



Research paper

(Received May 25, 2023

Accepted July 1, 2023)

## **Crystal violet dye removal from aqueous solution by porphyrinic metal organic framework composite**

Saeideh Eslaminejad<sup>1</sup>, Rahmatollah Rahimi<sup>\*2</sup>, Maryam Fayazi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Department of Environment, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

### **Abstract**

Various pollutants such as dyes following the arrival to ecosystems lead to serious global environmental pollution. Due to global strict regulations, it is obligatory to treat the wastewaters before being discharged into the environment. One of the common, reliable and useful techniques employed for removal of synthetic dyes from industrial effluents is an adsorption process. In this study, the adsorption of crystal violet (CV) was carried out from aqueous solution PCN-224/Sepiolite composite obtained from meso-tetrakis (4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP) with different experimental conditions was investigated. The composition and structure of compounds were characterized by FESEM and XRD methods. The effect of various variables including dye concentration, adsorbent amount and contact time was investigated by batch method. Equilibrium data were evaluated using Langmuir, Freundlich and Tamkin isotherms. The Langmuir model best describes the CV dye adsorption, which shows that the CV dye adsorption on PCN-224/Sepiolite composite is monolayer and homogeneous. The maximum adsorption capacity under optimal conditions (adsorbent: 0.02 g, contact time: 120 min, temperature: 25°C) was 38.17 mg g<sup>-1</sup>. Kinetic data were analyzed using first-order and second-order equations. The quasi-second-order model showed the best fit for the synthetic studies ( $R^2=0.9985$ ), which indicates that CV adsorption is limited by the chemical adsorption process. Overall, the results show that PCN-224/Sepiolite composite can be used as an efficient adsorbent for the treatment of colored effluents.

**Keywords:** Absorption, Sepiolite, porphyrin, metal-organic framework, Crystal violet.

\* Corresponding Author: Rahmatollah Rahimi  
Email: [rahimi\\_rah@iust.ac.ir](mailto:rahimi_rah@iust.ac.ir)  
Phone: 02177240290



مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۳/۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۴/۱۰ تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۴/۱۴

## حذف رنگ کریستال ویولت از محلول آبی با استفاده از کامپوزیت بر پایه چارچوب فلز-آلی پورفیرینی

سعیده اسلامی نژاد<sup>۱</sup>، رحمت‌اله رحیمی\*<sup>۲</sup>، مریم فیاضی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری، شیمی، علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲- استاد، شیمی، علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۳- استادیار، گروه محیط زیست، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

### چکیده

آلاینده‌های مختلف مانند رنگ‌ها پس از ورود به اکوسیستم‌ها منجر به آلودگی‌های زیست محیطی جدی جهانی می‌شوند. با توجه به قوانین سختگیرانه جهانی، تصفیه فاضلاب قبل از تخلیه به محیط زیست الزامی است. یکی از روش‌های رایج، قابل اعتماد و مفیدی که برای حذف رنگ‌ها از پساب‌های صنعتی به کار می‌رود، فرآیند جذب است. در این تحقیق، جذب کریستال ویولت (CV) از محلول آبی بر روی کامپوزیت PCN-224/Sepiolite به دست آمده از مزو تتراکسیس (۴-کربوکسی فنیل) پورفیرین (TCPP) با شرایط تجربی مختلف مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب و ساختار ترکیبات با روش‌های FESEM و XRD مورد مشخصه‌یابی قرار گرفت. تأثیر متغیرهای مختلف شامل: غلظت رنگ، مقدار جاذب و زمان تماس به روش ناپیوسته بررسی شد. داده‌های تعادلی با استفاده از ایزوترم لانگمویر، فرندلیچ و تمکین ارزیابی شد. مدل لانگمویر، جذب رنگ کریستال ویولت را به بهترین شکل توصیف کرد، که نشان می‌دهد جذب رنگ کریستال ویولت بر روی کامپوزیت PCN-224/Sepiolite تک لایه و همگن است. بیشینه ظرفیت جذب تحت شرایط بهینه (مقدار جاذب: ۰/۰۲ گرم، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه، دما: ۲۵ درجه سانتی‌گراد)  $38/17 \text{ mg g}^{-1}$  بدست آمد. داده‌های سینتیکی با استفاده از معادله شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. مدل شبه مرتبه دوم بهترین تناسب را برای مطالعات سینتیکی نشان داد ( $R^2 = 0/9985$ )، که نشان می‌دهد که جذب کریستال ویولت توسط فرآیند جذب شیمیایی محدود می‌شود. به طور کلی، نتایج نشان می‌دهد که کامپوزیت PCN-224/Sepiolite می‌تواند به عنوان یک جاذب کارآمد برای تصفیه پساب‌های رنگی استفاده شود.

**کلمات کلیدی:** جذب سطحی، سپیولایت، چارچوب فلز-آلی، کریستال ویولت، پورفیرین.

## ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، کارخانه‌ها و صنایعی نظیر کاغذسازی، نساجی، چرم‌سازی، داروسازی و غذایی، به عنوان منابع اصلی ایجاد پساب‌های رنگی، شناخته شده‌اند [۱]. کریستال‌ویولت (Crystal violet) یا بنفش کریستال یا متیل‌بنفش با فرمول شیمیایی  $C_{25}H_{30}N_3$ ، یکی از انواع رنگ‌هایی می‌باشد که به طور گسترده در صنعت نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این حال، متأسفانه این رنگ علی‌رغم داشتن مزایا و کاربردهای زیاد ممکن است باعث ایجاد آلرژی شود و همچنین با از بین بردن پتانسیل عمل غشاها باعث نفوذپذیری غشاهای یوکاریوتی یا پروکاریوتی می‌شود که این امر منجر به مهار تنفس در سلول‌ها و به دنبال آن مرگ سلولی می‌شود [۲]. عمدتاً مواد رنگ‌زا دارای یک یا چند حلقه بنزنی می‌باشند که به دلیل سمی بودن و دیر تجزیه شدن، چنانچه بدون تصفیه وارد محیط شوند می‌توانند صدمات جبران ناپذیری به محیط زیست وارد کنند [۳]. از آنجا که پساب حاوی رنگ، سبب افزایش اکسیژن‌خواهی شیمیایی، (BOD)<sup>۱</sup> اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)<sup>۲</sup> و سمیت محیط آبی می‌شود، تصفیه پساب، امری ضروری، به نظر می‌رسد [۴]. روش‌های متنوعی شامل لخته‌سازی، انعقاد، رسوب، جذب، فیلتراسیون غشایی و تکنیک‌های الکتروشیمیایی، اکسیداسیون و غیره در تصفیه فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است، اما جذب توسط نانومواد روشی ساده، مناسب، سبز و کارآمد است [۱].

تاکنون جاذب‌های مختلفی از جمله زئولیت‌ها، کربن فعال، پلیمرها، رزین و غیره مورد بررسی قرار گرفته شده‌اند [۵]. باید به این نکته توجه داشت که، هر جاذب محدودیت‌هایی در گزینش‌پذیری، ظرفیت جذب یا قابلیت استفاده مجدد دارد [۶]. پورفیرین‌ها و مشتقات آن‌ها مولکول‌های مهم و دسته‌ای از کروموفورهای آلی هستند [۷]. ماکروسیکل پورفیرین دارای ۲۶ الکترون است که در این میان، ۱۸ الکترون  $\pi$  غیرمستقر هستند که به ماکروسیکل مسطح منتهی می‌شوند. مولکول‌های پورفیرین‌ها دارای چهار واحد پیرول هستند که توسط پل‌های متین به یکدیگر متصل هستند چندین گروه عاملی را می‌توان در ماکروسیکل‌های پورفیرین در موقعیت مزو و موقعیت بتا قرار داد و تعداد زیادی مشتق پورفیرینی کارآمد را ایجاد کرد. همچنین، پورفیرین‌ها و مشتقات پورفیرین کاربردهای زیادی به عنوان کاتالیزور دارند. پورفیرین‌ها در زمینه‌های زیست‌پزشکی به عنوان حسگرهای زیستی، کاربردهای محیط زیستی و سایر کاربردهای احتمالی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۸].

چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) طبقه جدیدی از مواد بلوری هستند که به علت ویژگی‌های برجسته و استثنایی از قبیل مساحت سطح بالا، ساختار قفسه‌مانند، تخلخل زیاد و سازگاری زیستی مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته‌اند [۹]. ساختار چارچوب‌های فلز-آلی از طریق اتصال نقاط فلزی با لیگاندهای آلی توسط پیوند کووالانسی ساخته می‌شود و برای کاربردهای بسیار زیادی از جمله ذخیره گازها، جداسازی، کاتالیزور، حسگر و رهاسازی دارو مورد استفاده قرار می‌گیرند. در سال‌های اخیر، چارچوب‌های فلز-آلی به طور گسترده‌ای برای جذب آلایندهای آلی خطرناک از پساب بکار رفته‌اند [۱۰]. علاوه بر این، MOF‌ها را می‌توان با مواد دیگر برای بهبود خواص آن‌ها ترکیب کرد. به عنوان مثال، کامپوزیت گرافن اکسید/TMU-23 به دلیل افزایش ظرفیت جذب، آلایندهای رنگ بیشتری را نسبت به اکسید گرافن و TMU حذف می‌کند [۱۱]. در تحقیقات حسین پور و همکارانش، وجود نانوذرات  $Ag_2O$  در کنار MOF-5، باعث افزایش سرعت جذب رنگ اورامین‌آ (Auramine O) می‌شود [۱۲]. نانوکامپوزیت ZIF-8@ $SiO_2$ @ $MnFe_2O_4$  به دلیل داشتن مساحت سطح بزرگ‌تر نسبت به ZIF-8 توانایی بسیار خوبی در جذب رنگ مالاشیت گرین (Malachite green) از خود نشان داده است [۱۳]. همچنین کامپوزیت GO/MIL-101(Fe) ظرفیت جذب بالاتری نسبت به MIL-101(Fe) در حذف رنگ متیل اورنج دارد [۱۴].

اخیراً، MOF‌های پورفیرینی بر پایه زیرکونیوم پایداری آبی و شیمیایی بهتری را نشان می‌دهند و توجه شیمیدان‌ها را به خودشان جلب کرده‌اند [۱۵]. PCN-224، یک MOF پورفیرینی است که مکان‌های جذبی متعدد، اندازه نانوحفره بهینه و چارچوب

<sup>1</sup> Biochemical Oxygen Demand

<sup>2</sup> Chemical Oxygen Demand

شیمیایی پایدار آن را برای حذف جذبی آلاینده‌های آلی در محلول آبی مناسب می‌کند و در تحقیقات جین و همکارانش PCN-224 بالاترین ظرفیت جذب متیل اورنج را در میان MOFهای گزارش شده نشان می‌دهد [۱۶].

سپیولایت نوعی کانی رسی است که ظاهری فیبرمانند داشته و از دسته سیلیکات‌های منیزیم آبدار محسوب می‌شود. فرمول ساختمانی ایده‌آل این کانی که از کانی‌های سیلیکاتی تری‌اکتاهدرال و آبدار است و به صورت  $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$  می‌باشد [۱۷]. به خاطر ساختار ویژه فیبر مانند کانی سپیولایت، یون‌های آلی و غیرآلی می‌توانند به ساختار آن نفوذ کنند [۱۸].

انتظار می‌رود که جایگزینی PCN-224 به درون ساختارهای فیبر مانند سپیولایت نه تنها باعث اصلاح ماهیت شیمی-فیزیکی بلکه افزایش سطح تماس ویژه ترکیب به دست آمده بخاطر وجود ساختار بسیار متخلخل چارچوب فلز-آلی شود. در این پژوهش، به دلیل خواص ویژه سپیولایت مانند توانایی بسیار زیاد سپیولایت در جذب آب و همچنین ساختار بسیار متخلخل PCN-224، کامپوزیت جدید PCN-224/Sepiolite با هدف بهبود توانایی PCN-224 در حذف جذبی رنگ سنتز شد و برای حذف کریستال-ویولت مورد استفاده قرار گرفت. سنتیک و ایزوترم‌های جذب رنگ بر روی جاذب تحت شرایط بهینه بررسی شد. کامپوزیت PCN-224/Sepiolite می‌تواند به عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف رنگ از آب استفاده شود.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد شیمیایی

کلرید زیرکونیوم ( $ZrCl_4$ , 99.5%) و بنزوئیک اسید ( $C_6H_5COOH$ , 99.5%)، دی متیل فرم آمید (DMF, 99%)، پیروکس ( $C_4H_5N$ , 98%)، ۴-کربوکسی بنزآلدئید ( $C_8H_6O_3$ , 97%) و پروپیونیک اسید ( $C_3H_6O_2$ , 99.5%) از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. کریستال ویولت (CV) از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری شد. تمامی مواد آزمایش با درجه خلوص آزمایشگاهی تهیه شدند.

### ۲-۲- وسایل و تجهیزات آزمایشگاهی

میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مدل EM8000 KYKY به منظور تصویر برداری و مطالعه ساختار و مورفولوژی نمونه مورد استفاده قرار گرفت. ساختار بلوری نانوکامپوزیت چارچوب فلز-آلی سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل JEOL JDX-8030 مجهز به لامپ مس ( $Cu-K\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )) مورد بررسی قرار گرفت. غلظت کریستال ویولت با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzu UV-1700 اندازه گیری شد.

### ۲-۳- آماده‌سازی جاذب

#### ۲-۳-۱- تهیه مزو تتراکس (۴-کربوکسی فنیل) پورفیرین (TCPP)

تهیه مزو تتراکس (۴-کربوکسی فنیل) پورفیرین بر اساس روش ارائه شده توسط آدلر و لونگو انجام شد [۱۹]. در زیر هود یک بالن سه دهانه ۲۵۰ میلی لیتری به مبرد وصل شد و در حمام روغن قرار گرفت. سپس ۱۴۰ میلی لیتر پروپیونیک اسید به بالن سه دهانه حاوی مگنت اضافه شد و همزمان با به رفلکس رسیدن حلال میزان ۱/۳۳ گرم ۴-کربوکسی بنزآلدئید به بالن اضافه شد و در ادامه ۱ میلی لیتر پیروکس تازه تقطیر قطره قطره به بالن اضافه شد و رفلکس به مدت ۲ ساعت ادامه یافت. واکنش بعد دو روز کامل شد و پودر بدست آمده صاف و جداسازی شد.

### ۲-۳-۲- تهیه چارچوب فلز-آلی PCN-224

تهیه PCN-224 مطابق روش حلال گرمایی<sup>۳</sup> ارائه شده توسط مرادی و همکارانش انجام شد [۱۵]. ۰/۱۰ گرم TCPP و ۵/۱۳ گرم بنزوئیک اسید و ۰/۱۳ گرم کلرید زیرکونیوم در ۵۰ میلی لیتر DMF حل شد و به اتوکلاو منتقل شد و در آن تحت دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفت و در نهایت پودر بدست آمده با DMF و استون شستشو داده شد و در آن خلا به مدت یک شب در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

### ۲-۳-۳- تهیه کامپوزیت PCN-224/Sepiolite

برای تهیه کامپوزیت PCN-224/Sepiolite از روش تهیه PCN-224 استفاده شد، با این تفاوت که در هنگام سنتز کامپوزیت، ۱ گرم سپیولایت اصلاح اسیدی شده به مخلوط مواد اضافه شد و سپس به اتوکلاو منتقل شد. اتوکلاو در آن تحت دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفت و در نهایت پودر بدست آمده با DMF و استون شستشو داده شد و در آن خلا به مدت یک شب در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

### ۲-۳-۴- طیف جذبی رنگ کریستال ویولت

با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis طیف جذبی کریستال ویولت در فاصله ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر اسکن شد و طول موج ماکزیمم جذب برابر ۵۸۲ نانومتر بدست آمد. بنابراین تمامی آزمایش‌ها در این طول موج اندازه گیری شد.

### ۲-۴- بررسی فرآیند حذف کریستال ویولت

آزمایش‌های جذب سیستم بسته کریستال ویولت بر روی کامپوزیت PCN-224/Sepiolite تحت شرایط تجربی مختلف انجام شد. تمام آزمایش‌های جذب کریستال ویولت با استفاده از ۱۰ میلی لیتر از محلول رنگ با غلظت اولیه رنگ (۵۰ mg L<sup>-1</sup>) و مقدار جاذب مشخص بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه در دمای محیط (۲۵ درجه سانتی گراد) انجام شد. پس از زمان جذب تعیین شده، غلظت کریستال ویولت باقیمانده در مایع رویی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. ظرفیت جذب (q<sub>e</sub>, mg g<sup>-1</sup>) مطابق معادله (۱) محاسبه شد.

(۱)

$$q_e = ( [C]_i - C_e ) V / m$$

که در این معادله (q<sub>e</sub> mg g<sup>-1</sup>) ظرفیت جذب، (C<sub>i</sub> و C<sub>e</sub> (mg L<sup>-1</sup>)) به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی جذب شونده، مقدار جاذب m (g) و V (L) حجم محلول را نشان می‌دهد [۲۰].

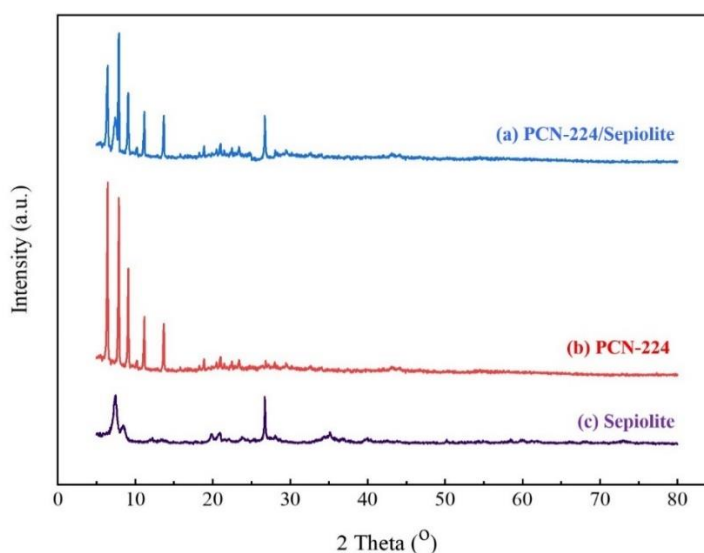
در ادامه بررسی فازی محصولات به دست آمده در هر مرحله به کمک آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD) انجام شد و ریخت ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مورد مطالعه قرار گرفت. برای بررسی میزان جذب آلاینده‌های کریستال ویولت با استفاده از آنالیز طیف سنجی مرئی-فرابنفش انجام شد. جهت دستیابی به نتایج بهتر پارامترهای تجربی شامل زمان و مقدار جاذب مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین داده‌های سنتیکی آزمایش با استفاده از معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم و داده‌های تعادلی با استفاده از ایزوترم‌های لانگمویر، فرنللیچ و تمکین مورد بررسی قرار گرفت. ایزوترم جذب به عنوان مهم‌ترین پارامتر در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف‌کننده رابطه بین غلظت ماده جذب‌شونده بررسی شد. در نهایت آزمایش بررسی پایداری و توانایی بازیابی جاذب انجام شد.

<sup>3</sup> Solvothermal method

### ۳- بحث و نتایج

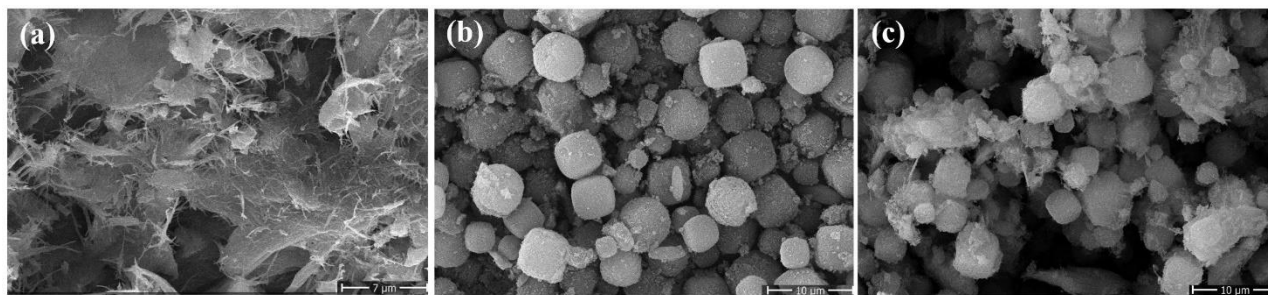
#### ۳-۱- مشخصه‌یابی جاذب

الگوهای XRD نمونه‌های PCN-224/Sepiolite، PCN-224 و Sepiolite به ترتیب در شکل (۱) (a)، شکل (۱) (b) و شکل (۱) (c) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده است. پنج پیک تیز در زاویه‌های  $۶/۴۱$ ،  $۷/۸۶$ ،  $۹/۰۹$ ،  $۱۵/۱۱$  و  $۱۳/۶۷$  در الگوی XRD مربوط به PCN-224، ساختار کریستالی PCN-224 را نشان می‌دهند [۲۱]. پیک‌های در زاویه‌های  $۷/۳۹$ ،  $۸/۴۵$  و  $۲۶/۷۲$  در الگوی XRD سپیولایت به ساختار کریستالی سپیولایت مربوط می‌شوند [۱۸]. در طول فرآیند سنتز ممکن است بی‌نظمی لایه‌های کریستالی رخ دهد، بنابراین پیک‌های ذکر شده در الگوی نانوکامپوزیت ضعیف‌تر می‌شوند. الگوی XRD نانوکامپوزیت حاوی پیک‌های PCN-224 است که در مقایسه با MOF خالص کوتاه‌تر است. به طور کلی، الگوهای XRD نشان دهنده سنتز موفق PCN-224/Sepiolite است.



شکل ۱- الگوی XRD PCN-224/Sepiolite (a)، PCN-224 (b) و Sepiolite (c).

تصاویر FESEM نمونه‌های PCN-224/Sepiolite، PCN-224 و Sepiolite به ترتیب در شکل (۲) (a)، شکل (۲) (b) و شکل (۲) (c) نشان داده شده است. در تصویر FESEM مربوط به PCN-224 ساختارهای به شکل تقریباً مکعبی دیده می‌شود. همچنین در تصویر FESEM مربوط به PCN-224/Sepiolite وجود ساختارهای PCN-224 که توسط ساختارهای فیبرمانند سپیولایت احاطه شده‌اند به آسانی قابل تشخیص است.



شکل ۲- تصاویر FE-SEM Sepiolite (a)، PCN-224 (b) و PCN-224/Sepiolite (c).



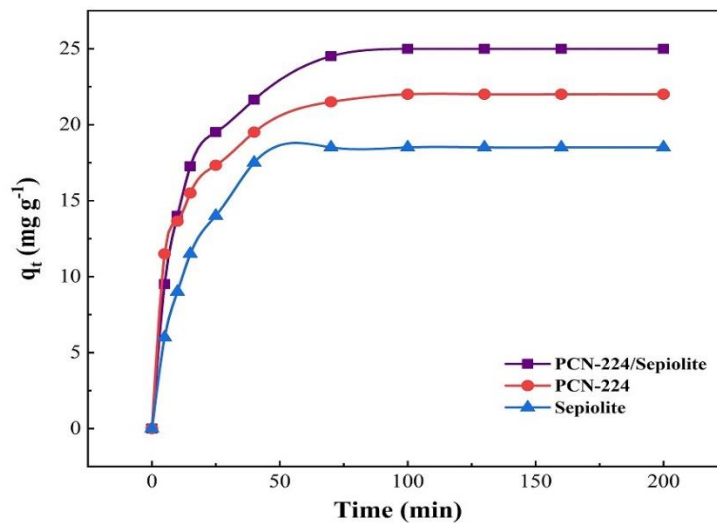
### ۳-۲- بهینه‌سازی پارامترها

جهت دستیابی به بالاترین میزان خروج رنگ، نتایج صحیح و تکرار پذیری مطلوب، پارامترهای تجربی شامل زمان و مقدار جاذب مورد مطالعه قرار گرفت. برای بدست آوردن نتایج صحیح با ثابت نگه داشتن سایرمتغیرها و تغییر یک پارامتر آزمایش‌های بهینه سازی انجام گرفت.

#### ۳-۲-۱- اثر زمان

اثر زمان هم‌خوردن در مقدار جذب کریستال‌ویولت بر روی سطح سه جاذب PCN-224/Sepiolite، PCN-224 و Sepiolite در زمان محدود ۰ تا ۲۰۰ دقیقه در دمای محیط برای ۱۰ میلی‌لیتر از محلول رنگ با غلظت مشخص مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل (۳) نشان داده شده است.

با توجه به شکل، میزان جذب آلاینده رنگی کریستال‌ویولت، در ابتدا زیاد بوده است و با گذشت زمان مقدار آن تا نقطه تعادلی کم می‌شود. روند این تغییرات را می‌توان به این ترتیب تفسیر کرد که در ابتدای فرایند، تعداد موقعیت‌های فعال جاذب برای جذب گونه رنگی، بیشتر است. ولی با گذشت زمان و اشغال موقعیت‌های فعال جذب، فرایند جذب مولکول‌های کریستال‌ویولت، به طور نسبی کاهش یافته و به تعادل می‌رسد. سرعت بالای حذف اولیه احتمالاً به دلیل نفوذ سریع کریستال‌ویولت از محلول بر روی سطح خارجی جاذب است.

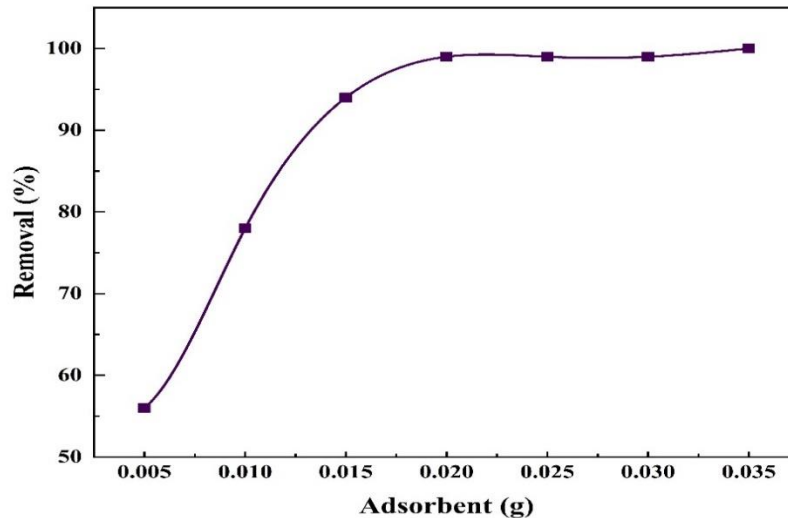


شکل ۳- جذب رنگ کریستال‌ویولت روی جاذب‌های PCN-224/Sepiolite، PCN-224 و Sepiolite به عنوان تابعی از زمان تماس (غلظت اولیه: ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، حجم: ۱۰ میلی‌لیتر، دما: ۲۵ درجه سانتی‌گراد، مقدار جاذب: ۰/۰۲ گرم).

#### ۳-۲-۲- اثر مقدار جاذب

یکی از فاکتورهای مهم در تحقیقات حذف رنگ با استفاده از جاذب‌های جامد، مقدار جاذب مورد نظر می‌باشد که هرچه از مقدار جاذب کمتری استفاده شود به طبع بهتر خواهد بود و به صرفه تر می‌باشد. اثر مقدار جاذب بر میزان کریستال‌ویولت جذب‌شده با جاذب در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده بررسی اثر میزان جاذب روی فرآیند جذب کریستال‌ویولت در شکل (۴) نشان داده شده است. با افزایش مقدار دوز جاذب، درصد حذف افزایش یافته است، که این موضوع به افزایش مناطق سطحی

جاذب و قابلیت دسترسی مکان‌های جاذب بیشتر، نسبت داده شده است، اما در دوزهای بالاتر که فرآیند جاذب به تعادل خود می‌رسد، درصد حذف رنگ تقریباً با افزایش مقدار جاذب، نسبت به مقادیر پایین‌تر دوز، روند افزایشی کندتر شده است. این کاهش در روند جاذب به این دلیل می‌تواند باشد که برخی از مکان‌های جاذب در طول فرآیند جاذب اشباع نشده باقی می‌مانند که می‌تواند به علت همپوشانی مکان‌های جاذب و در نتیجه کاهش کل سطح جاذب قابل دسترس برای کریستال‌ویولت و افزایش طول مسیر نفوذ به داخل جاذب باشد. از آن‌جا که بیشترین میزان حذف کریستال‌ویولت در مقدار ۰/۰۲ گرم جاذب رخ داده است و با افزایش بیشتر جاذب تغییری در میزان جاذب رخ نداده است، این مقدار از جاذب به عنوان مقدار بهینه برای انجام گام‌های بعدی فرآیندهای جاذب انتخاب شد.



شکل ۴- اثر مقدار جاذب روی جذب کریستال‌ویولت توسط PCN-224/Sepiolite (غلظت اولیه: ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، حجم: ۱۰ میلی‌لیتر، زمان: ۲۰۰ دقیقه، دما: ۲۵ درجه سانتی‌گراد).

### ۳-۳- سینتیک جاذب

سینتیک جاذب بیانگر تخمینی از ظرفیت جاذب در طول زمان است. و از این منظر اهمیت دارد که نشان دهنده نوع مکانیسم جاذب سیستم می‌باشد. سرعت جاذب به شدت به پارامترهای مختلف مانند وضعیت ماتریس جامد و شرایط فیزیکی‌شیمیایی جاذب، وابسته است. دو مدل سینتیکی که به طور گسترده استفاده می‌شوند، یعنی مدل شبه مرتبه اول و مدل شبه مرتبه دوم معمولاً برای بررسی رفتار سینتیکی جاذب رنگ بر روی جاذب بکار می‌روند [۲۲]. مدل سینتیکی شبه مرتبه اول نشان می‌دهد که نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد و بر مبنای ظرفیت جامد می‌باشد که در آن تغییرات در مقدار جاذب با زمان، متناسب با مکان‌های اشغال نشده در سطح جاذب است.

مقادیر مربوط به مدل شبه مرتبه اول از معادله (۲) محاسبه شد.  $K_1$  و  $q_e$  مربوط به این مدل از شیب و عرض از مبدأ منحنی  $\ln(q_e - q_t)$  بر  $t$  به دست می‌آید (شکل (a) ۵).

(۲)

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

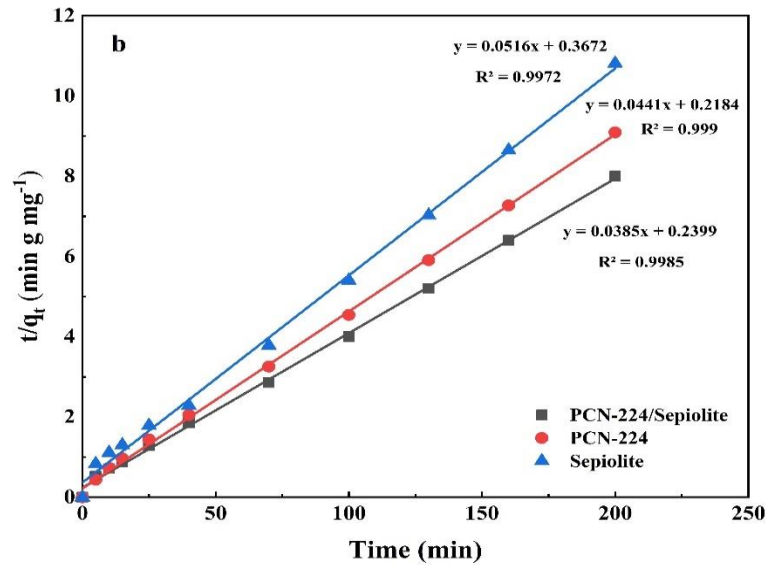
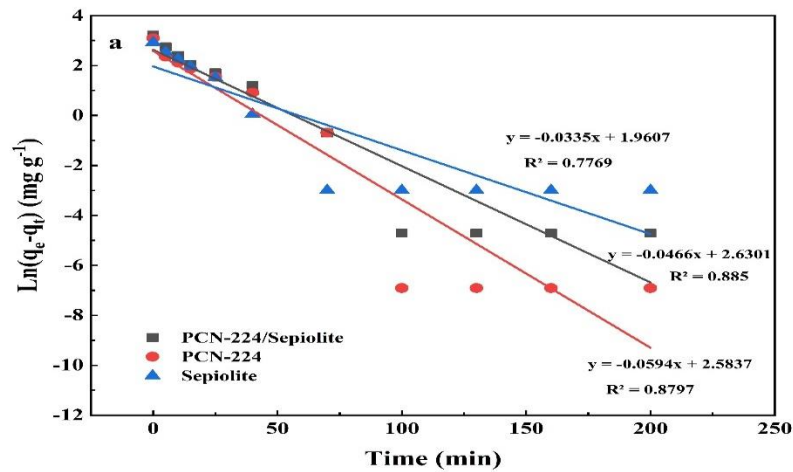


مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی، مرحله کند کننده سرعت است و فرآیند جذب سطحی را کنترل می‌کند و بر مبنای جذب فاز جامد می‌باشد که در آن سرعت اشغال مکان‌های جذب متناسب با مجذور تعداد مکان‌های اشغال نشده است. مدل شبه مرتبه دوم از معادله (۳) پیروی می‌کند. در این معادله از شیب و عرض از مبدأ منحنی  $t/q_t$  در مقابل  $t$  (شکل ۵(b)) برای محاسبه ثابت سرعت استفاده می‌شود.

(۳)

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

که  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) مقدار ماده جذب شده در حالت تعادل،  $q_t$  (mg g<sup>-1</sup>) مقدار ماده جذب شده در زمان  $t$  و  $K_1$  و  $K_2$  (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) ثابت سرعت جذب است



شکل ۵- سنتیک جذب مدل شده با (a) معادله شبه مرتبه اول (b) معادله شبه مرتبه دوم.

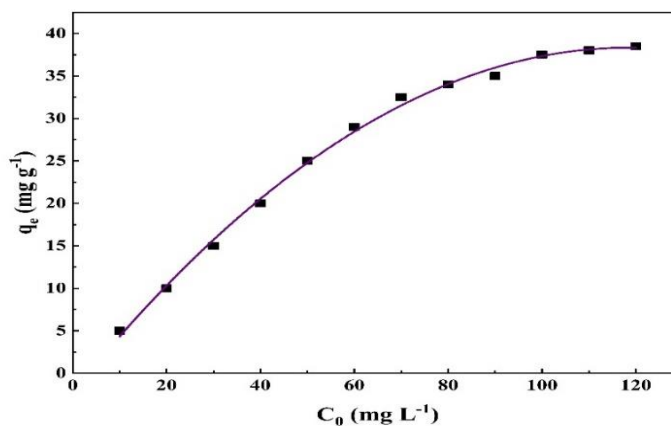
پارامترهای سینتیکی هر دو مدل برای آلاینده مورد نظر در جدول (۱) آورده شده است. همان‌طور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود، مقدار  $R^2$  برای مدل شبه مرتبه دوم از مقدار مربوط به مدل شبه مرتبه اول بهتر است، که نشان می‌دهد روند جذب کریستال‌ویولت بر روی جاذب PCN-224/Sepiolite غالباً بوسیله جذب شیمیایی است که شامل نیروهای والانس ناشی از به اشتراک گذاشتن یا تبادل الکترون بین سطح جذب و مولکول‌های جاذب است [۲۳]. همچنین مقایسه میزان  $q_{cal}$  و  $q_{exp}$  به دست آمده از مدل شبه مرتبه دوم برای جاذب PCN-224/Sepiolite و PCN-224 و سپیولایت را در جدول شماره (۱) مشاهده می‌کنید.

جدول ۱- پارامترهای محاسبه شده از مدل‌های سینتیک جذب کریستال‌ویولت بر روی جاذب.

جاذب	شبه مرتبه اول				شبه مرتبه دوم		
	$q_{exp}$	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{e, cal}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$q_{e, cal}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$
PCN-224	22	0.0335	13.25	0.8797	0.0089	22.67	0.9990
Sepiolite	18.5	0.0290	7.10	0.7769	0.0073	19.38	0.9972
PCN-224/Sepiolite	24.99	0.0466	13.88	0.8850	0.0062	25.97	0.9985

#### ۳-۴- ایزوترم جذب

ایزوترم مهم‌ترین پارامتر در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف‌کننده رابطه بین غلظت ماده جذب‌شونده و ظرفیت جذب یک جاذب است. جهت تعیین مدل‌های ایزوترمی، مقدار ۰/۰۲ گرم از جاذب PCN-224/Sepiolite به محلول‌های کریستال‌ویولت با غلظت‌های مختلف اضافه گردید. محلول‌های مورد نظر بر روی یک همزن با سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه هم زده شد و بعد از گذشت ۱۵۰ دقیقه غلظت‌های باقیمانده کریستال‌ویولت به روش اسپکتروفوتومتری تعیین مقدار گردید و نتایج در شکل (۶) نشان داده شده است.



شکل ۶- ایزوترم جذب کریستال‌ویولت روی جاذب PCN-224/Sepiolite.

در این پژوهش داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم جذب دو پارامتری لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد بررسی قرار گرفت.

جهت بدست آوردن ثابت‌های لانگمویر طبق معادله (۴) نمودار  $C_e/q_e$  بر حسب  $C_e$  رسم و نتایج در شکل ۷(a) گزارش شده است.

(۴)

$$C_e/q_e = 1/(q_{max} K_L) + C_e/q_{max}$$

مدل ایزوترمی لانگمویر در مورد جذب سطحی تک لایه معتبر است. در مدل جذب لانگمویر فرض می‌شود که جذب تک لایه‌ای است و سطح جاذب دارای مکان‌های با انرژی مساوی است که هر مولکول جذب شونده تنها به یک مکان اختصاص داده می‌شود. ایزوترم فرندلیچ این ایزوترم یک معادله تجربی است و می‌تواند نشان دهد که انرژی جذب حین اشغال شدن مراکز جذب‌کننده یک جاذب، به طور نمایی کاهش می‌یابد. ایزوترم فرندلیچ از معادله (۵) پیروی می‌کند و جهت به دست آوردن ثابت‌های فرندلیچ نمودار  $\ln q_e$  بر حسب  $\ln C_e$  رسم شده است (شکل ۷(b)).

(۵)

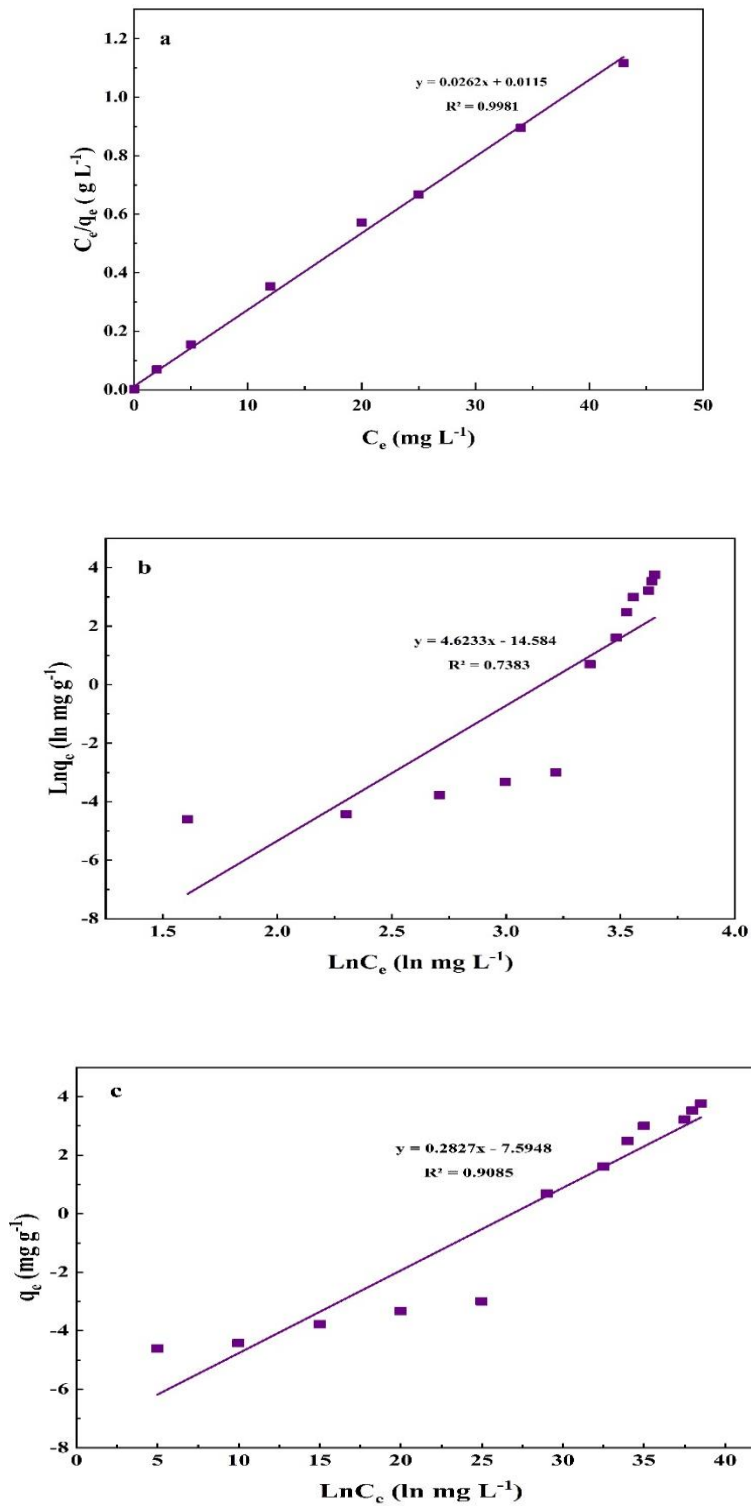
$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$$

در مدل ایزوترم تمکین فرض می‌شود که انرژی جذب با سطح پوشیده شده بین ماده جذب شونده و جاذب به صورت خطی کاهش می‌یابد. ایزوترم تمکین نیز برای جذب کریستال‌ویولت توسط جاذب PCN-224/Sepiolite اعمال شد (شکل ۷(c)). این مدل با فرم خطی زیر (معادله (۶)) ارائه می‌شود:

(۶)

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$$

در فرمول‌های فوق،  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) غلظت تعادلی آنالیت در محلول،  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) مقدار جذب شده به ازای واحد وزن جاذب،  $q_{max}$  ظرفیت جذب بیشینه تئوری،  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) ثابت لانگمویر،  $K_f$  ( $\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ) و  $n$  ثابت‌های فرندلیچ و  $B_T$  و  $K_T$  ثابت‌های تمکین هستند [۲۴].



شکل ۷- مدل های (a) لانگمویر، (b) فرنرندلیچ و (c) تمکین برای جذب کریستال ویولت روی PCN-224/Sepiolite.

نتایج حاصل از آنالیز لانگمویر، فرندلیچ و تمکین در جدول (۲) آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود ضریب همبستگی به دست آمده برای مدل لانگمویر ۰/۹۹۸۱ بوده و نشان دهنده این واقعیت است که جذب مولکول کریستال ویولت به خوبی از مدل پیشنهادی لانگمویر پیروی می کند.

جدول ۲- پارامترهای ایزوترم جذب کریستال ویولت روی جاذب PCN-224/Sepiolite

مدل لانگمویر	$K_L (L \text{ mg}^{-1})$	$q_m (\text{mg g}^{-1})$	$R^2$
	2.2783	38.1679	0.9981
مدل فرندلیچ	$K_f (\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n})$	$n$	$R^2$
	$4.6371 * 10^{-7}$	0.2163	0.7383
مدل تمکین	$B_t$	$K_t$	$R^2$
	0.2827	0.1168	0.9085

علاوه بر این، از ویژگی های اساسی مدل جذب لانگمویر فاکتور جداسازی ( $R_L$ ) است که با معادله (۷) بیان می شود [۲۴].

(۷)

$$R_L = 1/(1 + k_L C_0)$$

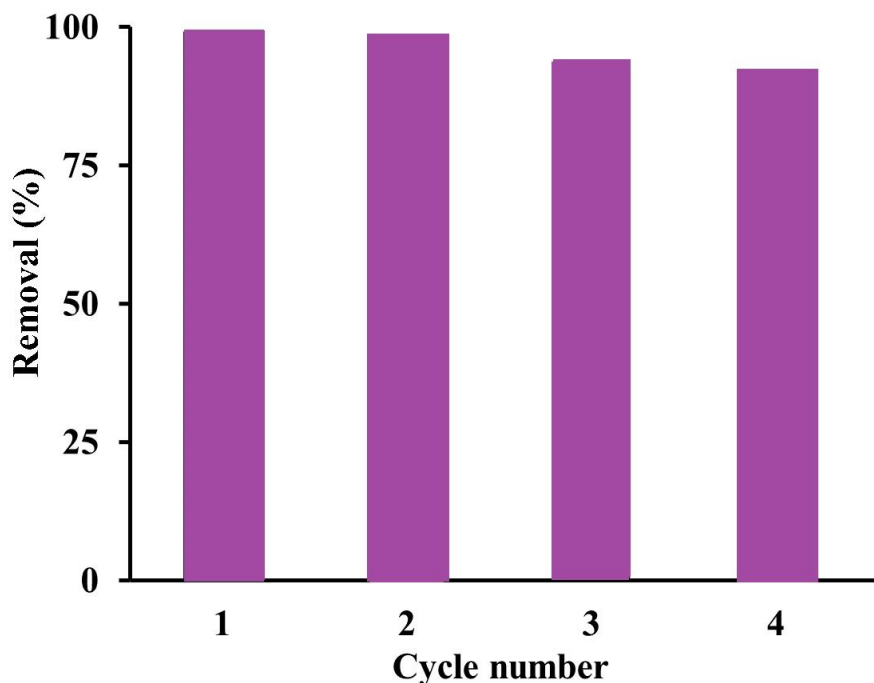
که  $K_L (L \text{ mg}^{-1})$  ثابت لانگمویر و  $C_0 (\text{mg L}^{-1})$  غلظت اولیه در فاز مایع است. مقدار  $R_L$  نشان می دهد که شکل ایزوترم نامطلوب ( $R_L > 1$ )، خطی ( $R_L = 1$ )، مطلوب ( $0 < R_L < 1$ ) یا برگشت ناپذیر ( $R_L = 0$ ) است. با توجه به اینکه مقادیر  $R_L$  گزارش شده در جدول (۳) در محدوده صفر تا یک است، بنابراین جذب کریستال ویولت بر روی جاذب یک فرآیند مطلوب است.

جدول ۳- مقادیر فاکتور جداسازی بر اساس معادله لانگمویر.

غلظت اولیه ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$R_L$
10	0.0420
50	0.0087
100	0.0044

### ۳-۵- قابلیت استفاده مجدد از جاذب

به منظور بررسی پایداری و توانایی بازیابی جاذب PCN-224/Sepiolite، جاذب مورد نظر طی ۴ دوره جذب و واجذب بر طبق روش پیشنهادی بکارگیری شد. به این منظور، هر بار در پایان آزمایش، جاذب جمع آوری و پس از آن با استن به خوبی شسته و در آن خشک گردید. نتایج حاصل در شکل (۸) نشان داده شده است. با توجه به اینکه در هنگام شستشوی جاذب ممکن است مقداری از جاذب از دست برود و همچنین احتمال این وجود دارد که مقدار کمی از رنگ در طی فرایند شستشو بر روی سطح جاذب باقی بماند بنابراین در شکل (۸) مقدار کمی کاهش جذب مشاهده می شود. همان طور که مشخص است، جاذب PCN-224/Sepiolite را می توان حداقل برای چهار بار بدون کاهش قابل توجهی در ظرفیت جذب مورد استفاده قرار داد.



شکل ۸- قابلیت استفاده مجدد جاذب PCN-224/Sepiolite برای حذف کریستال ویولت.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش پورفیرین TCCP با روش رفلکس سنتز شد و از آن به عنوان لیگاند برای سنتز چارچوب فلز-آلی مورد استفاده قرار گرفت. در ادامه کامپوزیت چارچوب فلز-آلی PCN-224/Sepiolite به روش حلال گرمایی، سنتز و شناسایی گردید. پس از مرحله شناسایی، کاربرد رنگبری کامپوزیت چارچوب فلز-آلی سنتز شده برای حذف ماده رنگزای کریستال ویولت که یک آلاینده رنگی زیست محیطی می باشد استفاده شد. برای شناسایی ساختار نانوکامپوزیت چارچوب فلز-آلی سنتز شده از روش های دستگاهی FESEM و XRD استفاده شد. طبق نتایج به دست آمده از این پژوهش، با یک روش ساده، کم خطر و همچنین کاهش آلودگی های ناشی از سنتز با استفاده از مواد زیست سازگار، کامپوزیت چارچوب فلز-آلی سنتز شده است. نتایج رنگبری توسط این کامپوزیت سنتز شده نشان داد که در مقدار جاذب ۰/۰۲ گرم مناسب ترین مقادیر برای دستیابی به بیشینه ظرفیت جذب ماده رنگزای کریستال ویولت توسط کامپوزیت سنتز شده می باشند. در نهایت، بررسی نتایج جذب کریستال ویولت نشان داد که ایزوترم لانگمویر و مدل سینتیکی شبه مرتبه درجه دوم، تطابق مناسبی، با نتایج تجربی جذب دارند. حداکثر ظرفیت جذب کریستال ویولت بر روی جاذب با استفاده از مدل لانگمویر  $38/17 \text{ mg g}^{-1}$  بود. همچنین جاذب PCN-224/Sepiolite استفاده شده به راحتی می تواند توسط شستشوی حلال آلی مورد استفاده مجدد قرار گیرد. بر اساس نتایج به دست آمده کامپوزیت PCN-224/Sepiolite گزینه مناسبی برای حذف ماده رنگزای کریستال ویولت می باشد.

#### ۵- منابع و مراجع

[1] Najafi, M., & Rahimi, R. (2023). Synthesis of novel Zr-MOF/cloisite-30B nanocomposite for anionic and cationic dye adsorption: optimization by design-expert, kinetic, thermodynamic,

- and adsorption study. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 33(1), 138-150. <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02471-1>.
- [2] Halboos, M. H., Hussein, B. J., & Sayhood, A. A. (2021, March). Used central composite chemometric method to adsorption gentian violet dye by nano activated charcoal. *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1853, No. 1, p. 012027). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1853/1/012027>.
- [3] Fayazi, M., Taher, M. A., Afzali, D., & Mostafavi, A. (2016). Enhanced Fenton-like degradation of methylene blue by magnetically activated carbon/hydrogen peroxide with hydroxylamine as Fenton enhancer. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 781-787. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.093>.
- [4] Adebayo, M. A., Prola, L. D., Lima, E. C., Puchana-Rosero, M. J., Cataluña, R., Saucier, C., ... & Ruggiero, R. (2014). Adsorption of Procion Blue MX-R dye from aqueous solutions by lignin chemically modified with aluminium and manganese. *Journal of Hazardous Materials*, 268, 43-50. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.005>.
- [5] Barata-Rodrigues, P. M., Mays, T. J., & Moggridge, G. D. (2003). Structured carbon adsorbents from clay, zeolite and mesoporous aluminosilicate templates. *Carbon*, 41(12), 2231-2246. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00252-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00252-5).
- [6] Wang, S., Li, H., & Xu, L. (2006). Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. *Journal of colloid and interface science*, 295(1), 71-78. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.08.006>.
- [7] Fiel, R. J. (1989). Porphyrin—Nucleic acid interactions: A review. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 6(6), 1259-1274. <https://doi.org/10.1080/07391102.1989.10506549>.
- [8] Saleh, T. A., Elsharif, A. M., & Bin-Dahman, O. A. (2021). Synthesis of amine functionalization carbon nanotube-low symmetry porphyrin derivatives conjugates toward dye and metal ions removal. *Journal of Molecular Liquids*, 340, 117024. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117024>.
- [9] Yang, M., & Bai, Q. (2019). Flower-like hierarchical Ni-Zn MOF microspheres: Efficient adsorbents for dye removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 582, 123795. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123795>.
- [10] Zhao, X., Liu, S., Tang, Z., Niu, H., Cai, Y., Meng, W., Wu, F. and Giesy, J.P. (2015). Synthesis of magnetic metal-organic framework (MOF) for efficient removal of organic dyes from water. *Scientific reports*, 5(1), 11849. <https://doi.org/10.1038/srep11849>.
- [11] Tanhaei, M., Mahjoub, A. R., & Safarifard, V. (2018). Sonochemical synthesis of amide-functionalized metal-organic framework/graphene oxide nanocomposite for the adsorption of methylene blue from aqueous solution. *Ultrasonics sonochemistry*, 41, 189-195. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.030>.



- [12] Hosseinpour, S. A., Karimipour, G., Ghaedi, M., & Dashtian, K. (2018). Use of metal composite MOF-5-Ag<sub>2</sub>O-NPs as an adsorbent for the removal of Auramine O dye under ultrasound energy conditions. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(2), e4007. <https://doi.org/10.1002/aoc.4007>.
- [13] Abdi, J., Mahmoodi, N. M., Vossoughi, M., & Alemzadeh, I. (2019). Synthesis of magnetic metal-organic framework nanocomposite (ZIF-8@ SiO<sub>2</sub>@ MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) as a novel adsorbent for selective dye removal from multicomponent systems. *Microporous and Mesoporous Materials*, 273, 177-188. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.040>.
- [14] Liu, Z., He, W., Zhang, Q., Shapour, H., & Bakhtari, M. F. (2021). Preparation of a GO/MIL-101 (Fe) composite for the removal of methyl orange from aqueous solution. *ACS omega*, 6(7), 4597-4608. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05091>.
- [15] Moradi, E., Rahimi, R., Farahani, Y. D., & Safarifard, V. (2020). Porphyrinic zirconium-based MOF with exposed pyrrole Lewis base site as a luminescent sensor for highly selective sensing of Cd<sup>2+</sup> and Br<sup>-</sup> ions and THF small molecule. *Journal of Solid State Chemistry*, 282, 121103. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121103>.
- [16] Jin, E., Kim, J., Nam, J., Yang, D. C., Jeong, H., Kim, S., ... & Choe, W. (2021). Adsorptive removal of industrial dye by nanoporous Zr porphyrinic metal-organic framework microcubes. *ACS Applied Nano Materials*, 4(10), 10068-10076. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c01450>.
- [17] Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., & Delvaux, B. J. C. M. (2005). Halloysite clay minerals - a review. *Clay minerals*, 40(4), 383-426. <https://doi.org/10.1180/0009855054040180>.
- [18] Fayazi, M., Afzali, D., Ghanei-Motlagh, R., & Iraj, A. (2019). Synthesis of novel sepiolite-iron oxide-manganese dioxide nanocomposite and application for lead (II) removal from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 18893-18903. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05119-9>.
- [19] Barbé, P.C., Brosse, J.C., Cecchin, G., Derouet, D., Dušek, K., Epailard, F., Higashimura, T., Kratochvila, J., Legeay, G., Lesná, M. and Masuda, T. (1986). The catalytic system Ti-complex/MgCl<sub>2</sub>. *Catalytical and radical polymerization* (pp. 1-81). [https://doi.org/10.1007/978-3-662-15187-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-15187-7_1).
- [20] Fayazi, M., & Ghanbarian, M. (2020). One-pot hydrothermal synthesis of polyethylenimine functionalized magnetic clay for efficient removal of noxious Cr (VI) from aqueous solutions. *Silicon*, 12(1), 125-134. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00105-9>.
- [21] Peng, M., Guan, G., Deng, H., Han, B., Tian, C., Zhuang, J., Xu, Y., Liu, W. and Lin, Z. (2019). PCN-224/rGO nanocomposite based photoelectrochemical sensor with intrinsic recognition ability for efficient p-arsanilic acid detection. *Environmental Science: Nano*, 6(1), 207-215. <https://doi.org/10.1039/C8EN00913A>.

- [22] Bulut, E., Özacar, M., & Şengil, İ. A. (2008). Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite. *Journal of hazardous materials*, 154(1-3), 613-622. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.071>.
- [23] Mayakaduwa, S.S., Kumarathilaka, P., Herath, I., Ahmad, M., Al-Wabel, M., Ok, Y.S., Usman, A., Abduljabbar, A. and Vithanage, M. (2016). Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal. *Chemosphere*, 144, 2516-2521. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.080>.
- [24] Fayazi, M., Taher, M. A., Afzali, D., & Mostafavi, A. (2015). Preparation of molecularly imprinted polymer coated magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective removal of dibenzothiophene. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 501-507. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.018>.