

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

رضا سلیمانی^۱، بایرامعلی محمدنژاد^{۲*}، سیدعباس حسینی^۳، ماهرو خالقی مقدم^۴

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

۲- 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

چکیده

با رشد صنایع و جمعیت، پساب‌های حاوی آلاینده‌های آلی و معدنی مانند رنگزها افزایش یافته‌اند. رنگزهای آزو، که ۷۰٪ از رنگزهای سالانه را تشکیل می‌دهند، پرکاربردترین و خطرناک‌ترین گروه هستند و می‌توانند باعث سرطان، مشکلات پوستی و تنفسی شوند. ساختار پیچیده و مقاومت این مواد، تصفیه پساب‌ها را با روش‌های معمولی دشوار کرده و نیاز به فناوری‌های مؤثرتری مانند جذب سطحی را ضروری می‌نماید. اخیراً چارچوب‌های فلز-آلی به دلیل ویژگی‌هایی مانند سطح موثر بالا، تخلخل و قابلیت تنظیم ساختار، به عنوان جاذب‌های کارآمد برای حذف رنگزها مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مقاله به بررسی طبقه‌بندی رنگزها، اثرات زیست‌محیطی، سمیت و روش‌های رنگبری با جاذب‌های فلز-آلی می‌پردازد. همچنین عوامل مؤثر بر فرآیند جذب مانند pH، غلظت اولیه، سینتیک، ایزوترم‌ها، سازوکارها و امکان استفاده مجدد از جاذب‌ها تحلیل شده‌اند.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۰۳

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۴/۱۰/۱۵

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOI: 10.30509/jscw.2025.167614.1251

واژه‌های کلیدی:

پساب رنگی

جذب سطحی رنگزها

سینتیک و ایزوترم

متغیرهای عملیاتی

چارچوب فلز-آلی

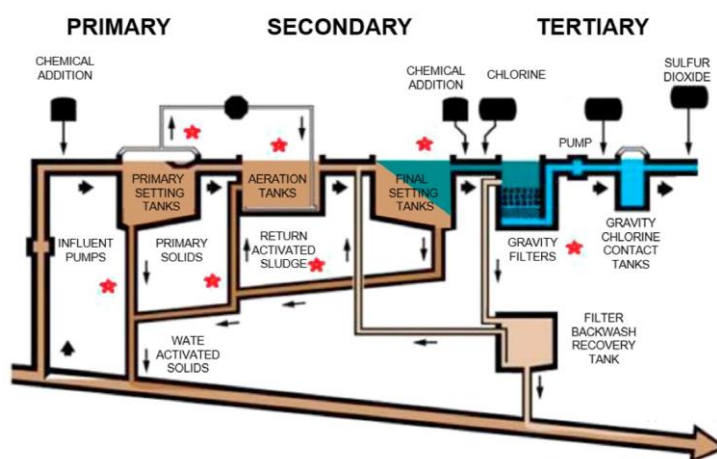


۱- مقدمه

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 زیستی، شیمیایی، فیزیکی تقسیم می‌گردند. فرایند جذب سطحی به دلیل هزینه نسبتاً پایین، ساده بودن طراحی، بازده بالا، کاربرد زیاد، محصولات ثانویه با خطر پایین و بازیافت ساده جاذب‌ها نسبت به سایر فرایندها برای حذف آلاینده‌ها مورد توجه قرار گرفته است. جاذب‌های متخلخل مختلف مانند چارچوب‌های فلز-آلی^۱ مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. برای حذف جذبی کارآمد، تخلخل، هندسه منافذ و مکان‌های خاص جاذب مورد نیاز است. به علاوه 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 III- و پیوند هیدروژنی انجام می‌شود.

در این مقاله رنگ‌ها، اثرات آنها بر محیط‌زیست و سمیت آنها با جزئیات بررسی شده است. چارچوب‌های فلز - آلی مختلف به عنوان جاذب‌های موثر رنگ‌ها مطالعه شده است. روش‌های شناسایی چارچوب‌های فلز - آلی مختلف سنتز شده با آزمون‌های مختلف و روش انجام فرایند جذب رنگ‌ها مورد بررسی شده است. همچنین متغیرهای مختلف رنگبری، سینتیک جذب، ایزوترم جذب، سازوکارهای جذب و قابلیت استفاده مجدد از جاذب‌ها مطالعه شدند

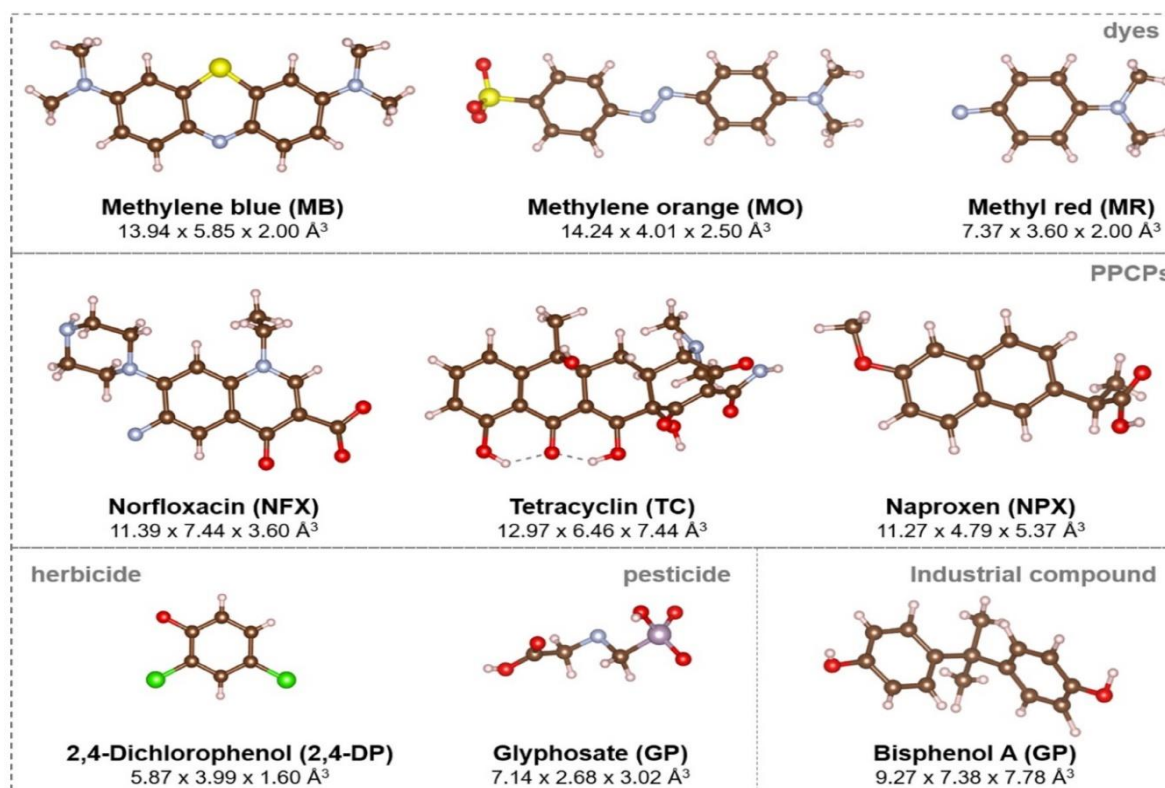
با توسعه سریع صنایع سنگین و سبک، آلاینده‌های آلی و معدنی فزاینده‌ای تولید شده‌اند که از طریق مسیرهای متعدد به پساب‌های صنعتی و شهری جریان می‌یابند (شکل ۱) (۱، ۲). افزایش حضور رنگ‌های خطرناک در پساب صنایع، به یک نگرانی زیست‌محیطی مهم در قرن بیست و یکم تبدیل شده است. ناتوانی صنایع نساجی در مدیریت مؤثر تخلیه پساب خود در حال حاضر یک چالش جهانی مهم است که منجر به آلودگی گسترده آب‌های رنگی می‌شود. آب آلوده به رنگ‌ها، 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 در محیط‌زیست 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 رنگ‌ها 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 رنگ‌ها متمایز تولید می‌شود (۳). در میان صنایعی که از رنگ‌ها استفاده می‌کنند، صنعت نساجی بیشترین میزان آب را در سراسر جهان مصرف می‌نماید. همچنین، بالاترین مقدار از پساب‌های رنگی را به تنهایی تولید می‌کند. فرایند رنگ‌ریزی در نساجی مقدار زیادی آب را مصرف و رهاسازی می‌کند. تصفیه مؤثر پساب برای فعال کردن بازیافت می‌تواند بار تأمین آب شیرین را کاهش و آلودگی



شکل ۱: مراحل مختلف تصفیه پساب (۱).

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

¹ Metal-organic framework: MOF



شکل ۲: ساختار شیمیایی آلاینده های مختلف موجود در آب (۱).

Figure 2: Chemical structure of various pollutants found in water (1).

(۱۱). قرار گرفتن انسان در معرض رنگزها 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). رنگزها همچنین پتانسیل ایجاد جهش های ژنتیکی و ایجاد واکنش های حساسیت زا در موجودات زنده را دارند (۱۳). رنگزا DR⁻¹ (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 محیط زیست وارد کند و منابع آب زیرزمینی را مختل کند (۱۴).

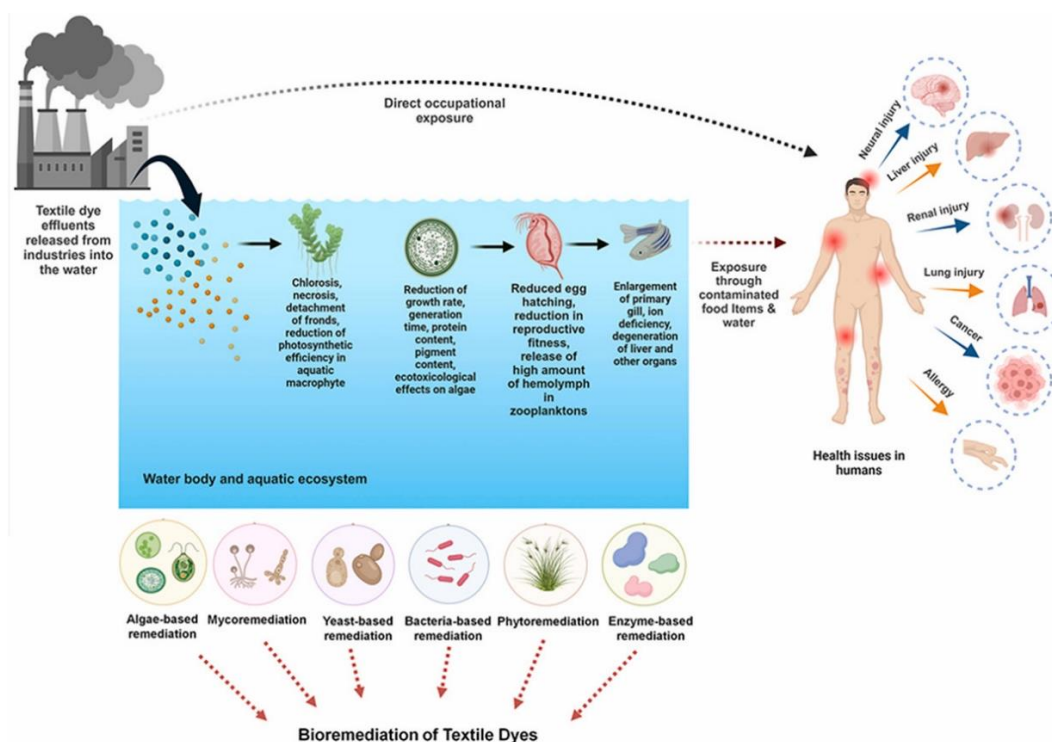
۲- اهمیت موضوع

در میان مقادیر عظیم رنگزهای تولید شده سالانه، ۷۰ درصد متعلق به رنگزهای مبتنی بر گروه آزو هستند (۷). رنگزهای آزو که از نظر ساختاری حاوی یک یا چند گروه آزو هستند بزرگ ترین دسته (بیش از ۶۰ درصد) در بین گروه های مختلف رنگزهای نساجی و پرکاربردترین رنگزها در صنعت نساجی هستند. مشخص است که پساب رنگرزی نساجی حاوی مقادیر قابل توجهی نمک های معدنی، هالوژن های آلی، سطح فعال ها، روغن های معدنی، رنگزها هستند که نیاز بالایی به اکسیژن (COD) و کل جامدات محلول (TDS) است که تهدیدی برای محیط زیست و سلامت انسان محسوب می شوند (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 رنگزهای نساجی مانع از رشد سلول های جلبک می شوند که منجر به محدودیت فرایند فتوسنتز در آب های سطحی می شود (۹،۱۰).

۳- ضرورت انجام تحقیق

ساختار پیچیده آروماتیک رنگزها، آن ها را در برابر روش های تصفیه مرسوم مقاوم می کند و چالش های زیست محیطی قابل توجهی را ایجاد می کند

¹ Direct Red-23



شکل ۳: اثرات رنگزها بر سلامتی انسان و حذف زیستی رنگزها (۱۲).
Figure 3: Effects of dyes on human health and bioremoval of dyes (12).

مبتنی بر MOF نقش مهمی در جذب آلاینده‌های آب (۳۶-۳۹)، جداسازی (۴۰، ۴۱) و تخریب کاتالیزوری (به‌ویژه از طریق فرایند اکسایش پیشرفته (AOPs)) (۴۲، ۴۳) ایفا می‌کنند. در طول دهه‌های گذشته، مواد مبتنی بر MOF‌ها به طور گسترده در حذف یون‌های فلزات سنگین (۴۴-۴۶)، آنیون‌های معدنی بدون فلز (۴۷)، ترکیبات آلی نوظهور (۴۸-۵۰) نفت نشت کرده و سایر آلاینده‌های آلی پایدار (POPs) از بسترهای آب (۵۱، ۵۲) به کار گرفته شده‌اند. با این وجود، کاربردهای مواد مبتنی بر MOF‌ها برای رفع آلودگی آب تاکنون در مراحل اولیه باقی مانده است (۵۳). هزینه ساخت با توان عملیاتی بالا در بیشتر مواد مبتنی بر MOF‌ها به دلیل شرایط مصنوعی دقیق و پیش‌سازها/حلال‌های گران‌قیمت همچنان بالا است (۵۴). حتی از طریق اینکه مواد مبتنی بر MOF‌ها می‌توانند در مقیاس بزرگ تهیه شوند، بازیابی و جداسازی پودرهای این مواد هنوز پیچیده و زمان‌بر است (۵۵، ۵۶). مواد مبتنی بر MOF‌ها آماده شده، به طور گسترده پودر شکننده‌ای را تشکیل می‌دهند که به راحتی جمع می‌شود و بازیابی آن از آب دشوار است (۵۷، ۵۸). لذا ترکیب مواد آماده شده مبتنی بر MOF یک روش مناسب برای تصفیه عملی آب می‌باشد (۵۹).

در نتیجه، یافتن روش‌های جایگزین برای دفع این رنگزهای آزو برای کاهش آلودگی و آسیب‌های ناشی از آن‌ها ضروری است. محققان روش‌های مؤثری برای حذف رنگزها پیشنهاد کرده‌اند (۱۵). این روش‌ها که شامل جداسازی غشایی، اکسایش شیمیایی، انعقاد، جذب، لخته‌سازی و کاتالیزور نوری (۱۶) می‌شوند، رویکردهای مختلفی را برای مقابله با آلودگی رنگزها ارائه می‌دهند. در میان این روش‌ها، فرایند 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 جذب سطحی 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 (۱۷، ۱۸) (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 MOF‌ها، 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

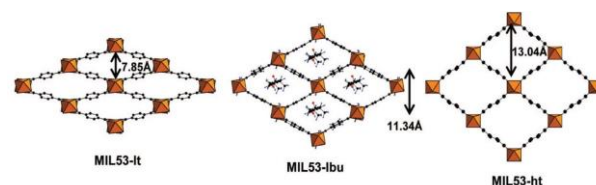
۴-۱- طبقه‌بندی رنگزها

قبل از کشف رنگزها و رنگدانه‌های مصنوعی، تعداد محدودی رنگزای 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 رنگ‌ساز 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 رنگ‌ساز، رنگزها را نام‌گذاری کرد. رنگ‌ساز به گروهی از اتم‌های موجود در ساختارهای رنگز 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، اگزاژین، زانتن و غیره طبقه‌بندی کرد (۶۷).

شاخص رنگ یک سیستم و نظام بین‌المللی برای کدگذاری و عدددهی به رنگز 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 رنگزای مستقیم ۲۳، ۲۹۱۶۰ می‌باشد (29160 C.I.) (۶۸).

۴-۲- رنگزهای آزو

رنگزهای آزو مخلوطی از فنل و آمین‌های دی‌ازو ته شده هستند که گروه‌های آزو متعددی دارند ($-N=N-$). این رنگزها مصنوعی هستند زیرا حدود نیمی از کل رنگزهایی را که هر ساله ایجاد می‌شوند تشکیل می‌دهند و بیشتر طیف رنگی را نشان می‌دهند. بیشتر رنگزهای 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 ۲۸۰۰۰۰ تن رنگ پارچه در سراسر جهان به زباله‌های صنعتی ریخته می‌شود. رنگزهای آزو در صنایع نساجی استفاده می‌شوند و حدود ۷۰ درصد از وزن رنگزها را تشکیل می‌دهند. این گروه از پرکاربردترین مواد رنگزهای مصنوعی هستند که به محیط‌زیست منتقل می‌شوند. در مقایسه با سایر رنگزها، گروه آزو خواص تثبیت الیاف خوبی دارند و تا ۸۵ درصد تثبیت را نشان می‌دهند. این موضوع نشان می‌دهد که چرا این مقدار رنگز در محیط‌زیست آزاد می‌شود. تعدادی از رنگزهای آزو عبارتند از کنگو قرمز^۱، متیل نارنجی^۲ و اسید قرمز^۳. این رنگزها به دلیل رنگ‌های روشن، کاربرد گسترده، حالیت خوب و قابلیت استفاده در مقیاس بزرگ، به راحتی در پساب‌های صنعتی یافت می‌شود.



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

۴-۳- رنگزها

رنگزها بیشترین کاربرد را در زندگی روزمره ما دارند. این رنگزها از طریق فرایندهای صنعتی وارد محیط‌زیست 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 (۶۲-۶۰). 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 می‌توانند بیشتر مواد مصنوعی، طبیعی و مصنوعی از جمله محصولات لاستیکی، چرم و پلاستیک را رنگ کنند. بیشتر 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 اورنژ 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 (۶۱، ۶۳).

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 به‌طور گسترده‌ای در بسیاری از زمینه‌های فناوری پیشرفته مورد استفاده قرار می‌گیرند (۶۴-۶۸). 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).

³ Acid Red

¹ Congo Red

² Methyl Orange

Chemical structure	Nitroso	Nitro	Monozo	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: انواع مختلف رنگزها و اعداد ساختاری شاخص رنگ (C.I.) آن‌ها [۶۶].

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

می‌شود، از ماندن روی پارچه و محو نشدن آن مشخص می‌شود. اسید قرمز، نارنجی اسیدی^۶، اسید آبی^۷، اسید بنفش^۸ و اسید زرد^۹ رنگزهای اسیدی رایج هستند. رنگزهای کاتالیزوری یا بازی، رنگزهای زنده با ثبات نوری قوی اما ثبات شستشویی و نوری ضعیفی روی الیاف ایجاد می‌کنند. این رنگزها معمولاً برای کاغذ، پلی‌اکریلونیتریل، سلولزی، نایلون، پلی‌استر و پروتئین استفاده می‌شوند. علاوه بر این، این رنگزها اغلب روی تانن، ابریشم و پشم و روی پنبه‌ی دنداندار زمانی که سایه روشنی از ثبات در برابر شستشو و نور بسیار مهم‌تر است، استفاده می‌شوند. رنگزهای بازی آبی^{۱۰}، قهوه‌ای^{۱۱}، سبز^{۱۲}، قرمز^{۱۳}، بنفش^{۱۴} و زرد^{۱۵} نمونه‌هایی از رنگزهای بازی هستند. رنگزهای واکنشی توسط

متأسفانه، گروه آزو، رنگزهای مصنوعی بسیار مشکل‌سازی هستند که حذف آن‌ها با استفاده از روش‌های تصفیه پساب رنگی مرسوم عملی دشوار است (۷۰).

محلول‌ترین رنگزهای آزو در آب، رنگزهای اسیدی^{۱۶} بازی^{۱۷} مستقیم^{۱۸}، واکنشی^{۱۹} و دندانهای^{۲۰} هستند. این رنگزها می‌توانند از طریق پساب وارد محیط‌زیست شوند. رنگزهای 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 رنگزهای فعال با ثبات عالی هستند که قابلیت رنگی که توسط رنگزهای اسیدی ایجاد

^۹ Acid Yellow
^{۱۰} Basic Blue
^{۱۱} Basic Brown
^{۱۲} Basic Green
^{۱۳} Basic Red
^{۱۴} Basic Violet
^{۱۵} Basic Yellow

^{۱۶} Acid
^{۱۷} Basic
^{۱۸} Direct
^{۱۹} Reactive
^{۲۰} Mordant
^{۲۱} Acid Orange
^{۲۲} Acid Blue
^{۲۳} Acid Violet

آپوپتوز^{۱۱} 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 اثربخشی آنها به موقعیت و ماهیت گروه آروماتیک و گروه آمینو بستگی دارد. به عنوان مثال، ۲-متوکسی-۴-آمینازوبنزن^{۱۲} یک جهش زای بسیار ضعیف است. در شرایط مشابه، ۳-متوکسی-۴-آمینازوبنزن^{۱۳} نیز یک سرطان زای کبدی قوی در موش ها و یک جهش زای قوی در سالمونلا تیفی موریوم و اشیرشیا کلی است (۷۳). چانگ و سرنیگلیا 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 رنگزها، عملکرد جهش زایی را نشان دادند. بدون فعال سازی متابولیکی، آلیزارین اسیدی^{۱۴} و زرد اسیدی این اثر را نشان دادند. رنگزهای حاوی گروه نیترو، اوراسول سرهای^{۱۵} و قرمز بازی، چه با فعال سازی متابولیکی و چه بدون آن، در معرض شرایط جهش زایی قرار گرفتند. نتایج تأیید کرد که کریسودین^{۱۶} 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 دگرگون شونده گی^{۱۷}

رنگزهای آزو به دلیل خود ترکیب، آریل آمین و مشتقات رادیکال آزاد ایجاد شده در طول تغییر شیمیایی زیستی^{۱۸} کاهشی اتصال آزو، یا حتی متابولیت های تولید شده پس از اکسایش 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 سازوکاری باشد که رنگزهای آزو از طریق آن دگرگون 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 تغییر شیمیایی زیستی 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،

پیوندهای شیمیایی کووالانسی با الیاف از طریق پیوند استر یا اتر در شرایط مطلوب متصل می شوند. بیشتر رنگزهای واکنشی دارای پیوندهای آزو هستند که حاوی گروه های آزو، تری فن دی اکسازین^۱، فورمازان^۲، فتالوسیانین^۳ و آنتراکینون^۴ هستند. ساختار مولکولی چنین رنگزهایی در مقایسه با رنگزهای مستقیم ساده تر است. رنگزهای واکنشی عمدتاً برای رنگ آمیزی و چاپ الیاف پنبه استفاده می شوند، اگرچه گاهی اوقات می توان از آنها روی الیاف نایلون و پروتئین نیز استفاده کرد. رنگزهای واکنشی که به طور گسترده استفاده می شوند، رنگزهای سیاه و زرد واکنشی هستند. رنگزهای مستقیم، رنگزهای آنیونی هستند و جذب زیادی به الیاف سلولز دارند و ثبات بالایی در برابر خشک شویی و تعریق دارند، اما ماندگاری ضعیفی در برابر شسته شدن دارند. بیشتر رنگزهای مستقیم ترکیبات پلی آزو هستند. برای افزایش ثبات شستشو، اغلب از چنگاله کردن^۵ با نمک های کروم و مس فلزی روی ماده رنگزا استفاده می شود. رنگزهای مستقیم مورد استفاده در صنایع نساجی شامل خانواده های زرد مستقیم^۶، قرمز مستقیم^۷، سبز مستقیم^۸ و نارنجی مستقیم^۹ هستند. طبقه بندی و ساختار رنگزهای آزو را بر اساس گروه آزو بررسی شده است (۷۲-۶۹، ۶۲).

۴-۳-۳- سمیت گروه آزو

۴-۳-۱- اثرات بر محیط زیست

افرادی که با رنگزهای آزو سروکار دارند، ممکن است در محل کار با آنها تماس پیدا کنند و این رنگزها جذب پوست افراد شوند و این موضوع به مشکلات ناشی از آلودگی غذا و آب می افزاید. به طور مشابه اگر این رنگزها وارد سیستم آب شوند و آن را آلوده کنند، همه افراد از طریق دهان و زنجیره غذایی در معرض این رنگزها 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

^۸ Direct Red

^۹ Direct Red

^{۱۰} Direct Orange

^{۱۱} Apoptotic index

^{۱۲} 2-methoxy-4-aminazobenzene

^{۱۳} 3-methoxy-4-aminoazobenzene

^{۱۴} Acid Alizarin

^{۱۵} Orasol Navy

^{۱۶} Chrysodin

^{۱۷} Metabolic

^{۱۸} Biotransformation

^۱ Azo

^۲ Triphenyldioxazine

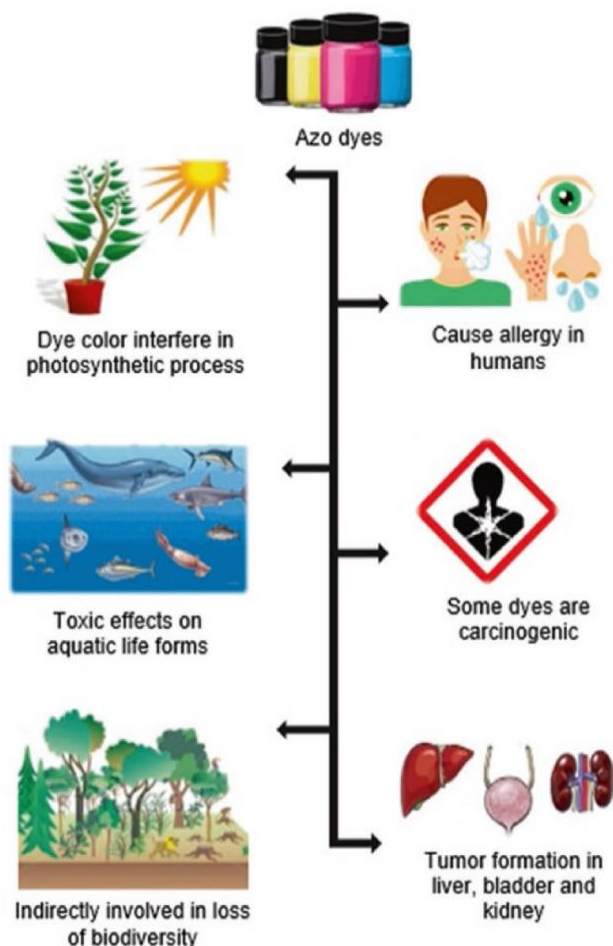
^۳ Formazan

^۴ Phthalocyanine

^۵ Anthraquinone

^۶ Chelation

^۷ Direct Yellow



شکل ۶: اثرات مضر رنگزاهای آزو بر انسان و محیط‌زیست [۷۹].
Figure 6: Harmful effects of azo dyes on humans and environment (79).

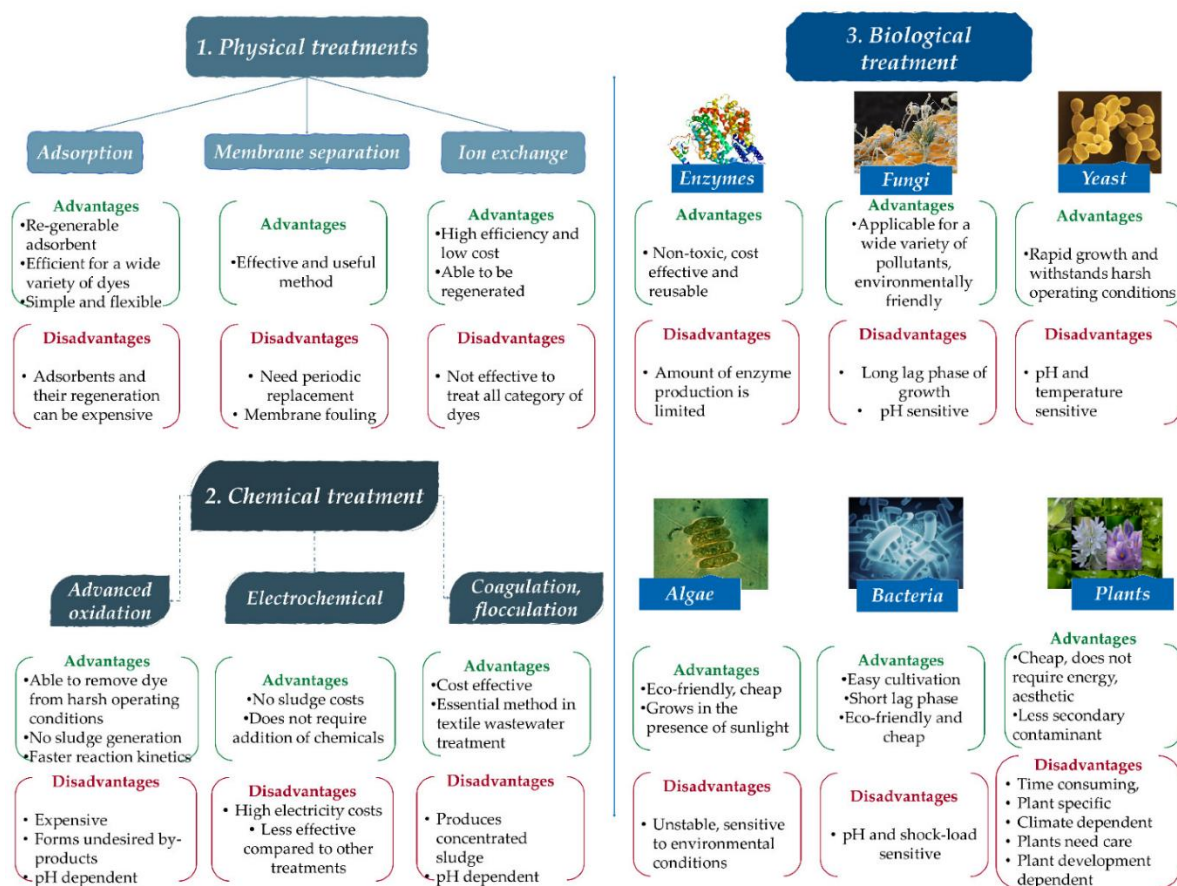
بسیار پایدار هستند، روش‌های جذب سطحی اخیراً محبوبیت پیدا کرده‌اند. این روش همچنین مقرون به صرفه، دقیق و ساده برای استفاده است. رنگ‌زدایی ناشی از جذب سطحی از دو فرایند ناشی می‌شود: جذب سطحی و تبادل یونی. این فرایند توسط عوامل فیزیکوشیمیایی متعددی از جمله برهم‌کنش بین جاذب و جذب‌شونده، اندازه ذرات، مساحت سطح، pH، دما و مدت زمان تنظیم می‌شود (۸۱، ۸۰). لذا انواع مواد ارزان قیمت از جمله خاکستر بادی، تراشه‌های چوب و کربن فعال برای حذف رنگزا استفاده شده‌اند (۶۹). فرایند 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

برای اکوسیستم‌ها و سلامت انسان به طور کلی خطر ایجاد می‌کنند (۷۸). نیتروآنیلین‌ها نمونه‌های دیگری از آمین‌های آروماتیک هستند که عموماً در حذف رنگزاهای آزو در شرایط بی‌هوازی یافت می‌شوند و با شکستن پیوند آزو ($-N=N-$) توسط موجودات ذره‌بینی موجود در پساب تولید می‌شوند. بسته به هر رنگزا، بیشتر متابولیت‌های رنگزا آزو آروماتیک، غیرقابل 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 رنگ‌های آزو در پارچه‌ها برای آن دسته از رنگ‌کننده‌هایی که می‌توانند تحت هر شرایطی به هر محصول سمی تبدیل شوند، متوقف شده است. شکل ۶ اثرات مضر رنگزاهای آزو را بر انسان و محیط‌زیست نشان می‌دهد (۷۹، ۷۸، ۷۴).

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 زیستی مقاوم هستند، ابتدا باید تحت پیش تصفیه‌های فیزیکوشیمیایی مختلفی قرار گیرند. هدف اصلی روش‌های فیزیکوشیمیایی و زیستی برای تصفیه پساب حاوی رنگزا آزو، حذف رنگ محلول‌ها است. هر روش 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 روش برای تصفیه پساب‌های رنگزا آزو در پساب توسط این عوامل تعیین می‌شود. لازم به ذکر است که حذف این رنگزاهای تنها با یک روش 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 محیط‌زیست برای حذف رنگزا به منظور کاهش بار انسانی که پساب حاوی رنگزاهای آزو بر اکوسیستم‌ها وارد می‌کند، در حال انجام است (۶۹، ۶۰). پیش از این، روش‌های متنوعی، از جمله روش‌های تصفیه ترکیبی شیمیایی، فیزیکوشیمیایی و زیستی، 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 روشی مزایا و معایبی دارد، روشی وجود ندارد که مورد قبول همه باشد. بسیاری از این روش‌های مرسوم برای تصفیه پساب حاوی رنگزاهای 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 رنگزاهای، هیچ رویکرد واحدی وجود ندارد که بتواند تصفیه کافی را ارائه دهد (۶۹، ۶۰).

یکی از مقرون به صرفه‌ترین روش‌ها 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



شکل ۷: روش‌های حذف رنگزا و مزایا و معایب آن‌ها (۸۲).

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

به طور گسترده برای کاربردهای متنوعی مانند ذخیره‌سازی گاز، جداسازی، حسگر، کاتالیز و غیره مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۸۷، ۸۸). تخلخل فوق‌العاده بالای MOFها، آنها را به عنوان یک کاندیدای عالی به عنوان جاذب در رفع آلودگی تبدیل می‌کند. یون‌های فلزی می‌توانند ترکیباتی با حالت‌های هماهنگی منحصر به فرد، با هندسه‌های چهاروجهی، دوهرمی مثلثی، صفحه‌ای مربعی و هشت‌وجهی ایجاد کنند (۸۹). در همین حال، پرکاربردترین پیونددهنده‌های آلی، کربوکسیلات‌های پلی‌توپیک و سایر مولکول‌های هتروسیکلیک آروماتیک هستند که شیمی‌هماهنگی با یون‌های فلزی را تسهیل می‌کنند (۹۰). روش سولووترمال پذیرفته‌شده‌ترین روش برای طراحی MOFها است. با این حال، روش‌های جایگزین مانند تبخیر آهسته، روش‌های مکانوشیمیایی، فراصوت، لایه‌بندی، روش‌های با کمک مایکروویو و الکتروشیمیایی نیز به کار گرفته شده‌اند (۹۱-۹۳). تطبیق‌پذیری MOFها منجر به کاربردهای آن‌ها در زمینه‌های متنوع، از علوم مواد گرفته تا مواد شیمیایی و علوم زیستی شده است (۹۸-۹۴).

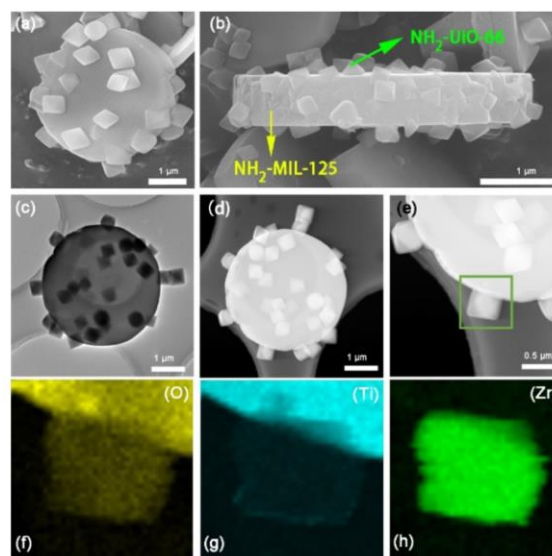
دسته فیزیکی یا شیمیایی طبقه‌بندی کرد. در صورت حذف جذبی فیزیکی، جذب شونده‌ها معمولاً با نیروهای ضعیف (واندروالس) توسط جاذب جذب شده‌اند که می‌توان توسط تبادل حلال ساده یا برخی از روش‌های فیزیکی دیگر مانند استفاده از امواج فراصوت، احیاء کردند. از طرف دیگر، جذب شیمیایی از طریق تشکیل پیوندهای شیمیایی واقعی بین جذب شونده و جاذب رخ می‌دهد. به طور کلی، برای تصفیه و حذف پساب‌های حاوی مواد رنگزا راهکارهای مناسب و تاثیرگذاری انجام شده است که می‌توان این روش‌ها را به سه دسته‌ی روش‌های شیمیایی، فیزیکی و زیستی تقسیم کرد (شکل ۷) (۸۲).

۴-۵- معرفی چارچوب‌های فلز-آلی

چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) دسته‌ای از مواد متخلخل سه‌بعدی هستند که توسط گره‌ها/خوشه‌های فلزی و پیونددهنده‌های آلی ساخته می‌شوند و ساختار متعددی را تشکیل می‌دهند (۸۶-۸۳). از آنجایی که MOFها به عنوان مواد هیبریدی جدید مورد بررسی قرار گرفته‌اند،

متنوع می‌تواند نویدبخش بهبود خواص این مواد باشد (۱۱۴، ۱۱۳). در طراحی MOF، به خوبی شناخته شده است که نوع یون‌های فلزی یا خوشه‌های فلزی تأثیر زیادی بر ساختار سطح چارچوب، خواص فیزیکی-شیمیایی و در نتیجه عملکرد آنها در کاربردهای مختلف دارد (۱۱۷-۱۱۵). بیشتر ساختارهای MOF مورد مطالعه در دهه‌های اخیر بر اساس فلزات منفرد هستند و خواص آنها عمدتاً به گونه‌های فلزی بستگی دارد (۱۱۸). بنابراین، ساخت چارچوب‌های ترکیبی فلز-آلی (M'MOFs) گزینه جذابی خواهد بود که راهی مؤثر برای تنظیم یا معرفی خواص جدید در MOFها فراهم می‌کند. برای مثال، مخلوط فلزات روی و کبالت می‌تواند به صورت هم‌افزایی، 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 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ، ویژگی‌های مغناطیسی بهبود یافته‌ای از خود نشان می‌دهد (۱۲۰). رایج‌ترین استراتژی‌ها در ساخت MOFهای ترکیبی فلزی (M'MOFs) مبتنی بر ترکیب یک فلز دوم در ساختار MOF اولیه از طریق غوطه‌وری، تبادل فلز یا ساختار هسته-پوسته MOFهای ترکیبی است (۱۲۳-۱۲۱). با این حال، به نظر می‌رسد سنتز مستقیم فلز ترکیبی (M'MOFs) به دلیل پیچیدگی ناشناخته افزودن فلز دوم، هنوز چالش برانگیز است. در بیشتر موارد، هر فلز می‌تواند به طور جداگانه MOFهای گسسته را بدون هیچ ارتباطی با خوشه فلزی دیگر تشکیل دهد.

ویژگی‌های ساختاری متمایز حاصل از ادغام دو یا چند MOF، مانند مساحت سطح بالا، ساختارهای متخلخل متنوع، مراکز فلزی فراوان و لیگاندها، به آنها پتانسیل‌های کاربردی امیدوارکننده‌ای در جذب/جداسازی، کاتالیز ناهمگن و تشخیص‌ها 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، ایرخان‌ها و باتری‌های لیتیوم-یون نشان می‌دهند (شکل ۹). بنابراین، طراحی منطقی MOFها با تغییرهای ساختاری دقیق، برای کاربردهای آن‌ها با عملکرد بهبود یافته در زمینه‌های مختلف از اهمیت زیادی برخوردار است (۱۰۴). از نظر تاریخی، بیشتر 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'MOFها) 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 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ خواص مغناطیسی را نسبت به MOF والد آلایش نشده افزایش می‌دهد (۱۲۰). روش‌های اصلی برای ایجاد M'MOF 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 (۱۲۶-۱۲۱). 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



شکل ۸: تصاویر SEM (a، b) و تصاویر TEM (c-e) از یک $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$ معمولی بر روی بلور 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 ۱۶ نانومتر $\times$ ۱۶ 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 nm $\times$ 16 nm (99).

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

یکی از MOFهای پرکاربرد، به دلیل عدم سمیت و زیست‌سازگاری آنها در کاربردهای زیست‌پزشکی، از جمله دارورسانی و سم‌زدایی، MIL-100(Fe) است (۱۰۵، ۱۰۶). این ماده حاوی خوشه‌های $[\text{Fe}_3\text{O(X)}(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$ است که توسط لیگاندهای ۱،۳،۵-بنزنتری‌کربوکسیلات به هم متصل شده‌اند و حفره‌های پنج‌ضلعی و شش‌ضلعی دائمی (۲۵ آنگستروم و ۲۹ آنگستروم) با پنجره‌های ریز متخلخل ۵،۵، ۴۵، ۴۵ و ۸،۶ آنگستروم ایجاد می‌کنند (۱۰۸، ۱۰۷). علاوه بر تخلخل، MIL-100(Fe) دارای مساحت سطح بزرگ و پایداری حرارتی و شیمیایی بالایی است (۱۱۱-۱۰۹). MOFها به دلیل طیف گسترده‌ای از خوشه‌های فلزی پل‌زننده (گره‌ها) و پیوندهای آلی، انعطاف‌پذیری سنتزی بالایی دارند (۱۱۲). علاوه بر این، طراحی متناسب تخلخل مانند اندازه، شکل و عامل دار کردن

غیرمتعامل برای هر گونه فلزی می‌شود.

درجه حرارت باید در طول واکنش ثابت نگه داشته شود. بلورهای خالص MOF پس از صاف کردن مخلوط واکنش و سپس با تبخیر حلال به دست می‌آیند (۵۹، ۵۷). هیدروترمال و سولوترمال از روش‌های 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 فرمامید، دی‌اتیل فرمامید، استن، استونیتریل، اتانل یا متانل بیش‌تر برای فرایندهای 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 فرایندهای سولوترمال اعمال شود. ویال‌های شیشی 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 (۱۴۲، ۱۳۸، ۱۳۵).

۶-۱- پراش پرتو ایکس (XRD)

طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)^۱ یک روش قدیمی، پرکاربرد و غیرمخرب می‌باشد که در بررسی خصوصیات بلوری 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 بلوری مواد از قبیل تعیین موقعیت پیک، متغیرهای شبکه، گروه فضایی، ترکیب شیمیایی، تنش‌های بالا، بلور کیفی فاز بلورها، اندازه بلورها، نقص شبکه، جهت‌گیری، هندسه شبکه و خصوصیات بلوری استفاده می‌شود. علاوه بر آن بر اساس شدت پیک، می‌توان اطلاعاتی در مورد ساختار بلوری، میزان تقارن و بلورینگی و همچنین بافت و تجزیه و تحلیل‌های کمی‌فازی به دست آورد. با استفاده از اطلاعات به دست آمده از بلور XRD، از طریق تطبیق طیف با مراجع آن می‌توان صحت سنتز صحیح را اثبات نمود (۱۲۸، ۱۲۷). در مقالات چاپ شده مختلف از این بلور برای شناسایی چارچوب‌های سنتز شده استفاده شده است (۱۴۲).

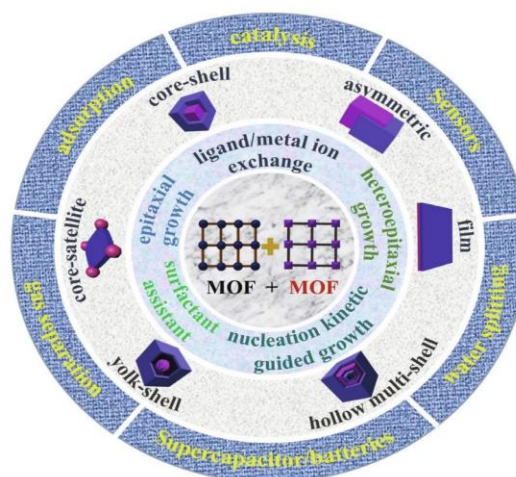
۶-۲- میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)^۲، یکی از ایده‌آل‌ترین آزمون برای تجزیه و تحلیل ساختار و آزمون ریخت‌شناسی نانو ساختارها و شناسایی ترکیبات شیمیایی می‌باشد. توانایی SEM برای بررسی ریخت 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

۵- روش انجام آزمایش جذب رنگ‌ها با استفاده از جاذب سنتز شده محلولی از رنگ‌ها با استفاده از آب مقطر برای انجام فرایند جذب رنگ‌ها تهیه می‌شود. فرایند جذب در λ_{max} مربوط به هر رنگ‌ها انجام می‌شود. ابتدا محلول رنگ‌ها، با استفاده از جاذب‌ها رنگبری می‌شود تا از تاثیرگذار 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 فرایند 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 متغیری که تاثیر آن بر میزان حذف رنگ‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد، به عنوان تنها متغیر سیستم تعریف می‌شود. اثر متغیرهایی مانند مقدار جاذب مصرفی، pH و غلظت محلول رنگ‌ها بر میزان حذف رنگ‌ها سنجیده می‌شود. علاوه بر این، سازوکارها، سینتیک و ایزوترم جذب نیز مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۶-۲- 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.



شکل ۹: مروری بر راهبردهای 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).

^۲ Scanning Electron Microscopy

^۱ X-Ray diffraction

استفاده شده است (۱۴۲).

۶-۴- تخلخل سنجی (BET)

بلور BET^۲ 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 بلور اغلب در دمای جوش N₂ انجام می‌شود. جاذب‌های کاوشگر بیشتر نیز، البته با بسامدهای پایین‌تر، مورد استفاده قرار می‌گیرند که امکان اندازه‌گیری سطح در دماها و مقیاس‌های اندازه‌گیری مختلف را فراهم می‌کنند. این موارد شامل آرگون، دی‌اکسید 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 آزمون برای شناسایی چارچوب‌های سنتز شده استفاده شده است (۱۴۲).

۷-۵- طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)

طیف‌سنجی پرتو ایکس با پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS^۳) 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 بلور برای شناسایی چارچوب‌های سنتز شده استفاده شده است (۱۳۷).

۶-۵- بلور طیف‌سنجی رامان^۴

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

سطح را تضمین می‌کند، که یک الزام است. سپس تولید تصاویر با به کارگیری 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 ریخت لایه‌های سطحی آن را نشان دهد (۱۲۹). در تحقیقات مختلف از این بلور برای شناسایی چارچوب‌های سنتز شده استفاده شده است (۱۴۲).

۶-۳- طیف سنجی فروسرخ (FT-IR)

طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)^۱ یک روش طیف‌سنجی سریع و مؤثر است که برای شناسایی گروه‌های عاملی در یک ماده و کمک به توصیف آن‌ها به کار می‌رود. نمونه با تابش فروسرخ در ناحیه میلی 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 بسامدهای 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 طیف‌سنج 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 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 C-H، H-O و H-N 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} قابل تشخیص هستند. 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 بلور برای شناسایی چارچوب‌های سنتز شده

^۲ Energy dispersive x-ray spectroscopy

^۴ Raman spectrometry

^۱ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

^۲ Brunauer-Emmett-Teller

عوامل اصلی که تأثیر عمده‌ای دارند، سرعت گرمایش و اندازه نمونه هستند. با افزایش سرعت گرمایش و اندازه نمونه، دمای تجزیه نمونه نیز افزایش می‌یابد. اندازه ذرات نمونه، نحوه فشرده‌سازی آن، شکل بوته و سرعت جریان گاز نیز می‌توانند 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 بلور برای شناسایی چارچوب‌های سنتز شده استفاده شده است (۱۴۲).

۷- مطالعه عملکرد جذب سطحی جاذب‌های تهیه شده در حذف آلایند

۷-۱- بررسی تأثیر مقدار اولیه جاذب

ترکیبات مختلفی سنتز و برای حذف آلایند استفاده شدند (۱۳۵-۱۵۱). از بین تمام عوامل فوق، مقدار جاذب اهمیت ویژه‌ای دارد زیرا میزان رنگبری را تعیین می‌کند و همچنین می‌تواند برای پیش‌بینی هزینه جاذب به ازای هر واحد محلول مورد تصفیه استفاده شود. همانطور که انتظار می‌رفت، چگالی جذب با کاهش دوز جاذب به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. 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 فرایند حذف آلایند را تعیین می‌کند (۱۵۲). شکل ۱۰ تأثیر دوز و زمان را توسط MIL-125(Ti) و NH₂-MIL-125(Ti) نشان می‌دهد (۱۳۵). نتایج نشان داد که جذب رنگ با دوز جاذب به دلیل مکان‌های موجود بیشتر در سطح جاذب افزایش می‌یابد. سرعت حذف رنگزا در زمان جذب اولیه به دلیل تعامل بیشتر مکان‌های سطحی با مولکول‌های رنگ بیشتر است و سپس با سرعت کمتری پیش می‌رود. در نهایت به حالت تعادل می‌رسد. در این تحقیق، از مقدارهای مختلف جاذب استفاده کردیم. حذف رنگ با غلظت‌های ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۲، ۰/۰۰۳، ۰/۰۰۴ و ۰/۰۰۵ گرم از NH₂-MIL-125(Ti) برای رنگزای بازی 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 بازی قرمز ۴۶ به ترتیب ۶۵، ۹۹، ۹۹ و ۹۹ درصد بود. علاوه بر این، نتایج نشان می‌دهد که NH₂-MIL-125(Ti) ظرفیت جذب رنگزای بالاتری نسبت به MIL125 دارد (شکل ۱۰) (۱۳۵).

۷-۲- بررسی تأثیر غلظت اولیه رنگزا

همبستگی‌های معنی‌داری بین غلظت رنگزا و ظرفیت اتصال رنگزایه 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 تأثیر غلظت رنگزا بر بازده رنگبری توسط NH₂-MIL-125(Ti) را نشان می‌دهد (۱۳۵). حذف رنگزا در غلظت‌های اولیه

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 روش 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 نیمه کمی و کمی استفاده کرد. این روش 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 الماس مانند و غیره) و غلظت نسبی آنها مفید است (۱۲۹). در مقالات چاپ شده مختلف از این بلور برای شناسایی چارچوب‌های سنتز شده استفاده شده است (۱۴۲).

۶-۶- گرما وزن سنجی (TGA)

گرما وزن سنجی (TGA) روشی قدرتمند برای اندازه‌گیری 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 می‌شود. این برنامه اغلب افزایش خطی در دما یا زمان دارد. TGA یک روش کمی است و برای مطالعه واکنش‌ها/تخریب‌های حرارتی که هنگام گرم کردن نمونه رخ می‌دهد، بسیار مفید است. یک دستگاه بلور وزن سنجی حرارتی شامل یک ترازوی حرارتی است که می‌تواند وزن را با حساسیت حدود یک میکروگرم و ظرفیت حدود چند صد میلی‌گرم ثبت کند و یک کوره که در محدوده دمایی ۵۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت گرمایش تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه کار می‌کند. پایداری حرارتی یک ماده را می‌توان در یک اتمسفر خنثی یا اکسیدکننده مطالعه کرد. منحنی‌های گرما وزن سنجی سازوکار تجزیه را روشن می‌کنند. عوامل زیادی وجود دارند که بر منحنی‌های وزن سنجی حرارتی تأثیر می‌گذارند.

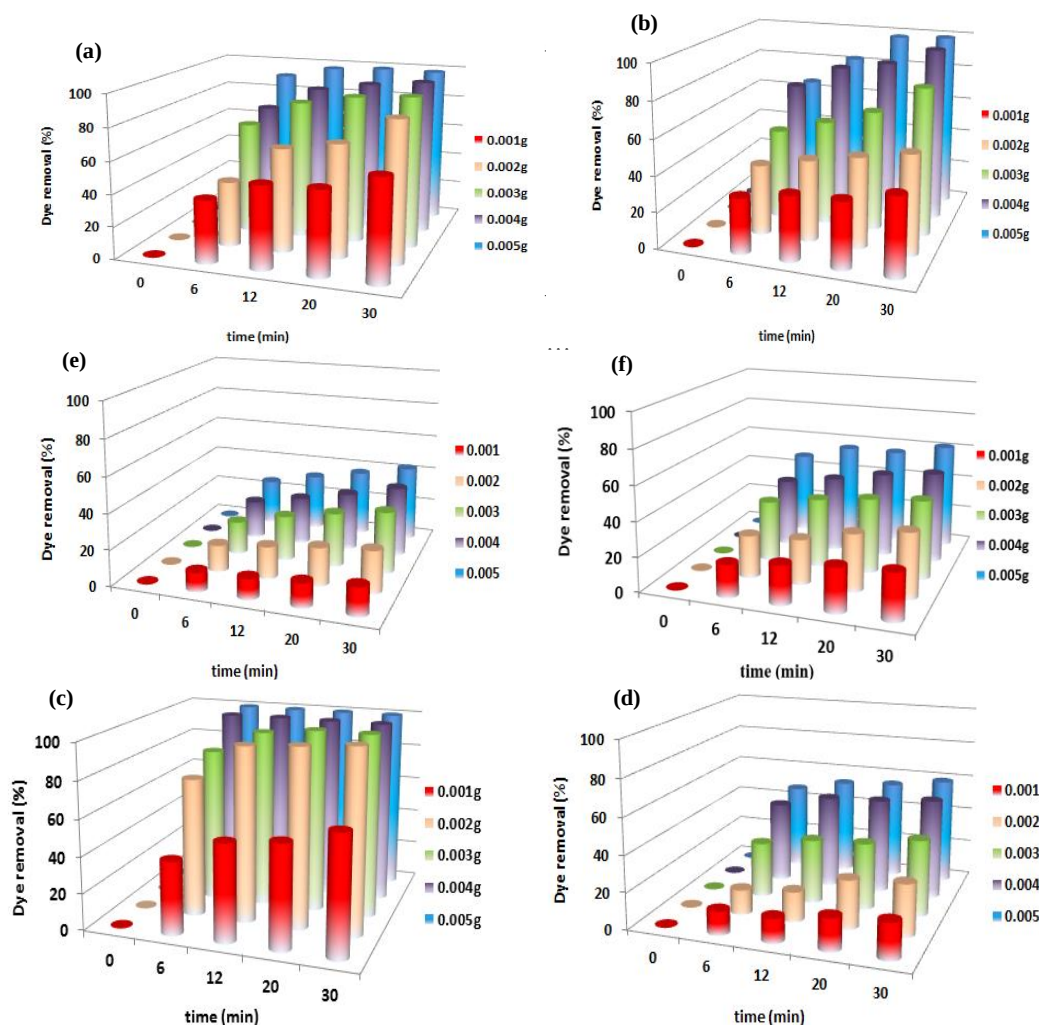
^۱ Thermal Gravimetric Analysis

موجود در محلول و تفکیک گروه های عاملی روی مکان های فعال جاذب، بلکه بر شیمی رنگزای محلول نیز تأثیر می گذارد. لازم به ذکر است که اگرچه جذب روی جاذب تا حد زیادی مستقل از pH بود، جذب رنگزها (آنیونی) روی جاذبی مانند کیتوسان توسط مقدار اسیدی محلول کنترل می شد (۱۵۲). مقدار pH پساب یکی از عوامل مؤثر در کنترل فرایند جذب سطحی آلاینده است (۱۵۴، ۱۵۲). این عامل، بار سطحی ماده و درجه یونی شدن جاذب را در طول جذب آلاینده تغییر می دهد. حذف رنگزای بازی بلو ۴۱، رنگزای متیلین بلو و رنگزای بازی رد ۴۶ با MOF سنتز شده در مقادیر مختلف pH محلول (۹ و ۳/۶) بررسی شد (شکل ۱۲) (۱۳۵). داده ها نشان داد که فرایند حذف به طور قابل توجهی تحت تأثیر pH پساب قرار نمی گیرد. می توان نسبت داد که حذف رنگزا توسط برهم کنش $\pi-\pi$ رخ می دهد. بنابراین، از محیط خنثی (pH = ۳/۶) برای آزمایش های بیشتر استفاده شد.

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. داده ها نشان دادند که رنگبری با افزایش غلظت رنگزا کاهش می یابد. می توان گفت که در مقدار جاذب ثابت، مکان های جذب ثبت هستند. در غلظت اولیه پایین (۲۰ میلی گرم در لیتر)، مقدار رنگبری بسیار شدید است و به سرعت به تعادل می رسد. در غلظت های بالاتر رنگزا، رنگبری به دلیل اشباع مکان های فعال جاذب و/یا تجمع رنگزا کاهش می یابد (۱۳۵).

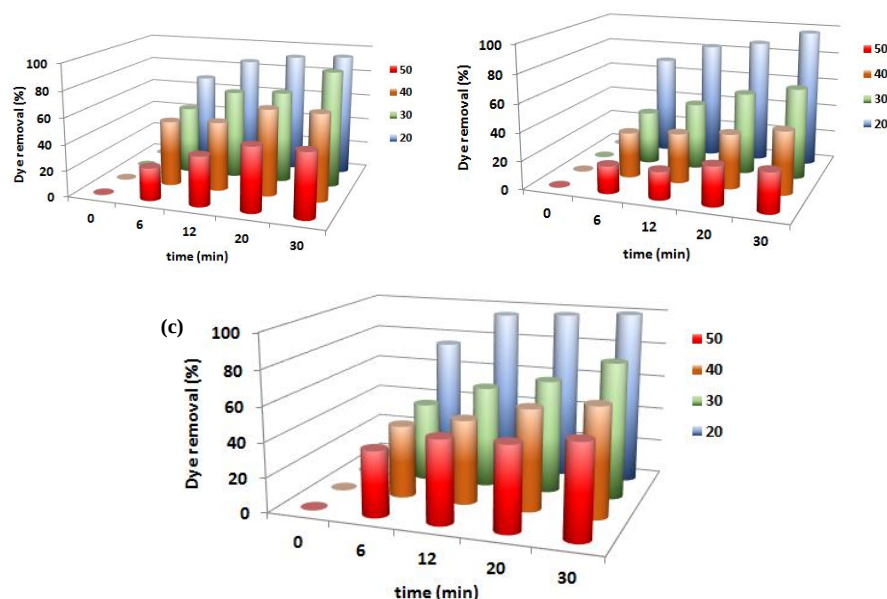
۷-۳- بررسی تأثیر pH اولیه رنگزا

مقدار pH محلول رنگزا نقش مهمی در کل فرایند جذب و به ویژه در ظرفیت جذب دارد و نه تنها بر بار سطحی جاذب، درجه یونی شدن مواد



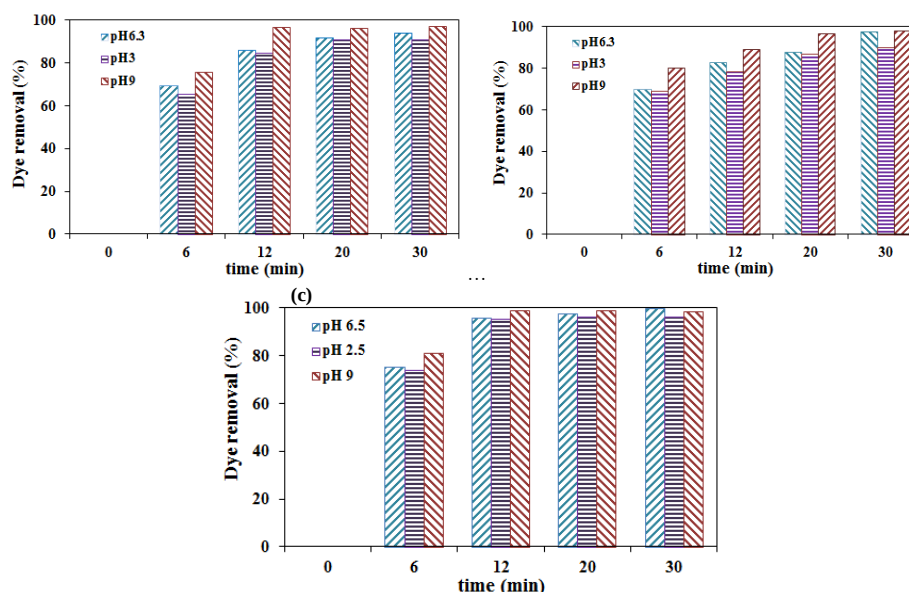
شکل ۱۰: تأثیر مقدار جاذب بر حذف رنگزا با کمک فراصوت با استفاده از $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ ((a) رنگزای بازی بلو ۴۱، (b) رنگزای متیلین بلو و (c) رنگزای بازی رد ۴۶) و MIL-125(Ti) ((d) رنگزای بازی بلو ۴۱، (e) رنگزای متیلین بلو و (f) رنگزای بازی رد ۴۶) (۱۳۵).

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).



شکل ۱۱: تاثیر مقدار غلظت آلاینده بر حذف رنگزا با کمک فراصوت با استفاده از جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ ((a) رنگزای بازی بلو ۴۱، (b) رنگزای متیلن بلو و (c) رنگزای بازی رد ۴۶ (۱۳۵).

Figure 11: Effect of dye concentration (mg/L) and contact time 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).



شکل ۱۲: تاثیر مقدار pH بر حذف رنگزا با کمک فراصوت با استفاده از جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ ((a) رنگزای بازی بلو ۴۱، (b) رنگزای متیلن بلو و (c) رنگزای بازی رد ۴۶ (۱۳۵).

Figure 12: Effect of pH 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).

۴-۷- سینتیک جذب

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 سازوکار جذب، ثوابت مدل های سینتیکی گوناگون تعیین می گردند (۱۳۵، ۱۵۲).

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

MIL-125(Ti) زمانی که مقدار جذب 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 شده‌اند (شکل‌های ۱۳ تا ۱۵). ضرایب روابط سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای شامل $(q_e)_{Cal}$ شبه مرتبه اول، k_1 ، $(q_e)_{Cal}$ شبه مرتبه دوم، k_2 ، k_p و I و ضریب همبستگی هر کدام از روابط به دست می‌آیند. نتایج نشان می‌دهند زمانی که مقدار جذب تغییر می‌کند فرایند جذب سطحی رنگ‌های مورد بررسی به صورت کلی از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. یعنی سینتیک جذب رنگ‌ها هم به غلظت آلاینده و هم به مقدار جذب بستگی دارد (۱۳۵).

رابطه خطی سینتیک شبه مرتبه اول به صورت زیر ارائه می‌گردد.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1/2.303) t \quad (۱)$$

که ثابت سرعت سینتیک شبه مرتبه اول می‌باشد.

رابطه خطی سینتیک شبه مرتبه دوم نیز به صورت زیر است.

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e) t \quad (۲)$$

که ثابت سرعت سینتیک شبه مرتبه دوم است.

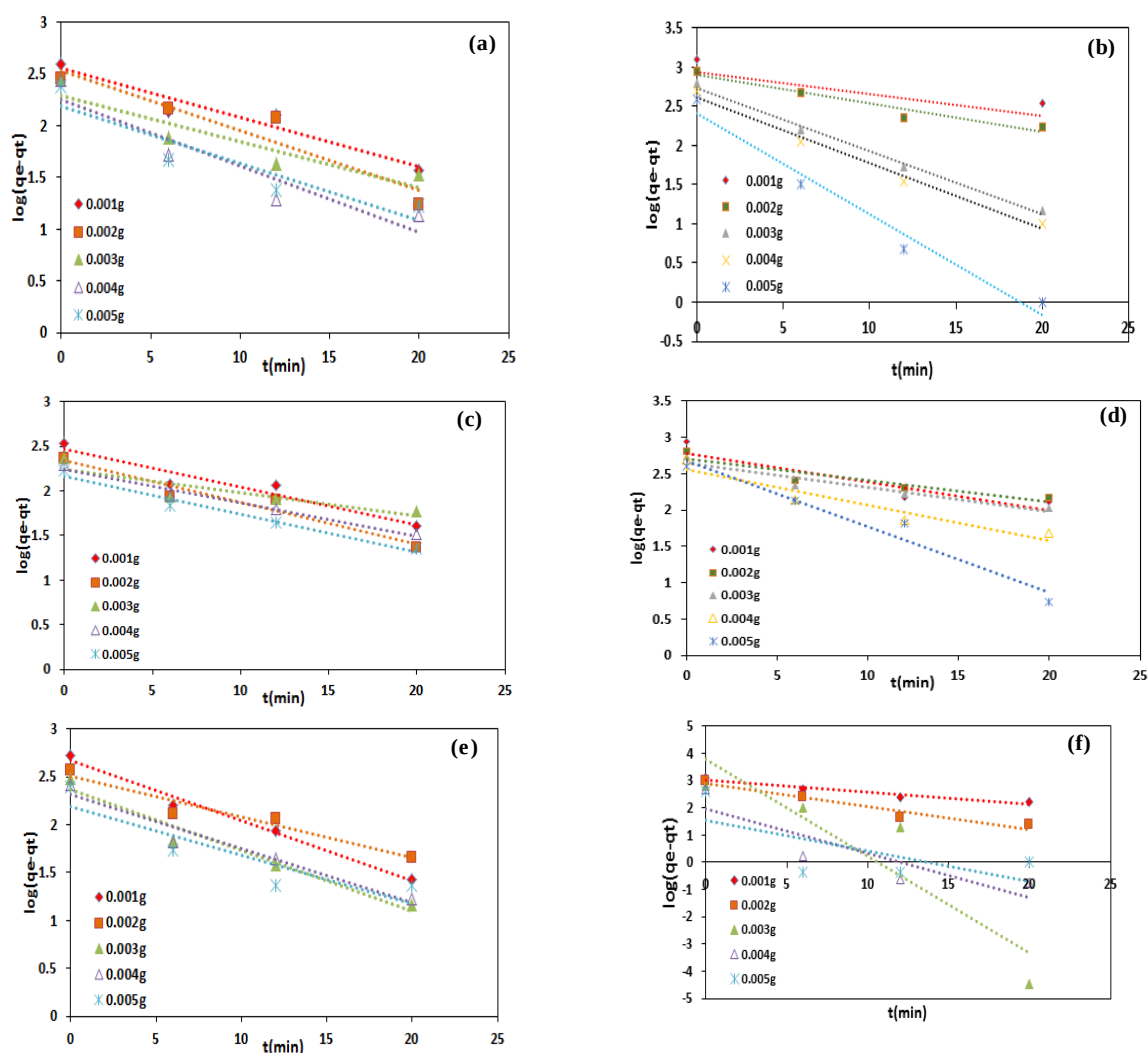
رابطه سینتیک نفوذ درون ذره ای به صورت رابطه ۳ می‌باشد:

$$q_t = k_p t^{1/2} + I \quad (۳)$$

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

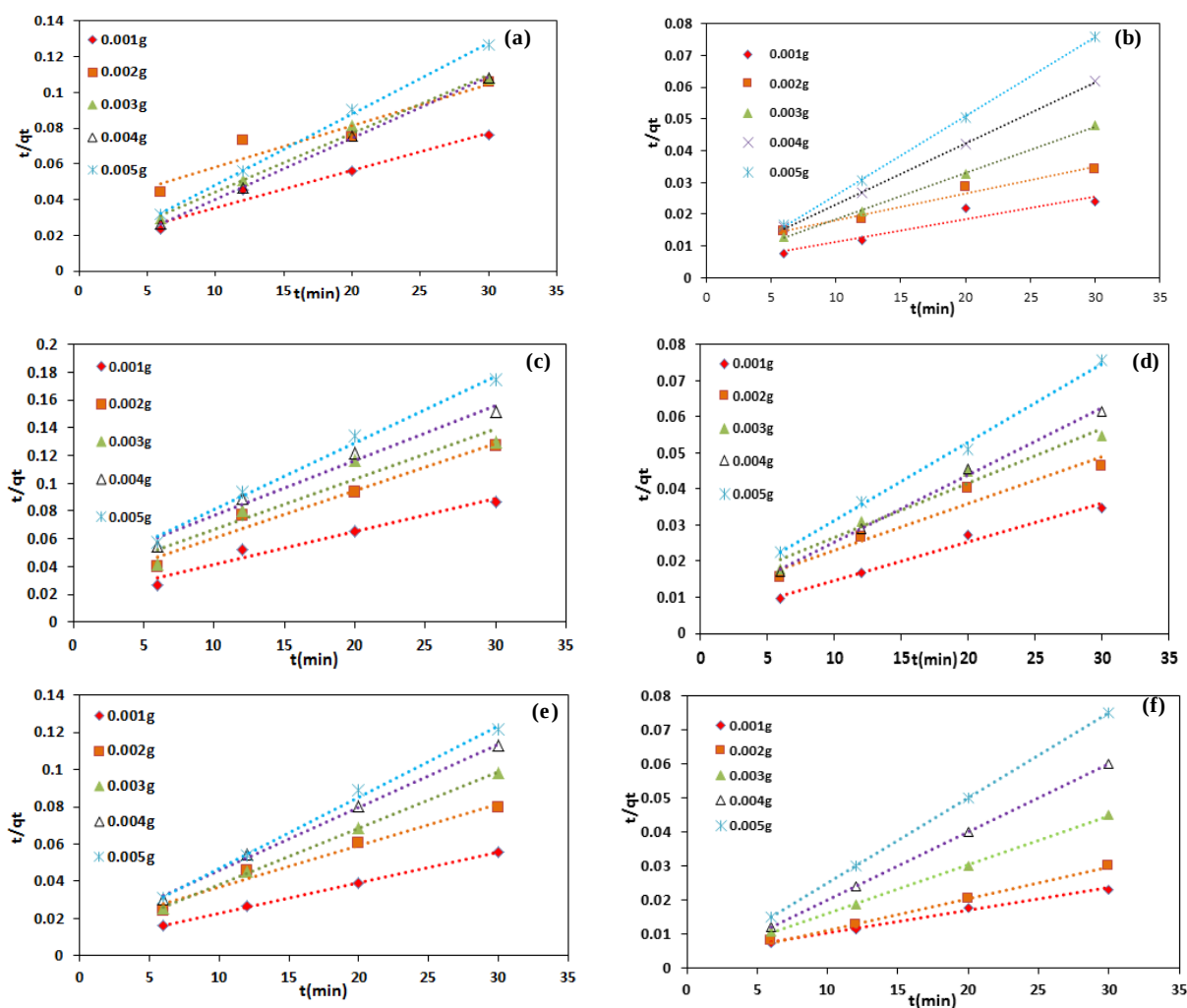
برای مطالعه سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون

ذره ای جذب رنگ‌های مختلف با جاذب‌های MIL-125(Ti) و NH_2



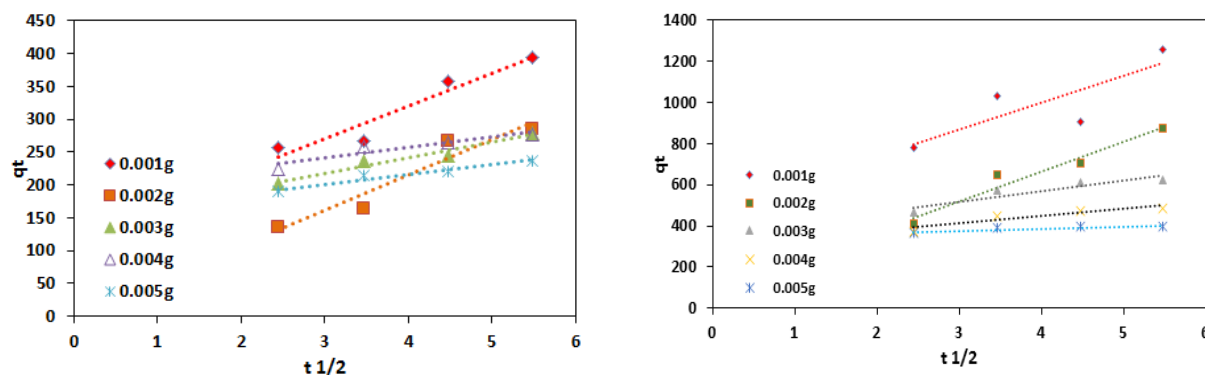
شکل ۱۳: سینتیک شبه مرتبه اول حذف آلاینده با استفاده از جاذب MIL-125(Ti) (a) رنگ‌های بازی بلو ۴۱، (b) رنگ‌های متیلن بلو، (c) رنگ‌های بازی رد ۴۶ و جاذب NH_2 -MIL-125(Ti)، (d) رنگ‌های بازی بلو ۴۱، (e) رنگ‌های متیلن بلو و (f) رنگ‌های بازی رد ۴۶ (۱۳۵).

Figure 13: Pseudo-first order kinetics of contaminant removal using MIL-125(Ti) (a) Basic Blue 41, (b) Methylene Blue, (c) Basic Red 46, NH_2 -MIL-125(d) Basic Blue 41, (e) Methylene Blue, and (f) Basic Red 46) (135).



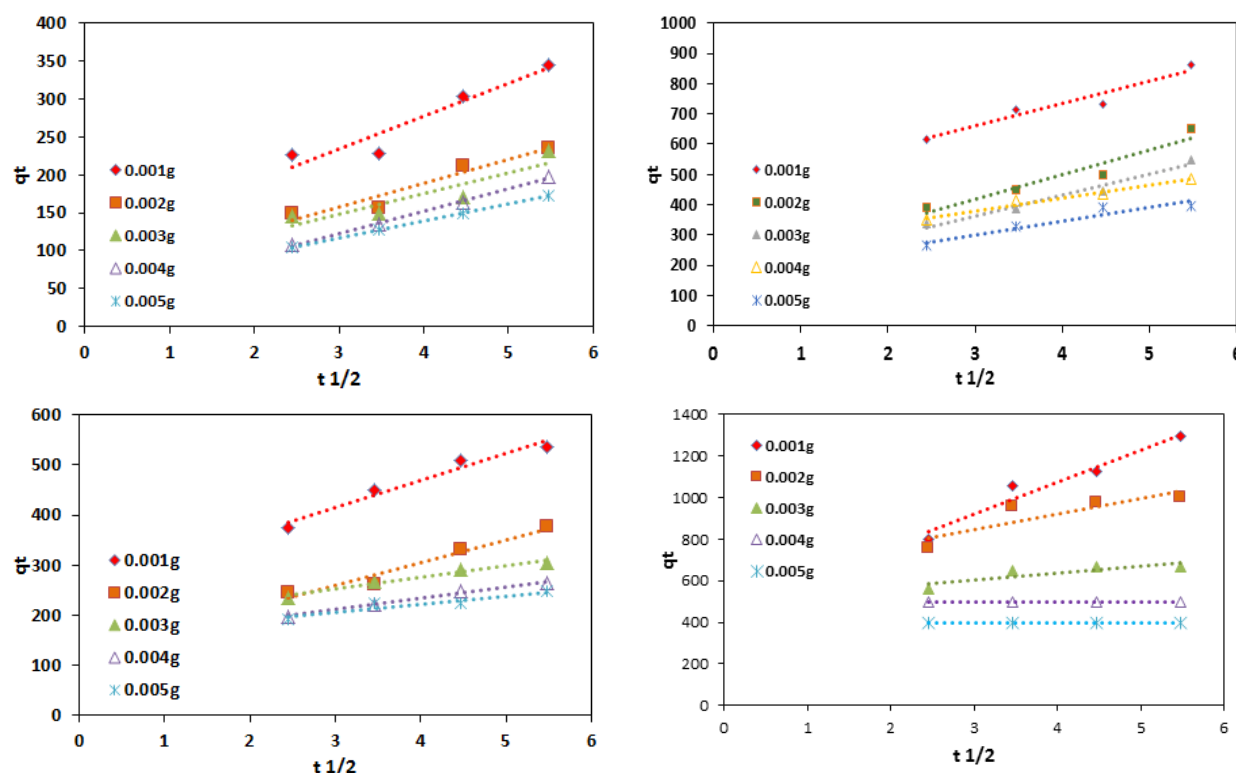
شکل ۱۴: سینتیک شبه مرتبه دوم حذف آلاینده با استفاده از جاذب MIL-125(Ti) (a) رنگزای بازی بلو ۴۱، (b) رنگزای متیلن بلو و (c) رنگزای بازی رد ۴۶ و جاذب NH₂-MIL-125(Ti) (d) رنگزای بازی بلو ۴۱، (e) رنگزای متیلن بلو و (f) رنگزای بازی رد ۴۶ (۱۳۵).

Figure 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).



شکل ۱۵: سینتیک نفوذ درون ذره ای حذف آلاینده با استفاده از جاذب MIL-125(Ti) (a) رنگزای بازی بلو ۴۱، (b) رنگزای متیلن بلو و (c) رنگزای بازی رد ۴۶ و جاذب NH₂-MIL-125(Ti) (d) رنگزای بازی بلو ۴۱، (e) رنگزای متیلن بلو و (f) رنگزای بازی رد ۴۶ (۱۳۵).

Figure 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).



شکل ۱۵: ادامه.

Figure 15: Continued.

در مکان‌های خاصی در سطح جاذب اتفاق می‌افتد و می‌توان رابطه آن را به صورت رابطه ۴ نوشت:

$$Ce/q_e = 1/KLQ_0 + Ce/Q_0 \quad (۴)$$

که Q_0 و KL به ترتیب مقدار آلاینده جذب شده روی جاذب در حالت تعادل، غلظت تعادلی آلاینده، ثابت لانگمویر و حد بیشتر ظرفیت جذب برای جاذب هستند.

مدل ایزوترم جذب فروندلش هر دو مبحث جذب تک لایه و چند لایه را در سطوح ناهمگن در نظر می‌گیرد. در مورد ایزوترم جذب فروندلش، هر دو پدیده جذب فیزیکی و جذب شیمیایی می‌توانند در حین توصیف جذب در نظر گرفته شوند. همچنین اطلاعات داده‌های تجربی ایزوترم با ایزوترم فروندلش مطالعه شد که می‌توان به صورت رابطه ۵ بیان نمود (۱۵۲):

$$\log q_e = \log KF + (1/n) \log Ce \quad (۵)$$

که KF ظرفیت جذب در غلظت واحد و $n/1$ شدت جذب هستند در ایزوترم تمپکین (رابطه ۶) 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 حد بیشتر انرژی مشخص می‌گردد. با رسم نمودار q_e در

۷-۵- 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 رنگ‌ها از پساب‌ها، ایجاد مناسب‌ترین همبستگی برای منحنی تعادل مهم است. توصیف ریاضی دقیق از ظرفیت جذب تعادلی برای پیش‌بینی قابل‌اعتماد 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 سازوکار 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 موفقیت‌آمیزی برای کاربرد در فرایندهای مختلف جذب استفاده شده است. فرضیه اصلی ایزوترم لانگمویر این است که جذب

مقابل $\ln C_e$ مقدار ثوابت B_1 و KT به ترتیب از شیب و عرض از مبدا تعیین می شود (۱۵۲).

(۶) $q_e = B_1 \ln KT + B_1 \ln C_e$
برای مطالعه کاربرد ایزوترم های لانگمویر، فروندلیش و تمپکین در رنگبری جذب رنگزهای مختلف با جاذب های $MIL-125(Ti)$ و NH_2 در مقابل q_e در مقابل $\log C_e$ ، $\log q_e$ در مقابل $\ln C_e$ رسم می شوند. مقادیر Q_0 ، $1/n$ ، B_1 ، KT و R^2 (ضریب همبستگی) در جدول ۱ محاسبه شدند. مقادیر R^2 نشان می دهد که رنگبری جاذب ها از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند. این بدان معناست که جذب رنگزا در محل های یکنواخت خاصی و جذب یک لایه ای روی سطح جاذب روی می دهد (۱۳۵).

۶-۷- سازوکارهای جذب

ترکیبات مختلفی تهیه و برای تصفیه پساب ها استفاده شدند (۱۹۲-۱۵۵). بسته به ماهیت جاذب، ویژگی های ساختاری ماده جذب شونده و خواص محیط جاذب، سازوکارهای متعددی ممکن است در فرایند کلی جذب نقش داشته باشند که اغلب شامل یک یا چند نوع برهم کنش به طور هم زمان هستند (شکل ۱۶) (۱۳۵، ۱۵۵-۱۶۵). این سازوکارها شامل جاذبه های الکترواستاتیکی، پیوند هیدروژنی، نقش مراکز فلزی در چارچوب، برهم کنش های اسید-باز و پدیده های کمپلکس شدن سطح می شوند، اما محدود به این موارد نیستند.

۶-۷-۱- پیوند هیدروژنی

برای درک بهتر سازوکار جذب، بررسی حضور و نقش گروه های عاملی مانند هیدروکسیل، کربوکسیلات و آمین که به طور قابل توجهی بر رفتار جذب تأثیر می گذارند، بسیار مهم است. این گروه های عاملی،

تعاملات فیزیکی را، در درجه اول از طریق پیوند هیدروژنی در طول فرایند جذب، تقویت می کنند. با توجه به اینکه جاذب هایی مانند $ZIF-67$ و $ZIF-8$ ساختارهای $\mu-OH$ را در خود جای داده اند و $MIL-100$ (Fe) بخشی از سیستم کامپوزیت را تشکیل می دهد، همه اجزا قادر به شرکت در پیوند هیدروژنی هستند. تحقیقات قبلی وجود گروه های $\mu-OH$ را در این MOF ها نشان داده است که با تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه های $\mu-OH$ MOF ها و اتم نیتروژن در مولکول های رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ نقش کلیدی در افزایش ظرفیت جذب دارند (۱۵۷، ۱۵۸). علاوه بر این، $MIL-100$ حاوی گروه های کربوکسیل (-COOH) است که می توانند پیوند هیدروژنی یا تعاملات الکترواستاتیک را با گروه های آمین ($-NH_2$) موجود در آلایند ه هدف برقرار کنند (۱۶۰، ۱۵۹).

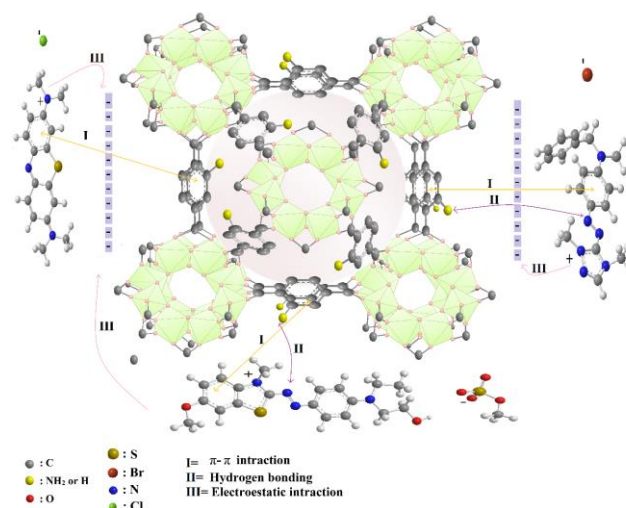
۶-۷-۲- برهم کنش های الکترواستاتیک

برهم کنش الکترواستاتیک بارها به عنوان یکی از رایج ترین سازوکارها در فرایند جذب آلایند ه ها از آب تأیید شده است. MOF ها می توانند به طور مؤثر با آلایند ه های با بار مخالف برهم کنش داشته باشند، در حالی که بار سطحی MOF ها به شدت به pH محلول وابسته است. pH بهینه برای جذب رنگزای آنیونی مانند مستقیم قرمز ۲۳، ۳ تعیین شد. با توجه به اینکه ثابت تفکیک (pK_a) این رنگزا ۱۰/۲ است، رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ عمدتاً در شرایط اسیدی به شکل آنیونی وجود دارد. در $pH = 3$ ، سطح کامپوزیت ها احتمالاً بار مثبت پیدا می کند و جاذبه الکترواستاتیک بین جاذب و مولکول های رنگزا با بار منفی را افزایش می دهد. بنابراین، برهم کنش الکترواستاتیک را می توان یکی از سازوکارهای کلیدی مسئول جذب کارآمد رنگزای آنیونی بر روی این مواد مبتنی بر MOF در نظر گرفت (۱۶۱).

جدول ۱: ثابت های ایزوترم برای جذب رنگزا در مقادیر مختلف ($NH_2-MIL-125(Ti)$ (135)).

Table 1: Isotherm constants for dye adsorption at different MOF dosages ($NH_2-MIL-125(Ti)$) (۱۳۵).

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



شکل ۱۶: سازوکارهای جذب آلاینده بر روی MOFs (۱۳۵).

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

الکترون های π در سیستم آروماتیک خود است، می تواند به راحتی با سطوح غنی از الکترون π کامپوزیت های MOF-on-MOF برهم کنش کند. این برهم کنش ها توسط جاذبه های الکترواستاتیکی تسهیل می شوند و در نتیجه میل ترکیبی رنگزای آنیونی را روی سطح کامپوزیت افزایش می دهند (۱۶۳، ۱۶۲، ۱۵۹، ۱۵۵). جدول ۲ سازوکارهای مختلف جذب آلاینده های مختلف با کامپوزیت های مختلف MOF را نشان می دهد (۱۹۲-۱۷۹).

۷-۶-۳- برهم کنش های π - π

برهم کنش های π - π معمولاً در سیستم هایی رخ می دهند که با نواحی غنی از الکترون یا دامنه های دارای کمبود الکترون مشخص می شوند. ساختارهای آروماتیک، مانند حلقه های بنزن و پیوندهای غیراشباع موجود در چارچوب مولکولی آلاینده هدف، همراه با ساختارهای موجود در مواد MOF-on-MOF سنتز شده، می توانند چنین برهم کنش های π - π را تقویت کنند. از آنجایی که رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ حاوی

جدول ۲: سازوکارهای مختلف جذب آلاینده های مختلف با کامپوزیت های مختلف MOF.

Table 2: Different mechanisms of adsorption of different pollutants with different MOF composites.

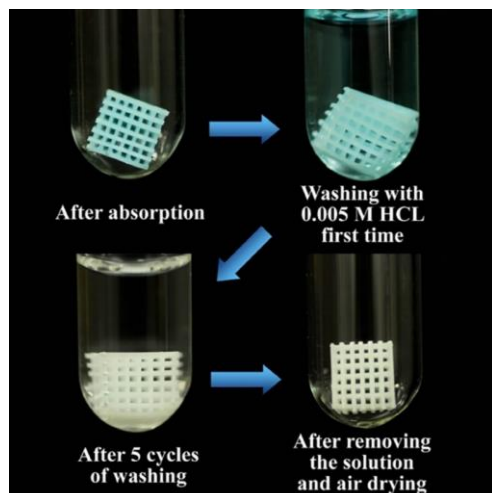
Adsorbent	Metal of MOF	Contaminant	Mechanism	Ref.
HKUST-1 modified cellulose/ Chitosan composite	Cu	Methylene blue	Electrostatic attraction and hydrogen bonding	(179)
CS/UiO-66	Zr	Methyl orange	Electrostatic interaction	(180)
Copper-modified ZIF-8/Chitosan	Zn	Congo red	Electrostatic attraction and hydrogen 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)

جدول ۲: ادامه.

Table 2: Continued.

Adsorbent	Metal of MOF	Contaminant	Mechanism	Ref.
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)

است و جاذب، تمامیت ساختاری خود را در محیط‌های آبی حفظ می‌کند. در طول بازسازی، جاذب‌ها به طور موثر از طریق شستشوی اتانل بازیابی شدند و پایداری و عملکرد خود را در طول استفاده مکرر حفظ کردند (۱۶۵).



شکل ۱۷: 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).

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

مواد مختلفی برای حذف رنگزهای گوناگون مانند مالاکیت سبز (MG)، قرمز کنگو (CR)، رودامین B (RhB)، متیلن بلو (MB)، متیل اورنج (MO)، اری کروم بلک (EBT)، اتوزین 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 فرایند 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 بیشتر 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 می‌باشد. این یافته‌ها نشان می‌دهد که جذب آلاینده‌ها تا حد زیادی برگشت‌پذیر

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

Table 3: 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-e-derived siliceous material	MG	39.5	(194)
UiO-66	CR	304.1	(195)
1% attapulgite/UiO-66		585.0	
5% attapulgite/UiO-66		394.6	

جدول ۳: ادامه.

Table 3: Continued.

Adsorbent	Dye	Adsorption capacity (mg/g)	Ref.
Sn(II)-BDC MOF	CR	95.2	(196)
	EBT	125	
	EY	208.3	
In(III)-MOF (HBU-22)	RhB	105.0	(197)
Co-MOF@CNT	MB	98.5	(198)
	MO	72.1	
Fumarate-Al-based MOF	IC	33.8	(199)
	OII	22.9	
Ti-MOF	MB	690.3	(200)
	Indigo	556.1	
	MO	190.3	
Ni-Zn MOF	CR	460.9	(201)
Ni MOF		276.7	
Zn MOF		132.2	
Ni-MOF	MB	21.04	(202)
UiO-67	MG	357.3	(203)
MOF-199	Rh6G	8.6	(204)
PTA@MOF-199		41	
MOF-199	MO	11.4	
PTA@MOF-199		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)

۸- نتیجه گیری

رنگزها دارای کاربردهای زیادی در زندگی روزمره هستند. این رنگزها از طریق مسیرهای مختلفی وارد محیط زیست می شوند و باعث آلودگی آب می گردند. به دلیل این که رنگزهای آزو در برابر تجزیه زیستی مقاوم می باشند، ابتدا باید تحت پیش تصفیه های مختلفی قرار گیرند. هدف اصلی فرایندهای تصفیه فیزیک و شیمیایی و زیستی، حذف رنگزها از پساب ها می باشند. چارچوب های فلز-آلی گروهی از مواد متخلخل سه بعدی هستند که توسط گره ها/خوشه های فلزی و لینکرهای آلی سنتز می شوند و ساختارهای متعددی تشکیل می دهند. از آنجایی که چارچوب های فلز-آلی به عنوان مواد هیبریدی جدید مورد بررسی قرار گرفته اند، به طور گسترده برای کاربردهای متنوعی مانند جذب سطحی، ذخیره سازی گاز، جداسازی، حسگر، کاتالیز و غیره مورد استفاده قرار گرفته اند. ویژگی های ساختاری متمایز حاصل از ادغام دو یا چند چارچوب های فلز-آلی، مانند مساحت سطح بالا،

ساختارهای متخلخل متنوع، مراکز فلزی فراوان و لیگاندها، به آنها پتانسیل های کاربردی امیدوارکننده ای در جذب سطحی/جداسازی، کاتالیز ناهمگن و تشخیص ها بخشیده است. روش انجام جذب رنگز با استفاده از جاذب به صورت عملی بررسی گردید. روش های شناسایی چارچوب های سنتز شده مانند پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی پویشی و نظایر آن بررسی شده است. تاثیر متغیرهای مختلف مانند مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگز و pH پساب بر کارایی رنگبری مورد تحقیق قرار گرفته است. جذب آلاینده ها روی سطح MOF را می توان با کمک مدل های سینتیکی از جمله مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای مطالعه شده است. داده های ایزوترم جذب برای پیش بینی و مقایسه عملکرد جذب برای طراحی سیستم های جذب مناسب است و ظرفیت و سازوکار جذب در جاذب را بررسی می کند. برحسب ماهیت جاذب، ویژگی های ساختاری ماده جذب شونده و خواص محیط جاذب، سازوکارهای مختلفی در

تقدیر و تشکر

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

تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافی وجود ندارد.

فرایند 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 فرایند جذب، یک عامل اساسی در تصفیه آلاینده‌های آلی مانند رنگ‌ها در آب است. پتانسیل استفاده مجدد از جاذب‌های مصرف شده، عامل مهمی در ارزیابی استفاده آنها برای کاربردهای صنعتی و تجاری می‌باشد.

۹- مراجع

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. Selvarai V, Karthika TS, Mansiva 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, Edokpavi 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 CZ, Chu C, Chu HY, Chen X, Du AF, 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. *Polvhedron*. 2020;188:114684. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114684>.
 25. Alezi D, Belmabkhout Y, Suvetin M, Bhatt PM, Weseliński ŁJ, Solovveva 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. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b07053>.
 26. Farha OK, Özgür Yazaydın A, Ervazici 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.ccllet.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. <https://doi.org/10.1002/sml.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, Dahrzama 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 YH, Wang CC, Zeng X, Sun XZ, 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 CC, 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 CC, 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)/TCNO 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 peroxodisulfate 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 XH, Ji H, Wang CC, Li Y, Li YH, 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 O, 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, Rai 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/ctb.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, Afroz 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, M'rabet 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, Maomedova 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 supersorbent 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. *Cryst 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, Ahamad 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, Verboort 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/ia0045123o>.
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. Bezverkhyy 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 Fe₂Ni 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, Himsl D, Pöppel 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, Karagiarioti 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/C3TA010784A>.
 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.arabsc.2016.04.010>.
 127. Dinnebier RE, Billinge SJ. Powder diffraction: theory and practice. Royal society of chemistry; 2015.
 128. Edd 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.iece.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, Hosseiniabadi-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, Maghsoudi 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, Norouzbegi 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 GOD/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.surfin.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, Tahmasebee F. Metal organic framework nanocomposite adsorbents with enzyme function to remove direct green 6 dye pollution. *Stud Color World.* 2024;14(1):45-55. <https://doi.org/10.1001.1.22517278.1402.14.1.4.9> [In Persian].
169. Mokhtari-Shourijeh Z, Arimand M, Mahmoodi NM, Gholinour-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. Raheie 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.surfin.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.iece.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 FA, 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. Raoufi P, Yadav A, Goval 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. Ediat 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, Ediat 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. <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 MII-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;165:2684-2692. <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 Hoon 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, Kear 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/i.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. Oasem 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, Tchoufon DRT, Kouteu PAN, Feudjio FDS, Bopda A, Baigenzhennov 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 O, 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>

How to cite this article:

Soleimani R, Mohammadnezhad B, Hosseini SA, Khaleghi Moghaddam M. Dyes adsorption from wastewater using metal-organic frameworks: Operational parameters, kinetics, and isotherms. J Stud Color World. 2025;15(4):481-512. <https://doi.org/10.30509/jscw.2025.167614.1251> [In Persian].