

Removal of Reseda Luteola Dyes in Dyeing Wastewater by Metal-organic Framework Adsorbent

Kamaladin Gharanjig^{*1}, Hossein Kazemian^{2,3,4}, Mozghan Hosseinnzhad¹, Ebrahim Ghasemi⁵, Seyed Masoud Etehad⁶, Siavash Goudarzi¹, Hooman Imani¹, HamidGharanjig¹

1- Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

2- Materials Technology and Environmental Research (MATTER) lab, V2N4Z9, University of Northern British Columbia, Prince George, BC, Canada

3- Northern Analytical Lab Services (Northern BC's Environment and Climate Solutions Innovation Hub), V2N4Z9, University of Northern British Columbia, Prince George, BC, Canada

4- Environmental Sciences Program, Faculty of Environment, University of Northern British Columbia, Prince George, British Columbia, V2N4Z9

5- Department of Inorganic Glaze and Pigments, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

6- Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 09-03-2024

Accepted: 24-04-2024

Available online: 17-08-2024

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOI: 10.30509/JCST.2024.82014

Keywords:

Metal-organic framework

Reseda luteola

Dyeing

Wastewater treatment

Luteolin.

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 the 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 physical adsorption process.

*Corresponding author: * gharanjig@icrc.ac.ir





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

کمال‌الدین قرنجیگ^۱، حسین کاظمیان^۲، مژگان حسین‌نژاد^۳، ابراهیم قاسمی^۴، سید مسعود اعتضاد^۵، سیاوش گودرزی^۶، هومن ایمانی^۷، حمید قرنجیگ^۸

- ۱- استاد، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشکده مواد رنگزا، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
- ۲- استاد، گروه تحقیقات فناوری مواد و محیط زیست (MATTER)، دانشگاه بریتیش کلمبیای شمالی، پرنس جورج، بریتیش کلمبیا، کانادا، V2N4Z9
- ۳- خدمات آزمایشگاهی تجربه‌ای شمالی بریتیش کلمبیا (هاب نوآوری راهکارهای زیست محیطی و اقلیمی در شمال بریتیش کلمبیا)، دانشگاه بریتیش کلمبیای شمالی، پرنس جورج، بریتیش کلمبیا، کانادا، V2N4Z9
- ۴- گروه علوم محیط زیست، دانشگاه محیط زیست، دانشگاه بریتیش کلمبیای شمالی، پرنس جورج، بریتیش کلمبیا، کانادا، V2N4Z9
- ۵- دانشیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشکده مواد رنگزا، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
- ۶- دانشیار، گروه پژوهشی رنگدانه‌های معدنی و لعاب، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
- ۷- استادیار، گروه پژوهشی محیط‌زیست، پژوهشکده مواد رنگزا، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
- ۸- دانشجو، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشکده مواد رنگزا، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
- ۹- دانش آموخته دکتری، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشکده مواد رنگزا، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

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 می‌ماند که عامل ایجاد آلودگی زیست‌محیطی می‌شود. در این پژوهش، سنتز و مشخصه‌یابی 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 بهینه‌سازی شده و اثر عوامل موثر مانند غلظت اولیه ماده رنگزا، مقدار جاذب و pH بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد 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 میلی‌گرم در لیتر انجام دهد. همچنین داده‌های سینتیکی و ایزوترم جذب نشان می‌دهند که سرعت حذف رنگ از رابطه نفوذ درون ذره‌ای و ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند. فرایند جذب مواد رنگزا توسط جاذب گرمازا و فیزیکی است.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۱۹
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۰۵
در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۳/۰۵/۲۷
شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹
شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOI: 10.30509/JCST.2024.82014

واژه‌های کلیدی:

چارچوب آلی فلزی
اسپرک
رنگرزی
تصفیه پساب
لوتیولین



۱- مقدمه

فرش یکی از کالاهای مصرفی در کشور است که تولید آن کاملاً بومی است و کشورمان یکی از قوی‌ترین تولیدکنندگان آن است به طوری که 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 محیط‌زیست 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 به‌طور عمده از منابع گیاهی تامین می‌شوند مورد توجه قرار گرفته‌اند (۲-۴). این گروه از مواد رنگزا از لحاظ فام، خواص ثباتی و دوست‌دار محیط‌زیست 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 محیط‌زیست 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 رمق‌کشی کمتری 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 قابل‌توجهی از مواد رنگزای اسپرک در پساب باقی می‌ماند.

از آنجایی که برخی از مواد رنگزای طبیعی گران‌قیمت 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 (۷-۶). روش‌های شیمیایی شامل فرایندهای اکسایشی، فنتون، ازوناسیون، فتوشیمیایی، هیپوکلریت سدیم و تخریب الکتروشیمیایی است. روش‌های زیستی شامل استفاده از باکتری‌ها و میکروپها، قارچ‌ها و جاذب‌های زیست‌سازگار 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 محیط‌زیست 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 یابد و BOD، COD و TOC پساب‌ها تا حد استاندارد کاهش یابند (۹، ۸).

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 معمولاً ساختار شیمیایی مواد رنگزا دست نخورده باقی می‌ماند و تخریب شیمیایی رخ نمی‌دهد. صاف کردن غشایی روشی است که برای حذف آلودگی‌ها از پساب رنگرزی پیشنهاد شده و به کار 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. به هر حال در این روش لجن تغلیظ شده تولید می‌شود که به مرور زمان و به هنگام کارکرد بر روی بازده حذف مواد رنگزا تاثیر منفی دارد (۱۰).

جاذب‌ها گروه دیگری از مواد کاهش دهنده یا حذف‌کننده مواد رنگزا از پساب هستند. این گروه از مواد قابلیت حذف بسیاری از مواد

سدیم، استن، سولفات آهن (II)، سولفات آلومینیم 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 فرایند 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 تکان‌دهنده انکوباتور (Heidolph, Unimax 1010) استفاده شد. جداسازی چارچوب آلی فلزی از محلول به وسیله سانتریفیوژ (Sigma, K18-3) و خشک کردن چارچوب آلی فلزی سنتز شده توسط دستگاه گرم‌کن (آون خلا شرکت نور صنعت تجهیز) انجام شد. از صافی سرسنگی (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 پرتو ایکس (XRD, PHILIPS, P211730)، تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR, Perkin Elmer, Spectrum one)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM, Zeiss, EVO15) و آنالیز BET (Belsorp MiniII) 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 آلومینیم 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 درجه 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 یون‌زدایی‌شده 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.

رنگزا را از پساب‌های رنگرزی دارند. عیب آن‌ها هزینه نسبتاً 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 اخیراً جاذب‌هایی معرفی شده‌اند که هم‌زمان با جذب مواد رنگزا، ساختار شیمیایی آن را بطور کامل در فرایند کاتالیزوری نوری تخریب می‌کند (۱۲، ۱۱).

کارهای پژوهشی زیادی در مورد استفاده از جاذب‌ها برای حذف مواد رنگزا از پساب رنگرزی انجام شده است (۱۵-۱۳). با اینکه جاذب‌ها انواع مختلفی دارند با این حال، استفاده از جاذب‌های دوست‌دار محیط‌زیست 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 فلزی 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 XRD، FTIR، 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 به کار بردن روش طیف‌سنجی و اندازه‌گیری شدت جذب محلول‌ها در طول موج بیشینه به دست خواهند آمد. ضمناً مشخصه‌های سینتیکی و ترمودینامیکی و ایزوترم جذب مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

۲-آمینو ترفتالیک اسید، آلومینیم کلراید، سدیم هیدروکسید و N_2N -دی‌متیل فرم‌آمید (DMF) از شرکت Sigma-Aldrich، آب یون‌زدایی‌شده از شرکت توسکاشیمی، کربنات سدیم، هیدروکسید

۳-۲- استخراج مواد رنگزای اسپرک

۱۰ گرم از گیاه اسپرک آسیاب شد و به آن ۵۰۰ میلی‌لیتر مخلوطی از آب و اتانل 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 اتانل، کل محلول در دمای ۶۰ درجه سلسیوس بر روی گرم‌کن مغناطیسی چرخانشی 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 به‌طور 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 عاملی 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 یون‌زدایی شده (نسبت حجمی ۱:۳) درون ظروف آزمایشگاهی ریخته شده و به مدت ۱۵ دقیقه درون دستگاه تکان دهنده قرار داده شد تا به دمای تنظیم شده برسد. در ادامه مقدار جاذب موردنیاز برای هر آزمایش وزن گردیده و درون ظرف ریخته شده 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 گرفته شده 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 ۰,۲ g/l با ۶۰۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده (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 صافی سرسرنگی محلول رنگی از جاذب جدا گردید. نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه سانتیفریوژ شده و محصول شفاف و بدون جاذب برای تعیین شدت جذب در طول موج ۳۸۱,۵ به کار برده شد.

۶-۲- بررسی ایزوترم جذب رنگزا توسط جاذب

شش محلول با غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ 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 تکان‌دهنده انکوباتوردار قرار گرفتند. پس از آن مقدار ۰,۰۳ گرم از جاذب به هر یک از محلول‌ها اضافه شده و به مدت ۴ ساعت هم‌زده شدند. در ادامه با کمک صافی 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.

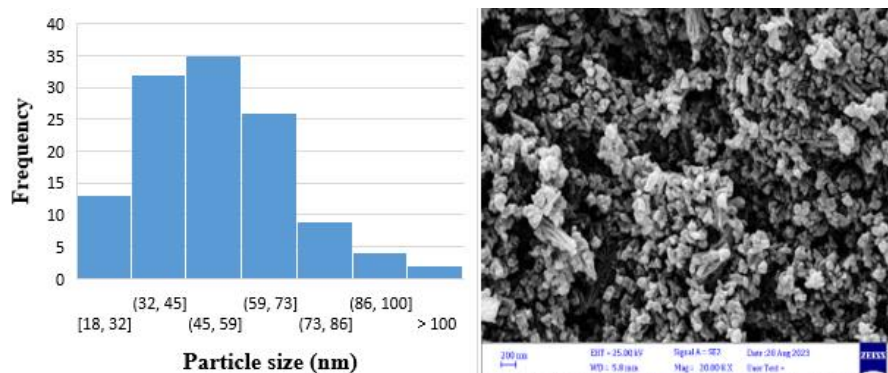
۳- نتایج و بحث

۳-۱- 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 BET، FT-IR، XRD 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 ۲ منحنی پراش پرتو X را برای جاذب چارچوب‌های آلی فلزی سنتز شده نشان می‌دهد. قله‌های موجود در زوایای ۹,۲، ۱۲,۳ و ۱۸,۲ درجه به ترتیب مربوط به دسته صفحات (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۲۱۱) است که با الگوی پراش پرتو X گزارش شده در مقالات هم‌خوانی داشته و بیانگر تشکیل فاز موفق طی سنتز چارچوب آلی فلزی می‌باشد (۱۹).

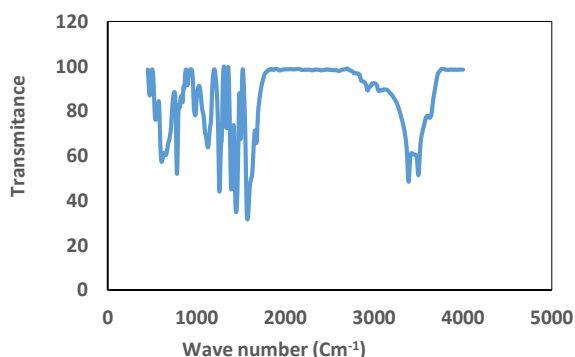
شکل ۳ منحنی ایزوترم جذب جاذب سنتز شده را نشان می‌دهد. برای تحلیل این منحنی لازم است تا از منحنی‌های استاندارد آیوپاک استفاده شود. براساس دسته‌بندی ایزوترم و چرخه‌های هیستریزس آیوپاک می‌توان گفت که نمونه مورد آزمون دارای ایزوترم نوع II و چرخه هیستریزس H3 است (۲۰). ایزوترم نوع II اغلب برای موارد جذب بر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



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو جاذب سنتز شده و توزیع اندازه ذرات.

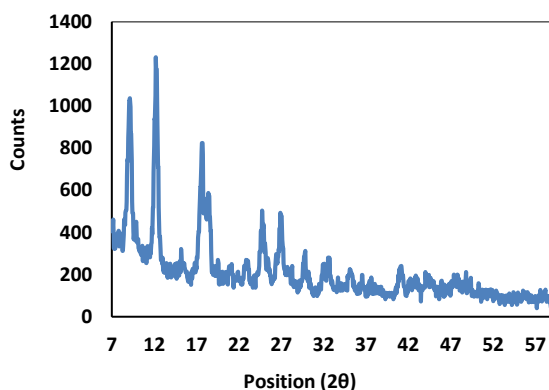
Figure 1: FE-SEM images of the synthesized nano adsorbent and particle size distribution.

سطح ویژه پس از ورود هیدروژن به ساختار جاذب است. از طرفی متوسط اندازه تخلخل نیز از ۴٫۶ nm به ۱۶٫۶ 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 cm^{-1} ۳۴۹۸ و ۳۳۹۰ به وضوح حضور گروه آمینو نوع اول (NH_2) را در ساختار شیمیایی جاذب نشان می‌دهد (۱۶). پیک‌های موجود در ناحی cm^{-1} ۱۴۰۰ تا ۱۷۰۰ نشان دهنده گروه‌های کربونیلی کئوردینه شده با آلومینیم و گروه کربونیلی DMF حبس شده در منافذ جاذب است (۱۶ و ۲۰). بر این اساس، پیک‌های مربوط به ناحی cm^{-1} ۱۵۷۳ و ۱۵۴۹ به حضور $\text{C}=\text{O}$ کئوردینه شده با آلومینیم نسبت داده می‌شود. $\text{C}=\text{O}$ غیرمتقارن در cm^{-1} ۱۵۴۹ و $\text{C}=\text{O}$ متقارن در cm^{-1} ۱۴۳۳ ظاهر شده است. پیک‌های موجود در محدوده‌های cm^{-1} ۱۵۷۳ و ۱۴۵۰ نمایانگر پیوند دو گانه $\text{C}=\text{C}$ آروماتیک است که به واسطه مشتق ترفتالیک اسید ظاهر شده است. $\text{C}-\text{H}$ مربوط به حلقه آروماتیک در ناحیه cm^{-1} ۳۰۵۰ دیده می‌شود (۲۱).



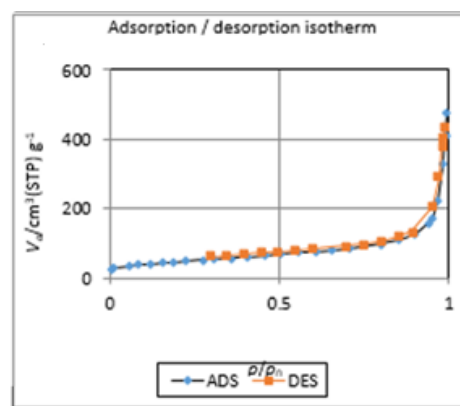
شکل ۴: طیف FT-IR جاذب.

Figure 4: FT-IR spectra of adsorbent.



شکل ۲: الگوی پراش اشعه X جاذب سنتز شده.

Figure 2: XRD pattern of synthesised adsorbent.



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 براساس اندازه‌گیری BET و لانگمویر به ترتیب معادل $142,9$ و $144,4$ m^2/g است. این موضوع نشان دهنده کاهش شدید

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

شدت‌های جذب بالاتر از ۲ از حاصل ضرب ضریب رقت‌سازی در شدت

جذب به دست آمده است.

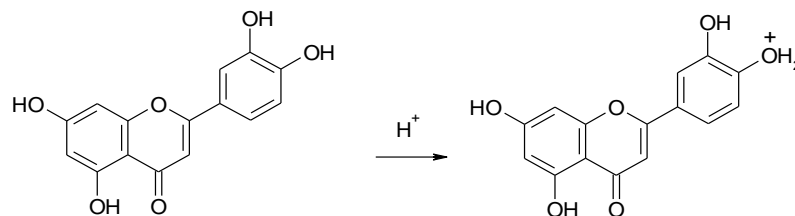
Absorption intensities higher than 2 are obtained by multiplying the dilution factor by the absorption intensity.

نتایج نشان می‌دهد که بازده 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 هم‌نام یکدیگر را دفع می‌کنند. با کاهش pH بازده جذب افزایش می‌یابد. بیشترین بازده جذب در pH = ۵ مشاهده می‌شود. اگر pH بیش از حد کاهش یابد در این صورت انحلال ماده رنگزا در آب کاهش می‌یابد. به عبارتی دیگر مولکول‌های مواد رنگزا با یکدیگر مجتمع می‌شوند (۲۵). بدین ترتیب تحرک مولکول‌ها در داخل محلول کاهش می‌یابد. ضمن اینکه امکان نفوذ مواد رنگزا به داخل خلل و فرج‌های جاذب که در حد نانو هستند با مشکل مواجه می‌شود. از طرف دیگر در pH اسیدی قوی سطح جاذب به دلیل ایجاد نمک آمونیم دارای بارهای مثبت است. مواد رنگزای اسپرک نیز در محیط اسیدی قوی پروتون‌دار شده و شارژ مثبت پیدا می‌کنند (شکل-های ۵ و ۶). بنابراین یک دافعه قوی بین ماده رنگزا و جاذب بوجود می‌آید و از جذب مواد رنگزای اسپرک به جاذب جلوگیری می‌کند.

۲-۳- بهینه‌سازی جذب مواد رنگزای اسپرک بر روی جاذب

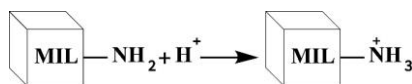
به منظور بهینه‌سازی شرایط جذب ماده رنگزای اسپرک توسط جاذب و رسیدن به بالاترین راندمان جذب از روش طراحی آزمایش تک عاملی استفاده شد. عوامل مورد بررسی عبارت بودند از: pH، زمان، دما و مقدار جاذب و غلظت اولیه مواد رنگزا. برای بررسی اثر pH بر روی بازده فرایند جذب، پنج محلول حاوی مواد رنگزای استخراج شده با اسیدیته‌های مختلف شامل ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱ تهیه و به هر یک از آن‌ها ۰.۰۳ گرم جاذب اضافه شد. حجم محلول ۴۵ میلی‌لیتر بوده که ۵ میلی‌لیتر آن در مرحله قبل از اضافه کردن جاذب به عنوان نمونه مرجع برداشته شده است. pH اولیه محلول‌ها با افزایش محلول کربنات سدیم ۱۰ درصد و کلریدریک اسید ۵ درصد 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 میلی‌گرم 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 آلومینیم، پایداری زیادی را در محلول‌های اسیدی از خود نشان می‌دهند که می‌تواند به اسیدهای کربوکسیلیک که pK_a پایینی دارند نسبت داده شود (۲۲). بر خلاف آن این جاذب‌ها در محیط‌های قلیایی قوی پایداری متوسطی دارند. آسیب‌پذیری این نوع از جاذب‌ها در محیط قلیایی به دلیل جذب زیاد گروه‌های OH و یون‌های فلزی با ظرفیت بالا نسبت داده می‌شود (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 می‌کند (۲۴). به منظور یکسان‌سازی شرایط انجام آزمایش، تمامی مقادیر جذب در pH ۷ اندازه‌گیری شدند.



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.

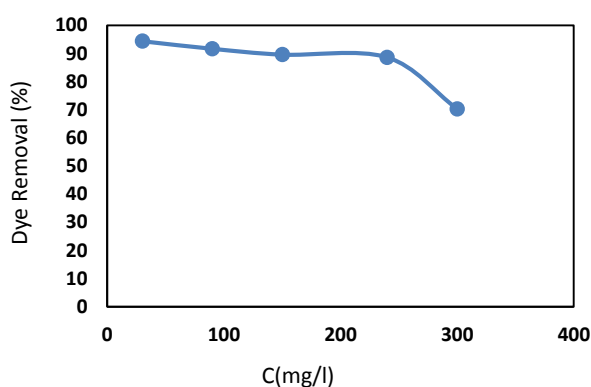
Figure 6: Protonated metal-organic framework. MIL: MOF.

جاذب حاوی ماده رنگزا دیده می‌شود.

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

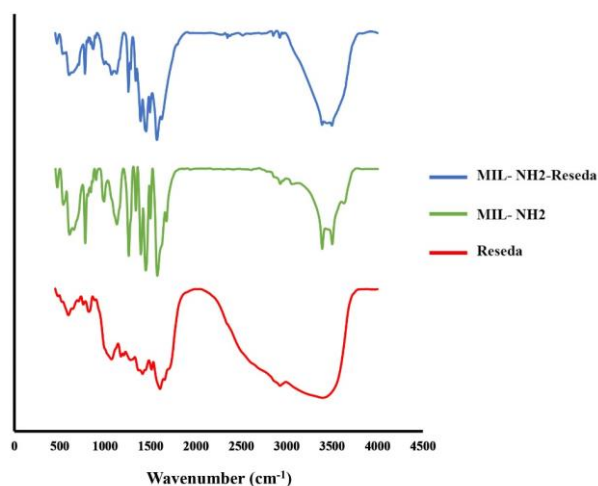
Table 2: Results of investigating the effect of adsorbent amount on the efficiency of the absorption process.

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



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.



شکل ۸: طیف FT-IR جاذب، مواد رنگزای اسپرک و MIL-NH2 حاوی مواد رنگزای اسپرک.

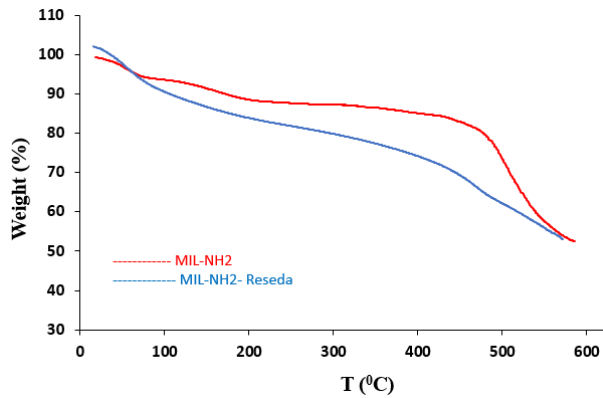
Figure 8: FT-IR spectra of adsorbent, reseda dyes and MIL-NH2 containing reseda dyes.

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، بازده جذب نیز افزایش یافت. با این حال مقدار ۰.۰۷ گرم به عنوان شرایط بهینه انتخاب شد. زیرا بازده قابل قبولی داشت. ضمن این که اختلاف بازده آن نسبت به مقدار ۰.۰۹ گرم کم بود. هرچه مقدار جاذب کمتر ولی بازده جذب بالاتر باشد به این معنی است که ظرفیت جذب جاذب بیشتر است (۲۶).

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 طیف‌سنجی 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. به‌رحال 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 بازده جذب دارد (۲۶).

۳-۳- آنالیز FTIR جاذب حاوی مواد رنگزای اسپرک

برای آنالیز و شناسایی جاذب حاوی مواد رنگزای اسپرک (MIL-NH2-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 تا ۱۷۰۰ cm^{-1} نشان دهنده گروه‌های کربونیلی کتوریدینه شده با آلومینیم است. ضمن اینکه پیک ناحیه ۳۴۰۰ تا ۳۵۰۰ cm^{-1} که یک پیک دو شاخه است نشان دهنده گروه آمینو است (۱۶). مواد رنگزای اسپرک نیز دارای یک پیک پهن در ۳۴۰۰ cm^{-1} است که مربوط به گروه‌های هیدروکسیل موجود بر روی لوتیولین و آپچنین می‌باشد (۲۷). البته پیک‌های محدوده ۱۶۰۰ و ۱۴۷۰ 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 ۱۴۷۰، ۱۶۲۱، ۲۹۳۰، ۳۵۰۰ 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



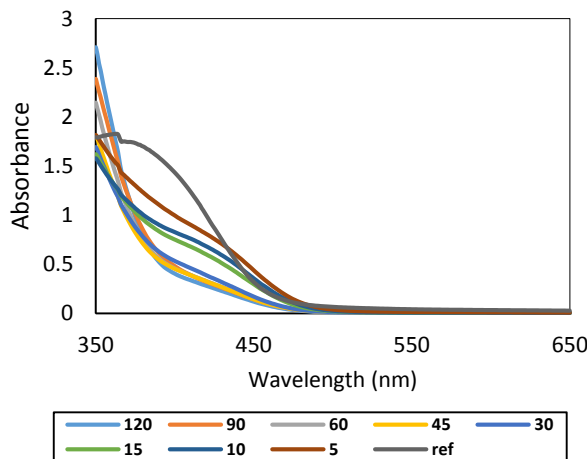
شکل ۹: نتایج آزمون TGA برای جاذب و جاذب حاوی مواد رنگزا.

Figure 9: TGA results for absorbent and absorbent containing dyes.



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 °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 °C.

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 ۱۱۰ °C که حدود ۷ درصد وزنی است و به خروج آب سطحی (رطوبت) مربوط می‌شود. ناحیه دوم به دمای ۱۲۵ تا ۲۴۰ °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 ۴۳۷ تا ۵۸۷ °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، 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 ۴۰۰ °C حدود ۱۱ درصد وزنی است.

۴-۵- 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 بیشینه 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.

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).

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 فیزیکی شیمیایی (۳۳). برهم‌کنش‌های 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 ^{1/2})	6.32	6.55	6.67
C (mg/g)	62.3	81.3	74.6

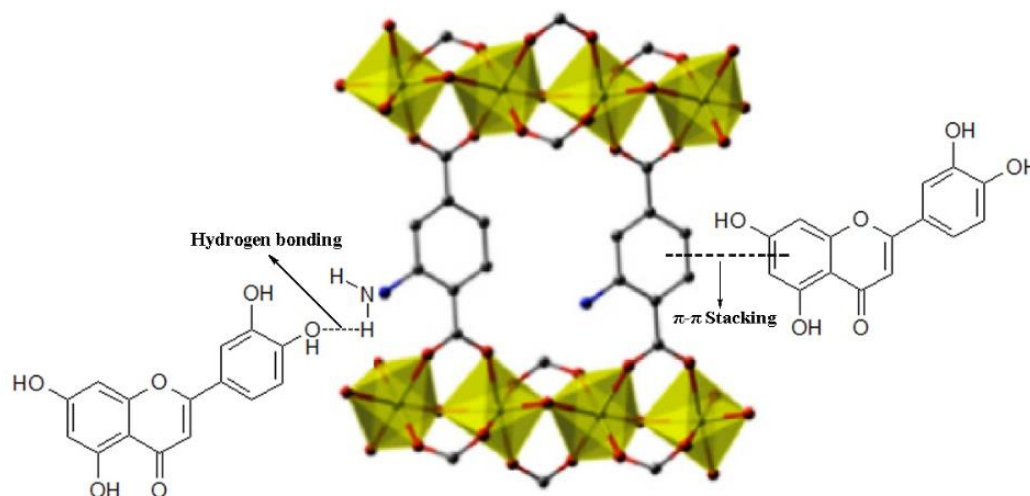
داده‌های سینتیکی جذب مواد رنگزای اسپرک در سه دمای ۳۰، ۴۵ و ۶۰ درجه سلسیوس بر روی چارچوب آلی فلزی تهیه شده با روابط مدل لاگرانژ (شبه درجه اول)، مدل هو و مک کی (شبه درجه دوم) و نفوذ داخل ذره‌ای بررسی شدند تا اطلاعات مفیدی در مورد سرعت جذب به دست آید (رابطه‌های ۱ تا ۳).

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

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

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

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، به طوری 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 چندمرحله‌ای رخ داده است (۳۲). همان‌طور که در جدول ۳



شکل ۱۲: برهم‌کنش بین جاذب و ماده رنگزا (۳۲).

Figure 12: Interactions of dye and adsorbent (32).

۳-۶- ایزوترم جذب

ایزوترم جذب اطلاعات مفیدی درباره 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 به‌کاربری 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 (تک‌لایه/چندوجه یا همگن/ناهمگن) توسعه یافته‌اند. اندازه‌گیری‌های جذب به سه نوع طبقه‌بندی می‌شوند: جذب ترکیبی، جذب واقعی و مبادله ذرات. ایزوترم‌های مرکب با جذب تک‌لایه، 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 ایده‌آل 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. رابطه 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 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. رابطه 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 تک‌لایه بر روی یک جاذب با ساختار همگن است که همه مکان‌های جذب یکسان و از نظر انرژی برابر

هستند (رابطه 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.

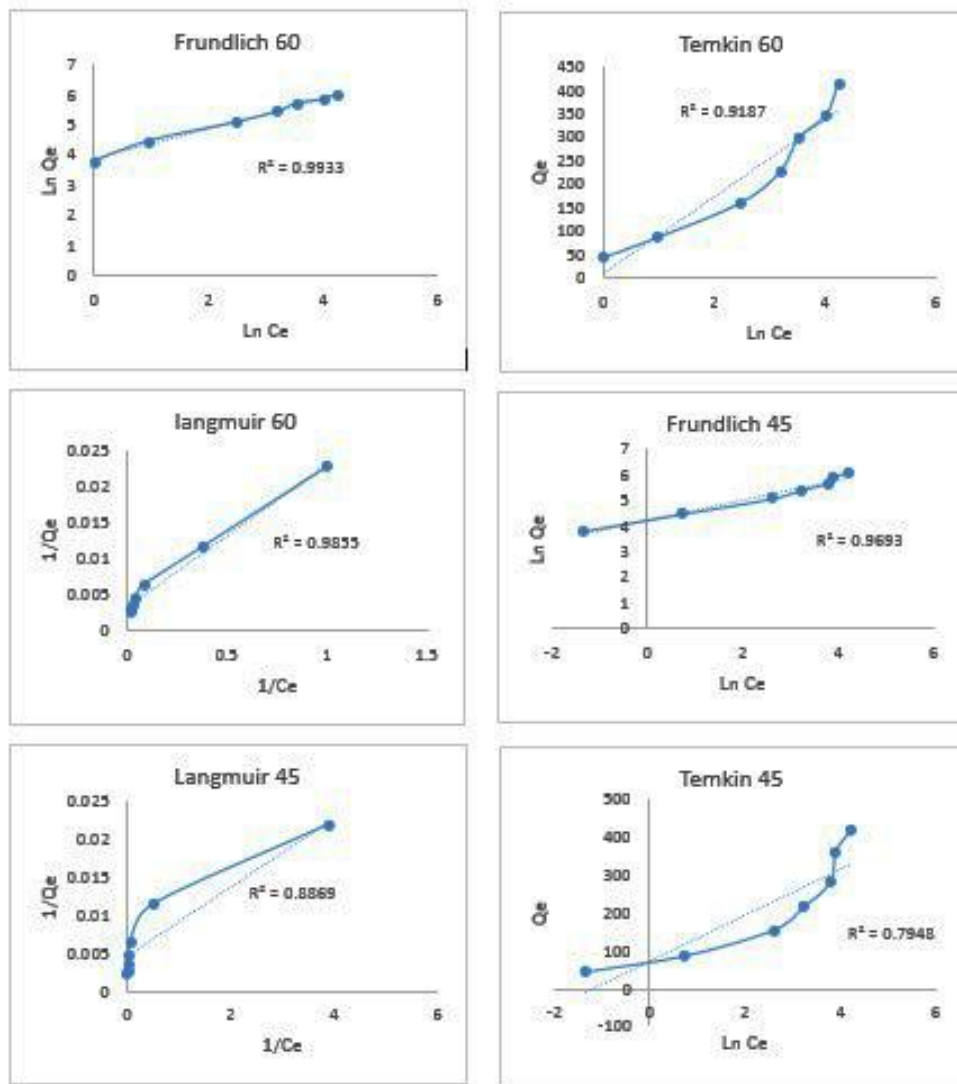
بنابراین جذب مواد رنگزای موجود در اسپرک بر روی چارچوب آلی فلزی به کار برده شده در سه دمای ثابت ۲۰، ۴۵ و ۶۰ درجه مورد ارزیابی قرار گرفت. داده‌های حاصل از جذب مواد رنگزا توسط جاذب به‌وسیله سه مدل فروندلیش، لانگ مویر و تمکین بررسی شد. همان‌طوری که در شکل ۱۳ نشان داده شده است، داده‌ها تایید می‌کنند که ایزوترم فروندلیش بهترین مدل قابل اعتماد برای فرایند جذب به‌کار گرفته شده است. علاوه بر این، نتیجه نشان می‌دهد که تغییر در رفتار فرایند 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 فرایند 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 برهم‌کنش مولکول‌های مواد رنگزای اسپرک با جاذب به‌طور 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).

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

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

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

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



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^o C.

کیلوکالری بر مول باشد در این صورت فرایند جذب شیمیایی خواهد بود (۴۴). مقدار آنتروپی 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: مشخصه‌های ترمودینامیکی جذب رنگزا با استفاده از جاذب.

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

T (°K)	ΔG (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol. °K)
333	-29.52		
318	-32.56	-60.82	-92
298	-32.99		

نتایج حاصل از این معادله در جدول ۳-۸ نشان داده شده است. همان‌طوری که از جدول ۴ مشاهده می‌شود مقادیر انرژی آزاد گیبس منفی است که نشان دهنده خود به خودی بودن فرایند جذب است. ضمن اینکه با افزایش دما مقدار انرژی آزاد گیبس از ۳۲،۵۶- 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 آنتالپی منفی است و این نشان دهنده گرمازا بودن فرایند جذب است. ضمن اینکه مقدار آن ۶۰،۸۲- کیلوکالری بر مول است که نشانگر فیزیکی بودن فرایند جذب است. اگر مقدار آنتالپی بیشتر از ۸۰

جذب مواد رنگزای اسپرک بر روی جاذب تهیه شده با ایزوترم فروندلیج 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 به کار 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). به علاوه تعیین مشخصه‌های ترمودینامیکی نشان دادند که مقدار آنتالپی و انرژی آزاد گیبس منفی است که نشانگر گرمازا و خود به خودی بودن فرآیند جذب است.

تشکر و قدردانی

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

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، یک چارچوب آلی فلزی حاوی گروه آمینو به عنوان جاذب از طریق واکنش ۴- آمینو ترفتالیک اسید با آلومینیم 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. اسیدیتته 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 روابط 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 فرآیند جذب از رابطه سرعت نفوذ بین ذره‌ای پیروی می‌کند. ایزوترم

۵- مراجع

- 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].
- 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. *Ind Crops Prod*. 2022 Sep 1; 183:114970. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114970>.
- Gharanjig K. Dyeing textile fibers with natural dyes. Tehran: ISCT Publishing House: 2022 [in Persian].
- 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. *Biochem Eng J*. 2022; 187:108658. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2022.108658>.
- Zargari A. Medicinal Plants. Eighth edition. Tehran: Tehran University Press: 2014 [in Persian].
- Crini G, Lichtfouse E, Wilson LD, Morin-Crini N. Green adsorbents for pollutant removal. *Environ. Chem. Sustain. World*. 2018; 18:23-71. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92162-4>.
- Malekan FM, Khajeh Mehrizi M., Veysian SM. The effect of nanomaterials on dyed handmade carpet with weld natural dye. *J Color Sci Tech*. 2020; 14(3): 203-214 [in Persian].
- Mahmoodi NM, Arami M, Gharanjig K. Laboratory studies and CFD modeling of photocatalytic degradation of colored textile wastewater by titania nanoparticles. *Desalin Water Treat*. 2009; 1(1-3):312-7. <https://doi.org/10.5004/dwt.2009.128>.
- Mahmoodi NM, Arami M. Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titania nanophotocatalysis. *J Photochem Photobiol B*. 2009 Jan 9;94(1): 20-4. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2008.09.004>.
- Sivarajasekar N, Baskar R. Agriculture waste biomass valorisation for cationic dyes sequestration: a concise review. *J. Chem. Pharm. Res*. 2015;7(9):737-48.
- Nejadian MM, Mahmoodi NM, Ghotbi C, Khorasheh F. Novel heterojunction magnetic composite MIL-53 (Fe)/ZnFe₂O₄: Synthesis and photocatalytic pollutant degradation. *Korean J Chem Eng*. 2022 Oct;39(10):2713-24. <https://doi.org/10.1007/s11814-022-1140-1>.
- Zokaee Z, Mahmoodi NM, Rahimpour MR, Shariati A. Synthesis of visible light activated metal-organic framework coated on titania nanocomposite (MIL-53 (Al)@ TiO₂) and dye photodegradation. *J Solid State Chem*. 2022; 307:122747. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122747>.
- Kandisa RV, Saibaba KN, Shaik KB, Gopinath R. Dye removal by adsorption: a review. *J biorem*. 2016;7(6).
- 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 Chem Eng*. 2015 Mar 2;3(3):432-42. <https://doi.org/10.1021/sc500848m>
- Tochetto GA, Simão L, de Oliveira D, Hotza D, Immich AP. Porous geopolymers as dye adsorbents: Review and perspectives. *J Cleaner Prod*. 2022 Sep 6:133982. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133982>
- Cheng X, Zhang A, Hou K, Liu M, Wang Y, Song C, Zhang G, Guo X. Size-and morphology-controlled NH 2-MIL-53 (Al) prepared in DMF-water mixed solvents. *Dalton Trans*. 2013;42(37):13698-705. <https://doi.org/10.1039/C3DT51322J>.
- Hosseinnezhad M, Gharanjig K, Rouhani S, Razani N, Imani H. Environmentally friendly dyeing of wool yarns using of combination of bio-mordants and natural dyes. *Environ Prog Sustainable Energy*. 2022;41(5): e13868. <https://doi.org/10.1002/ep.13868>
- 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. *Surf Interfaces*. 2022; 28:101649. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2021.101649>
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 Adv*. 2017;7(55):34591-7. <https://doi.org/10.1039/C7RA06201J>.
 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 Appl Chem*. 2015;87(9-10):1051-69. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
 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. *Eng Proc*. 2023; 56(1), 146. <https://doi.org/10.3390/ASEC2023-16280>
 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. <https://doi.org/10.1002/adma.201704303>
 24. Lemańska K, van der Woude H, Szymusiak H, Boersma MG, Gliszczynska-Świgło A, Rietjens IM, Tyrakowska B. The effect of catechol O-methylation on radical scavenging characteristics of quercetin and luteolin-A mechanistic insight. *Free Radical Res*. 2004;38(6):639-47. <https://doi.org/10.1080/10715760410001694062>
 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. <https://doi.org/10.3390/molecules26237075>.
 26. Sağlam S, Türk FN, Arslanoğlu H. Use and applications of metal-organic frameworks (MOF) in dye adsorption. *J Environ Chem Eng*. 2023; 20:110568. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110568>.
 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. *J Eng Fibers Fabrics*. 2022; 17:15589250221104471. <https://doi.org/10.1177/15589250221104471>.
 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. *Sci Rep*. 2013; 3(1):2916. <https://doi.org/10.1038/srep02916>.
 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 Adv*. 2020;10(4):2198-208. <https://doi.org/10.1039/C9RA09062B>.
 30. Nandi BK, Goswami A, Purkait MK. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. *Appl Clay Sci*. 2009 Jan 1;42(3-4):583-90. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.015>.
 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. *Appl Water Sci*. 2023;13(1):24. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01832-y>.
 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. *Appl Water Sci*. 2020; 10:1-6. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-1141-3>.
 33. Wang J, Guo X. Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications. *Chemosphere*. 2022; 309:136732. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136732>.
 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 NH₂-MIL-53(Al) based materials for detection and removal of hazardous pollutants. *Environ Res*. 2023; 216, Part 1, 114422. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114422>.
 35. Oyelude EO, Awudza JA, Twumasi SK. Removal of malachite green from aqueous solution using pulverized teak leaf litter: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chem Cent J*. 2018;12(1):1-0. <https://doi.org/10.1186/s13065-018-0448-8>
 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. *J Color Sci Tech*. 2024;17(4):303-24.
 37. Slejko FL. Adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application. *Chem Ing Tech*. 1986; 58(6): 531.
 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. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1127208/v1>
 39. Dutta S, Gupta B, Srivastava SK, Gupta AK. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review. *Mater Adv*. 2021; 2(14):4497-531. <https://doi.org/10.1039/D1MA00354B>.
 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. *J Chem Eng Data*. 2015; 60(11):3414-22. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00692>
 41. Al-Ghouti MA, Da'ana DA. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *J Hazard Mater*. 2020; 393:122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
 42. Sewu DD, Boakye P, Jung H, Woo SH. Synergistic dye adsorption by biochar from co-pyrolysis of spent mushroom substrate and Saccharina japonica. *Bioresour Technol*. 2017; 244:1142-9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.103>.
 43. Tran HN, You SJ, Chao HP. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *J Environ Chem Eng*. 2016; 4(3):2671-82. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>.
 44. Inglezakis VJ, Zorpas AA. Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems. *Desalin Water Treat*. 2012; 39(1-3):149-57. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.669169>.

How to cite this article:

Gharanjig K, Kazemian H, Hosseinezhad M, Ghasemi E, Etehad 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;18(2):79-92. <https://doi.org/10.30509/JCST.2024.82014>. [In Persian].