

## مقاله پذیرفته شده

عنوان مقاله: حذف مواد رنگزای اسپرک موجود در پساب رنگرزی توسط جاذب چارچوب آلی فلزی

نویسندگان: کمال الدین قرنجیگ، حسین کاظمیان، مژگان حسین نژاد، ابراهیم قاسمی، سید مسعود اعتضاد، سیاوش گودرزی، هومن ایمانی، حمید قرنجیگ

JCST-2403-1225

شماره مقاله:

۱۴۰۲-۱۲-۱۹

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳-۰۱-۲۱

تاریخ اصلاح:

۱۴۰۳-۰۲-۰۵

تاریخ پذیرش:

این فایل pdf مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماکت مقاله توسط دفتر نشریه علوم و فناوری رنگ تهیه شده و قبل از چاپ برای ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می شود.

## Accepted Manuscript

Title: Removal of reseda luteola dyes in dyeing wastewater by metal-organic framework adsorbent

Authors: K. Gharanjig, H. Kazemian, M. Hosseinnezhad, E. Ghasemi, S.M. Etezad, S. Goudarzi, H. Imani, H. Gharanjig

To appear in: Journal of Color Science and Technology

Receives date: 09-03-2024

Revises date: 09-04-2024

Accepted date: 24-04-2024

Please cite this article as:

Gharanjig K, Kazemian H, Hosseinnezhad M, Ghasemi E, Etezad SM, Goudarzi S, Imani H, Gharanjig H. Removal of reseda luteola dyes in dyeing wastewater by metal-organic framework adsorbent. J Color Sci Tech. (2024): JCST-2403-1225.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form.



## حذف مواد رنگزای اسپرک موجود در پساب رنگرزی توسط جاذب چارچوب آلی فلزی

کمال الدین قرنجیگ\*<sup>۱</sup>، حسین کاظمیان<sup>۲</sup>، مؤگان حسین نژاد<sup>۳</sup>، ابراهیم قاسمی<sup>۴</sup>، سید مسعود اعتضاد<sup>۵</sup>، سیاوش گودرزی<sup>۶</sup>، هومن ایمانی<sup>۷</sup>، حمید قرنجیگ<sup>۷</sup>

<sup>۱</sup>- استاد، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشکده مواد رنگزا، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

<sup>۲</sup>- استاد، گروه مهندسی شیمی و بیوشیمی، دانشگاه انتاریوی غربی، لندن، انتاریو، کانادا. صندوق پستی ۹۸۲۰-۱۰۰۰۰

<sup>۳</sup>- دانشیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشکده مواد رنگزا، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

<sup>۴</sup>- دانشیار، گروه پژوهشی رنگدانه های معدنی و لعاب، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

<sup>۵</sup>- استادیار، گروه پژوهشی محیط زیست، پژوهشکده مواد رنگزا، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

<sup>۶</sup>- دانشجو، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشکده مواد رنگزا، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

<sup>۷</sup>- دانش آموخته دکتری، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشکده مواد رنگزا، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

### چکیده:

مواد رنگزای موجود در اسپرک کاربرد زیادی در رنگرزی الیاف نساجی به ویژه فرش دستباف دارد. در رنگرزی الیاف سلولزی و پروتئینی مقدار قابل توجهی از این مواد رنگزا در پساب رنگرزی باقی می ماند که عامل ایجاد آلودگی زیست محیطی می شود. در این پژوهش، سنتز و مشخصه یابی یک چارچوب آلی-فلزی حاوی گروه آمینو به منظور حذف مواد رنگزای موجود در پساب رنگرزی مورد بررسی قرار گرفته است. شرایط حذف رنگ به روش تک پارامتری بهینه سازی شده و اثر عوامل موثر مانند غلظت اولیه ماده رنگزا، مقدار جاذب و pH بررسی شده است. نتایج نشان می دهد که چارچوب آلی فلزی سنتز شده قادر است در pH ۵، زمان ۱۲۰ دقیقه، دمای محیط، مقدار جاذب ۰.۰۷ گرم بیشترین مقدار حذف رنگ را در محلولی با غلظت اولیه ۲۴۰ میلی گرم در لیتر انجام دهد. همچنین داده های سینتیکی و ایزوترم جذب نشان می دهند که سرعت حذف رنگ از رابطه نفوذ درون ذره ای و ایزوترم فروندلیچ پیروی می کند. فرایند جذب مواد رنگزا توسط جاذب گرمازا و فیزیکی است. کلمات کلیدی: چارچوب آلی فلزی، اسپرک، رنگرزی، تصفیه پساب، لوتیولین.

## Removal of reseda luteola dyes in dyeing wastewater by metal-organic framework adsorbent

K. Gharanjig<sup>1</sup>, H. Kazemian<sup>2</sup>, M. Hosseinezhad<sup>1</sup>, E. Ghasemi<sup>3</sup>, S.M. Etehad<sup>4</sup>, S. Goudarzi<sup>1</sup>, H. Imani<sup>1</sup>, H. Gharanjig<sup>1</sup>

### Abstract

The available dyes in the Reseda luteola are widely used in dyeing textile fibers, especially hand-made carpets. In the dyeing of cellulose and protein fibers, a significant amount of these dyes remain in the dyeing effluent, which causes environmental pollution. In this research, the synthesis and characterization of a metal-organic framework (MOF) containing an amino group has been investigated in order to remove the dyes present in the dyeing effluent. Dye removal conditions have been optimized by single-parameter method and the effect of effective factors such as the initial concentration of the dye, amount of adsorbent and pH have been investigated. The results show that the synthesized MOF can remove the highest amount of dye in a solution with an initial concentration of 240 mg/l at pH 5, time 120 minutes, ambient temperature, and amount of adsorbent 0.07 g. Also, the kinetic data and adsorption isotherm show that the rate of dye removal follows intraparticle diffusion and Freundlich isotherm. The adsorption process is exothermic and is a physical adsorption process.

**Keywords:** Metal-organic framework, Reseda luteola, Dyeing, Wastewater treatment, Luteolin.

## ۱. مقدمه

فرش یکی از کالاهای مصرفی در کشور است که تولید آن کاملاً بومی است و کشورمان یکی از قوی‌ترین تولیدکنندگان آن است بطوریکه ایران بزرگترین صادرکننده فرش دستباف در دهه هفتاد بوده است. در طی سالیان اخیر تولیدکنندگان دیگری وارد عرصه صادرات فرش دستباف شده و کالاهای تولیدی خود را به بازارهای جهانی بخصوص اروپا و آمریکا عرضه می‌نمایند. به طوری که صادرات این کالای با ارزش در کشورمان به شدت کاهش یافته است. با آنکه دلایل زیادی برای کاهش صادرات فرش وجود دارد ولی یکی از دلایل مهم کاهش صادرات می‌تواند استفاده از مواد رنگزای مصنوعی به خصوص مواد رنگزای سمی باشد که هم برای محیط زیست مشکل‌زا است و هم سلامتی انسان‌ها را به مخاطره می‌اندازد. امروزه ۲۲ آمین آروماتیک شناسایی شده‌اند که ممکن است در مواد رنگزای مصنوعی وجود داشته باشند و در اثر تخریب در محیط آزاد گردند و یا به هنگام ساخت مواد رنگزا، از آن‌ها استفاده شوند (۱). این ترکیبات به شدت سمی، خطرناک و سرطانزا هستند. در این راستا برخی از مواد رنگزای مصنوعی از رده مصرف خارج شده‌اند. در سال‌های اخیر استفاده از مواد رنگزای طبیعی که بطور عمده از منابع گیاهی تامین می‌شوند مورد توجه قرار گرفته‌اند (۲-۴). این گروه از مواد رنگزا از لحاظ فام، خواص ثباتی و دوستدار محیط زیست بودن نیازهای صنعت فرش را تامین می‌کنند. مواد رنگزایی مثل اسپرک، روناس، قرمزخانه، جاشیر، پوست گردو، پوست انار، مازو، گلرنگ، وسمه، بقم و جفت از مهم‌ترین مواد رنگزای طبیعی هستند که در رنگرزی الیاف پنبه، پشم و ابریشم به کار می‌روند و کالاهای رنگرزی شده در تهیه فرش دستباف استفاده می‌شوند (۳).

یکی از مواد رنگزای طبیعی پرمصرف در رنگرزی الیاف پشمی اسپرک است. این گیاه با نام علمی رزدا که دارای برگ‌هایی متناوب و ساده و گل‌هایی به فام زرد است، گیاهی علفی دو یا چند ساله است و می‌تواند تا حدود ۸۰ سانتی‌متر رشد کند (۵). اسپرک در اکثر نواحی جنوبی، مرکزی و غرب اروپا، ایران، افغانستان، شمال آفریقا و آمریکای شمالی می‌روید. فلاون‌ها و فلاونول‌ها (۳-هیدروکسی فلاون‌ها) رنگ‌سازهای اصلی در مواد رنگزای طبیعی زرد فام، مانند گیاه اسپرک هستند. این ترکیبات به دلیل ساختار شیمیایی‌شان می‌توانند به عنوان مواد رنگزای دندان‌های معرفی شوند. آن‌ها از طریق گروه کربونیل و گروه هیدروکسی موجود در بخش فنلی ساختارشان قادر هستند با املاح فلزی پیوند کئوردینانسی بدهند.

در رنگرزی الیاف پشمی با اسپرک، تمامی مواد رنگزای اسپرک جذب الیاف نمی‌شوند و در پساب رنگرزی باقی می‌مانند. این مواد رنگزا به همراه مواد دیگر به عنوان پساب به محیط زیست برگردانده می‌شوند. هر چقدر میزان آلودگی و مواد رنگزا در پساب بیشتر باشند علاوه بر افزایش هزینه‌های رنگرزی ناشی از عدم جذب مواد رنگزا، هزینه‌های تصفیه پساب نیز افزایش می‌یابد. مواد رنگزای طبیعی بطور ذاتی دارای میزان رمق کمی نسبت به برخی از مواد رنگزای مصنوعی هستند به خصوص در ایجاد فام‌های عمیق نیاز به استفاده مقادیر بالاتری از مواد رنگزای طبیعی است. برای مثال در حدود ۳۰ تا ۴۰ درصد وزن الیاف پشمی از اسپرک استفاده می‌شود تا رنگ زرد عمیقی ایجاد شود. در این موارد بخش قابل توجهی از مواد رنگزای اسپرک در پساب باقی می‌ماند. از آنجایی که برخی از مواد رنگزای طبیعی گران قیمت هستند و هزینه رنگرزی را به شدت افزایش می‌دهند، بازیابی و استفاده مجدد از آنها می‌تواند در راستای کاهش هزینه رنگرزی و آلودگی موجود در پساب رنگرزی موثر باشد. ضمن اینکه فرایند استفاده مجدد از آب را در فرایند رنگرزی تسهیل می‌کند. روش‌های مختلفی برای حذف مواد رنگزا از پساب حمام رنگرزی پیشنهاد و به کار برده می‌شود. این روش‌ها شامل روش‌های فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی هستند (۶ و ۷). روش‌های شیمیایی شامل فرایندهای اکسایشی، فنتون، ازوناسیون، فتوشیمیایی، هیپوکلریت سدیم و تخریب الکتروشیمیایی است. روش‌های بیولوژیکی شامل استفاده از باکتری‌ها و میکروب‌ها، قارچ‌ها و جاذب‌های زیست سازگار تهیه شده از موجودات زنده یا غیرزنده است. در این دو روش در اکثر موارد، ساختار مواد رنگزا به همراه دیگر مواد آلاینده تخریب شده و بعد از معدنی شدن به محیط زیست برگردانده می‌شوند. در برخی موارد دیگر پساب تا جایی تصفیه می‌شود که امکان استفاده دوباره آب برای فرایند رنگرزی باشد. استفاده از روش‌های پیشرفته فتواکسایش در حضور ترکیبات نانوتیتان و دیگر ترکیبات مربوطه سبب شده است تا تخریب مواد رنگزا تا حد معدنی شدن ادامه یابند و BOD، COD و TOC پساب‌ها تا حد استاندارد کاهش یابند (۸ و ۹).

# مقاله پذیرفته شده

روش‌های فیزیکی حذف مواد رنگزا از پساب شامل استفاده از جاذب‌ها مانند کربن فعال، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی و انعقادسازی الکتروسینتیکی است. در این روش‌ها معمولا ساختار شیمیایی مواد رنگزا دست نخورده باقی می‌ماند و تخریب شیمیایی رخ نمی‌دهد. فیلتراسیون غشایی روشی است که برای حذف آلودگی‌ها از پساب رنگرزی پیشنهاد شده و بکار رفته‌اند. امروزه بر روی ساخت و کاربرد غشاها فعالیت‌های چشم‌گیری انجام شده است تا آن‌ها بتوانند بهترین عملکرد با کمترین مشکلات را برای حذف آلودگی‌ها از پساب‌های رنگرزی داشته باشند. از این روش می‌توان برای حذف کلیه مواد رنگزا استفاده کرد. به عبارتی دیگر نوع و ساختار مواد رنگزا در عملکرد غشا تاثیری ندارد. بهرحال در این روش لجن تغلیظ شده تولید می‌شود که به مرور زمان و به هنگام کارکرد بر روی راندمان حذف مواد رنگزا تاثیر منفی دارد (۱۰).

جاذب‌ها گروه دیگری از مواد کاهش دهنده یا حذف کننده مواد رنگزا از پساب هستند. این گروه از مواد قابلیت حذف بسیاری از مواد رنگزا را از پساب‌های رنگرزی دارند. عیب آن‌ها هزینه نسبتا گران تصفیه پساب است بخصوص وقتی که از کربن فعال استفاده شود. استفاده دوباره از جاذب‌ها و یا فعال‌سازی آن‌ها برای استفاده مجدد می‌تواند کمک بسیاری در کاهش هزینه‌ها نماید. استفاده از جاذب‌ها در حذف مواد رنگزا می‌تواند ساختار شیمیایی مواد رنگزا را تغییر ندهد. این مساله می‌تواند امکان استفاده مجدد مواد رنگزا به عنوان رنگدانه و یا مواد رنگرزی فراهم نماید. البته اخیرا جاذب‌هایی معرفی شده‌اند که همزمان با جذب مواد رنگزا، ساختار شیمیایی آن را بطور کامل در فرایند فتوکاتالیستی تخریب می‌کند (۱۱ و ۱۲).

کارهای پژوهشی زیادی در مورد استفاده از جاذب‌ها برای حذف مواد رنگزا از پساب رنگرزی انجام شده است (۱۳-۱۵). با اینکه جاذب‌ها انواع مختلفی دارند با اینحال، استفاده از جاذب‌های دوستدار محیط زیست بهترین گزینه برای تصفیه پساب هستند. در هر حال یک جاذب خوب باید دارای ویژگی‌های خاصی باشد تا بتواند بهترین عملکرد را داشته باشد. یک جاذب خوب باید ظرفیت جذب بالایی داشته باشد. سرعت جذب آلودگی‌ها به آن معقول و تا حد امکان قابل بازیابی یا احیا شدن باشد. جاذب انتخاب شده متناسب با نوع آلودگی باشد. اگر هدف، استفاده مجدد از مواد رنگزای باقیمانده در پساب باشد در این صورت جاذب‌ها باید قادر باشند مواد رنگزای جذب شده را تحت شرایط ویژه‌ای رها کنند.

مطابق با آخرین بررسی‌ها ما، تا کنون حذف مواد رنگزای طبیعی به ویژه مواد رنگزای اسپرک با جاذب‌های چارچوب آلی از پساب رنگرزی مورد بررسی قرار نگرفته است. بنابراین در این پژوهش، قرار است یک نوع جاذب بر پایه چارچوب‌های آلی فلزی به منظور جذب مواد رنگزای اسپرک از محلول آبی سنتز شود. برای شناسایی جاذب از روش‌های آنالیز دستگاهی شامل FTIR، XRD، SEM و BET استفاده خواهد شد. مواد رنگزای موجود در این گیاه به روش اولتراسوند استخراج شده و محلولی از مواد رنگزا به عنوان مدلی از پساب باقیمانده از رنگرزی انتخاب می‌شود. این محلول با چارچوب آلی فلزی عمل شده و اثر عوامل مختلف بر روی میزان جذب بررسی خواهند شد. میزان حذف مواد رنگزای اسپرک از محلول‌ها با بکار بردن روش اسپکتروفوتومتری و اندازه‌گیری شدت جذب محلول‌ها در طول موج ماکزیمم به دست خواهند آمد. ضمنا پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی و ایزوترم جذب مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

## ۲. کارهای تجربی

### ۱.۲. مواد مصرفی و تجهیزات

۲- آمینو ترفتالیک اسید، آلومینیوم کلراید، سدیم هیدروکسید و  $N_2N$ -دی‌متیل فرم‌امید (DMF) از شرکت Sigma-Aldrich، آب یون‌زدایی شده از شرکت توسکاشیمی، کربنات سدیم، هیدروکسید سدیم، استن، سولفات آهن (II)، سولفات آلومینیوم و اسید کلریدریک از شرکت مرک، روغن حرارتی ۲۰ لیتری از شرکت بهران و اسپرک از منابع تجارتي استان یزد تهیه شد. لازم به ذکر است که تمامی مواد بدون انجام فرآیند خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. برای سنتز چارچوب آلی فلزی از اتوکلاو تفلونی به حجم ۴۰ میلی‌لیتر با بدنه فولادی (Redox kala) و برای انجام فرایند جذب در دماهای مختلف از دستگاه تکان دهنده انکوباتور (Heidolph, Unimax 1010) استفاده شد. جداسازی چارچوب آلی فلزی از محلول به وسیله سانتریفیوژ (Sigma, K18-3) و خشک

# مقاله پذیرفته شده

کردن چارچوب آلی فلزی سنتز شده توسط دستگاه گرم‌کن (آون خلا شرکت نور صنعت تجهیز) انجام شد. از فیلتر سرسرنگی (BIOFIL) با اندازه حفرات ۰,۴۵ میکرومتر برای جداسازی چارچوب آلی فلزی از محلول‌ها و از دستگاه فراصوت (SIGMA SONIC) شرکت بهین تامین اهورا برای استخراج مواد رنگزا از گیاه اسپرک استفاده شد. چارچوب آلی فلزی تهیه شده و ماده رنگزای جذب شده به آن توسط پراش اشعه ایکس (XRD, PHILIPS, P211730)، تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR, Perkin Elmer, Spectrum) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM, TESCAN, VEGA3) شناسایی شد. همچنین از طیف‌سنج مری-فرابنفش (UV-Vis, SHIMADZU, BioSpace-1601) برای اندازه‌گیری شدت جذب نمونه‌ها استفاده شد.

## ۲.۲. سنتز جاذب چارچوب آلی فلزی

برای سنتز جاذب چارچوب آلی فلزی بر پایه دستور کار Cheng و همکارانش (۱۶)، ۰,۷۶ گرم آلومینیوم کلراید و ۰,۵۶ گرم ۲-آمینو ترفتالیک اسید به ترتیب در ۷,۵ میلی‌لیتر آب مقطر و ۲۲,۵ میلی‌لیتر DMF با نسبت حجمی ۳:۱ حل شد. این دو محلول سریعاً با یکدیگر مخلوط شده و به درون یک اتوکلاو تفلونی با بدنه فولادی ۱۰۰ میلی‌لیتری انتقال یافت. اتوکلاو در درون گرم‌کنی با دمای ۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس و به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از انجام واکنش و سردسازی، مواد به دست‌آمده از اتوکلاو خارج شده و به یک سانتریفیوژ منتقل شد تا مواد زائد از مخلوط واکنش جدا شوند. سانتریفیوژ در ۶۵۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۵ دقیقه تنظیم شده تا مواد جامد از محلول جدا شوند. شستشو با آب یون‌زدایی شده و با هفت بار تکرار انجام شد. در ادامه، مواد باقیمانده با DMF جوشان به مدت ۶ ساعت تحت بازیابی با حلال قرار گرفت تا آب‌های باقی‌مانده در ساختار از آن خارج شود. در نهایت، محصول تهیه شده دوباره با سانتریفیوژ شستشو داده شده و در نهایت با استن شسته شد تا ناخالصی‌های موجود در ماده سنتز شده حذف شود. جامد به دست‌آمده در گرم‌کن خلا در دمای ۳۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۸ ساعت قرار گرفت تا خشک شود.

## ۳.۲. استخراج مواد رنگزای اسپرک

۱۰ گرم از گیاه اسپرک آسیاب شد و به آن ۵۰۰ میلی‌لیتر مخلوطی از آب و اتانول به نسبت ۲:۳ اضافه شد و در دستگاه فراصوت با فرکانس ۲۰,۱۸۶ هرتز به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت (۱۷). مخلوط حاصله در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت همزده شد و صاف گردید؛ بدین صورت که محلول زیر صافی را نگه داشته و بر روی محصول باقی‌مانده بالای صافی، مجدداً فرآیند استخراج انجام شد. برای حذف اتانول، کل محلول در دمای ۶۰ درجه سلسیوس بر روی گرم‌کن مغناطیسی چرخاننده قرار گرفت تا حجم آن به ۶۰۰ میلی‌لیتر برسد. غلظت محلول تهیه شده از استخراج مواد رنگزای اسپرک از گیاه ۱۳/۸۵ گرم در لیتر بود. برای تعیین غلظت مواد استخراج شده از اسپرک ۲ میلی‌لیتر از محلول استخراج شده به یک پتری دیش منتقل شده و وزن گردید. پتری دیش به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون با دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار گرفت تا حلال بطور کامل تبخیر شود. جامد به دست آمده به یک دسیکاتور انتقال یافته و پس از سرد شدن وزن شد. این فرایند سه مرتبه تکرار شد و نتیجه آن به صورت میانگین ارائه گردید.

## ۴.۲. جذب مواد رنگزای استخراج شده بر روی جاذب‌ها

در این تحقیق برای به دست آوردن اثر شرایط مختلف بر روی میزان جذب ماده رنگزای اسپرک توسط جاذب و دستیابی به بالاترین بازده جذب، از روش تک پارامتری استفاده شد (۱۸). متغیرها عبارت بودند از غلظت اولیه ماده رنگزا، مقدار جاذب، دما، زمان تماس و pH. برای این کار، برای هر محلول رنگی، ۱۰ میلی‌لیتر از رنگزای ۰/۲ g/l و ۳۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی‌شده (نسبت حجمی ۱:۳) درون ظروف آزمایشگاهی ریخته شده و به مدت ۱۵ دقیقه درون دستگاه تکان دهنده قرار داده شد تا به دمای تنظیم‌شده برسد. در ادامه مقدار جاذب موردنیاز برای هر آزمایش وزن گردیده و درون ظرف ریخته‌شده و بلافاصله درون دستگاه قرار گرفته و با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه در دما و مدت معلوم همزده شد. پس از آن، با فیلتر سرسرنگی ۵ میلی‌لیتری نمونه گرفته‌شده و برای

آزمون طیفسنجی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. از دستگاه سانتیفریوژ برای رسوب دادن جاذبها در هر نمونه استفاده شد.

## ۵.۲. بررسی سینتیک جذب رنگزا توسط جاذب

در ابتدا مقدار ۲۰ میلی‌لیتر از محلول رنگزای  $0.2 \text{ g/l}$  با ۶۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی‌شده (نسبت حجمی ۱:۳) درون ظرف آزمایشگاهی ریخته شده و به مدت ۱۵ دقیقه درون دستگاه تکان دهنده قرار داده شد تا به دمای تنظیم شده برسد. سپس مقدار ۰.۲۵ گرم از جاذب موردنظر وزن شده و درون ظرف محلول رنگی ریخته شد. در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ از محلول نمونه‌گیری شده و بلافاصله با کمک فیلتر سرسرنگی محلول رنگی از جاذب جدا گردید. نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۱۰۰۰۰ دور بر دقیقه سانتیفریوژ شده و محصول شفاف و بدون جاذب برای تعیین شدت جذب در طول موج ۳۸۱،۵ بکار برده شد.

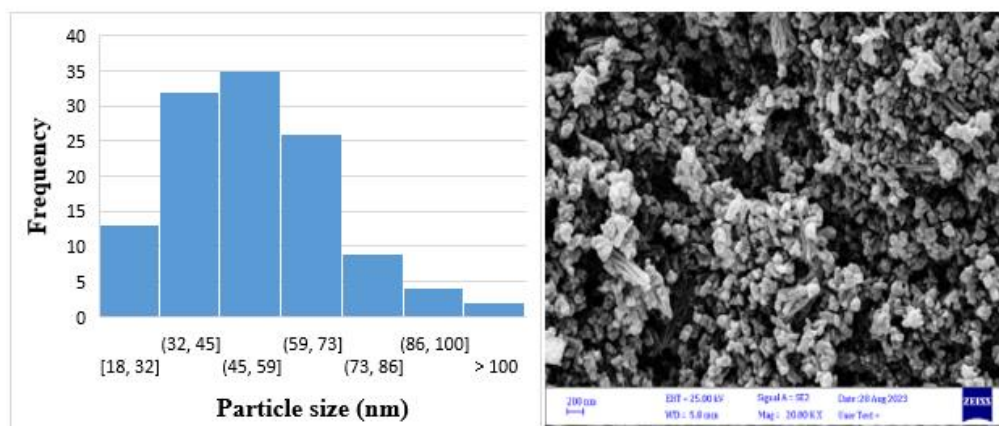
## ۶.۲. بررسی ایزوترم جذب رنگزا توسط جاذب

شش محلول با غلظت‌های ۰.۲۵، ۰.۵۰، ۰.۷۵، ۱.۰۰، ۱.۲۵ و ۱.۵۰ میلی‌گرم در لیتر از محلول مادر استخراج شده تهیه شد. این محلول‌ها بطور جداگانه در سه دمای ۳۰، ۴۵ و ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۵ دقیقه در داخل دستگاه تکان دهنده انکوباتوردار قرار گرفتند. پس از آن مقدار ۰.۳ گرم از جاذب به هر یک از محلول‌ها اضافه شده و به مدت ۴ ساعت هم‌زده شدند. در ادامه با کمک فیلتر سرسرنگی، از هر محلول نمونه‌گیری شد و برای حصول اطمینان، با سانتیفریوژ عملیات جداسازی چارچوب آلی فلزی از محلول انجام شد. شدت جذب محلول‌ها در طول موج ۳۸۱/۵ نانومتر اندازه‌گیری و غلظت مواد رنگزا در محلول‌ها به دست آمدند.

## ۳. نتایج و بحث

### ۱.۳. آنالیز و شناسایی جاذب

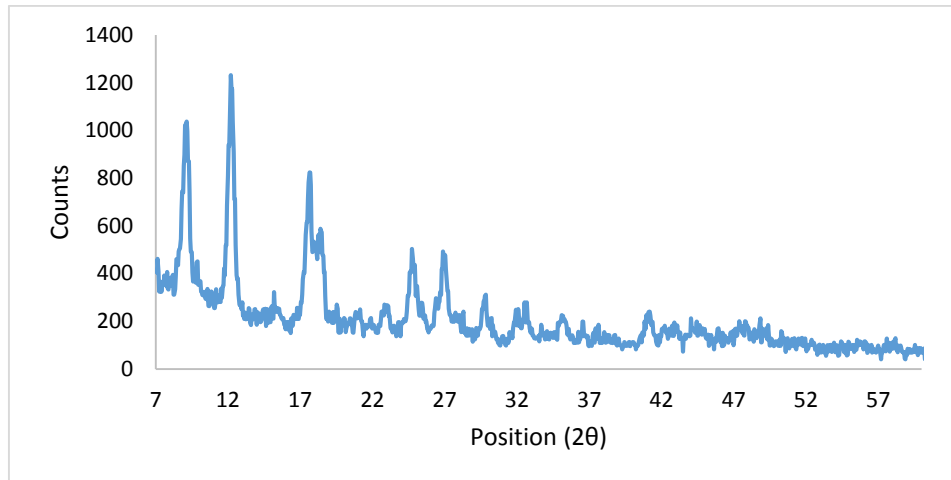
در این پژوهش، یک جاذب بر پایه چارچوب‌های آلی فلزی حاوی گروه عاملی آمینو سنتز و برای جذب مواد رنگزای طبیعی موجود در اسپرک از محلول مورد استفاده قرار گرفت. برای آنالیز و شناسایی جاذب سنتز شده از روش‌های آنالیز دستگاهی XRD، BET، FT-IR و FE-SEM استفاده شد. شکل ۱ تصویر ریزساختاری میکروسکوپ الکترونی چارچوب آلی فلزی جاذب سنتز شده را در دو بزرگ‌نمایی مختلف نشان می‌دهد. شکل و توزیع اندازه ذرات نشان می‌دهند که آنها شبه کروی بوده و اغلب کمتر از ۱۰۰ نانومتر هستند.



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوجاذب سنتز شده و توزیع اندازه ذرات

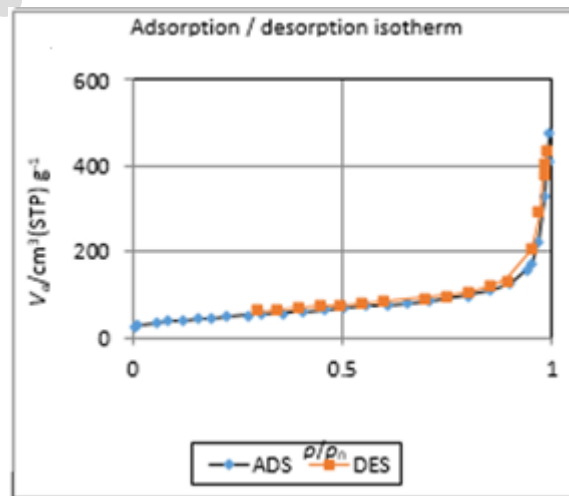
Figure 1: FE-SEM images of the synthesized nano adsorbent and particle size distribution

شکل ۲ منحنی پراش اشعه X را برای جاذب چارچوب‌های آلی فلزی سنتز شده نشان می‌دهد. قله‌های موجود در زوایای  $12.3$ ،  $9.2$  و  $18.2$  درجه به ترتیب مربوط به دسته صفحات  $(110)$ ،  $(200)$  و  $(211)$  است که با الگوی پراش اشعه X گزارش شده در مقالات همخوانی داشته و بیانگر تشکیل فاز موفق طی سنتز چارچوب آلی فلزی می‌باشد (۱۹).



شکل ۲: الگوی پراش اشعه X جاذب سنتز شده.  
Figure 2: XRD pattern of synthesised adsorbent.

شکل ۳ منحنی ایزوترم جذب جاذب سنتز شده را نشان می‌دهد. برای تحلیل این منحنی لازم است تا از منحنی‌های استاندارد آیوپاک استفاده شود. بر اساس دسته‌بندی ایزوترم و چرخه‌های هیستریزیس آیوپاک می‌توان گفت که نمونه مورد آزمون دارای ایزوترم نوع II و چرخه هیستریزیس H3 است (۲۰). ایزوترم نوع II اغلب برای موارد جذب بر روی سطوح حفرات میکرو بدست می‌آید.

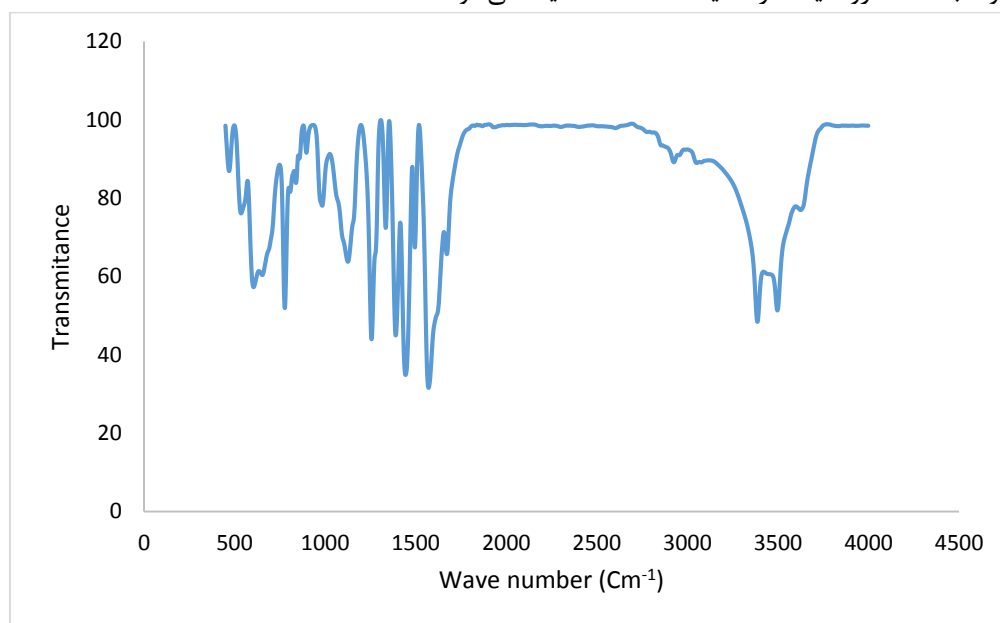


شکل ۳: منحنی ایزوترم جذب و واجذب چارچوب آلی-فلزی سنتز شده.  
Figure 3: Adsorption/ desorption isotherm diagram of synthesised metal-organic framework.

نتایج آزمون ایزوترم جذب جاذب نشان می‌دهد که سطح ویژه نمونه جاذب بر اساس اندازه گیری BET و لانگمویر به ترتیب

معادل  $142/9$  و  $144/4$  است. این موضوع نشان دهنده کاهش شدید سطح ویژه پس از ورود هیدروژن به ساختار جاذب است. از طرفی متوسط اندازه تخلخل نیز از  $4/6$  nm به  $16/6$  nm افزایش یافته است که دلیل دیگری بر کاهش سطح ویژه و مواضع جذب است.

شکل ۴ طیف FT-IR مربوط به چارچوب آلی- فلزی سنتز شده را نشان می‌دهد. پیک دو شاخه ارتعاشات کششی موجود در ناحیه  $3390$  و  $3498$   $\text{cm}^{-1}$  به وضوح حضور گروه آمینو نوع اول ( $\text{NH}_2$ ) را در ساختار شیمیایی جاذب نشان می‌دهد (۱۶). پیک‌های موجود در نواحی  $1400$  تا  $1700$   $\text{cm}^{-1}$  نشان دهنده گروه‌های کربونیلی کئوردینه شده با آلومینیوم و گروه کربونیلی DMF حبس شده در منافذ جاذب است (۱۶ و ۲۰). بر این اساس، پیک‌های مربوط به نواحی  $1573$  و  $1549$   $\text{cm}^{-1}$  به حضور  $\text{C=O}$  کئوردینه شده با آلومینیوم نسبت داده می‌شود.  $\text{C=O}$  غیرمتقارن در  $1549$   $\text{cm}^{-1}$  و  $\text{C=O}$  متقارن در  $1433$   $\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است. پیک‌های موجود در محدوده‌های  $1573$  و  $1450$   $\text{cm}^{-1}$  نمایانگر پیوند دوگانه‌ی  $\text{C=C}$  آروماتیک است که به واسطه مشتق ترفتالیک اسید ظاهر شده است.  $\text{C-H}$  مربوط به حلقه آروماتیک در ناحیه  $3050$   $\text{cm}^{-1}$  دیده می‌شود (۲۱).



شکل ۴: طیف FT-IR جاذب.  
Figure 4: FT-IR spectra of adsorbent.

### ۲.۳. بهینه‌سازی جذب مواد رنگزای اسپرک بر روی جاذب

به منظور بهینه‌سازی شرایط جذب ماده رنگزای اسپرک توسط جاذب و رسیدن به بالاترین راندمان جذب از روش طراحی آزمایش تک پارامتری استفاده شد. پارامترهای مورد بررسی عبارت بودند از: pH، زمان، دما و مقدار جاذب و غلظت اولیه مواد رنگزا. برای بررسی اثر pH بر روی راندمان فرایند جذب، پنج محلول حاوی مواد رنگزای استخراج شده با اسیدپت‌های مختلف شامل ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱ تهیه و به هر یک از آنها  $0/3$  گرم جاذب اضافه شد. حجم محلول ۴۵ میلی لیتر بوده که ۵ میلی لیتر آن در مرحله قبل از اضافه کردن جاذب به عنوان نمونه مرجع برداشته شده است. pH اولیه محلول‌ها با افزایش محلول کربنات سدیم ۱۰٪ و اسید کلریدریک ۵٪ به هر یک از محلول‌ها تنظیم شده است. زمان تماس جاذب با محلول ماده رنگزا به مدت ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. غلظت ماده رنگزا ۳۱۰ میلی گرم بر لیتر بود. دمای عملیات جذب نیز در ۶۰ درجه سلسیوس تنظیم شد.

لازم به ذکر است که چارچوب‌های آلی فلزی تشکیل شده بر پایه اتصال دهنده‌های کربوکسیلات و یون‌های فلزی با ظرفیت بالا مثل آلومینیوم، پایداری زیادی را در محلول‌های اسیدی از خود نشان می‌دهند که می‌تواند به اسیدهای کربوکسیلیک که  $\text{pK}_a$  پایینی دارند نسبت داده شود (۲۲). بر خلاف آن این جاذب‌ها در محیط‌های قلیایی قوی پایداری متوسطی دارند. آسیب پذیری این



# مقاله پذیرفته شده

نوع از جاذبها در محیط قلیایی به دلیل جذب زیاد گروههای OH و یونهای فلزی با ظرفیت بالا نسبت داده می شود (۲۳). نتایج در جدول ۱ نشان داده شده است. لازم به ذکر است مواد رنگزای اسپرک نسبت به pH حساس بوده و پروفیل نوار جذبی آنها با تغییر pH تغییر می کند (۲۴). به منظور یکسان سازی شرایط انجام آزمایش، تمامی مقادیر جذب در pH ۷ اندازه گیری شدند.

جدول ۱: مقادیر جذب محلولها پس از فرایند جذب مواد رنگزای اسپرک.

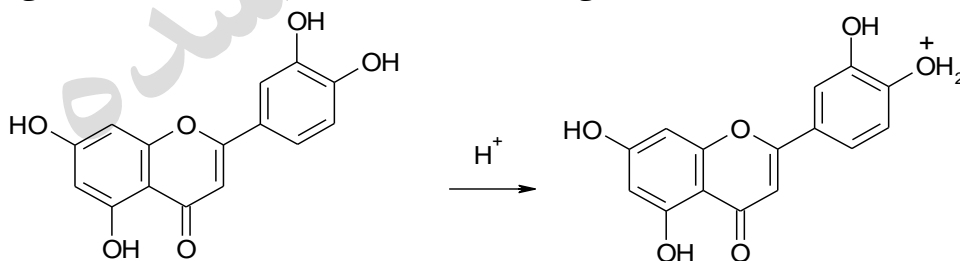
Table 1: Adsorption intensity of solutions after adsorption process of reseda dyes.

No.	pH	Adsorption intensity
1	3	2.695
2	5	0.855
3	7	1.523
4	9	1.373
5	11	1.875

شدت های جذب بالاتر از ۲ از حاصل ضرب ضریب رقت سازی در شدت جذب به دست آمده است.

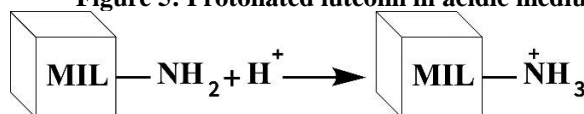
Absorption intensities higher than 2 are obtained by multiplying the dilution factor by the absorption intensity.

نتایج نشان می دهد که راندمان جذب در pH قلیایی کم است. در شرایط قلیایی غلظت یون منفی مواد رنگزای اسپرک بسیار زیاد است (۲۴). ضمن اینکه سطح جاذب نیز در این pH منفی است. مواد رنگزا و جاذب به واسطه حضور بارهای هم نام یکدیگر را دفع می کنند. با کاهش pH راندمان جذب افزایش می یابد. بیشترین راندمان جذب در pH = ۵ مشاهده می شود. اگر pH بیش از حد کاهش یابد در این صورت انحلال ماده رنگزا در آب کاهش می یابد. به عبارتی دیگر مولکولهای مواد رنگزا با یکدیگر مجتمع می شوند (۲۵). بدین ترتیب تحرک مولکولها در داخل محلول کاهش می یابد. ضمن اینکه امکان نفوذ مواد رنگزا به داخل خلل و فرجهای جاذب که در حد نانو هستند با مشکل مواجه می شود. از طرف دیگر در pH اسیدی قوی سطح جاذب به دلیل ایجاد نمک آمونیوم دارای بارهای مثبت است. مواد رنگزای اسپرک نیز در محیط اسیدی قوی پروتون دار شده و شارژ مثبت پیدا می کنند (شکل های ۵ و ۶). بنابراین یک دافعه قوی بین ماده رنگزا و جاذب بوجود می آید و از جذب مواد رنگزای اسپرک به جاذب جلوگیری می کند.



شکل ۵: لوتیولین پروتونه شده در محیط اسیدی.

Figure 5: Protonated luteolin in acidic medium.



شکل ۶: چارچوب آلی فلزی پروتونه شده، MIL: چارچوب آلی فلزی.

Figure 6: Protonated metal-organic framework. MIL: MOF.

در مرحله بعدی اثر مقدار جاذب بر میزان حذف مواد رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار، محلولی شامل ۳۱۰ میلی گرم در لیتر از رنگزای استخراج شده تهیه شد. حجم کل محلول ۴۵ میلی لیتر بود. وزن جاذب به ترتیب ۰/۰۱، ۰/۰۳، ۰/۰۵، ۰/۰۷،

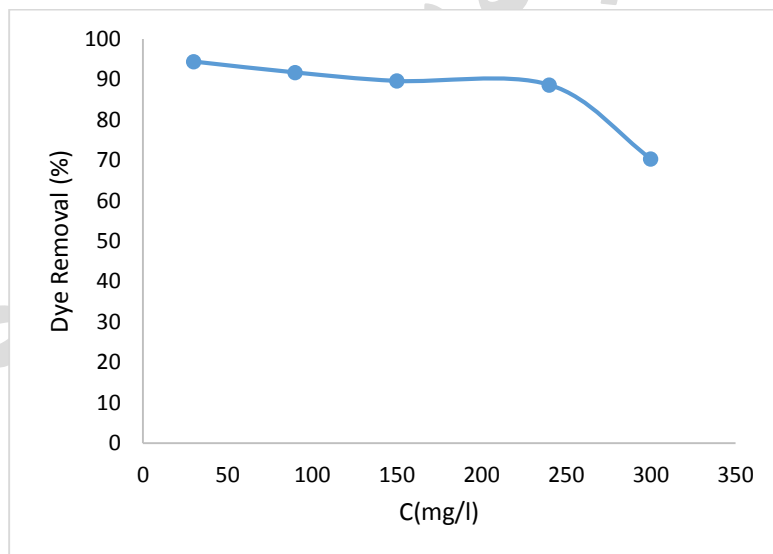
و ۰/۰۹ گرم انتخاب شد. نتایج حاصل از حذف رنگ در محلول در جدول ۲ نشان داده شده است. با افزایش مقدار جاذب، راندمان جذب نیز افزایش یافت. با این حال مقدار ۰/۰۷ گرم به عنوان شرایط بهینه انتخاب شد. زیرا دارای راندمان قابل قبولی داشت. ضمن این که اختلاف راندمان آن نسبت به مقدار ۰/۰۹ گرم کم بود. هرچه مقدار جاذب کمتر ولی راندمان جذب بالاتر باشد به این معنی است که ظرفیت جذب جاذب بیشتر است (۲۶).

جدول ۲: نتایج حاصل از بررسی اثر مقدار جاذب در راندمان فرایند جذب.

Table 2: Results of investigating the effect of adsorbent amount on the efficiency of the absorption process.

No.	Adsorbent amount	Adsorption intensity
1	0.01	1.304
2	0.03	0.84
3	0.05	0.697
4	0.07	0.578
5	0.09	0.568

برای بررسی اثر غلظت اولیه مواد رنگزای استخراج شده از اسپرک بر روی جذب، چهار محلول ۴۵ میلی لیتری شامل ۳۰، ۹۰، ۱۵۰، ۲۴۰ و ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد. به هریک از نمونه‌ها ۰/۰۷ گرم جاذب اضافه شده و به مدت ۱۲۰ دقیقه در داخل تکان دهنده انکوباتوردار با دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند. مقادیر جذب نمونه‌های عمل شده به روش اسپکتروفتومتری به دست آمد. همانطوری که در شکل ۷ نشان داده شده است، بیشترین مقدار حذف رنگ در غلظت ۳۰ میلی گرم در لیتر به دست آمد. بهر حال اختلاف کمی بین درصد حذف رنگ در نمونه‌های با غلظت اولیه ۳۰ تا ۲۴۰ میلی گرم در لیتر دیده می‌شود. بنابراین غلظت اولیه رنگزا ۲۴۰ میلی گرم در لیتر به عنوان غلظت اولیه مطلوب بکار گرفته شد. غلظت اولیه محلول مواد رنگزا اثر مهمی بر روی راندمان جذب دارد (۲۶).



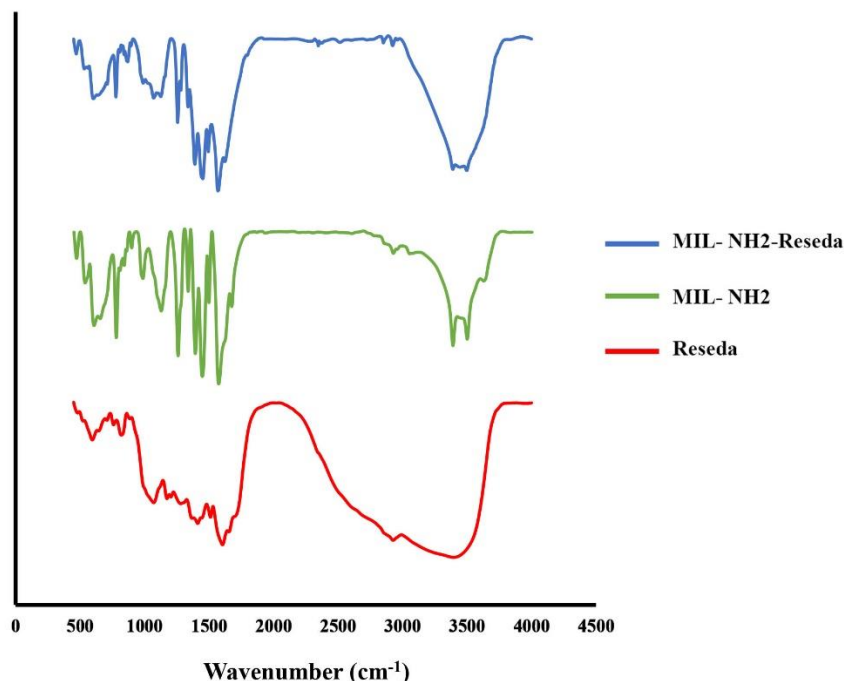
شکل ۷: اثر غلظت اولیه بر روی میزان درصد حذف مواد رنگزای اسپرک توسط جاذب.

Figure 7: The effect of initial concentration on the removal percentage of reseda dyes by adsorbent.

### ۳.۳. آنالیز FTIR جاذب حاوی مواد رنگزای اسپرک

برای آنالیز و شناسایی جاذب حاوی مواد رنگزای اسپرک (MIL-NH<sub>2</sub>-Reseda) از طیف FT-IR کمک گرفته شد. برای این کار طیف‌های مادون قرمز جاذب، مواد رنگزای اسپرک و جاذب حاوی مواد رنگزا به طور جداگانه به دست آمدند (شکل ۸). پیک‌های موجود در نواحی طیفی ۱۴۰۰ cm<sup>-1</sup> تا ۱۷۰۰ cm<sup>-1</sup> نشان دهنده گروه‌های کربونیلی کئوردینه شده با آلومینیوم است. ضمن اینکه پیک ناحیه ۳۴۰۰ cm<sup>-1</sup> تا ۳۵۰۰ cm<sup>-1</sup> که یک پیک دو شاخه است نشان دهنده گروه آمینو است (۱۶). مواد رنگزای اسپرک

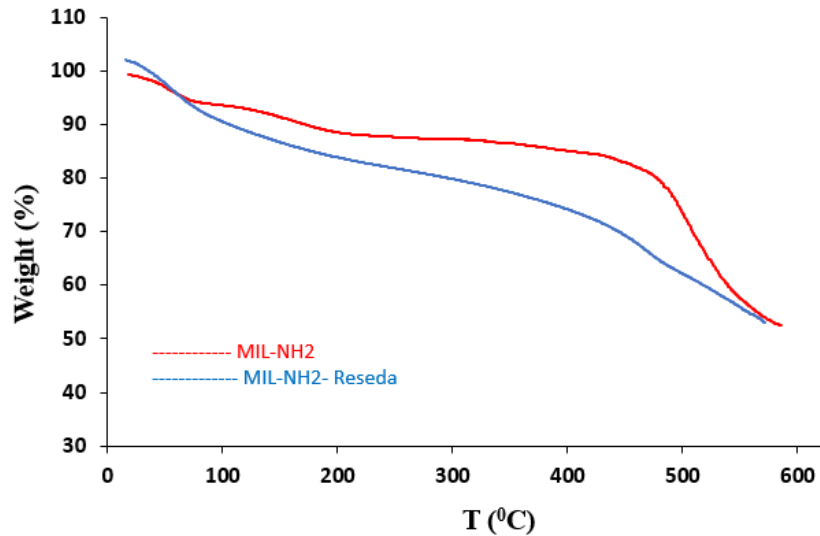
نیز دارای یک پیک پهن در  $3400 \text{ cm}^{-1}$  است که مربوط به گروه‌های هیدروکسیل موجود بر روی لوتیولین و آپجینین می‌باشد (۲۷). البته پیک‌های محدوده  $1600 \text{ cm}^{-1}$  و  $1470 \text{ cm}^{-1}$  حضور ترکیبات آروماتیک را نشان می‌دهد. برخی از پیک‌های شاخص موجود در مواد رنگزا در طیف جاذب حاوی ماده رنگزا نیز دیده می‌شود. در محدوده‌های  $3500$ ،  $2930$ ،  $1621$ ،  $1470 \text{ cm}^{-1}$  حضور مواد رنگزای اسپرک در داخل چارچوب آلی فلزی سنتز شده را تایید می‌کند. ضمناً ساختار جاذب پس از جذب ماده رنگزای اسپرک تغییر شیمیایی نداشته است. برای مثال آمین نوع اول به صورت نوار دوشاخه در طیف جاذب حاوی ماده رنگزا دیده می‌شود.



شکل ۸: طیف FT-IR جاذب، مواد رنگزای اسپرک و MIL-NH2 حاوی مواد رنگزای اسپرک.  
Figure 8: FT-IR spectra of adsorbent, reseda dyes and MIL-NH2 containing reseda dyes.

### ۴.۳. آنالیز حرارتی جاذب حاوی مواد رنگزای اسپرک

تغییرات وزنی دو ترکیب جاذب و جاذب حاوی مواد رنگزای اسپرک در شکل ۹ آورده شده است. در نمونه جاذب سه ناحیه دمایی برای افت وزنی مشاهده می‌شود. ناحیه اول از دمای محیط تا  $110^\circ\text{C}$  که حدود ۷ درصد وزنی است و به خروج آب سطحی (رطوبت) مربوط می‌شود. ناحیه دوم به دمای  $125^\circ\text{C}$  تا  $240^\circ\text{C}$  مربوط است که به خروج آب جذب شده در داخل تخلخل‌های ساختار MOF مربوط می‌شود (۲۸). در این ناحیه افت وزنی حدود ۶ درصد وزنی است. ناحیه سوم افت وزنی از دمای  $437^\circ\text{C}$  تا  $587^\circ\text{C}$  است که مربوط به تخریب ساختار MOF می‌شود (۲۹). این افت وزنی حدود ۳۲ درصد وزنی است که البته در دمای بالاتر هم ادامه دارد. در خصوص منحنی جاذب حاوی مواد رنگزای اسپرک، ناحیه دوم افت وزنی دیده نمی‌شود. علت این موضوع می‌تواند حضور مواد رنگزای اسپرک در ساختار جاذب باشد. به بیان دیگر، به دلیل جذب اسپرک، مانع از جذب آب در حفرات است. مواد رنگزای اسپرک ترکیبات آلی هستند و در دماهای بالاتر تخریب می‌شوند. کاهش وزن مداوم کامپوزیت در اثر حرارت نشانگر این موضوع است. مقدار این ماده را می‌توان از اختلاف افت وزنی دو منحنی برآورد کرد که در دمای  $400^\circ\text{C}$  حدود ۱۱ درصد وزنی است.



شکل ۹: نتایج آزمون TGA برای جاذب و جاذب حاوی مواد رنگزا.  
Figure 9: TGA results for absorbent and absorbent containing dyes.

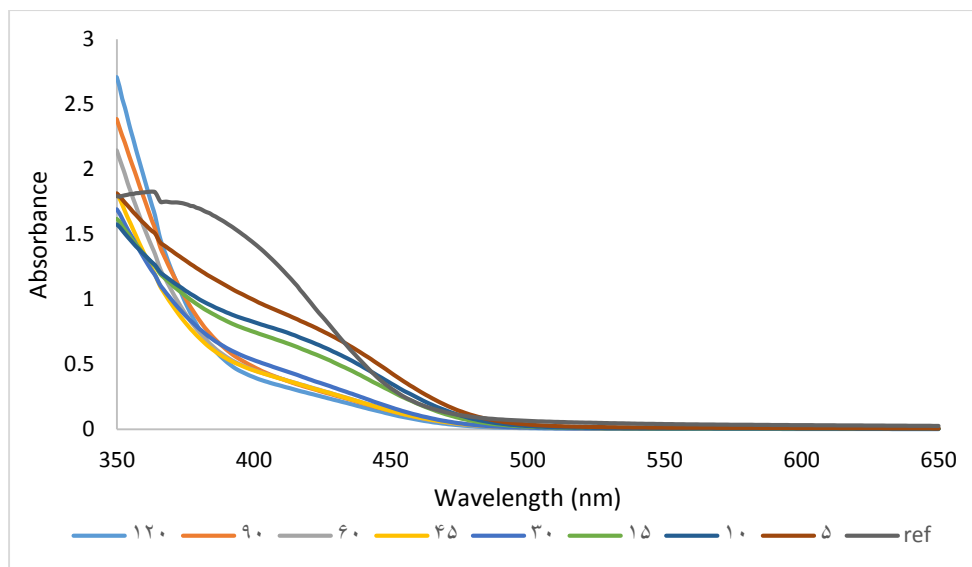
### ۵.۳. بررسی سینتیک جذب مواد رنگزای اسپرک بر روی جاذب

برای بررسی سینتیک جذب مواد رنگزای استخراج شده از اسپرک بر روی جاذب محلولی از مواد رنگزای اسپرک تهیه شده و تحت شرایط بهینه بر روی یک همزن مغناطیسی با ۳۰۰ دور در دقیقه در دماهای ۳۰، ۴۵ و ۶۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. از مخلوط حاوی جاذب و ماده رنگزا در طی زمان‌های مختلف نمونه‌برداری شد. شدت جذب محلول حاصل در طول موج ماکزیمم جذب ۳۸۱/۵ نانومتر اندازه‌گیری شد. شکل ۱۰ محلول‌های به دست آمده بعد از فرایند جذب در طی زمان‌های مختلف را در دمای ۴۵ درجه سلسیوس و شکل ۱۱ منحنی جذب مواد رنگزا توسط جاذب را نشان می‌دهند. با گذشت زمان، شدت جذب محلول‌ها به تدریج کاهش یافته است.



شکل ۱۰: نمونه‌های محلول مواد رنگزای اسپرک پس از فرایند جذب در طی زمان‌های مختلف تماس و دمای ۴۵ درجه سلسیوس.

Figure 10: Samples of reseda dye solutions after the absorption process during different contact times and temperature of 45<sup>o</sup> C.



شکل ۱۱: طیف جذبی محلول‌های مواد رنگزای اسپرک در طی زمان‌های مختلف تماس با جاذب در دمای ۴۵ درجه سلسیوس.

**Figure 11: Absorption spectrum of reseda dye solutions during different times of contact with the adsorbent at a temperature of 45<sup>o</sup> C.**

چندین مدل جنبشی در شرایط آزمایشگاهی مختلف برای بررسی سازوکارهای جذب مانند واکنش شیمیایی، کنترل نفوذ و انتقال جرم استفاده می‌شوند. اطلاعات به دست آمده از سینتیک جذب را می‌توان برای درک دینامیک واکنش‌های جذب، تعیین سازوکار جذب مواد رنگزا بر روی جاذب و نشان دادن تأثیر شرایط مختلف بر سرعت فرآیند جذب مورد بررسی قرار داد. مطالعه سینتیک جذب برای طراحی و مدل‌سازی فرآیند برای پیش‌بینی نرخ جذب مفید است (۳۰ و ۳۱).  
داده‌های سینتیکی جذب مواد رنگزای اسپرک در سه دمای ۳۰، ۴۵ و ۶۰ درجه سلسیوس بر روی چارچوب آلی فلزی تهیه شده با معادلات مدل لاگرانژ (شبه درجه اول)، مدل هو و مک کی (شبه درجه دوم) و نفوذ داخل ذره‌ای بررسی شدند تا اطلاعات مفیدی در مورد سرعت جذب به دست آید (معادله‌های ۱ تا ۳).

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k \cdot t \quad (1)$$

$$t/Q_t = 1/k \cdot Q_e^2 + (1/Q_e) t \quad (2)$$

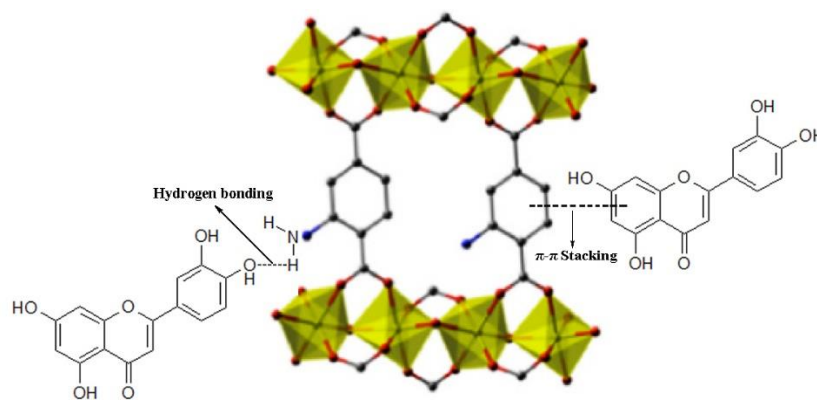
$$Q_e = k \cdot t^{1/2} + C \quad (3)$$

که در آن  $Q_e$  و  $Q_t$  به ترتیب مقدار ماده رنگزای جذب شده روی جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم،  $k$  ثابت سرعت  $t$  زمان تماس بر حسب دقیقه و  $C$  مقدار ثابت است. داده‌های تجربی با معادله نفوذ درون ذره‌ای به خوبی همخوانی داشت، بطوری که ضریب همبستگی مناسبی بین مواد رنگزای جذب شده بر روی جاذب و زمان تماس وجود داشت (جدول ۳). حداکثر جذب در ابتدا صورت گرفت و به تدریج کاهش یافت و پس از آن تقریباً ثابت ماند. دمای بالاتر، ظرفیت جذب را تا حدی افزایش داد. مولکول‌های مواد رنگزا از محلول به سطح جامد حرکت کرده و پس از عبور از لایه مرزی در منافذ جاذب پخش شدند. بنابراین، ممکن است استنباط شود که جذب چند مرحله‌ای رخ داده است (۳۲). همانطور که از جدول ۳ مشاهده می‌شود مقدار ثابت  $C$  معادل صفر نیست و خط از مبدا مختصات عبور نمی‌کند و این بدان معنا است نفوذ درون ذره‌ای تنها مرحله کنترل کننده سرعت جذب نیست و این فرآیند جذب پیچیده است. مقدار  $C$  ضخامت لایه مرزی را نشان می‌دهد (۳۲). نفوذ بین ذره‌ای شامل سه مرحله است که عبارتند از: نفوذ از فیلم مایع، نفوذ تخلخلی و جذب فیزیکو شیمیایی (۳۳). بر هم کنش‌های بین جاذب و ماده رنگزا می‌تواند به وسیله پیوندهای هیدروژنی بین گروه هیدروکسیل ماده رنگزا و گروه آمینو جاذب، نیروهای واندروالسی و جاذبه‌های  $\pi \rightarrow \pi$  باشد (شکل ۱۲).

جدول ۳: ضرایب همبستگی و ثوابت جذب جنبشی.

Table 3. Correlation coefficients and constants of kinetic adsorptions.

Equations and constants	T (°C)		
	30	45	60
Pseudo First Order	0.77	0.95	0.94
Pseudo Second order	0.61	0.71	0.99
Intra-particle diffusion	0.97	0.97	0.955
K (mg/g min <sup>1/2</sup> )	6.32	6.55	6.67
C (mg/g)	62.3	81.3	74.6



شکل ۱۲: برهم کنش بین جاذب و ماده رنگزا (۳۲)

Figure 12: Interactions of dye and adsorbent (32)

### ۶.۳. ایزوترم جذب

ایزوترم جذب اطلاعات مفیدی در باره ظرفیت جاذب و توزیع مواد رنگزا در فاز محلول و فاز جامد (جاذب) در دمای ثابت و در حالت تعادلی می‌دهد (۳۵). مدل‌های ایزوترم جذب تعادلی الزامات ضروری برای طراحی سیستم‌های جذب و تعامل بین جاذب و جذب شونده هستند. ایزوترم‌های جذب برهمکنش مواد رنگزا با جاذب را توصیف می‌کنند و بنابراین در به کاربری جاذب‌ها در جذب مواد رنگزا از پساب صنایع نساجی حیاتی هستند. ایزوترم جذب ممکن است برای نشان دادن رابطه بین قابلیت حذف مواد آلاینده و غلظت محلول آلوده مورد استفاده قرار گیرد. مدل‌های جذب مانند ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بیشتر برای مطابقت با داده‌های اکتشافی و پیش‌بینی مؤلفه جذب (تک لایه/چند وجه یا همگن/ناهمگن) توسعه یافته‌اند. اندازه‌گیری‌های جذب به سه نوع طبقه‌بندی می‌شوند: جذب ترکیبی، جذب واقعی و مبادله ذرات. ایزوترم‌های مرکب با جذب تک لایه، ایزوترم‌های واقعی با جذب چند وجهی و ایزوترم‌های مبادله ذرات با جذب تبادل ذرات سروکار دارند.

ایزوترم فروندلیچ یک مدل اولیه پیشنهادی برای اندازه‌گیری جذب است که برای جذب غیر ایده آل در سطوح ناهمگن و همچنین جذب چند وجهی یا چند لایه‌ای استفاده می‌شود. این مدل نشان می‌دهد که با افزایش غلظت ماده رنگزا، مقدار بیشتری از آن جذب جاذب می‌شود. معادله ۴ بیان ریاضی ایزوترم فروندلیچ را می‌دهد (۳۶).

$$\ln Q_e = \ln k_f + 1/n \ln C_e \quad (4)$$

که در آن  $Q_e$  مقدار ماده رنگزای جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل،  $k_f$  و  $n$  ثابت‌های فروندلیچ و  $C_e$  غلظت تعادلی ماده رنگزا

# مقاله پذیرفته شده

در محلول است.

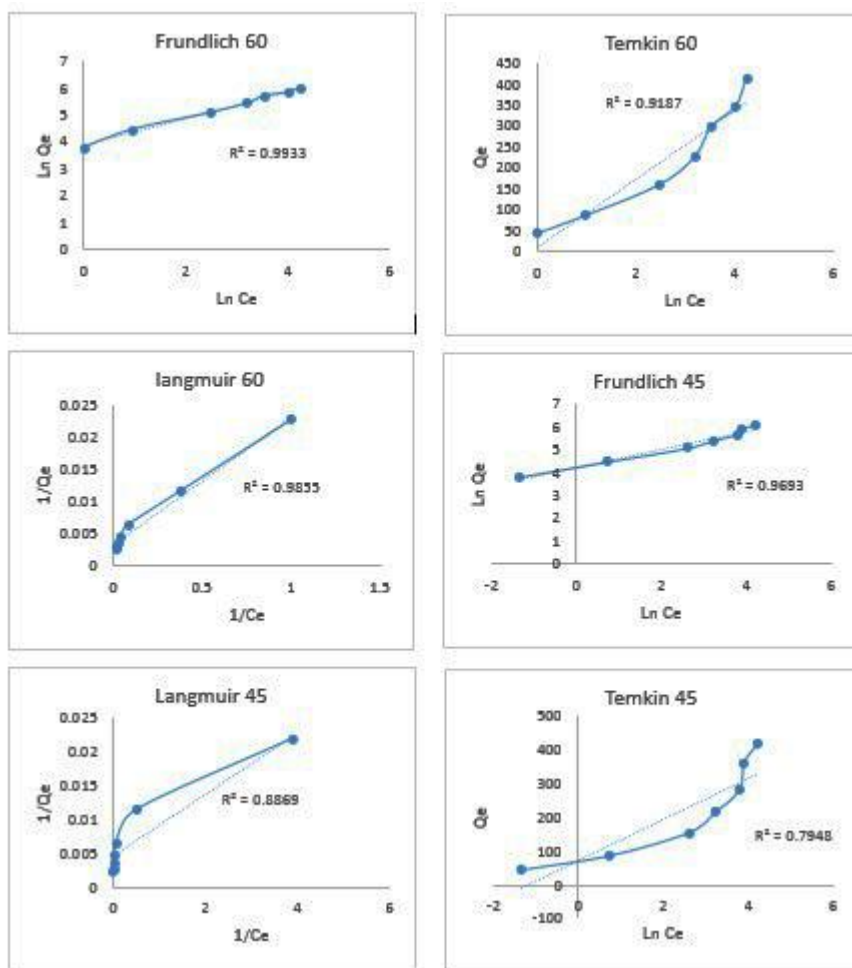
مدل تمکین اثرات ارتباطات غیرعادی جذب/جذب را در طول زمان جذب در نظر می‌گیرد. علاوه بر این، پیش‌بینی می‌کند که گرمای جذب همه اتم‌های لایه به‌طور مستقیم در نتیجه گنجاندن سطح بزرگ‌تر کاهش یابد. معادله (۵) بیان عددی مدل تمکین را نشان می‌دهد (۳۷).

$$Q_e = (RT/b) \ln A + (RT/b) \ln C_e \quad (5)$$

که در آن  $A$  ثابت تعادل ایزوترم تمکین،  $RT/b$  ثابت مربوط به حرارت جذب است. لانگمویر یکی از برجسته‌ترین مدل‌های ایزوترم است که تعادل غیرخطی بین مقدار آنالیت جذب شده و مقدار آزاد آن در محلول را در دمای ثابت توصیف می‌کند. این مدل ساده است و توصیف خوبی از رفتار تجربی در طیف گسترده‌ای از شرایط کاری ارائه می‌دهد. این ایزوترم بر اساس فرض جذب تک لایه بر روی یک جاذب با ساختار همگن است که همه مکان‌های جذب یکسان و از نظر انرژی برابر هستند (معادله ۶) (۳۸).

$$1/Q_e = 1/Q_m + 1/K_L \cdot Q_m \cdot C_e \quad (6)$$

که در آن  $K_L$  و  $Q$  به ترتیب ثابت تعادل جذب لانگ مویر و ظرفیت جذب بیشینه جاذب است. بنابراین جذب مواد رنگزای موجود در اسپرک بر روی چارچوب آلی فلزی به کار برده شده در سه دمای ثابت ۲۰، ۴۵ و ۶۰ درجه مورد ارزیابی قرار گرفت. داده‌های حاصل از جذب مواد رنگزا به وسیله جاذب به وسیله سه مدل فروندلیش، لانگ مویر و تمکین بررسی شد. همانطوریکه در شکل ۱۳ نشان داده شده است، داده‌ها تایید می‌کنند که ایزوترم فروندلیش بهترین مدل قابل اعتماد برای فرایند جذب بکار گرفته شده است. علاوه بر این، نتیجه نشان می‌دهد که تغییر در رفتار فرآیند جذب با افزودن مقدار مشخصی از مواد رنگزای اسپرک به سطح ناهمگن چارچوب آلی فلزی بکار گرفته شده رخ داده است که این می‌تواند از مقدار بالاتر ضریب همبستگی ( $R^2$ ) بالاتر برای مدل فروندلیچ استنباط شود. در این ایزوترم،  $1/n$  کمتر از یک است که نشان می‌دهد مواد رنگزای اسپرک بطور مناسبی قادر به جذب بر روی جاذب هستند و ماهیت جذب فیزیکی است. هنگامی که مقدار  $n$ ، که میزان غیرخطی بودن غلظت محلول و فرآیند حذف مواد رنگزا از محلول را اندازه می‌گیرد، بیشتر از یک باشد، بدان معنی است که مواد رنگزای اسپرک در طی یک فرایند فیزیکی جذب چارچوب آلی فلزی سنتز شده می‌شود (۳۹). اگر مقدار  $n$  از یک کمتر باشد فرایند جذب به خوبی انجام نشده است. به عبارتی دیگر عملکرد جاذب ضعیف است (۴۰). جاذب بکار رفته با داشتن سطحی ناهمگن و توزیع نمایی مکان‌های فعال و انرژی‌های آن‌ها سبب شده است تا برهم کنش مولکول‌های مواد رنگزای اسپرک با جاذب بطور موثری رخ دهد و عملکرد بهتری نشان دهد (۴۱). بنابراین، حضور یک سطح ناهمگن با سازوکار جذب چند لایه، افزایش جذب را با افزایش غلظت مواد رنگزای اسپرک افزایش داد (۴۲).



شکل ۱۳: مدل‌های مختلف ایزوترم جذب مواد رنگزای اسپرک توسط جاذب در دماهای ۴۵ و ۶۰ درجه سلسیوس.

Figure 13: Different isotherm models of absorption of reseda dyes by adsorbent at temperatures of 45 and 60<sup>0</sup> C.

برای درک انرژی مرتبط با جذب مواد رنگزای اسپرک بر روی جاذب، لازم است تا پارامترهای ترمودینامیکی به دست آیند. برای این کار از معادله ایزوترم جذب فروندلیش استفاده شد. ثابت تعادل ترمودینامیکی ( $K_C$ ) از رابطه ۷ به دست آمد که در آن  $\rho$  دانسیته حلال است (۴۳). انرژی آزاد گیبس فرآیند جذب از رابطه ۸ محاسبه گردید که در آن  $R$  ثابت گازها بر حسب ژول بر مول درجه کلوین و  $T$  دمای جذب است. انتالپی و آنتروپی فرآیند جذب نیز مطابق معادله van't Hoff (رابطه ۹) و از رسم نمودار  $\ln K_C$  بر حسب  $1/T$  به دست آمد.

$$K_C = K_F \rho \left( \left[ \frac{10}{\rho} \right]^{6/\rho} \right)^{(1-1/n)} \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \ln K_C \quad (8)$$

$$\ln K_C = (-\Delta H^\circ/R) \times 1/T + \Delta S^\circ/R \quad (9)$$

نتایج حاصل از این معادله در جدول ۳-۸ نشان داده شده است. همانطوریکه از جدول ۴ مشاهده می‌شود مقادیر انرژی آزاد گیبس منفی است که نشان دهنده خود به خودی فرآیند جذب است. ضمن اینکه با افزایش دما مقدار انرژی آزاد گیبس از  $-32/56$



# مقاله پذیرفته شده

به ۲۹/۵۲- افزایش یافته است و این بدان معنا است که عملکرد جاذب با افزایش دما به دلیل تحرک زیاد مولکول‌های مواد رنگزای اسپرک برای جذب به سطوح جاذب بیشتر شده است. بنابراین، جاذب پیشنهادی از نظر ترمودینامیکی برای حذف مواد رنگزای اسپرک از محیط‌های آبی با افزایش میل ترکیبی در دماهای بالاتر مناسب است (۳۰). مقدار انتالپی منفی است و این نشان دهنده گرم‌مازا بودن فرایند جذب است. ضمن اینکه مقدار آن ۶۰.۸۲- کیلوکالری بر مول است که نشانگر فیزیکی بودن فرایند جذب است. اگر مقدار انتالپی بیشتر از ۸۰ کیلوکالری بر مول باشد در این صورت فرایند جذب شیمیایی خواهد بود (۴۴). مقدار آنترپی منفی است که نشان دهنده کاهش درجه آزادی مولکول‌های ماده رنگزا در طی فرایند جذب است. مولکول‌های مواد رنگزا پس از جذب در داخل جاذب از درجه آزادی کمتری برخوردار هستند.

جدول ۴: پارامترهای ترمودینامیکی جذب رنگزا با استفاده از جاذب.

Table 4. Thermodynamic parameters of dye adsorption on the used adsorbent.

T (°K)	$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol. °K)
333	-29.52	-60.82	-92
318	-32.56		
298	-32.99		

## ۴. نتیجه گیری

در این پژوهش، یک چارچوب‌های آلی فلزی حاوی گروه آمینو به عنوان جاذب از طریق واکنش ۴- آمینو ترفتالیک اسید با آلومینیوم کلراید در DMF برای حذف مواد رنگزا از محلول حاوی مواد رنگزای اسپرک ساخته شد. ساختار جاذب و جاذب حاوی مواد رنگزا توسط روش‌های آنالیز دستگاهی از قبیل XRD, TGA, FT-IR, FE-SEM و BET مورد تایید قرار گرفت. برای دستیابی به شرایط بهینه جذب، عوامل موثر بر جذب شناسایی و مورد آزمایش قرار گرفت. اسیدیته ۵، غلظت اولیه ۲۴۰ میلی گرم در لیتر ماده رنگزا، مقدار جاذب ۰.۰۷ گرم، زمان ۱۲۰ دقیقه و دمای محیط به عنوان شرایط بهینه انتخاب شد. برای تعیین سازوکارهای جذب مانند واکنش شیمیایی، جذب فیزیکی، کنترل نفوذ و انتقال جرم از معادلات مختلف سرعت از قبیل معادلات شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ بین ذره‌ای استفاده شدند (۲۹). بررسی سرعت جذب مواد رنگزا به جاذب نشان داد که فرایند جذب از معادله سرعت نفوذ بین ذره‌ای پیروی می‌کند. ایزوترم جذب مواد رنگزای اسپرک بر روی جاذب تهیه شده با ایزوترم فروندلیچ بیشترین ضریب همبستگی را داشت که نشان دهنده تغییر در رفتار فرآیند جذب با افزودن مقدار مشخصی از مواد رنگزای اسپرک به سطح ناهمگن چارچوب آلی فلزی بکار گرفته شده است. در این ایزوترم،  $1/n$  کمتر از یک است که نشان می‌دهد مواد رنگزای اسپرک بطور مناسبی قادر به جذب بر روی جاذب هستند و ماهیت جذب فیزیکی است (۳۷). بعلاوه تعیین پارامترهای ترمودینامیکی نشان دادند که مقدار انتالپی و انرژی آزاد گیبس منفی است که نشانگر گرم‌مازا و خود به خودی بودن فرایند جذب است.

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

## تقدیر و تشکر

این پروژه با حمایت مالی مرکز مطالعات و همکاری‌های علمی بین المللی وزارت علوم، تحقیقات و فناوری انجام شده است.

1. National Standard Organization of Iran. 18772-1. Methods for the determination of specific aromatic amines derived from azo dyes - part 1: detection of the use of specific azo dyes accessible with and without extraction from fibers. 2022 [in Persian].
2. Imani H, Gharanjig K, Ahmadi Z. A novel efficient method for eco-friendly deep dyeing of wool yarns by extracted madder dyes in the presence of additives. *Industrial Crops and Products*. 2022 Sep 1; 183:114970.
3. Gharanjig K. Dyeing textile fibers with natural dyes. Tehran: ISCT Publishing House: 2022 [in Persian].
4. Mussagy CU, Silva PG, Amantino CF, Burkert JF, Primo FL, Pessoa Jr A, Santos-Ebinuma VC. Production of natural astaxanthin by *Phaffia rhodozyma* and its potential application in textile dyeing. *Biochemical Engineering Journal*. 2022; 187:108658.
5. Zargari A. Medicinal Plants. Eighth edition. Tehran: Tehran University Press: 2014 [in Persian].
6. Crini G, Lichtfouse E, Wilson LD, Morin-Crini N. Green adsorbents for pollutant removal. *Environ. Chem. Sustain. World*. 2018; 18:23-71.
7. Malekan FM, Khajeh Mehrizi M., Veysian SM. The Effect of Nanomaterials on Dyed Handmade Carpet with Weld Natural Dye. *Journal of Color Science and Technology*. 2020; 14(3): 203-214.
8. Mahmoodi NM, Arami M, Gharanjig K. Laboratory studies and CFD modeling of photocatalytic degradation of colored textile wastewater by titania nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*. 2009;1(1-3):312-7.
9. Mahmoodi NM, Arami M. Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titania nanophotocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2009 Jan 9;94(1):20-4.
10. Sivarajasekar N, Baskar R. Agriculture waste biomass valorisation for cationic dyes sequestration: a concise review. *J. Chem. Pharm. Res*. 2015;7(9):737-48.
11. Nejadian MM, Mahmoodi NM, Ghotbi C, Khorasheh F. Novel heterojunction magnetic composite MIL-53 (Fe)/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Synthesis and photocatalytic pollutant degradation. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2022 Oct;39(10):2713-24.
12. Zokaee Z, Mahmoodi NM, Rahimpour MR, Shariati A. Synthesis of visible light activated metal-organic framework coated on titania nanocomposite (MIL-53 (Al)@ TiO<sub>2</sub>) and dye photodegradation. *Journal of Solid State Chemistry*. 2022; 307:122747.
13. Kandisa RV, Saibaba KN, Shaik KB, Gopinath R. Dye removal by adsorption: a review. *Journal of bioremediation and Biodegradation*. 2016;7(6).
14. Liu L, Gao ZY, Su XP, Chen X, Jiang L, Yao JM. Adsorption removal of dyes from single and binary solutions using a cellulose-based bioadsorbent. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2015 Mar 2;3(3):432-42.
15. Tochetto GA, Simão L, de Oliveira D, Hotza D, Immich AP. Porous geopolymers as dye adsorbents: Review and perspectives. *Journal of Cleaner Production*. 2022 Sep 6:133982.
16. Cheng X, Zhang A, Hou K, Liu M, Wang Y, Song C, Zhang G, Guo X. Size-and morphology-controlled NH<sub>2</sub>-MIL-53 (Al) prepared in DMF-water mixed solvents. *Dalton Transactions*. 2013;42(37):13698-705.
17. Hosseinezhad M, Gharanjig K, Rouhani S, Razani N, Imani H. Environmentally friendly dyeing of wool yarns using of combination of bio- mordants and natural dyes. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2022;41(5): e13868.
18. Yang Y, Li X, Gu Y, Lin H, Jie B, Zhang Q, Zhang X. Adsorption property of fluoride in water by metal organic framework: optimization of the process by response surface methodology technique. *Surfaces and Interfaces*. 2022; 28:101649.
19. Li R, Jiang Y, Zhao J, Ramella D, Peng Y, Luan Y. Development of a Brønsted acid Al-MIL-53 metal-organic framework catalyst and its application in [4+ 2] cycloadditions. *RSC advances*. 2017;7(55):34591-7.

20. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KS. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*. 2015;87(9-10):1051-69.
21. Noble D. FT-IR SPECTROSCOPY. *Analytical Chemistry*. 1995;67(11):381A-5A.
22. Mosca LPL, Gapan AB, Angeles RA. Stability of Metal–Organic Frameworks: Recent Advances and Future Trends. *Engineering. Proceedings*. 2023; 56(1), 146.
23. Yuan S, Feng L, Wang K, Pang J, Bosch M, Lollar C, Sun Y, Qin J, Yang X, Zhang P. Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. *Adv. Mater*. 2018; 30: e1704303.
24. Lemańska K, van der Woude H, Szymusiak H, Boersma MG, Gliszczyńska-Świąło A, Rietjens IM, Tyrakowska B. The effect of catechol O-methylation on radical scavenging characteristics of quercetin and luteolin—A mechanistic insight. *Free radical research*. 2004;38(6):639-47.
25. Shenava SM, Kumar JS, Ganugula R, Shaik MR, Busquets R, Khan MR. Synthesis of high-performance aqueous fluorescent nanodispersions for textile printing—A study of influence of moles ratio on fastness properties. *Molecules*. 2021;26(23):7075.
26. Sağlam S, Türk FN, Arslanoğlu H. Use and applications of metal-organic frameworks (MOF) in dye adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023; 20:110568.
27. Hosseinezhad M, Gharanjig K, Adeel S, Rouhani S, Imani H, Razani N. The effect of ultrasound on environmentally extraction and dyeing of wool yarns. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2022; 17:15589250221104471.
28. Liu Q, Ning L, Zheng S, Tao M, Shi Y, He Y. Adsorption of carbon dioxide by MIL-101 (Cr): regeneration conditions and influence of flue gas contaminants. *Scientific reports*. 2013; 3(1):2916.
29. Su H, Lv J, Yang L, Feng L, Liu Y, Du Z, Zhang L. Rapid and selective adsorption of a typical aromatic organophosphorus flame retardant on MIL-101-based metal–organic frameworks. *RSC Advances*. 2020;10(4):2198-208.
30. Nandi BK, Goswami A, Purkait MK. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*. 2009 Jan 1;42(3-4):583-90.
31. Hambisa AA, Regasa MB, Ejigu HG, Senbeto CB. Adsorption studies of methyl orange dye removal from aqueous solution using Anchote peel-based agricultural waste adsorbent. *Applied Water Science*. 2023;13(1):24.
32. Dhaif-Allah MA, Taqui SN, Syed UT, Syed AA. Kinetic and isotherm modeling for acid blue 113 dye adsorption onto low-cost nutraceutical industrial fenugreek seed spent. *Applied Water Science*. 2020; 10:1-6.
33. Wang J, Guo X. Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications. *Chemosphere*. 2022; 309:136732.
34. Thuan VT, Jalil A.A, Duyen TCN, Mansur A, Walid N, Anh Ngoc TC, Tung MN, Dai-Viet NV. A critical review on the synthesis of NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) based materials for detection and removal of hazardous pollutants. *Environmental Research*. 2023; 216, Part 1, 114422.
35. Oyelude EO, Awudza JA, Twumasi SK. Removal of malachite green from aqueous solution using pulverized teak leaf litter: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemistry Central Journal*. 2018;12(1):1-0.
36. Chaharkam M, Tahmasebpoor M, Sari Yilmaz M. Investigating the Performance of Activated Carbon Adsorbent Modified with Iron Oxide Nanoparticles in Removing Crystal Violet from Water. *Journal of Color Science and Technology*. 2024;17(4):303-24.
37. Slejko FL. Adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application. 1985.
38. Al-Qurainy FA, Alansi S, Khan S, Nadeem M, Al-Shameri AR, Tarroum M, Gaafar AR, Al-Farraj NO. An Efficient and Easy Micro-propagation of Reseda Lutea (Resedaceae) a Rare and Medicinally Valuable Plant of Saudi Arabia. *Pak. J. Bot*. 2022; 54(6): 2173-2178.
39. Dutta S, Gupta B, Srivastava SK, Gupta AK. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review. *Materials Advances*. 2021; 2(14):4497-531.
40. Li C, Xiong Z, Zhang J, Wu C. The strengthening role of the amino group in metal–organic

- framework MIL-53 (Al) for methylene blue and malachite green dye adsorption. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2015; 60(11):3414-22.
41. Al-Ghouti MA, Da'ana DA. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*. 2020; 393:122383.
  42. Sewu DD, Boakye P, Jung H, Woo SH. Synergistic dye adsorption by biochar from co-pyrolysis of spent mushroom substrate and *Saccharina japonica*. *Bioresource technology*. 2017; 244:1142-9.
  43. Tran HN, You SJ, Chao HP. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016; 4(3):2671-82.
  44. Inglezakis VJ, Zorpas AA. Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems. *Desalination and water treatment*. 2012; 39(1-3):149-57.