

سنتز و کاربرد نانوکامپوزیت حاوی چارچوب آلی-فلزی و نانوذرات مغناطیسی در بستر سیلیکا برای رنگبری متیلن آبی

مریم حیدری^۱، مهرناز قراگوزلو^{۲*}، مهدی قهاری^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴.

۲- دانشیار، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴.

۳- دانشیار، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۶/۱۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۴۰۰/۴/۱۲

چکیده

در این پژوهش نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی ($\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HKUST-1}$) با نسبت وزنی نیکل فریت به بستر سیلیکا (۹۰-۱۰) به روش خودآرایی درجا سنتز و شناسایی شد. تشکیل فاز، نوع پیوندهای تشکیل شده، شکل ظاهری و اندازه بلورکها، خاصیت مغناطیسی و اندازه مساحت سطح ویژه آنها توسط آزمونهای طیفسنجی زیر قرمز (FT-IR)، تفرق پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آزمون مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) و آزمون اندازه گیری سطح ویژه (BET) مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت حذف ماده رنگزای کاتیونی متیلن آبی و اثر pH بر روی سرعت حذف بررسی شد. با توجه به نتایج حاصل شده در محیطهای اسیدی، زمان تماس ۶۰ دقیقه و مقدار ۰.۱ گرم از نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده، بیشترین ظرفیت جذب ماده رنگزای کاتیونی متیلن آبی مشاهده شد. دادههای تجربی با ایزوترم جذبی لانگمیر مطابقت خوبی داشتند. از طرفی مطالعات سینتیکی نشان داد که فرآیند جذب ماده رنگزای متیلن آبی در pHهای متفاوت، اغلب از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می کند. واژه های کلیدی: نانو کامپوزیت مغناطیسی، چارچوب های آلی-فلزی، نانوذرات، رنگبری، متیلن آبی، جذب سطحی.

Synthesis and Application of Nanocomposite Containing Metal-Organic Framework and Magnetic Nanoparticles in Silica Matrix for Decolorization of Methylene Blue

M. Heydari, M. Gharagozlou*, M. Ghahari

Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Colour Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

Received: 15-04-2020

Accepted: 05-09-2020

Available online: 03-07-2021

Abstract

In this study, a magnetic nanocomposite of metal-organic framework ($\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HKUST-1}$) with the weight ratio of nickel ferrite to silica matrix (10:90) was synthesized and characterized via the in-situ self-assemble method. Phase formation, type of formed bonds, morphology, crystal size, magnetic property and special surface area size were characterized and investigated by X-Ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM) analysis, vibrating-sample magnetometer analysis (VSM) and Brunauer-Emmett-Teller analysis (BET). Finally, the removal of methylene blue cationic dye and the effect of pH on the removal rate were investigated. According to the obtained results in acidic environments, contact time of 60 minutes and 0.1 g of the synthesized magnetic nanocomposite of metal-organic framework, the highest adsorption capacity of the methylene blue cationic dye was observed. Experimental data were well-fitted with the Langmuir adsorption isotherm. The kinetic studies showed that the process of adsorption of methylene blue dye at different pHs, was best described by a pseudo-second-order model. J. Color Sci. Tech. 15(2021), 103-115©. Institute for Color Science and Technology.

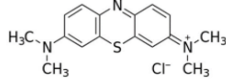
Keywords: Magnetic nanocomposite, Metal-organic framework, Nanoparticles, Decolorization, Methylene blue, Adsorption.

۱- مقدمه

آب یکی از عناصر اصلی حیات بشر است که امروزه با توجه به افزایش رشد جمعیت در نتیجه افزایش نیازهای بشر و تنوع طلبی آن، باعث پیشرفت صنایع گوناگون و در نهایت سبب افزایش میزان آلاینده‌ها شده است [۱]. صنعت نساجی یکی از بزرگ‌ترین صنعت هر کشور می‌باشد، صنعت نساجی از بزرگ‌ترین منابع آلوده کننده آب می‌باشد. پساب‌های صنایع نساجی به علت دارا بودن مواد رنگزا با ساختارهای متفاوت، سمیت فراوان و سرطان‌زا بودن آن‌ها ورود آن‌ها به منابع آبی می‌تواند تهدیدی جدی برای سلامت باشد لذا حذف آن‌ها از دیدگاه محیط‌زیستی اهمیت فراوانی دارند [۲، ۳]. روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی مختلفی از جمله روش جذب سطحی، انعقاد، اکسایش و الکترولیز برای حذف و از بین بردن این مواد وجود دارد [۷-۴]. از بین روش‌های مختلف حذف مواد رنگزا، جذب توسط نانو کامپوزیت‌های و چارچوب آلی-فلزی، مورد توجه محققین قرار گرفته است. چارچوب‌های آلی-فلزی و نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی به دلیل کاربردهای وسیع در زمینه‌های مختلف مانند جاذب‌ها، کاتالیزور، بیوپزشکی مرکز توجه پژوهشگران هستند [۸-۱۰]. چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی دسته‌ای از پلیمرهای کوردیناسیونی همراه با ذرات مغناطیسی هستند که این ذرات مغناطیسی با روش‌های گوناگونی درون این پلیمرهای کوردیناسیونی قرار می‌گیرند [۱۱]. چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی تشکیل شده‌اند از چارچوب آلی-فلزی همراه با ذرات مغناطیسی که این ذرات مغناطیسی می‌توانند اکسید فلزات یا فلزات خالص و یا آلیاژهای فلزی باشند [۱۲]. این مواد به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی مانند خاصیت مغناطیسی، متخلخل بودن، مساحت سطح بالا، قابلیت طراحی و مهندسی، واکنش سریع و آسان، امکان جداسازی آسان و استفاده مجدد، اخیراً به عنوان جاذب‌هایی مؤثر برای حذف مواد رنگزا از پساب‌های نساجی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۳]. هنگامی که نانوذرات مغناطیسی فريت در بستر چارچوب‌های آلی-فلزی وارد شود باعث القا خواص مغناطیسی به نانو کامپوزیت حاصل می‌شود. در نتیجه نانو کامپوزیت مغناطیسی حاصل به عنوان یک جاذب ناهمگن قوی‌تر عمل کرده و به راحتی برای حذف مواد رنگزای سمی و آلاینده استفاده می‌گردد و در نهایت با یک آهنربای خارجی به راحتی جداسازی شده که باعث صرفه‌جویی در وقت، انرژی و هزینه می‌شود. در سال‌های اخیر از چارچوب آلی-فلزی به تنهایی برای حذف مواد رنگزا از آب استفاده شده اما به دلیل امکان جداسازی دشوار و غیرقابل استفاده مجدد مورد استقبال زیادی قرار نگرفتند. برای غلبه بر این مشکل با قرار دادن نانو ذرات مغناطیسی درون ساختار این چارچوب‌های آلی-فلزی با روش‌های گوناگون می‌توان آن‌ها را به صورت چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی تبدیل و برای کاربردهای مورد نظر طراحی و سنتز کرد [۱۴-۱۷].

در نهایت می‌توان این نانو کامپوزیت‌های چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی را با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی هدایت و از محلول جداسازی کرد. عبدی و همکارانش نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی ($ZIF-8@SiO_2@MnFe_2O_4$) به روش هم‌رسوبی سنتز و پس از شناسایی برای حذف ماده رنگزای کاتیونی مالاویت سبز و ماده رنگزای آنیونی متیل نارنجی استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که این نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده قادر است ۹۲٫۵٪ از ماده رنگزای کاتیونی مالاویت سبز و ۵٫۹٪ ماده رنگزای متیل نارنجی را از محلول‌های رنگی حذف و جذب خود کند [۱۸]. وانگ و همکارانش اقدام به سنتز نانو کامپوزیت مغناطیسی چارچوب آلی-فلزی بر روی صفحات اکسید گرافن کردند. آن‌ها نانو ذرات مغناطیسی ($Fe_3O_4@SiO_2$) را بر روی صفحات اکسید گرافن که با چارچوب آلی-فلزی ($HKUST-1$) اصلاح سطحی شده است قرار دادند، در نهایت این نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده را برای جذب حشره‌کش‌های موجود در آب استفاده کردند [۱۹]. لیو و همکارانش چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی ($Fe_3O_4@HKUST-1$) را به روش هم‌رسوبی سنتز و شناسایی کردند. آن‌ها پس از سنتز این چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی نسبت به حذف ماده رنگزای متیلن آبی اقدام کردند و موفق شدند بیش از ۹۰٪ ماده رنگزای متیلن آبی را از محلول آبی شبیه‌سازی شده حذف و جذب نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی مورد نظر کنند [۲۰]. تی‌مین و همکارانش با استفاده نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی ($Fe_3O_4@MIL-101$) اقدام به تخریب کاتالیزوری نوری ماده رنگزای متیلن آبی کردند [۲۱]. با این حال گزارشی مبنی بر سنتز و استفاده از نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی ($NiFe_2O_4@SiO_2@HKUST-1$) جهت حذف ماده رنگزای کاتیونی متیلن آبی منتشر نشده است. در نتیجه هدف از انجام این پروژه سنتز و شناسایی نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی ($NiFe_2O_4@SiO_2@HKUST-1$) دارای ۱۰٪ وزنی ($NiFe_2O_4@SiO_2$) و بررسی کارایی آن در فرآیند حذف ماده رنگزای کاتیونی متیلن آبی (جدول ۱) و در مرحله بعد بررسی اثر pH برای یافتن pH بهینه و بررسی ایزوترم و سینتیک جذب می‌باشد.

جدول ۱: مشخصات ماده رنگزای متیلن آبی.

		ساختار شیمیایی
$C_{16}H_{18}N_3S$		فرمول مولکولی
۳۱۹٫۸۵ g/mol		وزن مولکولی
$۱,۳۸ \times ۰,۶۴ \times ۰,۲۱ \text{ nm}^3$		مساحت سطح ویژه

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این پژوهش از نمک‌های نیترات آهن و نیترات نیکل و نیترات مس به عنوان پیش ماده‌های فلزی و ماده آلی تری مزیک اسید به عنوان عامل اتصال‌دهنده آلی در چارچوب آلی-فلزی و همچنین تترا اتیل ارتو سیلیکا به عنوان عامل ایجاد بستر قرارگیری ذرات مغناطیسی و اتانل و آب به عنوان حلال‌های مورد استفاده در سنتز استفاده شد. آب مورد استفاده، آب مقطر بوده و از ماده رنگزای متیلن آبی به عنوان مدل صنعتی آلوده‌کننده محیط‌زیست برای ایجاد فاضلاب شبیه‌سازی شده استفاده شد. لازم به ذکر است که همه مواد اولیه مورد استفاده ساخت شرکت مرک آلمان می‌باشد. با ثابت نگه داشتن درصد چارچوب آلی-فلزی (HKUST-1)، بستر سیلیکا با نسبت وزنی بر کامپوزیت مغناطیسی نیکل فریت (۹۰-۱۰) تهیه شد.

۲-۲- سنتز چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂) (HKUST-1@)

به منظور تهیه کامپوزیت نیکل فریت در بستر سیلیکا ابتدا نیترات نیکل و نیترات آهن را در ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل کرده و آن را با استفاده از هم‌زن مکانیکی تحت شرایط تقطیر برگشتی به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده، سپس تترا اتیل ارتو سیلیکا را در ۵۰ میلی‌لیتر اتانل و ۱۰ میلی‌لیتر آب حل کرده به pH=۲ رسانیده و به صورت قطره قطره وارد دستگاه تقطیر برگشتی در حال هم‌زدن کرده، به مدت ۲ ساعت اجازه داده تا مواد به خوبی با یکدیگر مخلوط شوند. آن را در آون با دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده تا خشک شود و در نهایت برای کلسینه کردن درون کوره با دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد [۲۲]. در مرحله بعد پودر حاصل را با اتانل پخش کرده و سپس تحت شرایط رفلاکس به آن ۶،۰۴ گرم نیترات مس و ۴،۷۲ گرم تری مزیک اسید افزوده و به مدت ۸ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد [۲۴، ۲۳]. در نهایت رسوب حاصل شست‌وشو داده و با استفاده از آون خشک گردید.

۲-۳- مطالعات جذب ماده رنگزای متیلن آبی

برای بررسی فرآیند رنگبری ماده رنگزای کاتیونی متیلن آبی، محلولی از ماده رنگزای متیلن آبی (۱۰ mg/l) از طریق انحلال ۱۰ mg از آن در یک لیتر آب مقطر آماده شد و ۱۰۰ میلی‌لیتر از آن به عنوان نمونه برداشته و ۰،۱ گرم از جاذب در حضور آب اکسیژنه به آن افزوده و در مدت زمان‌های معین در دمای اتاق تحت فراصوت قرار داده شد. پس از گذشت مدت زمان مورد نظر نمونه‌گیری کرده و برای جداسازی

بهتر سانتریفوژ شد. غلظت متیلن آبی در طی زمان‌های مختلف با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نور UV اندازه‌گیری شد.

در نهایت با استفاده از رابطه ۱ درصد حذف ماده رنگزای متیلن آبی و با استفاده از رابطه ۲ ظرفیت جذب سطحی کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی محاسبه و تعیین شد.

$$\%R = (C_0 - C_t / C_0) \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = (C_0 - C_t) V / m \quad (2)$$

که در آن C₀ و C_t، غلظت اولیه محلول رنگی و غلظت محلول رنگی در زمان t، V حجم محلول بر حسب لیتر، m مقدار جاذب (g) و q_t ظرفیت جذب سطحی نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی بر حسب (mg.g⁻¹) می‌باشند. در نهایت تاثیر عامل pH بر روی حذف ماده رنگزای متیلن آبی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

۲-۴- روش دستگاهی

جهت بررسی پیوندهای شیمیایی از آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز (FT-IR)، فازهای تشکیل شده و ساختار بلوری نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD, Philips) مجهز به لامپ مس (Cu-Ka) مورد بررسی قرار گرفت و برای تشخیص فازها و اندازه بلورک‌های نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی از نرم‌افزار X' Pert و برای مقایسه و تطبیق پیک‌های به دست آمده از الگوی پراش استاندارد (JCPDS) استفاده شد. ساختار و شکل هندسی خارجی نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی، اختلاف فازها و تغییرات ایجاد شده در نانو کامپوزیت به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نوع گسیل میدانی مدل MIRA3 ساخت شرکت TE-SCAN مطالعه و بررسی شد. خواص مغناطیسی نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی سنتز شده با استفاده از آزمون مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) به وسیله دستگاه LBKFB انجام شد. اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه (SBET) طبق روش BET و با اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطوح مؤثر (BET) با استفاده از دستگاه Belcorp mini II از شرکت Microtrac (Bel Corp ژاپن) انجام شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی پیوند شیمیایی

به منظور بررسی گروه‌های عاملی نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی سنتز شده از آزمون FT-IR (شکل ۱) استفاده شد. در طیف نانوکامپوزیت چارچوب فلز-آلی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂) (HKUST-1@)، بسیاری از پیک‌های مشاهده شده در طیف نانوکامپوزیت مغناطیسی فریت نیکل در بستر سیلیکا

چارچوب فلز-آلی (HKUST-1) و ایجاد تعاملاتی بین گروه‌های آلی چارچوب فلز-آلی با نانوکامپوزیت فریت نیکل در بستر سیلیکا می‌باشد که خود بیان‌گر تشکیل نانوکامپوزیت می‌باشد و از طرفی مقایسه طیف FT-IR نانوکامپوزیت چارچوب فلز-آلی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1) در همین ناحیه با چارچوب فلز-آلی (HKUST-1) مشاهده شد که پیک‌های موجود در این ناحیه در طیف FTIR نانوکامپوزیت چارچوب فلز-آلی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1) افزایش یافته و این به دلیل وجود نانوذرات مغناطیسی فریت نیکل می‌باشد که در چارچوب موجودیت ندارند ولی در نانوکامپوزیت چارچوب فلز-آلی مغناطیسی قابل مشاهده هستند.

۳-۲- بررسی فازی

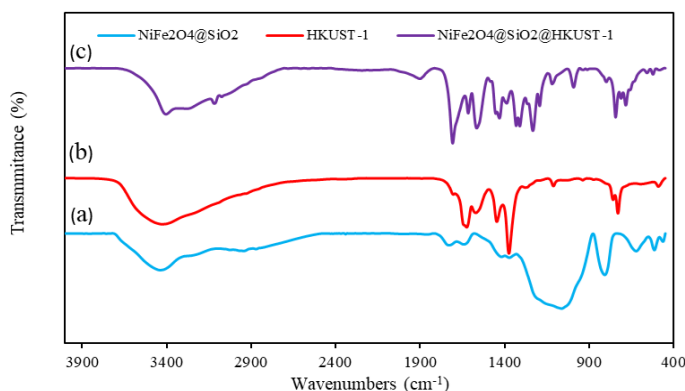
برای بررسی فاز تشکیل شده، اندازه‌گیری فاصله بین صفحات بلوری، اندازه‌گیری متوسط اندازه بلورها و همچنین شناخت ساختار ماده برای نمونه سنتز شده از آنالیز پراش پرتو ایکس استفاده شد. شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده را نشان می‌دهد.

(NiFe₂O₄@SiO₂) و طیف چارچوب فلز-آلی (HKUST-1) مشاهده شده و هم‌پوشانی دارند که این نشان دهنده تشکیل نانوکامپوزیت چارچوب فلز-آلی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1) است. حضور پیک‌هایی در ناحیه ۱۷۰۹-۱۵۸۰ cm⁻¹ به دلیل حضور گروه‌های کربوکسیل (COO⁻) موجود در اتصال دهنده (BTC) و پیک در ناحیه ۱۵۶۳ cm⁻¹ مربوط به پیوند دوگانه (C=C) گروه آروماتیک موجود در اتصال دهنده (BTC) است. به علاوه حضور پیک‌هایی در ناحیه ۶۸۵ و ۷۴۴ cm⁻¹ بیانگر شبکه‌های سیلیس و ارتعاشات کششی گروه‌های (Si-O-Si) می‌باشد. وجود پیک در ناحیه ۴۷۶ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن (Cu-O) و پیک در ناحیه ۵۲۴ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی (Fe-O) است.

خلاصه‌ای از پیک‌های موجود در طیف زیر قرمز نانوکامپوزیت چارچوب فلز-آلی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1) در جدول ۲ آورده شده است [۲۲-۲۷]. همان‌طور که در شکل ۱-۲ مشاهده می‌شود، طیف FT-IR نانوکامپوزیت چارچوب فلز-آلی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1) در ناحیه ۶۰۰-۴۰۰ cm⁻¹ نسبت به طیف FT-IR نانو کامپوزیت فریت نیکل در بستر سیلیکا کاهش شدت پیک‌ها مشاهده می‌شود که این به دلیل حضور

جدول ۲: پیک‌ها و پیوندهای متناظر در طیف FTIR نمونه نانوکامپوزیت چارچوب فلز-آلی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1).

عدد موجی (cm ⁻¹)	پیوند متناظر
۳۴۲۰	آب جذب‌شده یا گروه هیدروکسیل
۱۷۰۹-۱۵۸۰	حضور مولکول‌های آلی موجود در (BTC)
۱۵۶۳	C=C آروماتیک موجود در (BTC)
۷۴۴ و ۱۴۳۶	ارتعاشات کششی (C-H) درون صفحه و ارتعاشات خمشی (O-H)
۴۷۶	ارتعاشات کششی نامتقارن (Cu-O)
۴۰۰-۶۰۰	اسپینل هشت وجهی و چهاروجهی (Ni ²⁺ , Fe ³⁺)
۵۲۶	ارتعاشات کششی نامتقارن (Fe-O)



شکل ۱: طیف زیر قرمز چارچوب فلز-آلی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1).

الگوی XRD و متوسط اندازه بلورکها و همچنین متوسط فاصله بین صفحات بلوری نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتر شده ارائه شده است.

۳-۳- بررسی ریز ساختاری

تصویر گرفته شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل ۳ نمایش داده شده است. شرایط انجام این بررسی نمونه سنتر شده کاملاً خشک و جهت آماده سازی، با طلا پوشش دهی گردید. همان طور که در شکل ۳ الف قابل مشاهده است، شکل ظاهری نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتر شده به صورت میله ای می باشد. شکل ۳ ب تو خالی بودن ذرات میله ای شکل نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتر شده را نشان می دهد؛ که از چیدمان نانو ذرات فریت نیکل قرار گرفته در بستر سیلیکا بر روی چارچوب آلی-فلزی در کنار یکدیگر ایجاد شده اند.

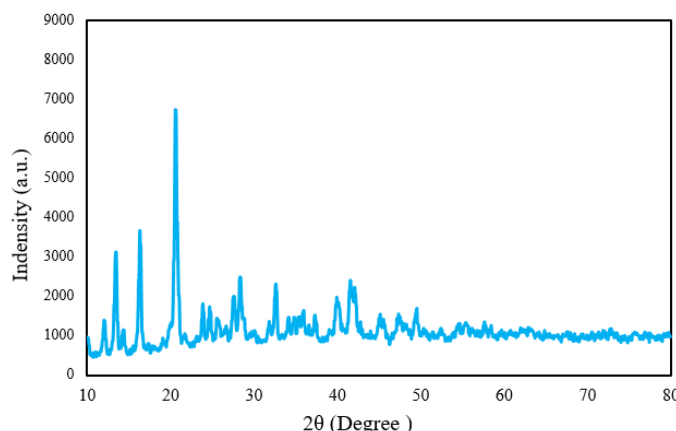
۴-۳- بررسی خواص مغناطیسی

این آزمون جهت اندازه گیری خواص مغناطیسی مواد مغناطیسی به کار می رود. رفتار مغناطیسی مواد مختلف دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس و غیره قابل اندازه گیری است [۳۳]. همان گونه که در شکل ۴ مشاهده می شود نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی سنتر شده دارای خاصیت سوپر پارامغناطیس بوده که از نانو ذرات بسیار کوچک فرومغناطیس (Ni, Fe) تشکیل شده اند.

با توجه به شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه مورد نظر، مبنی بر تشکیل نانو کامپوزیت آلی-معدنی با ساختار بلوری می باشد که پیک های مربوط به فریت نیکل و چارچوب آلی-فلزی ظاهر شده و نیکل فریت قرار گرفته در بستر سیلیکا با ساختار اسپینل مکعبی سنتر شده در گزارشات مطابقت دارد [۲۸-۲۲]. پیک های موجود در زوایای ۲۰-۱۰ درجه نشان دهنده دسته صفحات (۲۰۲)، (۲۰۰) و (۲۰۰) هستند که مربوط به موجودیت چارچوب آلی-فلزی (HKUST-1) می باشد [۲۹، ۲۲]. همچنین وجود پیک هایی در محدوده ۳۰-۲۰ درجه و پیک موجود در ناحیه ۴۰ درجه و ۵۲-۴۵ درجه به ترتیب بیانگر وجود شبکه های سیلیکا و نیکل فریت می باشد که هر کدام به ترتیب نمایانگر دسته صفحات بلوری (۲۰۰)، (۱۱۱)، (۲۰۲)، (۴۰۰) می باشند [۳۲-۳۰]. متوسط اندازه بلورهای به دست آمده برای نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتر شده حدوداً ۲۰ نانومتر می باشد که برای محاسبه متوسط اندازه بلورکها با استفاده از الگوی XRD از رابطه شرر (رابطه ۳) استفاده شده است.

$$t = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (3)$$

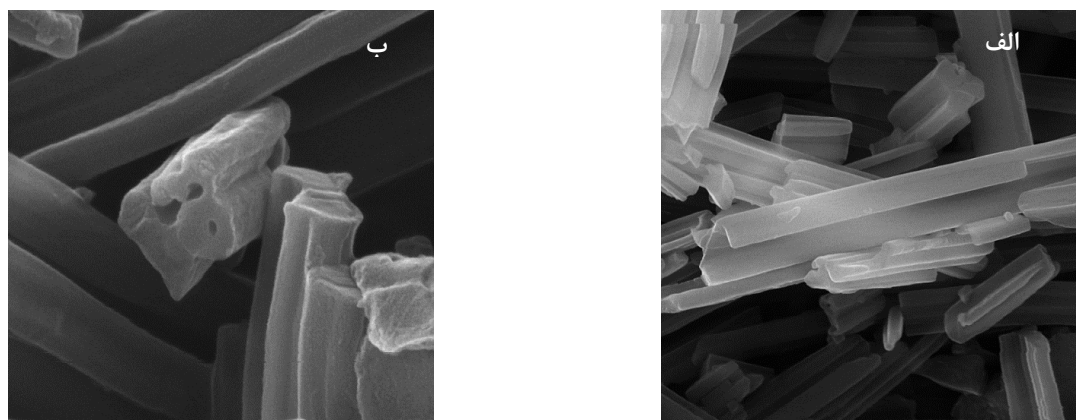
که در این رابطه t اندازه متوسط بلورکها بر حسب نانومتر، λ طول موج پرتو ایکس بر حسب نانومتر، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان و θ محل ظهور پیک در الگوی XRD بر حسب درجه می باشد. در جدول ۳ محل ظهور پیک بیشینه در



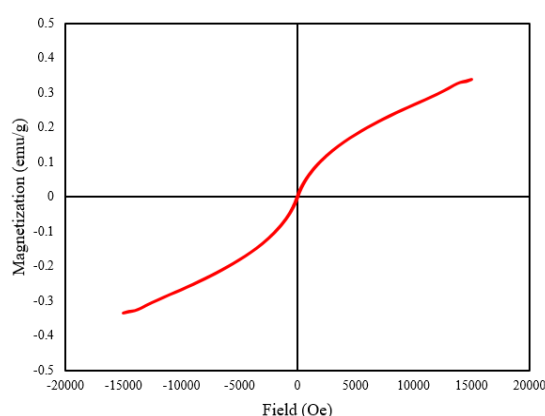
شکل ۴: الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1) تحت شرایط گام دستگاهی ۰,۰۵ درجه در هر ثانیه.

جدول ۳: اندازه های نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1).

نمونه	Peak Pos. (nm)	اندازه کریستال ها (nm)	فاصله صفحات (nm)
NiFe ₂ O ₄ @SiO ₂ @HKUST-1	۱۹,۹	۲۰,۵	۴,۴۵



شکل ۳: تصویر SEM نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی ۱۰٪ (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1)، قدرت تفکیک ۱ μm و وضوح تصویر (۳۰ KV در ۳ nm).



شکل ۴: نمودار VSM نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1) در شرایط میدان اعمالی ۱،۵ تسلا.

نانو لوله‌ها، نانو الیاف و غیره از اهمیت بالایی برخوردار است. با دانستن مساحت سطح یک مولکول می‌توان به سطحی که آن مولکول را اشغال می‌کند محاسبه و براساس آن میزان ماده جذب شده و مساحت کل نمونه را اندازه‌گیری کرد [۳۴]. مساحت سطح نمونه نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده توسط آزمون BET اندازه‌گیری و نتایج آن در جدول ۵ ارائه شده است. طبق نتایج به دست آمده مساحت سطح نمونه برابر $37.87 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ، حجم کل حفرات برابر $0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ و میانگین قطر حفرات برابر 7.28 nm است که نوع تخلخل از نوع مزو می‌باشد.

جدول ۴: نتایج مغناطیسی حاصل شده نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی.

نمونه	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
NiFe ₂ O ₄ @SiO ₂ @HKUST-1	۰٫۳۴	۰٫۰۰۳۹	۰٫۰۰۳۵

نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده دارای خاصیت سوپر پارا مغناطیس می‌باشد این مواد به طور ذاتی غیرمغناطیس و تک دومین هستند ولی با قرار گرفتن در حضور یک میدان مغناطیسی خارجی، دارای خاصیت مغناطیسی می‌شوند. در جدول ۴ نتایج مغناطیسی حاصل شده از آزمون VSM ارائه شده است. این پارامترها عبارتند از اشباع مغناطیسی (M_s)، گشتاور پسماند (M_r) و نیروی وادارندگی (H_c) که با توجه به نمودار VSM نمونه سنتز شده به دست می‌آیند. این نتایج حاصل شده برای نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی سنتز شده با گزارش‌های قبلی برای نانوذرات نیکل فریت قرار گرفته در بستر سلیکا تطابق داشته و صحت سنتز را تایید می‌کند [۳۰-۳۲].

۳-۵- اندازه‌گیری سطح ویژه

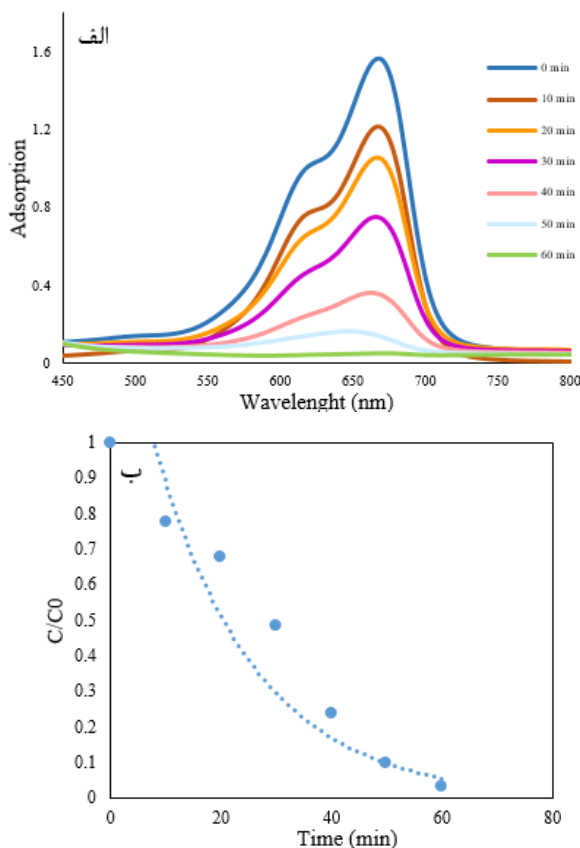
اندازه‌گیری دقیق مساحت سطح و تخلخل در بسیاری از کاربردها مانند کاتالیزورها، نانو جاذب‌ها، ترکیبات و افزودنی‌ها، مواد دارویی و صنایع غذایی و همچنین در نانو ساختارهایی نظیر نانو ذرات فلزی،

جدول ۵: نتایج آزمون BET نمونه.

نمونه	مساحت سطح ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	حجم حفرات ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	قطر حفرات (nm)	نوع حفرات
NiFe ₂ O ₄ @SiO ₂ @HKUST-1	۳۸,۸۷	۰,۱	۷,۲۸	مزومخلخل

۳-۶-۲ آزمایشات جذب

در این پژوهش از نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1) سنتز شده به عنوان جاذب موثر و جدید برای حذف ماده رنگزای کاتیونی متیلن آبی از محلول آبی استفاده شد. حذف ماده رنگزای متیلن آبی بدون استفاده از نور UV و در شرایط محیطی آزمایشگاهی و همچنین بررسی اثر pH مورد مطالعه قرار گرفت که با استفاده از دستگاه طیفسنج طول موج آن‌ها طی زمان اندازه‌گیری و ارائه شده است.



شکل ۵: الف) نمودار طیف جذبی متیلن آبی طی زمان، ب) تغییرات غلظت متیلن آبی طی زمان در حضور نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1) در pH=۶ و مقدار ۰,۱ گرم جاذب.

۳-۶-۲ بررسی اثر pH بر جذب

اثر pH در مقدار جذب ماده رنگزای متیلن آبی بر روی نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1) در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود با افزایش pH، مقدار ماده رنگزای جذب شده بر روی نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1) کاهش می‌یابد. pH بهینه برای نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1) ۳ می‌باشد. در محیط‌های اسیدی گروه‌های عاملی نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی، پروتونه شده و سبب ایجاد بارهای مثبت در سطح این نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی می‌گردد و

۳-۶-۱ بررسی جذب نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی

مغناطیسی سنتز شده

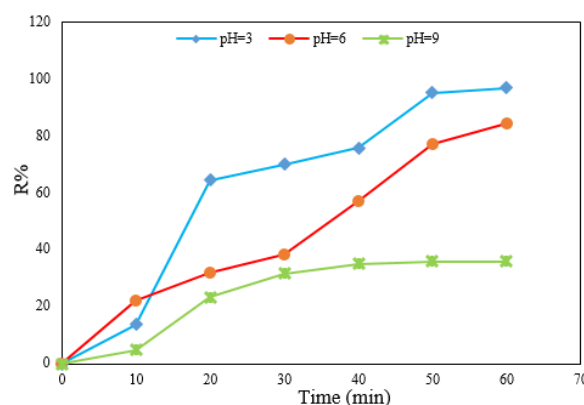
شکل ۵ نمودار حذف ماده رنگزای متیلن آبی طی زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. برای بررسی حذف این ماده رنگزا با استفاده از جاذب نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده، از ماده رنگزای متیلن آبی که مشخصات آن در جدول ۱ ارائه شده است، استفاده شد. شرایط جذب ماده رنگزای متیلن آبی بر روی جاذب مورد نظر به صورت زیر است؛ غلظت ۱۰ ppm ماده رنگزا و مقدار ۰,۱ گرم نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1) در pH=۶ و در حضور کاتالیزور آب اکسیژنه می‌باشد. نتایج حاصل شده از دستگاه طیفسنج در شکل ۵ الف نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی پس از گذشت ۶۰ دقیقه به درصد جذب حدود ۹۶,۶۴٪ رسید، این بیانگر آن است که جاذب نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده برخلاف سطح ویژه پایین ($37,78 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) جاذبی مناسب برای ماده رنگزای متیلن آبی می‌باشد. تغییرات غلظت ماده رنگزای متیلن آبی طی زمان در شکل ۵ ب نمایش داده شده است. نمودار حاصل حاکی از آن است که ابتدا به سرعت در ۳۰ دقیقه ابتدایی غلظت ماده رنگزای متیلن آبی کاهش می‌یابد، این بیانگر آن است که در زمان‌های اولیه مکان‌های فعال نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی خالی بوده در نتیجه مولکول‌های ماده رنگزای متیلن آبی جذب نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی می‌شود و با گذشت زمان مکان‌های فعال نانوکامپوزیت پر شده و در نتیجه در ۶۰ دقیقه بعد غلظت ماده رنگزای متیلن آبی با سرعت کمتری کاهش می‌یابد.

۳-۶-۳- بررسی اثر پراکسید هیدروژن و نانوکامپوزیت چارچوب

آلی- فلز بر جذب

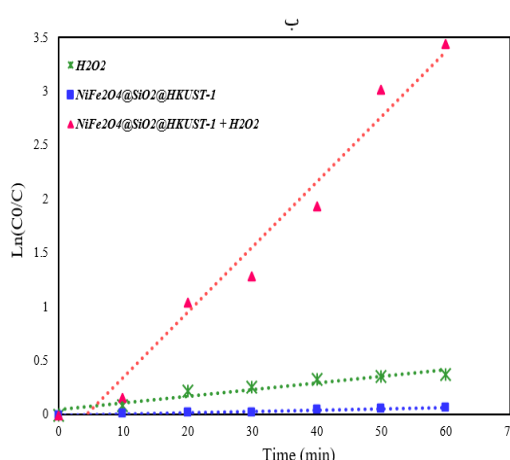
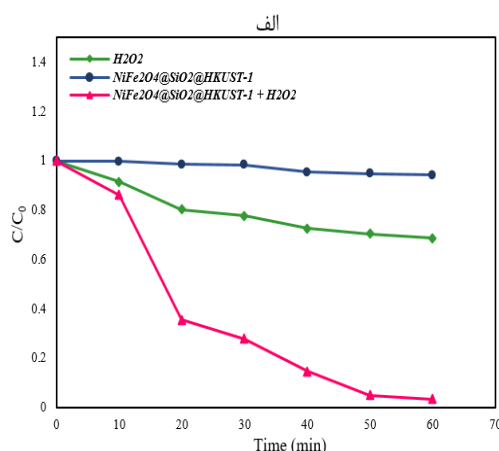
یکی از اهداف اصلی این پژوهش به دست آوردن دانش در مورد روند جذب و تجزیه ماده رنگزای متیلن آبی توسط نانوکامپوزیت چارچوب آلی- فلزی سنتز شده می‌باشد. با توجه به بررسی مطالعات و پژوهش‌های گزارش شده پیش‌بینی شد که عملکرد H_2O_2 و جاذب سنتز شده به تنهایی بسیار کم خواهد بود. لذا برای اطمینان بیشتر، عملکرد آنها به تنهایی و مقایسه نتایج حاصله با نانوکامپوزیت سنتز شده در حضور کاتالیزور پراکسید هیدروژن مورد آزمایش و بررسی قرار گرفت.

آزمایشات مقایسه‌ای در این بخش در شرایط واکنش $pH=3$ ، غلظت محلول رنگی 10 mg.g^{-1} ، با استفاده از پراکسید هیدروژن تنها، جاذب نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده تنها و جاذب سنتز شده در حضور H_2O_2 انجام شد. نتایج این آزمایش در شکل ۷ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که پراکسید هیدروژن به تنهایی یک فرآیند مؤثر برای جذب و حذف ماده رنگزای متیلن آبی نیست. میزان رنگ‌بری کم و ناچیز مشاهده شده ممکن است به دلیل توانایی اکسایش با رادیکال هیدرکسیل باشد؛ هنگامی که جاذب به تنهایی استفاده شد جذب ماده رنگزا کمتر از ۱۰٪ مشاهده گردید؛ این به دلیل قابلیت جذب نانوکامپوزیت سنتز شده می‌باشد. با این حال، حضور هم‌زمان کاتالیزور H_2O_2 و نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی سنتز شده بازده رنگ‌بری در ۶۰ دقیقه ۹۷٪ بود. با توجه به نتایج می‌توان گفت که حضور نانوکامپوزیت سنتز شده، توانایی اکسایش H_2O_2 را از طریق واکنش بین فریت نیکل قرار گرفته در بستر سیلیکا متصل شده به چارچوب آلی-فلزی و هیدروژن پراکسید برای حذف ماده رنگزای متیلن آبی به میزان قابل توجهی بهبود داده است [۳۸-۴۱].



شکل ۶: اثر pH بر روی جذب ماده رنگزای متیلن آبی توسط نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی ($NiFe_2O_4@SiO_2@HKUST-1$).

همچنین در این محیط غلظت H^+ و در pHهای بازی غلظت OH^- در محلول افزایش می‌یابد و افزایش غلظت این یون‌ها باعث افزایش کاهش بازده حذف ماده رنگزا می‌شود. محیط اسیدی به دلیل افزایش غلظت H^+ و وجود پراکسید هیدروژن (H_2O_2) در محلول باعث افزایش بازده حذف و جذب ماده رنگزای متیلن آبی بر روی نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده می‌شود. در pHهای بازی آهن (III) موجود در محیط به صورت $Fe(OH)_3$ رسوب کرده و سبب تجزیه آب اکسیژنه به آب و اکسیژن می‌شود. علاوه بر این تشکیل کمپلکس‌های آهن (II) در pHهای بالاتر سبب کاهش غلظت آن در محیط می‌شود، در مقابل از تولید دوباره آهن (II) توسط واکنش Fe^{3+} و (H_2O_2) در pHهای اسیدی تر جلوگیری می‌شود بنابراین pHهای اسیدی به عنوان pH بهینه در نظر گرفته می‌شود [۳۵-۳۷]. در نتیجه پیوند الکتروستاتیکی بین نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی و ماده رنگزای متیلن آبی ایجاد شده که این سبب حذف و جداسازی ماده رنگزا توسط نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده می‌گردد.



شکل ۷: الف) رنگ‌بری ماده رنگزای متیلن آبی در شرایط مختلف و ب) بررسی سینتیک حذف ماده رنگزای متیلن آبی در شرایط مختلف.

۷-۲- بررسی ایزوترم‌های جذب

برای بررسی رفتار جاذب سنتز شده، رابطه‌ای بین جذب شونده و سطح جاذب هم چنین نحوه برهم‌کنش جذب شونده با جاذب نیازمند روابطی است که برای بررسی این رفتار از ایزوترم‌های جذب استفاده می‌شود. برای بررسی ایزوترم‌های جذب رابطه‌های مختلفی وجود دارد. این ایزوترم‌ها شامل ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ و تمکین و غیره می‌باشد، در این پژوهش برای بررسی ایزوترم حاکم بر فرآیند جذب از دو ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ با روابط زیر استفاده شده است [۴۲]. مدل ایزوترم جذب لانگمیر با رابطه ۴ بررسی و محاسبه و متغیرهای آن در جدول ۶ ارائه شده است.

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

ایزوترم جذب لانگمیر بر اساس جذب تک‌لایه ماده جذب شونده که در اینجا ماده رنگزای متیلن آبی بوده، بر روی سطح جاذب است و بیان کننده آن است که هیچ گونه واکنشی بین مولکول‌های جذب شونده و جاذب رخ نمی‌دهد. در این رابطه، C_e غلظت ماده رنگزا در هنگام تعادل q_e (mg.l⁻¹) مقدار ماده جذب شده بر واحد جرم ماده جاذب، q_i بیشینه ظرفیت جذب بر روی نانو کامپوزیت چارچوب آلی- فلزی مغناطیسی سنتز شده و K_L ثابت لانگمیر بوده که به انرژی جذب اشاره دارد.

مدل ایزوترم فروندلیچ با رابطه ۵ بررسی و محاسبه و متغیرهای آن در جدول ۶ ارائه شده است. ایزوترم جذب فروندلیچ بر اساس جذب چندلایه و به صورت ناهمگن ماده جذب شونده بر روی جاذب سنتز شده است که هر چه $1/n$ به صفر نزدیک‌تر باشد نشان‌دهنده جذب ناهمگن بوده و اگر مقدار $1/n < 1$ ، $0.1 < 1/n$ باشد فرآیند جذب مطلوب است [۴۳].

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n_F) \ln C_e \quad (۵)$$

در رابطه بالا C_e غلظت ماده رنگزا در هنگام تعادل q_e (mg.l⁻¹) مقدار ماده جذب شده بر واحد جرم ماده جاذب، $1/n$ عامل ناهمگنی که بیانگر نوع و شدت جذب می‌باشد و K_F ثابت ایزوترم فروندلیچ

می‌باشد.

با توجه به جدول ۶ و مقدار به دست آمده K_L فرآیند نامطلوب بوده زیرا K_L به دست آمده بزرگ‌تر از یک است. از طرفی چون مقدار $1/n$ به دست آمده بین ۱ و صفر می‌باشد در نتیجه فرآیند مطلوب بوده و چون به صفر نزدیک‌تر است بیان‌گر مطلوبیت فرآیند جذب می‌باشد. از طرفی با مقایسه ضرایب همبستگی (R^2) هر دو مدل ایزوترم مورد بررسی که در جدول ۶ مشاهده می‌شود R^2 ایزوترم جذبی لانگمیر بزرگ‌تر از ۰.۹ بوده که به خوبی با داده‌های تجربی تطبیق دارد. مدل لانگمیر به عنوان مدل ایزوترم مناسبی برای فرآیند جذب ماده رنگزای متیلن آبی توسط نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده انتخاب شد که بیانگر جذب یک تک لایه از متیلن آبی بر روی نانوکامپوزیت چارچوب آلی- فلزی مغناطیسی می‌باشد.

۸-۳- بررسی مدل‌های سینتیکی جذب

سینتیک جذب برای تعیین سازوکار و مرحله تعیین‌کننده سرعت نانوکامپوزیت چارچوب آلی- فلزی مغناطیسی سنتز شده و کنترل فرآیندهای جذب استفاده می‌شود [۴۴]. مدل‌های سینتیکی متفاوتی وجود دارد که در این پژوهش برای تطبیق بهتر داده‌های تجربی فرآیند جذب ماده رنگزای متیلن آبی توسط نانو کامپوزیت آلی- فلزی مغناطیسی سنتز شده از سینتیک شبه درجه اول و دوم برای بیان کمی سینتیک جذب استفاده شده است. مدل سینتیکی شبه درجه اول با رابطه ۶ بیان کننده نفوذ به داخل تک‌لایه رخ می‌دهد و تغییرات مقدار جذب با زمان، با تعداد مکان‌های اشغال نشده جاذب متناسب می‌باشد.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (۶)$$

در رابطه ۶، K_1 ثابت تعادلی سرعت سینتیکی شبه درجه اول (min^{-1})، q_e مقدار ماده رنگزا جذب شده در حالت تعادل (mg/g) و q_t مقدار ماده رنگزای جذب شده در زمان t (mg/g) است.

جدول ۶: متغیرهای مدلی ایزوترم‌های بررسی شده برای جذب ماده رنگزای متیلن آبی توسط نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده.

متغیرها		ایزوترم	
q_L	K_L	R^2	لانگمیر
۳۳،۴۳	۱،۸۵۸	۰،۹۸۳۶	
q_L	K_L	R^2	فروندلیچ
۲،۱۱۱	۰،۳۲۴۶	۰،۸۲۵۴	

مشاهده می‌شود برای محیط اسیدی و محیط بازی ضریب همبستگی برای معادله سینتیکی مرتبه دوم بیشترین مقدار و در $\text{pH}=6$ ضریب همبستگی برای رابطه سینتیکی مرتبه اول بیشترین مقدار را دارد. بنابراین این نتایج نشان می‌دهد که جذب در محیط اسیدی و بازی از معادله سینتیکی مرتبه دوم پیروی می‌کند که در این مدل سینتیکی فرض بر آن است که فرآیند جذب به وسیله جذب شیمیایی است.

جدول ۸ ظرفیت جذب نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده را با انواع جاذب‌های مختلف استفاده شده برای حذف مواد رنگزا مقایسه می‌کند. سو^۱ و همکارانش برای جذب و حذف ماده رنگزای متیلن آبی، نانوکامپوزیت مغناطیسی ($0.9 \text{ NiFe}_2\text{O}_4 @ 0.1$) با نسبت مولی نیترات نیکل به نیترات آهن ۱:۲ و در حضور تترائیل ارتوسیلیکا در دمای اتاق و شرایط کلسینه دمای 400°C با سرعت 3°C.min^{-1} به مدت ۲ ساعت سنتز کردند. برای جذب آلاینده 0.5 گرم جاذب سنتز شده را به 20 میلی لیتر محلول ماده رنگزا در دمای اتاق افزوده و در مدت زمان تماس ۲۴ ساعت جذب مورد بررسی قرار گرفت [۴۶].

1- Guodong Su

مدل سینتیکی شبه درجه دوم با رابطه ۷ بیان کننده جذب شیمیایی با سرعت کندکننده است که جذب سطحی را کنترل می‌کند که در آن مجذور تعداد مکان‌های اشغال نشده در جاذب با سرعت اشغال مکان‌های جذب شده متناسب است.

$$t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + t/q_e \quad (7)$$

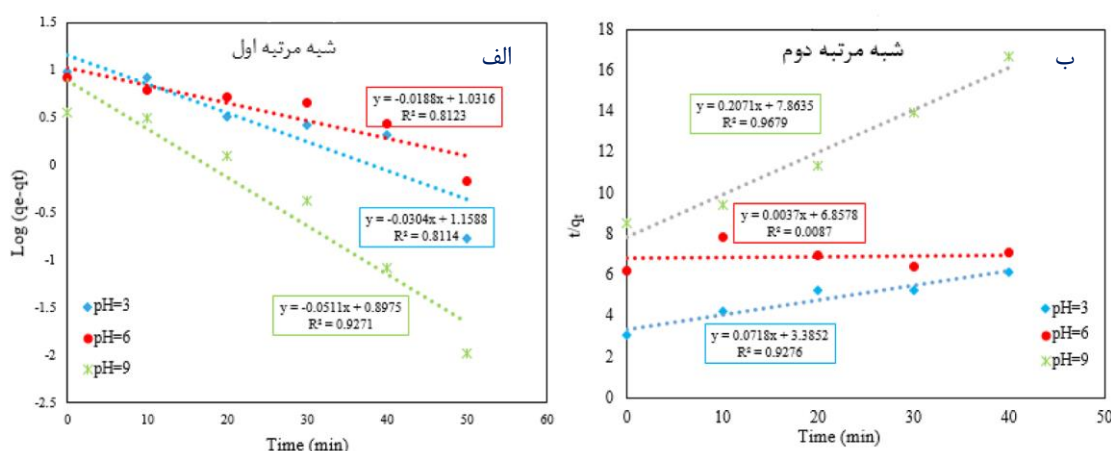
که در این رابطه K_2 ثابت تعادلی سرعت سینتیکی درجه دوم و بر حسب $(\text{g/mg} \cdot \text{min})$ است. عامل‌های q_e و q_t به ترتیب بیان‌گر مقدار ماده رنگزا جذب شده در حالت تعادل و مقدار ماده رنگزا جذب شده در زمان t و بر حسب (mg/g) است. منحنی‌های مربوط به مدل‌های سینتیکی درجه اول و دوم برای جذب ماده رنگزای متیلن آبی در pHهای متفاوت در شکل ۸ و متغیرهای آن‌ها در جدول ۷ محاسبه و ارائه شده است.

متغیرهای سینتیکی فرآیندهای جذب سطحی ماده رنگزای متیلن آبی توسط نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی بررسی شده در جدول ۷ ارائه شده است.

نتایج به دست آمده از نمودارهای سینتیک جذب، ضریب همبستگی در pH های متفاوت، متفاوت خواهد بود. همان‌طور که

جدول ۷: متغیرهای سینتیک‌های بررسی شده برای جذب ماده رنگزای متیلن آبی توسط نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده.

مدل‌ها	متغیرها								
	$\text{pH}=9$		$\text{pH}=6$		$\text{pH}=3$				
شبه مرتبه اول	q_e	K_1	R^2	q_e	K_1	R^2	q_e	K_1	R^2
	۹,۸۹۷	۰,۱۱۷۷	۰,۹۲۷	۱۰,۷۵۴۷	۰,۰۴۳۳	۰,۸۱۱	۱۴,۴۱۴۵	۰,۰۷	۰,۸۱۲۳
شبه مرتبه دوم	q_e	K_1	R^2	q_e	K_1	R^2	q_e	K_1	R^2
	۴,۸۲۸۶	۰,۰۰۵۴	۰,۹۶۷	۲۷۰,۲۷	۰,۰۰۰۲	۰,۰۰۸۷	۱۳,۹۳	۰,۰۰۱۵	۰,۹۲۷۶



شکل ۸: مدل سینتیکی جذب ماده رنگزا توسط نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده (الف) سینتیک شبه مرتبه اول و (ب) سینتیک شبه مرتبه دوم.

جدول ۸: مقایسه ظرفیت جذب چارچوب آلی-فلزی سنتز شده با دیگر چارچوب‌های آلی-فلزی گزارش شده.

منبع	ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب
پژوهش حاضر	۳۳,۴۳	NiFe ₂ O ₄ @SiO ₂ @HKUST-1
[۴۶]	۲۶,۵	0.9NiFe ₂ O ₄ /0.1SiO ₂
[۴۷]	۱۷۷,۸	Ni@MOF-74(Ni)
[۴۸]	۳۷۰,۲	γ-Fe ₂ O ₃ /C@HKUST-1

۴- نتیجه‌گیری

به طور خلاصه در این پژوهش نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1) با نسبت وزنی نیکل فریت به بستر سیلیکا (۹۰-۱۰) به روش خودآرایی درجا که از جمله روش‌های سنتز سبز می‌باشد، تهیه و شناسایی گردید. پس از مرحله شناسایی، کاربرد رنگبری نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده برای حذف ماده رنگزای متیلن آبی که یک آلاینده رنگی زیست‌محیطی می‌باشد استفاده شد. برای شناسایی ساختار نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده از روش‌های دستگاهی XRD، SEM، VSM و BET استفاده شد. به منظور دستیابی بهتر و بالاترین مقدار حذف ماده رنگزای متیلن آبی اثر pH مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. طبق نتایج به دست آمده از این پژوهش، با یک روش ساده، کم هزینه، کم خطر و همچنین کاهش آلودگی‌های ناشی از سنتز با استفاده از مواد زیست سازگار، نانو کامپوزیت سه‌تایی چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1) سنتز شده که دارای خاصیت سوپراپامغناطیس است. این نانو کامپوزیت سنتز شده توانایی بازیابی به وسیله یک میدان مغناطیسی ساده را دارد. نتایج رنگبری توسط این نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده نشان داد که در محیط اسیدی، زمان تماس ۶۰ دقیقه و مقدار جاذب ۰,۱ گرم مناسب‌ترین مقادیر برای دستیابی به بیشینه ظرفیت جذب ماده رنگزای متیلن آبی توسط نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده، می‌باشند.

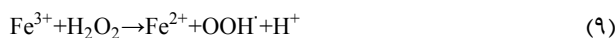
از این رو برای تعیین ایزوترم جذب، ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که جذب ماده رنگزای متیلن آبی بر روی جاذب سنتز شده با مدل ایزوترم جذبی لانگمیر تطبیق بهتری دارد. برای بررسی سینتیک جذب از مدل‌های سینتیک جذب شبه مرتبه اول و دوم استفاده شد که رابطه‌های سینتیکی نشان داد فرآیند جذب در pHهای متفاوت، مختلف خواهد بود. بر اساس نتایج به دست آمده نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1) گزینه مناسبی برای حذف ماده رنگزای کاتیونی متیلن آبی می‌باشد.

بنابراین در این پژوهش برای جذب بیشتر ماده رنگزا، چارچوب آلی-فلزی برپایه‌ی مس بر روی نانوکامپوزیت مغناطیسی (NiFe₂O₄@SiO₂) قرار داده شد و در نهایت با استفاده مقدار کم‌تری از نانوکامپوزیت سنتز شده و در حضور پراکسید هیدروژن مدت زمان تماس به ۱ ساعت کاهش و بازده جذب افزایش داده شد. اگرچه شرایط جذب و حذف مواد رنگزا یکسان نیست ولی داده‌های ذکر شده در جدول نشان می‌دهد که نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده در پژوهش حاضر می‌تواند یک جاذب امیدوار کننده برای حذف مواد رنگزا باشد.

۳-۹- سازوکار حذف متیلن آبی با استفاده از چارچوب فلز-آلی

آلی (NiFe₂O₄@SiO₂@HKUST-1)

سازوکار حذف ماده رنگزای متیلن آبی از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت چارچوب فلز-آلی حاوی نانوذرات مغناطیسی، در حضور هیدروژن پراکسید به عنوان یک اکسنده قوی، به این صورت است که به دلیل وجود آهن (II) و هیدروژن پراکسید در محیط رادیکال هیدروکسید تولید می‌شود. رادیکال هیدروکسید به سرعت و به صورت غیرانتخابی به ساختار آلی ماده رنگزا حمله کرده و ترکیب آلی را به آب و دی‌اکسید کربن و یون‌های معدنی تبدیل می‌کند. در خلال این واکنش یون‌های فرو (II) به یون آهن (III) فریک و اکسید تبدیل می‌شود (رابطه‌های ۱۲-۸) [۴۷-۴۹].



تشکر و قدردانی

آقای دکتر شیدوش وکیلی پور عضو هیأت علمی دانشکده علوم و فنون نوین دانشگاه تهران صمیمانه تشکر و قدردانی می شود.

از حمایت‌های پژوهشگاه رنگ قدردانی می‌گردد. همچنین از جناب

۵- مراجع

۱. سید م. احمدیان، ع. امانی قدیم، ف. بی پیر، سنتز چارچوب فلزی-آلی بر پایه فلز تیتانیوم و بررسی فعالیت آن در حذف کاتالیزوری نوری ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۹ از محلول آبی. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۸) ۱۳، ۲۶۵-۲۵۳.
2. M. A. Rauf, S. S. Ashraf, Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chem. Eng. J.* 151(2009), 10-18.
3. Z. Aksu, Application of biosorption for the removal of organic pollutants. *Process Bio.* 40 (2005), 997-1026
4. M. Carotenuto, G. Lofrano, A. Siciliano, F. Aliberti, M. Guida, TiO₂ photocatalytic degradation of caffeine and ecotoxicological assessment of oxidation by products. *Glob. Nest.* 16 (2014), 265-275.
5. S. T. Ong, P. S. Keng, W. N. Lee, S. T. Ha, Y. T. Hung, Dye waste treatment. *Water.* 3(2011), 157-176.
۶. ا. وکیلی تهر، ح. گنجی دوست، ب. آیتی، حذف کاتالیزوری نوری ماده رنگزای آزوبی اسید قرمز ۱۴ از آب به وسیله نانوکامپوزیت مغناطیسی (TiO₂/Fe₃O₄/CNT). نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۸) ۱۳، ۸۷-۷۵.
۷. ج. تفرشی، ح. فشندی، غ. امینی ارشاد، اصلاح غشا پلی سولفون با استفاده از نانوذره صمغ دانه ریحان به منظور حذف ماده رنگزای متیلن آبی از پساب. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۹) ۱۴، ۳۹-۲۵.
8. L. Yongxin, Sh. Wang, Y. Lu, Y. Zhao, Y. Zhang, G. Xu, J. Zhang, Zh. Fang, W. Xu, X. Chen, Loading Control of Metal-Organic Frameworks in Fe₃O₄@ MOFs Series Composite Adsorbents for Optimizing Dye Adsorption. *Indus Eng. Chem Res.* 49(2019), 22244-22249.
9. Ch. Lanjun, X. Ding, J. Huo, S. El Hankari, D. Bradshaw, Facile synthesis of magnetic macroporous polymer/MOF composites as separable catalysts. *Mater Scie.* 1(2019), 370-382.
10. H. Xufang, Q. Liu, Y. Wu, Zh. Deng, J. Long, Ch. Deng, Magnetic metal-organic frameworks containing abundant carboxylic groups for highly effective enrichment of glycopeptides in breast cancer serum. *Tala.* 204(2019), 446-454
11. K. Mohamedally, Magnetic metal-organic frameworks. *Chem Soci Reviews.* 5(2009), 1353-1379.
12. M. Mark, D. J. Price, Molecular magnetism. *Annu Repo Section" A"* 103 (2007), 20-38.
13. A. A. Ajibola, I. O. Adeoye, O. S. Bello, Metal organic frameworks as adsorbents for dye adsorption: overview, prospects and future challenges. *Toxi & Enviro Chemistry.* 10(2012), 1846-1863.
14. E. Guillermo Mínguez, E. Coronado, Magnetic functionalities in MOFs: from the framework to the pore. *Chem Soc Reviews.* 2(2018), 533-557.
15. K. Fei, Y. Yuan, L. Qiu, Y. Shen, A. Xie, J. Zhu, X. Tian, L. Zhang, Facile fabrication of magnetic metal-organic framework nanocomposites for potential targeted drug delivery. *Mater Chem.* 11 (2011), 3843-3848.
16. Zh. Qing, X. Yu, F. Tsai, M. Ning, L. Huan-Li, Y. Han, L. Xie, T. Jiang, D. Shi, Y. Xiong, Magnetic MOF for AO7 Removal and Targeted Delivery. *Crys.* 6 (2018), 250.
17. N. M. Mahmoodi, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, J. Abdi, In situ deposition of Ag/AgCl on the surface of magnetic metal-organic framework nanocomposite and its application for the visible-light photocatalytic degradation of Rhodamine dye. *Haza Mater* 378 (2019), 120741.
18. J. Abdi, N. M. Mahmoodi, M. Vossoughi, I. Alemzadeh, Synthesis of magnetic metal-organic framework nanocomposite (ZIF-8@ SiO₂@ MnFe₂O₄) as a novel adsorbent for selective dye removal from multicomponent systems. *Micro and Meso Mater.* 273 (2019), 177-188.
19. X. Wang, M. Xiaomin, P. Huang, J. Wang, T. Du, X. Du, X. Lu, Magnetic Cu-MOFs embedded within graphene oxide nanocomposites for enhanced preconcentration of benzenoid-containing insecticides. *Tala.* 181(2018), 112-117.
20. X. Zhao, L. Shuangliu, Zh. Tang, H. Niu, Y. Cai, W. Meng, W. Fengchang, J. P. Giesy, Synthesis of magnetic metal-organic framework (MOF) for efficient removal of organic dyes from water. *Scien reports.* 5(2015), 11849.
21. H. M. Thanh, N. Thi Thanh Tu, N. Phi Hung, T. N. Tuyen, T. X. Mau, D. Q. Khieu, Magnetic iron oxide modified MIL-101 composite as an efficient visible-light-driven photocatalyst for methylene blue degradation. *Poro. Mate.* 6 (2019), 1699-1712.
22. M. Gharagozlou, Study on the influence of annealing temperature and ferrite content on the structural and magnetic properties of x (NiFe₂O₄)/(100- x) SiO₂ nanocomposites. *Alloy Comp.* 1(2010), 217-223.
23. T. Takashi, K. Liang, K. Okada, R. Ricco, J. Styles, Y. Tokudome, Y. Horiuchi, Positioning of the HKUST-1 metal-organic framework (Cu₃ (BTC)₂) through conversion from insoluble Cu-based precursors. *Inorg. Chem. frontiers.* 5 (2015), 434-441.
24. J. Huo, M. Brightwell, E. Hankari, A. Garai, D. Bradshaw, A versatile, industrially relevant, aqueous room temperature synthesis of HKUST-1 with high space-time yield. *Mate. Chem. A.* 1(2013), 15220-15223
25. T. Peng, X. Y. Xie, X. Q. Liu, T. Pan, Ch. Gu, P. F. Chen, J. Yu Zhou, Y. Pan, L. B. Sun, Fabrication of magnetically responsive HKUST-1/Fe₃O₄ composites by dry gel conversion for deep desulfurization and denitrogenation. *Hazard. Mate.* 321(2017), 344-352.
26. J. Manuel, B. B. Caruzi, G. Andreoli, R. Samulewski, Al. Bail, F. A. Scacchetti, F. M. Bezerra, In-situ direct synthesis of hkust-1 in wool fabric for the improvement of antibacterial properties. *Poly.* 11 (2019), 713.
27. V. Gargiuloa, F. Raganati, P. Ammendolaa, M. Alfea, R. Chironea, HKUST-1 Metal Organic Framework as CO₂ Adsorbent in a Sound Assisted Fluidized Bed. *Chem. Eng. Trans.* 43 (2015) 1087-1092.
28. T. Saemian, M. Gharagozlou, M. Hossaini Sadr, S. Naghibi, Synthesis of CoFe₂O₄@ Cu₃ (BTC)₂ nanocomposite as a magnetic metal-organic framework. *Polyhedron.* 174 (2019), 114163.
29. T. Toyao, K. Liang, K. Okada, R. Ricco, M. J. Styles, Y. Tokudome, Y. Horiuchi, Positioning of the HKUST-1 metal-organic framework (Cu₃ (BTC)₂) through conversion from

- insoluble Cu-based precursors. *Inorg chem frontiers*. 5(2015), 434-441.
30. T. Toyao, M. J. Styles, T. Yago, M. M. Sadiq, R. Riccò, S. Kiyonori, Y. Horiuchi, M. Takahashi, M. Matsuoka, P. Falcarg, Integrating magnetic nanoparticles into HKUST-1 (Cu₃ (BTC) 2) via conversion from a Cu-based ceramic: a novel approach for development of magnetically recyclable catalysts. *Cryst Eng Comm*. 1 (2016), 1-184.
 31. S. Patel, M. Saleem, D. Varshney, Structural and optical properties of NiFe₂O₄ synthesized via green technology. *AIP Conf Proc*. 1(2018), 1953.
 32. E. Perez, C. Gomez-Polo, S. Larumbe, J. I. Perez-Landazabal, V. Sagredo, Structural and magnetic properties of NiFe₂O₄ and NiFe₂ O₄/SiO₂ nanoparticles prepared by Sol-Gel combustion. *Revi Mexi*. 2(2012), 104-107.
 33. S. Foner, Vibrating sample magnetometer. *Rev of Scie Instr*. 7 (1956), 548-548.
 34. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers. *Amer Chem soci*. 60(1938), 309-319.
 35. K. y. Lin, H. A. Chang, Ch. J. Hsu, Iron-based metal organic framework, MIL-88A, as a heterogeneous persulfate catalyst for decolorization of Rhodamine B in water. *RSC Adv*. 41 (2015), 32520-32530.
 36. Q. Zhang, S. Cheng, H. Xia, L. Zhang, J. Zhou, X. Jiang, W. Hu, Q. Chen, Removal of Congo red and methylene blue using H₂O₂ modified activated carbon by microwave regeneration: isotherm and kinetic studies. *Mater Res Expr*. 10 (2019), 105521.
 37. H. Jianchuan, Y. Zhang, X. Zhang, Y. Huang, Highly efficient Fenton and enzyme-mimetic activities of NH 2-MIL-88B (Fe) metal organic framework for methylene blue degradation. *Sci reports*. 1(2018), 1-8.
 38. M. Idrissi, Y. Miyah, Y. Benjelloun, M. Chaouch, Degradation of crystal violet by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/Clay catalyst with H₂O₂. *Mater Environ Sci*. 7(2016), 50-58.
 39. G. Moreno, A. Ortega, M. C. Bernini, A. García Blanco, S. G. Marchetti, B. Barbero, G. E. Narda, Influence of different activation strategies on the activity and stability of MIL-53 (Fe) as a dark-Fenton heterogeneous catalyst. *Micro and Meso Mater*. (2020), 110267.
 40. K. Ventura, R. Arrieta, M. Marcos-Hernández, V. Jabbari, C. Powell, R. Turley, A. Lounsbury, Superparamagnetic MOF@ GO Ni and Co based hybrid nanocomposites as efficient water pollutant adsorbents. *Scie Total Environ*. (2020), 139213.
 41. T. Saemian, M. Gharagozlou, M.H. Sadr, S. Naghibi, A Comparative Study on the Pollutant Removal Efficiency of CoFe₂O₄@ HKUST-1 MOF and CoFe₂O₄ Nanoparticles. *Inorganic and Organometallic Poly Mater*. (2019), 1-9.
 42. A. Seidmohammadi. Gh. Asgari, A. Dargahi, M. Leili, Y. Vaziri, B. Hayati, A. A. Shekarchi, A comparative study for the removal of Methylene blue dye from aqueous solution by novel activated Carbon based adsorbents. *Prog. Color. Colorants Coat*. 12(2019), 133-144.
 43. S. M. Etezzad, M. Sadeghi-Kiakhani, Decolorization of malachite green dye solution by bacterial biodegradation. *Prog. Color. Colorants Coat* 14(2021), 79-87.
 44. S. Azizian, Kinetic models of sorption: a theoretical study. *Collo Inter Sci*. 276(2004), 47-52.
 45. G. Su, Q. Zheng, Y. Wang, J. Liu, J. Xiang, Adsorption Kinetics and Adsorption Isotherm of Methylene Blue on Magnetic 0.9 NiFe₂O₄/0.1 SiO₂ Nanocomposites Prepared via a Rapid Combustion Process. *Nanosci. Nanotechnol*. 18(2018), 2665-2672.
 46. T. Xu, X. Hou, S. Liu, B. Liu, One-step synthesis of magnetic and porous Ni@ MOF-74 (Ni) composite. *Micro Meso Mater*. 259(2018), 178-183.
 47. Y. Xiong, F. Ye, C. Zhang, S. Shen, L. Su, S. Zhao, Synthesis of magnetic porous γ -Fe₂O₃/C@ HKUST-1 composites for efficient removal of dyes and heavy metal ions from aqueous solution. *RSC Adv*. 5(2015), 5164-5172.
 48. Sh. Virender, M. Feng, Water depollution using metal-organic frameworks-catalyzed advanced oxidation processes: a review. *Hazard. Mater*. 372 (2019), 3-16.
 49. B. Siqi, Y. Shi, Y. Zhang, L. He, Y. Wangyang, Z. Chen, W. Yunfeng, L. Leijiao, Study on the efficient removal of azo dyes by heterogeneous photo-Fenton process with 3D flower-like layered double hydroxide. *Water Sci. Technol*. 81(2020), 2368-2380.