30415-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(17)30415-5).
76. Venturini S, Tamaro M. Mutagenicity of anthraquinone and azo dyes in Ames' *Salmonella typhimurium* test. *Mutation Research/Genetic Toxicology*. 1979;68(4):307-12. [https://doi.org/10.1016/0165-1218\(79\)90163-0](https://doi.org/10.1016/0165-1218(79)90163-0).
77. Walker R. The metabolism of azo compounds: a review of the literature. *Food and Cosmetics Toxicol*. 1970;8(6):659-76. [https://doi.org/10.1016/S0015-6264\(70\)80455-2](https://doi.org/10.1016/S0015-6264(70)80455-2).
78. Van der Zee FP, Villaverde S. Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes—a short review of bioreactor studies. *Water Res*. 2005;39(8):1425-40. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.03.007>.
79. Singh G, Dwivedi SK, Mishra J. Role of Fungal Enzymes in the Removal of Azo Dyes. In: Arora, N., Mishra, J., Mishra, V. (eds) *Microbial Enzymes: Roles and Applications in Industries*. Microorganisms for Sustainability, 2020;11. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1710-5_9.
80. Pandey S, Makhado E, Kim S, Kang M. Recent developments of polysaccharide based superabsorbent nanocomposite for organic dye contamination removal from wastewater—A review. *Environ Res*. 2023;217:114909. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114909>.

81. Gomase V, Doondani P, Saravanan D, Pandey S, Jugade R. A novel Chitosan-Barbituric acid hydrogel supsorbent for sequestration of chromium and cyanide ions: Equilibrium studies and optimization through RSM. *Sep Purif Technol.* 2024;330:125475. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125475>.
82. Rápó E, Tonk S. Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years (2017–2021). *Molecules* 2021;26(17):5419. <https://doi.org/10.3390/molecules26175419>.
83. Khan MS, Shahid M. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Electrochemical applications of metal-organic frameworks.* Elsevier; 2022. p. 17-35.
84. Kamal S, Khalid M, Khan MS, Shahid M, Ahmad M. Amine-and imine-functionalized Mn-based MOF as an unusual turn-on and turn-off sensor for d10 heavy metal ions and an efficient adsorbent to capture iodine. *Crystal Growth Design.* 2022;22(5):3277-94. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00092>.
85. Kamal S, Khalid M, Khan MS, Shahid M, Ahmad M. A Zinc (II) MOF for recognition of nitroaromatic explosive and Cr (III) ion. *J. Solid State Chem.* 2022;315:123482. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123482>.
86. Iman K, Ahamid MN, Ansari A, Saleh HA, Khan MS, Ahmad M, et al. How to identify a smoker: a salient crystallographic approach to detect thiocyanate content. *RSC adv.* 2021;11(28):16881-91. <https://doi.org/10.1039/D1RA01749G>.
87. MacGillivray LR. *Metal-organic frameworks: design and application.* John Wiley & Sons; 2010.
88. Chaemchuen S, Kabir NA, Zhou K, Verpoort F. Metal-organic frameworks for upgrading biogas via CO₂ adsorption to biogas green energy. *Chem. Soc. Rev.* 2013;42(24):9304-32. <https://doi.org/10.1039/C3CS60244C>.
89. Chaikittisilp W, Ariga K, Yamauchi Y. A new family of carbon materials: synthesis of MOF-derived nanoporous carbons and their promising applications. *J. Mater. Chem. A.* 2013;1(1):14-9. <https://doi.org/10.1039/C2TA00278G>.
90. Rosi NL, Kim J, Eddaoudi M, Chen B, O'Keeffe M, Yaghi OM. Rod packings and metal-organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units. *J Am Chem Soc.* 2005;127(5):1504-18. <https://doi.org/10.1021/ja045123o>.
91. Khan MS, Khalid M, Shahid M. What triggers dye adsorption by metal organic frameworks? The current perspectives. *Mater. Adv.* 2020;1(6):1575-601. <https://doi.org/10.1039/D0MA00291G>.
92. Kamal S, Khalid M, Khan MS, Shahid M. Metal organic frameworks and their composites as effective tools for sensing environmental hazards: An up to date tale of mechanism, current trends and future prospects. *Coord Chem Rev.* 2023;474:214859. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214859>.
93. Ahamad MN, Khan MS, Shahid M, Ahmad M. Metal organic frameworks decorated with free carboxylic acid groups: topology, metal capture and dye adsorption properties. *Dalton Transactions.* 2020;49(41):14690-705. <https://doi.org/10.1039/D0DT02949A>.
94. Kamal S, Khalid M, Khan MS, Shahid M, Ahmad M. A bifunctionalised Pb-based MOF for iodine capture and dye removal. *Dalton Transactions.* 2023;52(14):4501-16. <https://doi.org/10.1039/D3DT00237C>.
95. Deng Q, Liu X, Li Z, Fan H, Zhang Y, Yang HY. Cobalt-nickel bimetallic sulfide (NiS₂/CoS₂) based dual-carbon framework for super sodium ion storage. *J Colloid Interfac Sci.* 2023;633:480-8. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.11.083>.
96. Yan D, Yang HY, Bai Y. Tactics to optimize conversion-type metal fluoride/sulfide/oxide cathodes toward advanced lithium metal batteries. *Nano Res.* 2023;16(6):8173-90. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-5427-7>.
97. Li TC, Lim Y, Li XL, Luo S, Lin C, Fang D, et al. A universal additive strategy to reshape electrolyte solvation structure toward reversible Zn storage. *Adv Energy Mater.* 2022;12(15):2103231. <https://doi.org/10.1002/aenm.202103231>.
98. Khan MS, Leong ZY, Li D-S, Qiu J, Xu X, Yang HY. A mini review on metal-organic framework-based electrode materials for capacitive deionization. *Nanoscale.* 2023;15(39):15929-49. <https://doi.org/10.1039/D3NR03993E>.
99. Gu Y, Wu Yn, Li L, Chen W, Li F, Kitagawa S. Controllable modular growth of hierarchical MOF-on-MOF architectures. *Angewandte Chemie.* 2017;129(49):15864-8. <https://doi.org/10.1002/ange.201709738>.
100. Yao MS, Xiu JW, Huang QQ, Li WH, Wu WW, Wu AQ, et al. Van der Waals Heterostructured MOF-on-MOF Thin Films: Cascading Functionality to Realize Advanced Chemiresistive Sensing. *Angewandte Chemie.* 2019;131(42):15057-61. <https://doi.org/10.1002/ange.201907772>.
101. Qiu X, Zhong W, Bai C, Li Y. Encapsulation of a metal-organic polyhedral in the pores of a metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* 2016;138(4):1138-41. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12189>.
102. Ji H, Lee S, Park J, Kim T, Choi S, Oh M. Improvement in crystallinity and porosity of poorly crystalline metal-organic frameworks (MOFs) through their induced growth on a well-crystalline MOF template. *Inorg Chem.* 2018;57(15):9048-54. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01055>.
103. Luo T-Y, Liu C, Gan XY, Muldoon PF, Diemler NA, Millstone JE, Rosi NL. Multivariate stratified metal-organic frameworks: diversification using domain building blocks. *J Am Chem Soc.* 2019;141(5):2161-8. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b13502>.
104. Liu C, Wang J, Wan J, Yu C. MOF-on-MOF hybrids: Synthesis and applications. *Coord Chem Rev.* 2021;432:213743. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213743>.
105. Horcajada P, Surblé S, Serre C, Hong D-Y, Seo Y-K, Chang J-S, et al. Synthesis and catalytic properties of MIL-100 (Fe), an iron (III) carboxylate with large pores. *Chem. Commun.* 2007(27):2820-2. <https://doi.org/10.1039/B704325B>.
106. Nguyen DTC, Le HTN, Do TS, Pham VT, Lam Tran D, Ho VTT, et al. Metal-Organic Framework MIL-53 (Fe) as an Adsorbent for Ibuprofen Drug Removal from Aqueous Solutions: Response Surface Modeling and Optimization. *J Chem.* 2019;2019(1):5602957. <https://doi.org/10.1155/2019/5602957>.
107. Bezverkhy I, Weber G, Bellat J-P. Degradation of fluoride-free MIL-100 (Fe) and MIL-53 (Fe) in water: Effect of temperature and pH. *Micropor Mesopor Mater.* 2016;219:117-24. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.07.037>.
108. Huo S-H, Yan X-P. Metal-organic framework MIL-100 (Fe) for the adsorption of malachite green from aqueous solution. *J Mater Chem.* 2012;22(15):7449-55. <https://doi.org/10.1039/C2JM16513A>.
109. Shi J, Hei S, Liu H, Fu Y, Zhang F, Zhong Y, Zhu W. Synthesis of MIL-100 (Fe) at Low Temperature and Atmospheric Pressure. *J Chem.* 2013;2013(1):792827. <https://doi.org/10.1155/2013/792827>.
110. Han L, Qi H, Zhang D, Ye G, Zhou W, Hou C, et al. A facile and green synthesis of MIL-100 (Fe) with high-yield and its catalytic performance. *New J Chem.* 2017;41(22):13504-9. <https://doi.org/10.1039/C7NJ02975F>.

111. Yuan B, Wang X, Zhou X, Xiao J, Li Z. Novel room-temperature synthesis of MIL-100 (Fe) and its excellent adsorption performances for separation of light hydrocarbons. *Chem Eng J.* 2019;355:679-86. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.201>.
112. Yaghi OM, O'Keeffe M, Ockwig NW, Chae HK, Eddaoudi M, Kim J. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* 2003;423(6941):705-14. <https://doi.org/10.1038/nature01650>.
113. Lee J, Farha OK, Roberts J, Scheidt KA, Nguyen ST, Hupp JT. Metal-organic framework materials as catalysts. *Chem Soc Rev.* 2009;38(5):1450-9. <https://doi.org/10.1039/B807080F>.
114. Zhou K, Chaemchuen S, Wu Z, Verpoort F. Rapid room temperature synthesis forming pillared metal-organic frameworks with Kagomé net topology. *Micropor Mesopor Mater.* 2017;239:28-33. <https://doi.org/10.1039/D1NA00819F>.
115. Chaemchuen S, Zhou K, Kabir NA, Chen Y, Ke X, Van Tendeloo G, Verpoort F. Tuning metal sites of DABCO MOF for gas purification at ambient conditions. *Micropor Mesopor Mater.* 2015;201:277-85. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.038>.
116. Zhang Q, Li B, Chen L. First-principles study of microporous magnets M-MOF-74 (M= Ni, Co, Fe, Mn): the role of metal centers. *Inorg Chem.* 2013;52(16):9356-62. <https://doi.org/10.1021/ic400927m>.
117. Chaemchuen S, Kui Z, Verpoort F. Control of interpenetration via in situ lithium incorporation in MOFs and their gas adsorption properties and selectivity. *CrystEngComm.* 2016;18(39):7614-9. <https://doi.org/10.1039/C6CE01522K>.
118. Tranchemontagne DJ, Mendoza-Cortés JL, O'keeffe M, Yaghi OM. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 2009;38(5):1257-83. <https://doi.org/10.1039/B817735J>.
119. Vuong G-T, Pham M-H, Do T-O. Synthesis and engineering porosity of a mixed metal Fe 2 Ni MIL-88B metal-organic framework. *Dalton Transactions.* 2013;42(2):550-7. <https://doi.org/10.1039/C2DT32073H>.
120. Jee B, Eisinger K, Gul-E-Noor F, Bertmer M, Hartmann M, Himsel D, Pöpl A. Continuous wave and pulsed electron spin resonance spectroscopy of paramagnetic framework cupric ions in the Zn (II) doped porous coordination polymer Cu_{3-x}Zn_x(btc) 2. *J. Phys. Chem. C.* 2010;114(39):16630-9. <https://doi.org/10.1021/jp105955w>.
121. Li Y-W, He K-H, Bu X-H. Bottom-up assembly of a porous MOF based on nanosized nonanuclear zinc precursors for highly selective gas adsorption. *J Mater Chem. A.* 2013;1(13):4186-9. <https://doi.org/10.1039/C3TA01322G>.
122. Lalonde M, Bury W, Karagiari O, Brown Z, Hupp JT, Farha OK. Transmetalation: routes to metal exchange within metal-organic frameworks. *J Mater Chem. A.* 2013;1(18):5453-68. <https://doi.org/10.1039/C3TA10784A>.
123. Zeng M-H, Wang B, Wang X-Y, Zhang W-X, Chen X-M, Gao S. Chiral magnetic metal-organic frameworks of dimetal subunits: magnetism tuning by mixed-metal compositions of the solid solutions. *Inorg Chem.* 2006;45(18):7069-76. <https://doi.org/10.1021/ic060520g>.
124. Guesh K, Caiuby CA, Mayoral AI, Díaz-García M, Díaz I, Sanchez-Sanchez M. Sustainable preparation of MIL-100 (Fe) and its photocatalytic behavior in the degradation of methyl orange in water. *Crystal Growth & Design.* 2017;17(4):1806-13. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01776>.
125. Pan Y, Liu Y, Zeng G, Zhao L, Lai Z. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. *Chem Commun.* 2011;47(7):2071-3. <https://doi.org/10.1039/C0CC05002D>.
126. Liu N, Wang H, Weng C-H, Hwang C-C. Adsorption characteristics of Direct Red 23 azo dye onto powdered tourmaline. *Arabian J Chem.* 2018;11(8):1281-91. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.04.010>.
127. Dinnebier RE, Billinge SJ. Powder diffraction: theory and practice. Royal society of chemistry; 2015.
128. Epp J. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods.* Elsevier; 2016. p. 81-124.
129. Ebnesajjad S. Surface and material characterization techniques. *Handbook of adhesives and surface preparation.* Elsevier; 2011. 31-48.
130. Kumar A, Khandelwal M, Gupta SK, Kumar V, Rani R. Fourier transform infrared spectroscopy: Data interpretation and applications in structure elucidation and analysis of small molecules and nanostructures. *Data processing handbook for complex biological data sources.* Elsevier; 2019. 77-96.
131. Jaleh B, Fakhri P. Infrared and Fourier transform infrared spectroscopy for nanofillers and their nanocomposites. *Spectroscopy of polymer nanocomposites.* Elsevier; 2016. p. 112-29.
132. Mohamed MA, Jaafar J, Ismail A, Othman M, Rahman M. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Membrane characterization.* Elsevier; 2017. p. 3-29.
133. Hanaor DA, Ghadiri M, Chrzanowski W, Gan Y. Scalable surface area characterization by electrokinetic analysis of complex anion adsorption. *Langmuir.* 2014;30(50):15143-52. <https://doi.org/10.1021/la503581e>.
134. Ratna D. Chapter 6—Characterization, performance evaluation and lifetime analysis of thermoset resin. *Recent Advances and Applications of Thermoset Resins*, 2nd ed; Ratna, D, Ed. 2022:503-82.
135. Oveisi M, Asli MA, Mahmoodi NM, MIL-Ti metal-organic frameworks (MOFs) nanomaterials as superior adsorbents: Synthesis and ultrasound-aided dye adsorption from multicomponent wastewater systems. *J Hazard Mater.* 2018;347:123-140. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.057>.
136. 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.* 2020;39:2394-2404. <https://doi.org/10.1007/s11814-022-1100-9>.
137. Rabeie B, Mahmoodi NM, Environmentally friendly novel covalent organic framework composites as porous photocatalysts and adsorbents for Tetracycline and dyes (Congo Red and Methylene Blue) removal: Green synthesis, kinetics, regeneration, and removal mechanisms. *Appl Mater. Today* 2025;6:102884. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2025.102884>.
138. Ayar S, Tajik H, Mahmoodi NM, Fallah Moafi H, Rabeie B. Removal of malachite green dye from wastewater using metal-organic mold biocomposite (ZIF-67) and polymer (carboxymethyl cellulose). *J Stud Color World.* 2024;14(4):285-301. <https://doi.org/10.30509/jscw.2024.167336.1197> [In Persian].
139. Hosseiniabadi-Farahani Z, Hosseini-Monfared H, Mahmoodi NM, Graphene oxide nanosheet: preparation and dye removal from binary system colored wastewater. *Desalin Water Treat.* 2015;56: 2382-2394.
140. Mahmoodi NM, Mokhtari-Shourijeh Z, Modified poly (vinyl alcohol)-triethylenetetramine nanofiber by glutaraldehyde: preparation and dye removal ability from wastewater. *Desalin Water Treat.* 2016;57:20076-20083. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1109562>

141. Bagheri A, Hoseinzadeh H, Hayati B, Mahmoodi NM, 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>.
142. 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 Interface Sci.* 2024;654:495–522. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.10.060>.
143. Mahmoodi NM, Hosseinabadi-Farahani Z, Chamani H, Dye adsorption from single and binary systems using NiO-MnO₂ nanocomposite and artificial neural network modeling. *Environ Prog Sustain.* 2017;36:111-119. <https://doi.org/10.1002/ep.12452>
144. Rabeie B, MXenes: From introduction of structure and synthesis to photocatalytic ability to degrade dyes and organic pollutants in water. *J Stud Color World.* 2025;15(1):91-114. <https://doi.org/10.30509/jscw.2025.167478.1222> [In Persian].
145. Mahmoodi NM, Maghsoodi A, Kinetics and isotherm of cationic dye removal from multicomponent system using the synthesized silica nanoparticle. *Desalin. Water Treat.* 2015;54:562-571. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.880158>
146. Oshani F, Kargari A, Norouzbeigi R, Mahmoodi NM, Role of Fabrication Parameters on Microstructure and Permeability of Geopolymer Microfilters. *Chem. Eng. Res. Des.* 2024;210:190-201. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.08.009>
147. Mahmoodi NM, Mokhtari-Shourijeh Z, Preparation of aminated nanoporous nanofiber by solvent casting/porogen leaching technique and dye adsorption modeling. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2016;65:378-389. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.05.042>
148. 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>
149. Shokrgozar A, Seifpanahi-Shabani K, Mahmoodi B, Mahmoodi NM, Khorasheh F, Baghalha M, Synthesis of Ni-Co-CNT nanocomposite and evaluation of its photocatalytic dye (Reactive Red 120) degradation ability using response surface methodology. *Desalin. Water Treat* 2021;216:389-400. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26804>
150. Ahmadi S, Mahmoodi B, Kazemini M, Mahmoodi NM, Photocatalytic degradation of dye (Reactive Red 198) and pharmaceutical (tetracycline) using MIL-53 (Fe) and MIL-100 (Fe): catalyst synthesis and pollutant degradation. *Pigm Resin Technol.* 2023;52:357-368. <https://doi.org/10.1108/PRT-05-2022-0067>
151. Rabeie B, Nasrollahi F. Exploring the photocatalytic efficacy of GQD/MIL101 nanocomposites for the degradation of malachite green under visible light irradiation. *J Stud Color World.* 2025;15(2): 191-209. <https://doi.org/10.30509/jscw.2025>
152. Crini G, Badot PM, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog Polym Sci.* 2008;33:399-447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>
153. Mokhtari-Shourijeh Z, Mahmoodi NM, Novel electrospun metal-organic framework nanofibers (Nickel-Coated ZIF-67/Chitosan/Polyvinyl Alcohol) as efficient adsorbents: Isotherm, kinetic and thermodynamic. *Surfaces and Interfaces* 2025;72:107142. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2025.107142>
154. Shahmansoori M, Yaghmaei S, Mahmoodi NM, Green synthesis of chitosan-ZIF67 composite beads for efficient removal of Malachite Green and Tetracycline. *Chem. Eng. Sci.* 2025;304:121017. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.121017>
155. Hasan Z, Jhung SH. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions. *J Hazard Mater.* 2015;283:329-39. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.046>.
156. Mahmoodi NM, Arami M. Modeling and sensitivity analysis of dyes adsorption onto natural adsorbent from colored textile wastewater. *J Appl Polym Sci.* 2008;109(6):4043-8. doi: <https://doi.org/10.1002/app.28547>.
157. Xie L, Liu D, Huang H, Yang Q, Zhong C. Efficient capture of nitrobenzene from waste water using metal-organic frameworks. *Chem Eng. J.* 2014;246:142-9. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.070>.
158. Zhao S, Li Y, Wang M, Chen B, Zhang Y, Sun Y, et al. The defects, physicochemical properties, and surface charge of MIL-88A (Al) crystal were regulated for highly efficient removal of anionic dyes: preparation, characterization, and adsorption mechanism. *Langmuir.* 2023;39(30):10611-24. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c01207>.
159. Zhong Y, Mu X, Cheang UK. High-performance and selective adsorption of ZIF-8/MIL-100 hybrids towards organic pollutants. *Nanoscale advances.* 2022;4(5):1431-44. doi: <https://doi.org/10.1039/D1NA00819F>.
160. Chu H, Wang C-C. MIL-100 (Fe)-based functional materials for water decontamination: A state of the art review. *Progress in Natural Science: Materials International.* 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2023.10.001>.
161. Li J-R, Sculley J, Zhou H-C. Metal-organic frameworks for separations. *Chemical reviews.* 2012;112(2):869-932. doi: <https://doi.org/10.1021/cr200190s>.
162. 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. *Applied Materials Today.* 2020;21:100796. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100796>.
163. Gao Y, Liu K, Kang R, Xia J, Yu G, Deng S. A comparative study of rigid and flexible MOFs for the adsorption of pharmaceuticals: Kinetics, isotherms and mechanisms. *J Hazard Mater.* 2018;359:248-57. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.054>.
164. Tan K, Nijem N, Gao Y, Zuluaga S, Li J, Thonhauser T, Chabal YJ. Water interactions in metal organic frameworks. *Cryst Eng Comm.* 2015;17(2):247-60. doi: <https://doi.org/10.1039/C4CE01406E>.
165. Mahmoodi NM, Taghizadeh M, Taghizadeh A. Ultrasound-assisted green synthesis and application of recyclable nanoporous chromium-based metal-organic framework. *Korean J Chem Eng.* 2019;36(2):287-98. <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0162-1>.
166. Rezaei B, Rahmani F, Khamforoush M. Photocatalytic and kinetics studies of colored and agriculture wastewater treatment using bismuth oxybromide reinforced with a trace amount of metal-organic framework (zr) nanoparticles. *J Stud Color World.* 2025;15(3):281-295. <https://doi.org/10.30509/jscw.2025.167497.1227> [In Persian].

167. Shiri M, Hosseinzadeh M, Javanshir Sh, Shiri S. Synthesis of MOF-5 / cellulose aerogel composite and investigation of its performance in removing methylene blue dye. *J Stud Color World*. 2024;14(3):193-203. <https://doi.org/10.30509/J Stud Color World..2024.167288.1188> [In Persian].
168. Alizadeh R, Tahmasebi 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://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1402.14.1.4.9> [In Persian].
169. Mokhtari-Shourijeh Z, Arjmand M, Mahmoodi NM, Gholipour-Kanani A, Synthesis of ZIF-67 in alcoholic solvents: morphology and adsorption properties for methylene blue. *J Stud Color World*. 2025;15(2):169-189. <https://doi.org.10.30509/jscw.2025.167461.1219> [In Persian].
170. Rabeie B, Mahmoodi NM, Fish scales-like magnetic covalent organic framework (COF) composite: Synthesis and photocatalytic tetracycline and dye degradation using LED visible light in water. *Surf Interfac*. 2025;72:107251. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2025.107251>
171. Meghdadian M, Mahmoodi NM, Dual-functional materials (catalysts and adsorbents) as innovative and sustainable pathways toward combined healthcare (antibacterial, antifungal, antiviral, antioxidant, and anticancer properties) and water pollution remediation. *J Environ Chem Eng*. 2025;13:117718. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.117718>
172. Moyo S, Mahlangu OT, Vilakati GD, Mamba BB, Kock LAD, Gumbi NN, Nxumalo EN, MOF incorporated Polyethersulfone/Poly(lactic Acid) ultrafiltration membranes for the catalytic removal of dyes via persulfate activation. *Inorg Chem Commun*. 2025;171:113634. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113634>
173. Li K, Zhang X, Wang J, Guo L, Deng S, Xie T, Wang J, Zhu G, Hetero-metal MOF derivatives anchored on porous carbonized wood as photo-Fenton catalysts for ultrafast organic pollutant removal. *J Photochem Photobiol A: Chem*. 2026;470:116616. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2025.116616>
174. Chen N, Wang C, Wu D, Kong F, Wang S, Multifunctional MOFs-modified composite papers for antibacterial, UV resistance and dye selective removal. *Ind Crops Prod*. 2025;231:121160. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2025.121160>
175. Wu X, Zhao J, Chen X, Gu Y, Luo X, Design of Zn-MOFs with rhombic channels via mixed-ligand approach for targeted removal of carcinogenic dyes BR9 and BV14. *J. Mol. Struct*. 2025;1348:143489. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.143489>
176. Umar A, Alam S, Rehman N, Zahoor M, Ullah R, Ali EA, Umar MN, Synthesis of trimetallic; CuNiZn-BTC MOF for the removal of patent blue VF dye from aqueous solutions. *Inorg Chem Commun*. 2025;180:114942. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.114942>
177. Ragui P, Yadav A, Goyal S, Rani S, Goel VK, Sharma RK, Bimetallic MOFs for the effective removal of organic contaminants: Dyes and antibiotics. *Colloids Surf C Environ Asp*. 2025;3:100070. <https://doi.org/10.1016/j.colsuc.2025.100070>
178. Yin Z, Zhou T, Li Z, Deng Y, Xue M, Chen Y, Ou J, Xie Y, Luo Y, Xie C, Hong Z, A photocatalytic and superhydrophobic self-cleaning nanocellulose-based membrane based on Cu-MOF for highly efficient oil/water separation, the removal of dyes and anti-biofouling towards sewage remediation. *Int J Biol Macromol*. 2025;322:146499. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.146499>
179. Liu Q, Yu H, Zeng F, Li X, Sun J, Li C, Lin H, Su Z, HKUST-1 modified ultrastability cellulose/chitosan composite aerogel for highly efficient removal of methylene blue. *Carbohydr. Polym*. 2021;255: 117402. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117402>
180. Ediaty R, Aulia W, Nikmatin B A, Hidayat ARP, Fitriana UM, Muarifah C, Sulistiono DO, Martak F, Prasetyoko D, Chitosan/UiO-66 composites as high-performance adsorbents for the removal of methyl orange in aqueous solution. *Mater. Today Chem*. 2021;21:100533. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100533>
181. Kulsum U, Fansuri H, Santoso E, Kurniawati L, Hidayat ARP, Zulfa LL, Abdullah MAB, Ediaty R., Room temperature synthesis of copper-modified ZIF-8/Chitosan for enhanced adsorptive removal of congo red. *South African J Chem. Eng*. 2024;49:86-98. [10.1016/j.sajce.2024.04.006](https://doi.org/10.1016/j.sajce.2024.04.006)
182. Ma Y, You D, Fang Y, Luo J, Pan Q, Liu Y, Wang F, Yang W, Confined growth of MOF in chitosan matrix for removal of trace Pb(II) from reclaimed water. *Sep Purif Technol*. 2022;294:121223. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121223>
183. Wei Y, Zou R, Xia Y, Wang Z, Yang W, Luo J, Liu C, Enhanced arsenite adsorption from water by activated MOF embedded in macroporous chitosan bionanocomposite beads. *Mater Today Chem*. 2022;26:101091. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101091>
184. Liu L, Yang W, Gu D, Zhao X, Pan Q, In situ Preparation of Chitosan/ZIF-8 Composite Beads for Highly Efficient Removal of U(VI). *Front Chem*. 2019;7:607. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00607>
185. Xu K, Bi Y, Wei Y, Li X, Liu YT, Lin YT, Wang CQ, Hu GX, Liu Q, Zhang Y, Facile in-situ growth of ZIF-67 nanoparticles and in-situ polymerization of polyacrylamide on chitosan aerogel spheres and their high-efficient adsorption of tetracycline. *J. Solid State Chem*. 2024;329:124442. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124442>
186. Qu Y, Qin L, Liu X, Carbonized ZIF-8/chitosan biomass imprinted hybrid carbon aerogel for phenol selective removal from wastewater. *Carbohydr Polym*. 2023;300:120268. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120268>
187. Jin Y, Li Y, Du Q, Chen B, Chen K, Zhang Y, Wang M, Sun Y, Zhao S, Jing Z, Wang J, Pi X, Wang YQ, Efficient adsorption of Congo red by MIL-53(Fe)/chitosan composite hydrogel spheres. *Micropor Mesopor Mater*. 2023;348:112404. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112404>
188. Niu C, Zhang N, Hu C, Zhang C, Zhang H, Xing Y, Preparation of a novel citric acid-crosslinked Zn-MOF/chitosan composite and application in adsorption of chromium(VI) and methyl orange from aqueous solution. *Carbohydr Polym*. 2021;258:117644. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117644>
189. Valadi FM, Shahsavari S, Akbarzadeh E, Gholami MR, Preparation of new MOF-808/chitosan composite for Cr(VI) adsorption from aqueous solution: Experimental and DFT study. *Carbohydr. Polym*. 2022;288:119383. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119383>
190. Wang Y, Wang K, Lin J, Xiao L, Wang X, The preparation of nano-MIL-101(Fe)/chitosan hybrid sponge and its rapid and efficient adsorption to anionic dyes. *Int. J Biol Macromol*. 2020;165:2684- 2684-2692. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.073>

191. Liu L, Ma Y, Yang W, Chen C, Li M, Lin D, Pan Q, Reusable ZIF-8@chitosan sponge for the efficient and selective removal of congo red. *New J Chem.* 2020;44:15459. <https://doi.org/10.1039/D0NJ02699A>
192. 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. *Carbohydr Polym.*, 2020;227:115364. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115364>
193. Yuan Z, Li F, Zhang X, Li MC, Chen Y, de Hoop CF, Qi J, Huang X, Bio-based adsorption foam composed of MOF and polyethyleneimine-modified cellulose for selective anionic dye removal. *Environ Res.* 2024;248:118263. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118263>
194. Dahlan I, Keat OH, Aziz HA, Hung YT, Synthesis and characterization of MOF-5 incorporated waste-derived siliceous materials for the removal of malachite green dye from aqueous solution. *Sustain Chem Pharm.* 2023;31:100954. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100954>
195. Liu Y, Yan A, Ding L, Wei J, Liu Y, Niu Y, Qu R, Simultaneous and ultrafast removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution by Zr-based MOFs hybridized by attapulgite and adsorption performance research. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp.* 2024;680:132643. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132643>
196. Ghosh A, Das G, Green synthesis of Sn(II)-BDC MOF: Preferential and efficient adsorption of anionic dyes. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2020;297:110039. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110039>
197. Gang SQ, Yan JW, Liu ZY, Yu JM, Du JL, An anionic In(III)-MOF for efficient adsorption of CO₂ from CO₂/N₂ mixture and dye removal. *Chem Eng Sci.* 2024;283:119409. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119409>
198. Qasem KMA, Khan S, Chinnam S, Saleh HAM, Mantasha I, Zeeshan M, Manea YK, Shahid M, Sustainable fabrication of Co-MOF@CNT nano-composite for efficient adsorption and removal of organic dyes and selective sensing of Cr(VI) in aqueous phase. *Mater Chem Phys.* 2022;291:126748. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126748>
199. Mbega AYS, Fotsop CG, Tchuiwon DRT, Kouteu PAN, Feudjio FDS, Bopda A, Baigenzhenov O, Hosseini-Bandegharai A, Unravelling the sorption mechanism of two organic dyes (Indigo Carmine and Orange II) onto Al-Fum MOF: Kinetic and isotherm scrutinization. *Results Eng.* 2025;27:106412. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.106412>
200. Zhao Y, Zhou H, Song M, Xu ZX, Sun Z, Xu Q, Chen Y, Liao X, Interface engineering of Ti-MOFs: Adsorption of anionic, cationic and neutral dyes in wastewater. *J Mole Struct.* 2023;1283:135268. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135268>
201. Yang M, Bai Q, Flower-like hierarchical Ni-Zn MOF microspheres: Efficient adsorbents for dye removal. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2019;582:123795. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123795>
202. Liu S, Zheng LN, Dong SW, Sun YZ, Xue N, Qu X, Ding T, Selective adsorption and efficient separation of methylene blue dye in a water-stable nickel-based metal-organic framework. *Sep Purif Technol.* 2025;376:134057. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.134057>
203. Yang Q, Wang Y, Wang J, Liu F, Hu N, Pei H, Yang W, Li Z, Suo Y, Wang J, High effective adsorption/removal of illegal food dyes from contaminated aqueous solution by Zr-MOFs (UiO-67). *Food Chem.* 2018;254:241-248. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.011>
204. Fan S, Guo H, Wang Y, Liu J, Selective adsorption of the cationic dye rhodamine-6G from aqueous solution by phosphotungstic acid@MOF-199 composites. *J Indian Chem Soc.* 2022;99:100579. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100579>