



Semnan University



## Research Article

# Synthesis and characterization of Fe/Quasi MOF UIO-66 (Zr) nanocomposite for the removal of methylene blue dye from its aqueous solution and investigation of kinetic models

Ali Safari <sup>a</sup>, Ahmad Akbari <sup>a,\*</sup>, Farhad Heidary <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institute of Nanoscience and Nanotechnology, University of Kashan, Kashan, Iran

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Faculty of Basic sciences, Arak University, Arak, Iran

## PAPER INFO

**Article history:**

Received: 05/Oct/2025

Revised: 24/Jan/2026

Accepted: 16/Feb/2026

**Keywords:**

Methylene blue dye, metal-organic framework, removal kinetics.

## ABSTRACT

In this study, a Fe/Quasi MOF UIO-66 (Zr) nanocomposite synthesized via ultrasonic method was applied for the removal of methylene blue dye from aqueous solution. Physico-chemical and morphological properties of as-fabricated nanocomposites characterized by several methods including x-ray diffraction (XRD), fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (FE-SEM), and N<sub>2</sub> gas absorption/desorption analysis or Brunauer-Emmett-Tellers (BET). The photocatalytic activity of nanocomposite was investigated against Methylene blue dye and the effects of catalyst dosage, pH, initial dye concentration, contact time and temperature were investigated. Adsorption kinetics were evaluated using pseudo-first order, pseudo-second order and interparticle diffusion models. The results showed that the optimal adsorbent dosage was 0.045 g and alkaline conditions (pH=11) led to the highest removal efficiency. Kinetic analysis indicated that although both kinetic models fitted the experimental data well, the pseudo-second order model exhibited a higher correlation coefficient, suggesting that adsorption is the dominant mechanism. Different analyses confirmed the successful synthesis and nanoscale structure of the Fe/Quasi UIO-66 composite.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2026.38955.2396>

© 2026 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

\*.Corresponding author: Professor of Chemical Textile Engineering Carpet. E-mail address: akbari@kashanu.ac.ir

**How to cite this article:** Safari, A., Akbari, A. & Heidary, F. (2026). Synthesis and characterization of Fe/Quasi MOF UIO-66 (Zr) nanocomposite for the removal of methylene blue dye from its aqueous solution and investigation of kinetic models. *Applied Chemistry Today*, 21(78), 55-76. (in Persian)

## سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت Fe/Quasi MOF UIO-66 (Zr) به منظور حذف

### رنگزای متیلن بلو از محلول آبی آن و بررسی مدل های سینتیک

علی صفری<sup>۱</sup>، احمد اکبری<sup>۱\*</sup>، فرهاد حیدری<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

<sup>۲</sup>گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، اراک، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۷/۱۳	در این پژوهش، نانوکامپوزیت Fe/Quasi MOF UIO-66 (Zr) سنتز شده به روش اولتراسونیک
بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۱۱/۰۴	برای حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. خواص فیزیکی شیمیایی و مورفولوژی
پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۱۱/۲۷	نانوکامپوزیت سنتز شده توسط آنالیزهای مختلف شامل XRD، FTIR، SEM، TGA و BET
<b>کلمات کلیدی:</b>	شناسایی شد. فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت برای حذف رنگزای متیلن بلو بررسی شد و اثر عوامل
رنگزای متیلن بلو،	مختلف شامل مقدار جاذب، pH، غلظت اولیه رنگ، زمان تماس و دما بررسی شد. سینتیک فرایند حذف
شبه چارچوب فلز-آلی،	با استفاده از مدل های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای ارزیابی گردید. نتایج نشان داد
سینتیک حذف.	که مقدار بهینه جاذب ۰/۰۴۵ گرم بوده و بیشترین راندمان حذف در شرایط قلبایی حاصل می شود.
	بررسی سینتیکی نشان داد اگرچه هر دو مدل تطابق مناسبی با داده ها دارند، مدل شبه مرتبه دوم دارای
	ضریب همبستگی بالاتری است که نشان دهنده غالب بودن مکانیزم جذب می باشد. نتایج آنالیزهای
	مختلف تشکیل موفق نانوکامپوزیت و ساختار نانومقیاس آن را تایید کرد.
	DOI: <a href="https://doi.org/10.22075/chem.2026.38955.2396">https://doi.org/10.22075/chem.2026.38955.2396</a>
	This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. ( <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/</a> )

#### ۱- مقدمه

چارچوب های فلز-آلی (MOF) ترکیباتی بلوری با چگالی کم بوده که از دو بخش اصلی تشکیل شده اند: یک یون فلزی یا کلاستری از یون های فلزی که گره نامیده می شود و یک مولکول آلی بعنوان یک لیگاند اتصال دهنده که به همین دلیل، این مواد بعنوان ترکیبات معدنی-آلی به شمار می رود [۱]. لیگاندهای اتصال دهنده حداقل باید چند دندانه باشند. انتخاب فلز و اتصال دهنده ها ساختار و ویژگی های MOF را تعیین می کند. برای مثال، کوئوردینه شدن و جهت گیری فلز با لیگاندها بر شکل و اندازه منافذ تاثیر می گذارد [۲،۳].

MOF یا پلیمر کوئوردیناسیونی متخلخل از طریق خود تجمعی گره های فلزی و اتصال دهنده های آلی تشکیل می شوند که باعث ایجاد یک چارچوب بلوری با اندازه منافذ نانومتری می شود. تخلخل بالا، سطح ویژه بالا، منافذ قابل کنترل و پایداری خوب از برجسته ترین ویژگی های MOF است [۴]. یک نوآوری در حوزه تحقیقات MOF، هیبرید شدن با مواد قابل انعطاف نظیر پلیمرهاست. پلیمرها دارای خواص منحصر به فردی مانند نرمی، پایداری شیمیایی و حرارتی و خواص نوری

مناسب هستند که با هیبرید شدن با MOF، ساختاری پیچیده با خواص منحصر به فرد ایجاد می کند [۵]. مهم ترین کاربردهای جدید هیبریدهای MOF / پلیمر شامل جداسازی و جذب گاز، غشاهای تبادل یون، حسگرها، نانوفیلتراسیون، کاتالیزورها، زیست پزشکی و... هستند. هدف از این مقاله، هیبرید نمودن نوعی چارچوب فلز-آلی به نام UIO-66 بر پایه زیرکونیوم بوده که به علت پایداری قابل توجه در برابر آب و حرارت، جایگاه ویژه ای یافته است. از سوی دیگر، تبدیل MOF UIO-66 به Quasi MOF UIO-66 از طریق حذف جزئی لیگاند، دسترسی به منافذ و عملکرد جذب را بهبود می بخشد و دوپ کردن آن با فلزات واسطه نظیر آهن می تواند خواص مغناطیسی برای بازیافت آسان، و نیز سایت های جذب اضافی به دلیل افزایش چگالی بار سطحی ایجاد کند. [۶،۷].

از ابتدای خلقت آدمی، آب به عنوان نیاز اصلی بشر بوده که با افزایش چشمگیر جمعیت و صنایع، آلاینده های موجود در آب های زیرزمینی و سطحی افزایش یافته و این امر موجب چالش در تامین آب آشامیدنی شده است. از سویی دیگر پیش بینی می شود که آب آشامیدنی عامل اصلی درگیری ها و جنگ ها در آینده باشد [۸]. با وجود اینکه نسبت سطح آب در کره زمین بیشتر از سطح خشک زمین است، اما در واقع ۹۷ درصد آب جهان را آب شور و ۲ درصد آن را یخ های قطبی تشکیل می دهند که در این میان تنها ۱ درصد آب های زمین شیرین و قابل استفاده است [۹،۱۰].

در سال های اخیر، نفوذ انواع داروها و رنگزا ها به منابع آبی و اکوسیستم ها و به دنبال آن، نفوذ به بدن انسان و سایر موجودات زنده، به یک معضل جهانی و تهدیدی برای محیط زیست تبدیل شده است. انواع مختلفی از داروها بر اساس سمیت و آلودگی طبقه بندی می شوند که هر کدام ممکن است اثرات جانبی بر محیط زیست داشته باشند [۱۱].

رنگ های مصنوعی که معمولاً در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می گیرند، از آلاینده های محیطی محسوب می شوند، زیرا انتشار بی رویه آن ها در آب به عنوان پساب صنعتی، پدیده ای نامطلوب و مضر است. صنایع غذایی، کاغذ، چرم، نساجی و داروسازی از رنگ های مصنوعی به عنوان رنگ استفاده می کنند [۱۲]. رنگزاها سرطان زا هستند و هنگامی که در محیط آبی رها می شوند، تغییرات ساختاری نامطلوبی در اکوسیستم ایجاد می کنند. این رنگ ها ظرفیت تامین اکسیژن موجودات دریایی را کاهش داده و به گیاهان و جانوران آبی آسیب جدی وارد می کند [۱۳،۱۴]. نانومواد به دلیل خواصی که دارند کاربردهای همه جانبه ای در زمینه های کشاورزی، بیوتکنولوژی، پزشکی و تصفیه فاضلاب پیدا کرده اند. رنگ های مستقیم به دلیل سادگی و مستقیم بودن فرآیندهای رنگرزی، در دسترس بودن گسترده در بازار و هزینه کم، بیشترین کاربرد را دارند [۱۵]. مشکل این رنگ ها، ماندگاری پایین آن ها در شستشو است. از این رنگ ها برای رنگرزی پنبه، پشم، ابریشم و چرم استفاده می شود [۱۶].

اساس پدیده های حذف بر جداسازی استوار است. فرآیند جداسازی برعکس اختلاط است و فرآیند اختلاط در راستای قانون دوم ترمودینامیک انجام می شود [۱۷]. انرژی زیادی برای جداسازی مورد نیاز است، بنابراین انرژی نقش مهمی در فرآیندهای

جداسازی دارد. بنابراین هزینه انرژی در کل فرآیند درصد عمده ای را به خود اختصاص می دهد. امروزه انواع فرآیندهای جداسازی گسترش یافته است. از جمله این فرآیندها می توان به تقطیر، تبلور و تخریب و یا حذف اشاره کرد [۱۸،۱۹].

محققان در سرتاسر جهان همواره به دنبال راه‌حلهایی برای کاهش این آلاینده‌ها هستند، زیرا آب به‌عنوان مایع حیات، مهم‌ترین مشکل این قرن برای نسل بشر است. با توجه به اهمیت حفظ محیط زیست و حفظ منابع آب های زیرزمینی و سطحی موجود در سراسر جهان، امروزه مطالعات در زمینه تصفیه فاضلاب‌هایی که به محیط زیست رها می شوند، از اهمیت بالایی برخوردار است [۲۰،۲۱]. این مطالعه نیز در این زمینه انجام خواهد شد و از سوی دیگر به حذف آلاینده های رنگ متیلن بلو از پساب که حضور آن در منابع آبی به یک معضل جهانی تبدیل شده است، می پردازد. متیلن بلو، رنگی کاتیونی از خانواده تیازین هاست که با وجود غلظت بسیار کم این رنگ در فاضلاب که عمدتاً بر حسب نانوگرم در لیتر اندازه گیری می شود، تجمع آن در طول زمان می تواند مقدار زیادی از این مواد را آزاد کرده و در محیط زیست رها کند، بنابراین نیاز به تصفیه رنگ یک نگرانی بزرگ به حساب می آید. از طرفی، اگرچه مطالعاتی بر روی کاربرد چارچوب های فلز-آلی برای جذب رنگ گزارش شده است اما کاربرد نانوکامپوزیت های مبتنی بر Fe/Quasi MOF UIO-66 برای حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو و مطالعه جامع سینتیک و ترمودینامیک این فرایند، کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. نوآوری پژوهش حاضر در سنتز نانوکامپوزیت Fe/Quasi MOF UIO-66 به روش اولتراسونیک، بررسی سیستماتیک و بهینه سازی پارامترهای موثر بر جذب و مطالعه عمیق مکانیزم جذب از طریق مدل سازی سینتیک و ترمودینامیکی است [۶،۷]. این پژوهش به دنبال پر کردن این شکاف و ارائه یک جاذب کارآمد و بالقوه بازیافت پذیر برای تصفیه پساب های رنگی است.

## ۲- مواد و روش ها

### ۲-۱- مواد

کلیه مواد مورد استفاده برای تهیه کاتالیزورها و همچنین محلول های آبی حاوی آلاینده از برندهای معتبر تولید کننده مواد آزمایشگاهی می باشد که از جمله آن ها می توان به مرک آلمان، سیگما آلدریج آمریکا اشاره کرد. لازم به ذکر است که تمامی مواد دارای درصد خلوص مناسبی برای انجام آزمایش می باشند، به این معنی که قبل از انجام مراحل آزمایشی نیازی به تصفیه مجدد ندارند. نیترات آهن، دی متیل فرمامید (DMF)، اتانول، زیرکونیم تترا کلرید، هیدروکلریک اسید (HCl)، متیلن بلو (MB)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، ۴،۱- بنزن دی کربوکسیلیک اسید (BDC) و آب دیونیزه از جمله مواد آزمایشگاهی مورد استفاده در کار تحقیقاتی حاضر است.

## ۲-۲- سنتز Fe/Quasi MOF UIO-66 (Zr)

برای سنتز MOF مورد استفاده در این مطالعه، ابتدا ۱۰ میلی لیتر DMF به همراه ۰/۱۲۵ گرم زیرکونیم کلرید و ۱ میلی لیتر هیدروکلریک اسید در یک بشر به مدت ۲۰ ثانیه روی همزن مغناطیسی هم زده شد. در بشر دوم، ۵ میلی لیتر DMF و مقدار مشخصی از BDC (۰/۱۲۳ گرم) مخلوط شدند. در همین حال، ۵ میلی لیتر محلول نیترات آهن ۱ مولار با نسبت مولی Fe/Zr برابر ۳۰٪ به ماده اصلی اضافه شد تا ساختار نهایی حاوی ترکیبات آهن باشد و خواص آهن عملکرد آن را بهبود بخشد. لازم به ذکر است که محتویات بشر دوم به راحتی مخلوط شد. در مرحله بعد، محتویات بشر دوم با محتویات بشر اول مخلوط شده و به مدت ۲۰ دقیقه در اولتراسونیک قرار داده شد. در نهایت محلول نهایی حدود ۱۵ میلی لیتر بود. مواد نهایی در ویال هایی قرار داده شد و سپس در کوره با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا رسوب ظاهر شود. در نهایت ماده نهایی در سانتریفیوژ با دور ۲۵۰۰ rpm قرار داده شد و رسوب نهایی دو بار با DMF و دو بار با اتانول شستشو شد. در نهایت مواد نهایی به مدت ۲۴ ساعت در کوره با دمای حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. روش سنتز MOF در این مطالعه بر اساس روش کاتز و همکاران بود [۲۲]. برای تبدیل به شبه چارچوب فلز-آلی (Quasi MOF) از کوره با دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ربع استفاده شد. دلیل این فرآیند این بود که برخی از لیگاندهایی که به عنوان بازهای لوئیس (دهنده جفت الکترون های ناپیوندی) عمل می کردند، سوزانده شدند و حفره های آزاد با بار مثبت در ساختار ایجاد شد.



شکل ۱- (آ) Quasi MOF UIO-66 و (ب) 30% Fe/Quasi MOF UIO-66 (Zr)

## ۲-۳- تهیه محلول های آبی

برای تهیه محلول های آبی از رنگ MB و آب مقطر موجود در آزمایشگاه استفاده شده است که ابتدا با غلظتی معادل ۱۰-۵ مولار (mol/L) تهیه شده و سپس در صورت لزوم برای مراحل بعدی با روش رقیق سازی به غلظت های کمتر تبدیل شد. برای تهیه محلول آبی، بر اساس محاسبات استوکیومتری، مقداری پودر رنگ با استفاده از ترازوی آزمایشگاهی توزین و سپس در آب مقطر در ظرف ۵۰۰ میلی لیتری حل شد.

## ۲-۴- ارزیابی فعالیت و عملکرد کاتالیزورها

عملیات و فرآیند حذف در تحقیق حاضر به صورت پیوسته انجام شده است، بدین معنی که آزمایشی جداگانه برای ثبت راندمان حذف در هر مرحله انجام شده و هر یک از پارامترهای موثر بر راندمان بهینه سازی شده است. برای هر مرحله از آزمایش حذف، مقدار معینی از محلول آبی حاوی آلاینده حذف شده و سپس در سیستم حذف قرار می گیرد و هر یک از عوامل موثر مانند pH، دما، مقدار کاتالیزور و همچنین غلظت آلاینده در فواصل مربوط به آن ها اندازه گیری شده و مقدار بهینه آنها ثبت شده است.

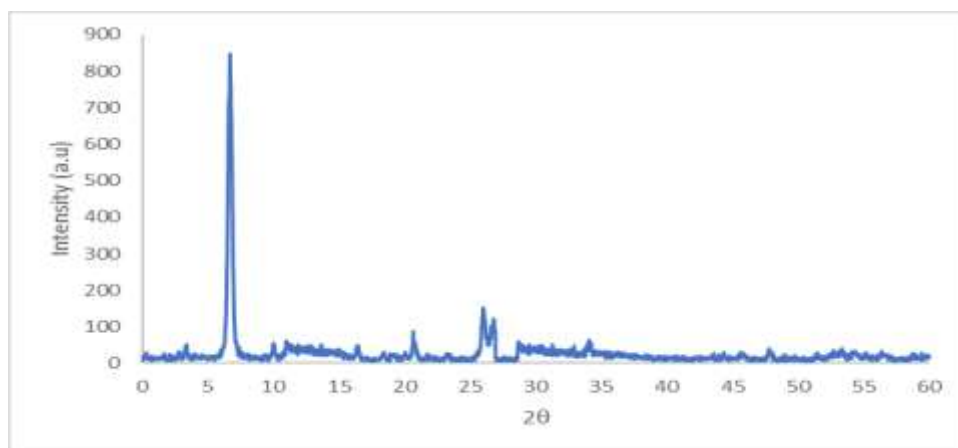
$$\% \text{ Removal} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

رابطه بالا درصد حذف را نشان می دهد. در این رابطه  $C_0$  و  $C_t$ ، به ترتیب غلظت اولیه و غلظت رنگ پس از انجام فرایند حذف برحسب mg/L که از طیف سنج نوری (UV-Vis) بدست می آید را ارائه می کند.

## ۳- بحث و نتایج

### ۳-۱- نتایج آنالیز

در آنالیز پراش اشعه ایکس، ساختار کریستالی ذرات سنتز شده به دست می آید [۲۳]. همچنین با استفاده از داده های آنالیز XRD برای نانوذرات سنتز شده به همراه رابطه شرر، می توان میانگین اندازه ذرات سنتز شده را برای به دست آوردن ابعاد نانوذرات محاسبه کرد. با داشتن اندازه متوسط ذرات سنتزی ثابت می شود که نانوذرات تهیه شده در مقیاس نانو هستند، به طوری که هرگاه اندازه متوسط ذرات در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد، آن ماده سنتز شده به عنوان نانوذره شناخته می شود [۲۴]. در اینجا اندازه متوسط بلورک ها با استفاده از معادله شرر و پیک غالب در  $2\theta \approx 8^\circ$  محاسبه و حدود ۷۳ nm به دست آمد که تاییدکننده نانومقیاس بودن ذرات است. تصویر طیف XRD برای نمونه نانوکاتالیست در این مطالعه در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- XRD نانوکاتالیست سنتز شده

همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، در نمودار پراش اشعه ایکس پیک هایی تیز و مشخص در زوایای  $2\theta$  حدود  $7.4^\circ$ ،  $8.5^\circ$ ،  $25.7^\circ$  و  $30.1^\circ$  کاملاً منطبق بر الگوی بلوری شناخته شده UIO-66 ظاهر شده اند که نشان دهنده تشکیل ساختار بلوری با خلوص فازی بالا می باشد. عدم مشاهده پیک های اضافی مربوط به اکسیدهای آهن یا زیرکونیوم نشان می دهد که یون های  $Fe^{2+}$  به احتمال زیاد به صورت همگن در چارچوب UIO-66 جایگزین شده اند یا بر روی سطح آن قرار گرفته اند، بدون آنکه ساختار بلوری اصلی را تخریب کنند [۲۵،۲۶].

رابطه شرر به صورت زیر تعریف می شود [۲۷]:

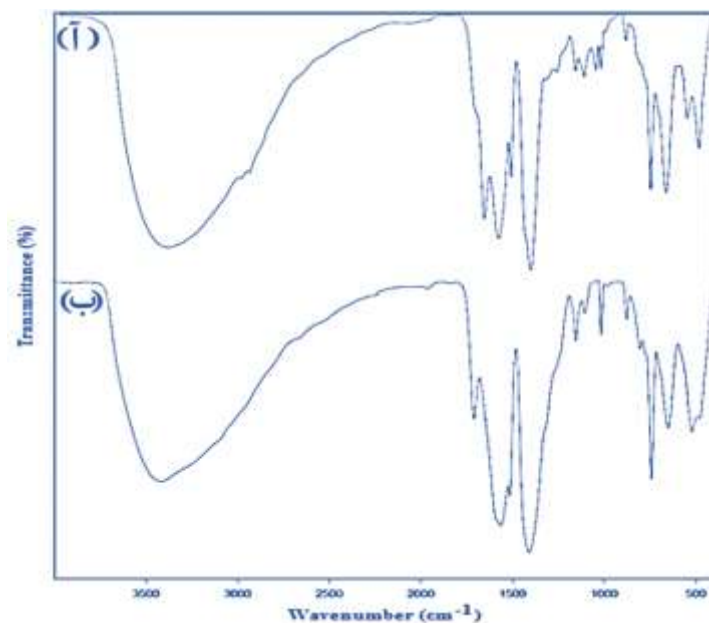
$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

در جایی که  $\tau$  میانگین اندازه بلورهای نانوذرات بر حسب نانومتر است،  $k$  ضریب شکل کریستال بدون بعد است و در واقع در محدوده ۰/۶۲ تا ۲/۰۸ متغیر است.  $\lambda$  طول موج لوله تولید کننده اشعه ایکس بر حسب نانومتر است. از آنجایی که  $\beta$  بر حسب درجه است، باید طبق رابطه زیر به واحد طول تبدیل شود [۲۸]:

$$\frac{\beta \times 3/1416}{180}$$

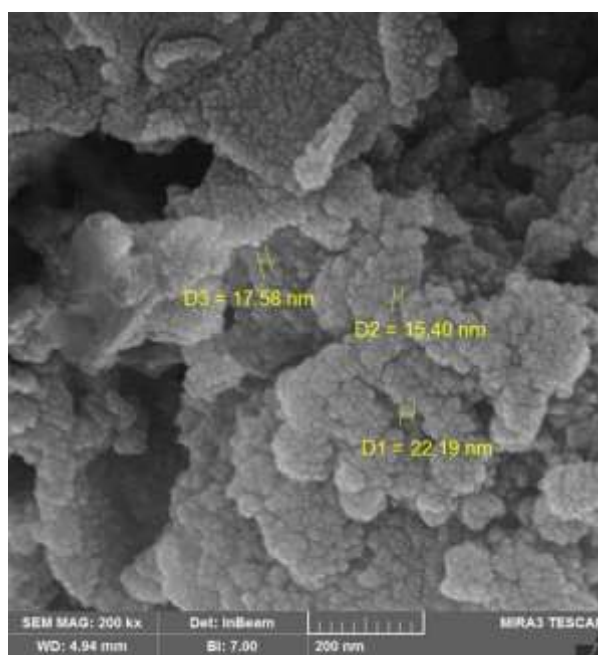
تجزیه و تحلیل طیفسنجی فوریه، گروه های عاملی متصل به سطح نانومواد سنتز شده را نشان می دهد. این آزمایش نوع پیوندهای مولکولی ماده را نیز مشخص می کند [۲۹]. طیف فوریه نمونه را می توان در شکل ۳ مشاهده کرد.

پیک پهن مشاهده شده در محدوده  $3200-3400 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (O-H) می باشد که وجود این گروه می تواند به سبب از دست دادن پروتون گروه های کربوکسیلات باشد. پیک های واضح در حدود  $1395 \text{ cm}^{-1}$  و  $1590 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه کربوکسیلات (COO-) در لیگاند BDC هستند [۳۰،۳۱]. در ناحیه  $1500 \text{ cm}^{-1}$  و  $1570 \text{ cm}^{-1}$ ، پیکی دیده می شود که می تواند به ارتعاشات حلقه بنزن نسبت داده شود. در شکل ۷، (ب)، در ناحیه  $1700 \text{ cm}^{-1}$  پیکی وجود دارد که تایید می کند یک بخشی از کربوکسیلات آزاد در Quasi MOF UIO-66 ایجاد شده که علت آن، ایجاد مرکز فلزی غیراشباع در اثر از بین رفتن لیگاند و متعاقب آن، به وجود آمدن لیگاند آزاد کربوکسیلات است. از طرف دیگر، کاهش شدت نسبی پیک های مربوط به گروه های کربوکسیلات در نمونه Quasi MOF UIO-66 در مقایسه با نمونه اولیه، حاکی از حذف جزئی این لیگاندها در مرحله حرارت دهی است. برای ماده کاتالیست نهایی با توجه به اینکه بر اساس ماده پایه تهیه می شود، تمامی پیک های ثبت شده برای ماده پایه نیز در ماده کاتالیست نهایی مشاهده می شود. اما علاوه بر پیک های ثبت شده در ماده پایه، غلظت پیک ها در محدوده  $400 \text{ cm}^{-1}$  تا  $600 \text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است که بیشتر این پیک ها مربوط به گروه Fe-O و Zr-O می باشد [۳۲].



شکل ۳\_ FTIR نمونه سنتز شده، (ا) MOF UIO-66 و (ب) Fe / Quasi MOF UIO-66

نتایج تجزیه و تحلیل SEM تصویر سطحی نانوذرات را نشان می‌دهد و با استفاده از آن‌ها می‌توان به مورفولوژی سطح نانوذرات پی برد [۳۳]. تصویر نمونه در شکل ۴ آورده شده است.

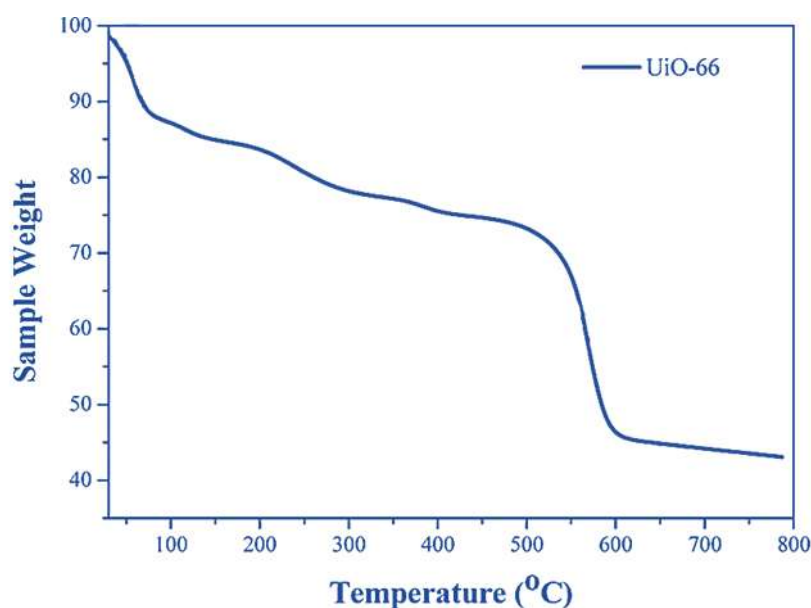


شکل ۴\_ تصویر SEM نمونه سنتز شده

همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، مورفولوژی سطح ذرات به وضوح قابل مشاهده است. همچنین بر اساس تصویر سطحی به دست آمده مشاهده می‌شود که تخلخل ساختار کم بوده و مقداری تجمع در نانوذرات سنتزی مشاهده می‌شود. موضوع مهم دیگری که بر اساس شکل و اندازه ذرات ثبت شده با دستگاه قابل مشاهده است، اندازه متوسط ذرات در محدوده

۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر بوده که نشان دهنده نانومقیاس بودن نمونه است. این موضوع، نتایج به دست آمده از داده های تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس و همچنین رابطه شرر را تایید می کند. ذرات سنتز شده دارای شکل نسبتاً یکنواخت و شبه کروی است و این ذرات، تمایل به تجمع (aggregation) دارند که در نانوذرات با سطح ویژه بالا پدیده ای رایج است. همچنین سطح ذرات ناهموار و متخلخل به نظر می رسد که می تواند بر افزایش ظرفیت جذب موثر باشد.

در آنالیز TGA، رفتار نانومواد سنتزی در برابر تغییرات دما بررسی و ثبت می شود. ماده تحت تنش های دمایی متفاوتی قرار می گیرد و سپس میزان تغییرات جرم آن در ازای دماهای مختلف ثبت می شود [۳۴]. تصویر نمودار تجزیه و تحلیل TGA برای نمونه در شکل ۵ آورده شده است.



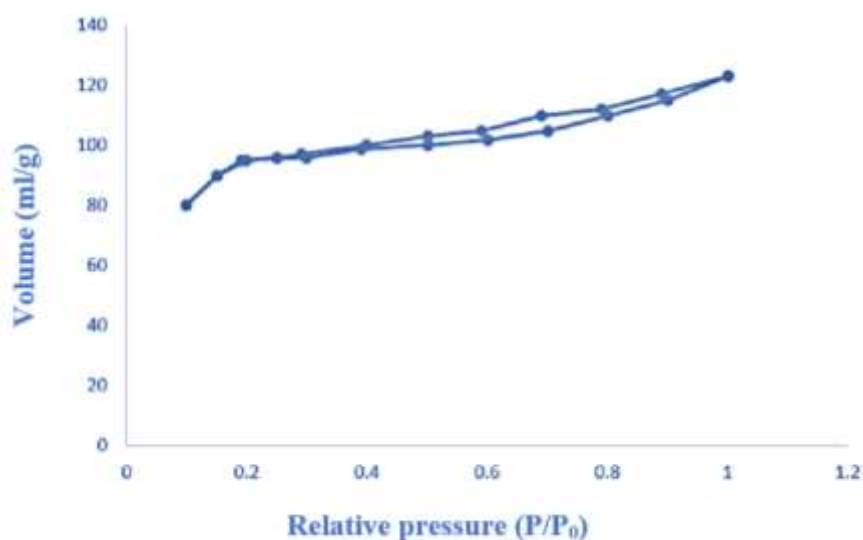
شکل ۵ \_ آنالیز TGA

نمودار طیف آزمایش حرارتی نشان می دهد که تغییرات دما تا محدوده ۲۰۰ درجه سانتیگراد به یکباره تأثیر زیادی بر جرم نانوکامپوزیت دارد و جرم ماده نهایی کاهش قابل توجه و ضربانی را در این محدوده نشان می دهد که به دلیل حذف ناخالصی ها مانند آب و سایر حلال ها از ساختار آن است. اما در محدوده دمایی بالای ۲۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد به دلیل دمای بسیار بالا، جرم مواد سنتزی کاهش قابل توجهی را تجربه کرده اما با شیب کمتر. بنابراین می توان دمای شکست نمونه را در محدوده ۲۰۰ تا ۷۲۵ درجه سانتیگراد در نظر گرفت. نمودار TGA ثبت شده برای مواد سنتز شده نشان می دهد که تجزیه حرارتی ماده در دو مرحله مجزا رخ می دهد. به عنوان مثال در مرحله اول تا دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد افت شدید جرم مشاهده شد و سپس ریتم کاهش جرم افزایش کمتری را نشان داد. پایداری ماده بعد از ۲۰۰ درجه سانتیگراد را می توان به پایداری MOF در شبکه نمونه سنتز شده مربوط کرد که پس از دست دادن جرم اولیه قبل از ۲۰۰ درجه سانتیگراد، به پایداری مناسب در این ناحیه می رسد [۳۷-۳۵].

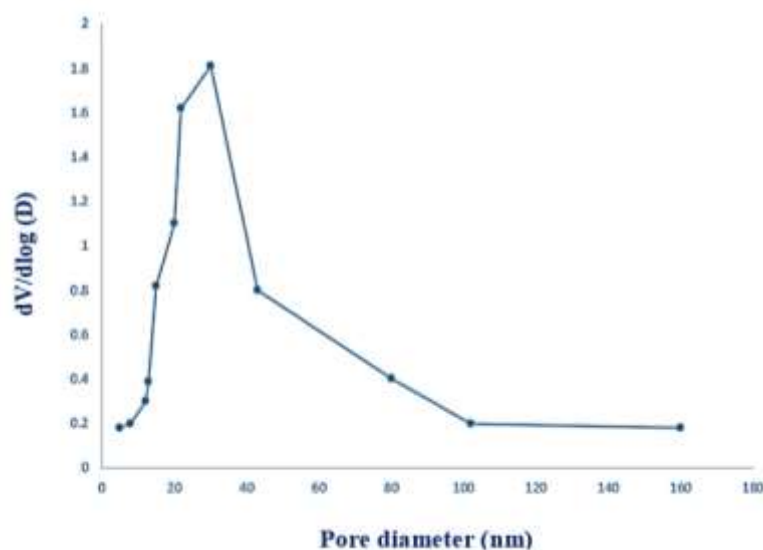
در تجزیه و تحلیل BET، ویژگی های خاص نانومواد سنتزی، از جمله اندازه متوسط منافذ، سطح ویژه و حجم ویژه آن ها به دست می آید [۳۸]. بر این اساس، نتایج اندازه گیری این خواص برای نانومواد سنتزی در این مطالعه در جدول ۱ آورده شده است. مطابق با نتایج به دست آمده و مشابه با سایر کارهای تحقیقاتی دیگر در این زمینه، ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن در نانوکامپوزیت Fe/Quasi MOF UIO-66، از نوع IV همراه با حلقه هیستریزس است که نشان دهنده ساختار مزومتخلخل می باشد. کاهش سطح ویژه نسبت به UIO-66 خالص را می توان به حذف جزئی لیگاندها و حضور گونه های آهن نسبت داد. با این حال، تخلخل باقی مانده برای جذب موثر متیلن بلو کافی است [۶،۷].

جدول ۱. نتایج آنالیز BET

نام	اندازه متوسط منافذ (nm)	سطح ویژه ( $m^2/g$ )	حجم ویژه ( $cm^3/g$ )
Fe/Quasi MOF	۱۴/۴۶	۳۱۴/۵	۰/۱۹۸



شکل ۶- ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن برای Fe/Quasi MOF



شکل ۷- اندازه متوسط منافذ در Fe/Quasi MOF

### ۳-۲- نتایج حذف متیلن بلو

در این قسمت عملیات حذف رنگ که انجام شده است به تفصیل توضیح داده شده است. به عنوان مثال عواملی که مورد بررسی قرار گرفته اند عبارتند از: pH محلول آبی، مقدار کاتالیزور، زمان فرآیند حذف، دمای فرآیند حذف و غلظت آلاینده. در این بخش، آزمایشات حذف رنگ انجام شده در این مطالعه شرح داده شده است. ابتدا محلولی با غلظت رنگ ( $10^{-5}$  مولار) تهیه شد، ۱۰ میلی لیتر از محلول آبی به عنوان نمونه کنترل و مقادیر مختلف کاتالیزور نهایی جدا شد (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۴۵ میلی گرم) و سایر شرایط آزمایش مانند مقدار ثابت محلول آبی معادل ۱۰ میلی لیتر، دمای ثابت برابر با ۲۵ درجه سانتیگراد، pH ثابت برابر با ۷ و زمان تعادل ثابت و برابر ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد. میزان حذف در حداکثر طول موج با استفاده از طیف سنج نور مرئی (UV-Vis) به دست آمد و با استفاده از روابط توضیح داده شده در قسمت های قبل، میزان حذف رنگ از محلول آبی محاسبه شد.

### ۳-۲-۱- بهینه سازی مقدار مواد کاتالیزور

مقدار مواد کاتالیست عامل مهمی در فرآیندهای حذف است، زیرا عامل حذف آلاینده تنها محل های خالی در شبکه یا سطح مواد کاتالیست است. از سوی دیگر، تهیه مواد کاتالیست تقریباً گران ترین بخش فرآیند حذف است، بنابراین محاسبه مقدار بهینه آن برای ادامه فرآیند حذف منجر به بهبود در کاهش هزینه های جاری فرآیند حذف می شود [۳۹]. در این قسمت مقادیر مختلف رنگ مورد بررسی قرار گرفت تا از بهترین مقدار برای مراحل بعدی استفاده شود. در این مرحله فاکتورهای مختلفی مانند pH برابر ۷، زمان برابر ۱۰ دقیقه، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، حجم محلول آبی برابر ۱۰ میلی لیتر و غلظت اولیه رنگ معادل ( $10^{-5}$  مولار) در نظر گرفته شد. مقادیر مختلف ماده کاتالیست آزمایش شده در این بخش برابر با ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۴۵ میلی گرم بود.

بر اساس نتایج ثبت شده در شکل ۸\_ (آ) مشاهده می شود که هر چه مقدار کاتالیست مصرفی بیشتر باشد، راندمان حذف رنگ بیشتر است. این نشان می دهد که ظرفیت حذف مواد تهیه شده در این مطالعه قابل توجه بوده است. بر اساس نتایج، می توان دریافت که با افزایش مقدار کاتالیزور، کارایی حذف رنگ از محلول آبی افزایش می یابد. این نشان دهنده قدرت حذف بالا و ظرفیت حذف مناسب مواد کاتالیست سنتز شده در این مطالعه است. با توجه به اینکه حداکثر حذف در مقدار ۴۵ میلی گرم ماده نانوکاتالیست رخ داده است، بنابراین در ادامه آزمایشات حذف رنگ از محلول آبی، از این مقدار به عنوان مقدار بهینه استفاده شد.

### ۳-۲-۲- بهینه سازی زمان

کنترل زمان فرآیند حذف نیز یکی از عوامل مهم در حذف است، زیرا کنترل این عامل می تواند منجر به کوتاه شدن فرآیند و در عین حال رسیدن به راندمان بهینه حذف رنگ در کمترین زمان شود [۴۰]. در این مرحله مقدار بهینه نانوذرات بدست

آمده از آزمایش مرحله اول را محاسبه کردیم. یعنی مقدار ثابت  $0/045$  گرم کاتالیزور، مقدار محلول  $10$  میلی لیتر، دمای  $25$  درجه سانتیگراد، pH برابر با  $7$ ، زمان های مختلف  $3$ ،  $5$ ،  $7$ ،  $10$ ،  $12$ ،  $15$ ،  $18$  و  $20$  دقیقه اندازه گیری می شود. نمودار حذف در زمان های مختلف در شکل ۸\_ (ب) نشان داده شده است.

بر اساس نتایج، بهترین عملکرد حذف در دقیقه  $12$  رخ داده است و پس از این زمان، راندمان مجدداً کاهش یافته است، دلیل این امر این است که کاتالیزور پس از این زمان، مکان های فعال خود را پر کرده و به همین دلیل دوباره شروع به کار می کند. رنگ های جذب مجدد شده و راندمان حذف آلاینده ها کاهش یافته است.

### ۳-۲-۳- بهینه سازی pH

از آنجایی که کنترل pH محلول آبی می تواند بر راندمان حذف تاثیر بگذارد، این موضوع نیز باید در تمامی مطالعات حذف بررسی شود، زیرا pH یکی از مهمترین پارامترهای موثر بر فرایند جذب است که هم بار سطحی جاذب و هم گونه های یونی رنگ را تحت تاثیر قرار می دهد. در این مرحله از آزمایش حذف، محلول های آبی با غلظت ثابت ( $10^{-5}$  مولار) رنگ در pH های مختلف  $3$ ،  $5$ ،  $7$ ،  $9$  و  $11$  تهیه شد. pH توسط محلول های رقیق  $0/1$  مولار سدیم هیدروکسید به عنوان عامل بازی و هیدروکلریک اسید به عنوان یک عامل اسیدی تنظیم شد. مقدار نانوجاذب مصرفی در این مرحله از آزمایش های حذف برابر با  $0/045$  گرم، زمان تعادل معادل  $12$  دقیقه و سایر پارامترهای مؤثر مانند مراحل قبل ثابت در نظر گرفته شدند. نمودار حذف رنگ از محلول بر اساس pH های مختلف در شکل ۸\_ (پ) آورده شده است.

در محیط اسیدی، سطح جاذب به دلیل غلظت بالای یون های هیدرونیوم؛ پروتونه شده و بار مثبت پیدا می کند. در محیط بازی، سطح جاذب؛ دپروتونه شده و بار منفی به خود می گیرد. متیلن بلو یک رنگ کاتیونی است و در گستره وسیعی از pH به شکل کاتیون باقی می ماند. در شرایط اسیدی شدید ( $pH=3$ )، به دلیل دافعه الکترواستاتیک قوی بین سطح جاذب و کاتیون های متیلن بلو، از جذب موثر جلوگیری می شود. با افزایش تدریجی pH، بار سطحی مثبت ضعیف تر شده، همچنین امکان ایجاد برهمکنش های اضافی مانند پیوند هیدروژنی یا تشکیل کمپلکس نیز وجود دارد و منجر به کاهش دافعه با کاتیون های متیلن بلو می شود. با توجه به نتایج، مشاهده می شود که با افزایش pH محیط واکنش (محلول آبی)، راندمان حذف رنگ نیز افزایش می یابد، به طوری که بهترین عملکرد حذف در محدوده  $pH=11$  ثبت شد.

### ۳-۲-۴- بهینه سازی دمای فرآیند حذف

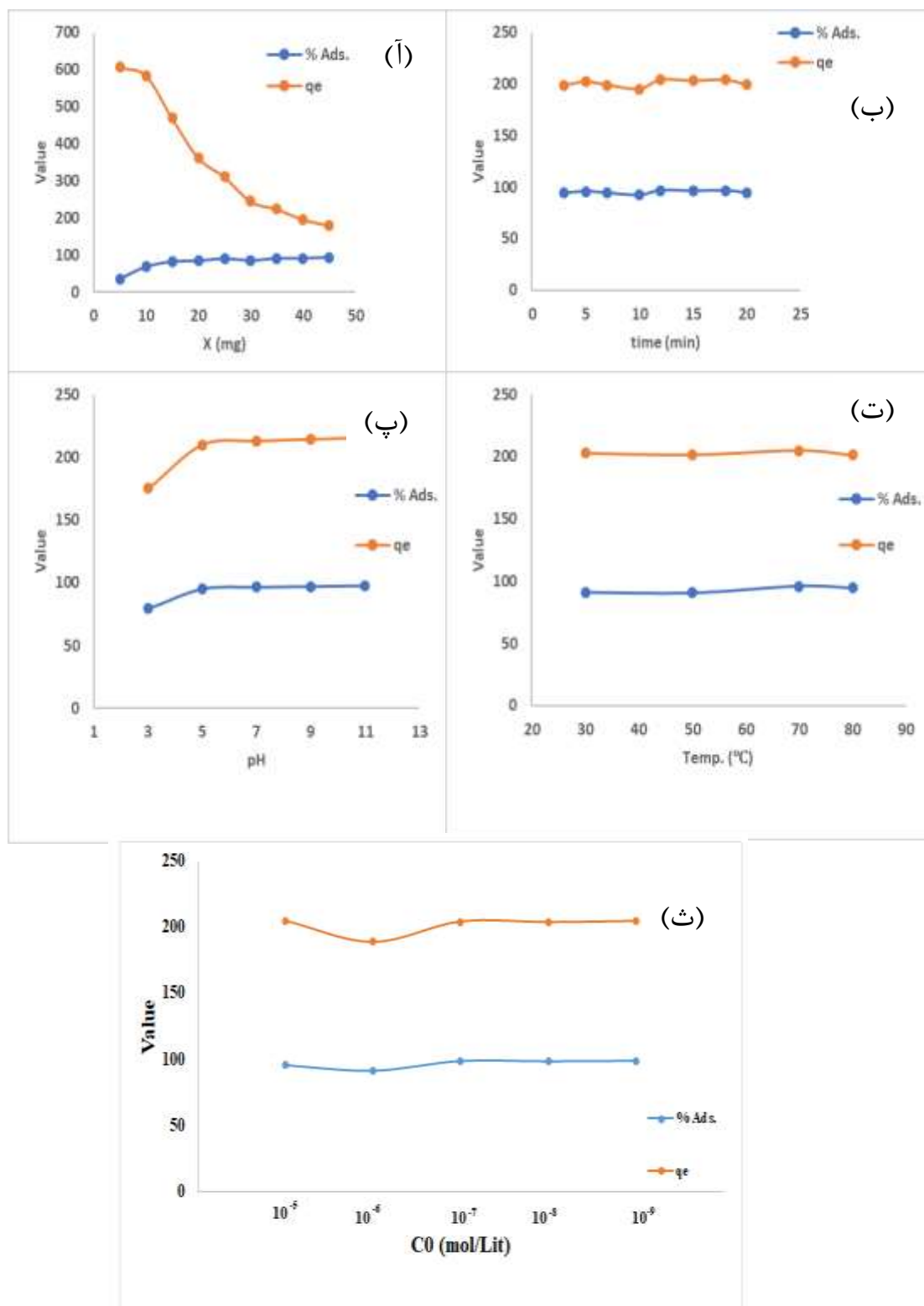
با توجه به ماهیت گرماگیر فرآیند حذف، تأثیر دما بر فرآیند حذف باید بررسی شود [۴۳-۴۱]. در این مرحله از آزمایشات حذف رنگ از محلول آبی، غلظت ماده رنگزا برابر ( $10^{-5}$  مولار) بود و pH و زمان برابر با مقادیر بهینه در نظر گرفته شده آن ها در مراحل قبلی است. مقدار محلول آزمایش شده در این مرحله نیز برابر با  $10$  میلی لیتر و همچنین مقدار ماده

نانوکاتالیست معادل ۰/۰۴۵ گرم در نظر گرفته شد. دماهای مورد بررسی در این مرحله برابر با ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۸۰ درجه سانتیگراد در نظر گرفته شد. شکل ۸\_ (ت) کارایی و قدرت حذف رنگ را از محلول آبی در دماهای مختلف نشان می دهد. مطابق با نتایج، مشاهده می شود که راندمان حذف رنگ با افزایش دما، افزایش جزئی را نشان می دهد و این موضوع حتی در محدوده تغییرات دما گاهی افزایش و گاهی کاهش یافته است. اما با توجه به افزایش ۵۰ درجه ای دما از ابتدا تا پایان بررسی این متغیر و افزایش تنها حدود ۴ درصدی راندمان، نمی توان این عامل را چندان مؤثر دانست. نتایج حاصل از حذف در دماهای مختلف نشان دهنده تأثیر مثبت افزایش دما بر راندمان حذف است که احتمالاً مربوط به حذف رنگ در دماهای بالاتر است. البته در نتایج به دست آمده در این تحقیق مشاهده می شود که دمای ۸۰ درجه سانتی گراد نسبت به دمای ۷۰ درجه سانتی گراد نتیجه ضعیف تری را نشان می دهد.

### ۳-۲-۵- بهینه سازی مقدار غلظت اولیه رنگ

در این بخش، تأثیر غلظت های مختلف رنگ بر راندمان حذف در محلول بررسی شده است. غلظت های مورد مطالعه در این بخش شامل ۱۰<sup>-۵</sup>، ۱۰<sup>-۶</sup>، ۱۰<sup>-۷</sup>، ۱۰<sup>-۸</sup> و ۱۰<sup>-۹</sup> مولار بود که بر اساس رقت محلول آبی اصلی به دست می آیند. سایر پارامترهای مؤثر دقیق بر اساس مقدار بهینه آنها که در مراحل قبل اندازه گیری شد، ثابت و بهینه در نظر گرفته شدند. همچنین حجم محلول مورد آزمایش در این قسمت برابر با ۱۰ میلی لیتر بود. نمودار حذف رنگ از محلول بر اساس مقادیر اولیه غلظت رنگ در شکل ۸\_ (ث) آورده شده است.

با توجه به نتایج، مشاهده می شود که بیشترین میزان حذف رنگ در غلظت های بالاتر رخ می دهد و هر چه میزان رنگ بیشتر باشد، راندمان حذف بالاتر است. این موضوع ظرفیت حذف رنگ را نشان می دهد که نشان از ظرفیت بالای آن دارد. این موضوع در مرحله اول آزمایشات حذف رنگ از محلول آبی (تعیین مقدار بهینه مواد نانوکاتالیست) نیز به اثبات رسید. در ادامه، بازیافت نانوکاتالیست Fe/Quasi MOF UIO-66 پس از مراحل شستشو و احیا، به منظور حذف رنگزای متیلن بلو؛ انجام شد. نتایج نشان دادند که حذف رنگزا از ۸۹/۶٪ به ۷۰/۴۲٪ طی سه مرحله رسید و این حاکی از پایداری مناسب به دلیل فعال بودن سایت های خالی نانوکاتالیست است.



شکل ۸. تاثیر (آ) مقادیر مختلف کاتالیزور، (ب) زمان، (پ) pH، (ت) دما و (ث) غلظت های اولیه بر حذف رنگ از محلول آبی

### ۳-۳- بررسی سینتیک حذف

در بررسی سینتیک فرآیندهای حذف، در واقع پیش‌بینی و مدل‌سازی بر روی داده‌های حذف با استفاده از مدل‌های مربوطه انجام می‌شود. در این راستا، مدل‌ها بر اساس متغیر مستقل خود که یک متغیر زمانی است، توجیهی برای متغیر مستقل یعنی

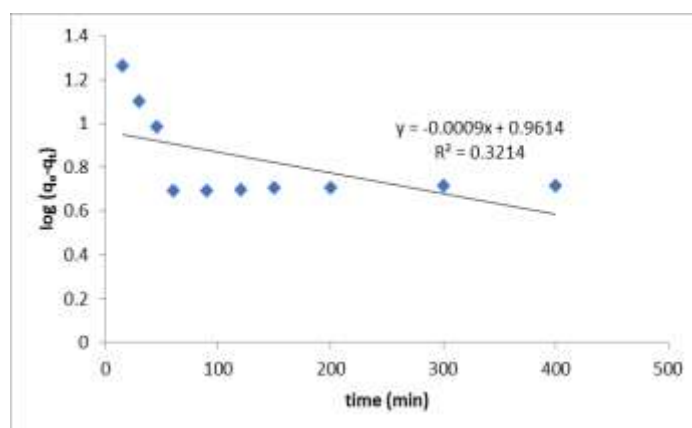
میزان حذف در زمان های مختلف بیان می کنند [۴۴]. شکل کلی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول از رابطه زیر به دست می آید [۴۵]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.3} t$$

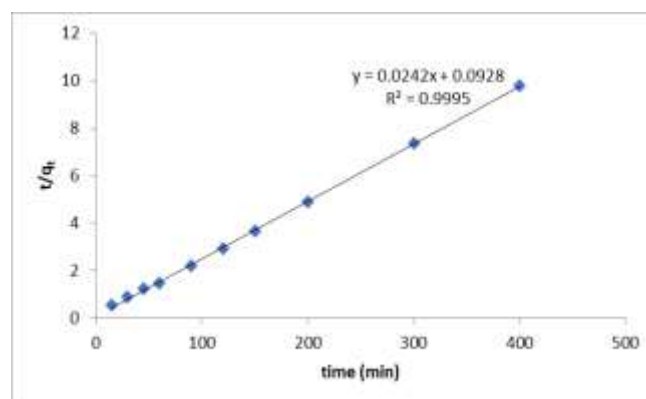
و رابطه کلی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم از رابطه زیر به دست می آید [۴۶]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

که در آن  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب میزان جذب آلاینده در واحد جرم ماده کاتالیزور در زمان های مختلف و مقدار آلاینده جذب شده در واحد جرم کاتالیزور در حالت تعادل بر حسب (mg/g)،  $t$ ، زمان بر حسب (min)،  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) و  $k_2$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) به ترتیب ثابت های مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم هستند. لازم به ذکر است که هر دو مدل فوق به صورت خطی نوشته شده اند و با ترسیم مقادیر متغیر وابسته بر حسب متغیر مستقل می توان سایر پارامترها و ضریب همبستگی را محاسبه کرد. در شکل ۹، نمودار مربوط به مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و در شکل ۱۰، نمودار مربوط به مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم آورده شده است.



شکل ۹. مدل سینتیک شبه مرتبه اول



شکل ۱۰. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم

با توجه به نمودارهای مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم ترسیم شده در بالا، می‌توان دریافت که بهترین ضریب همبستگی ( $R^2$ ) مربوط به مدل سینتیک شبه مرتبه دوم است.

ثابت‌ها و پارامترهای هر دو مدل در جدول ۲ آورده شده است.

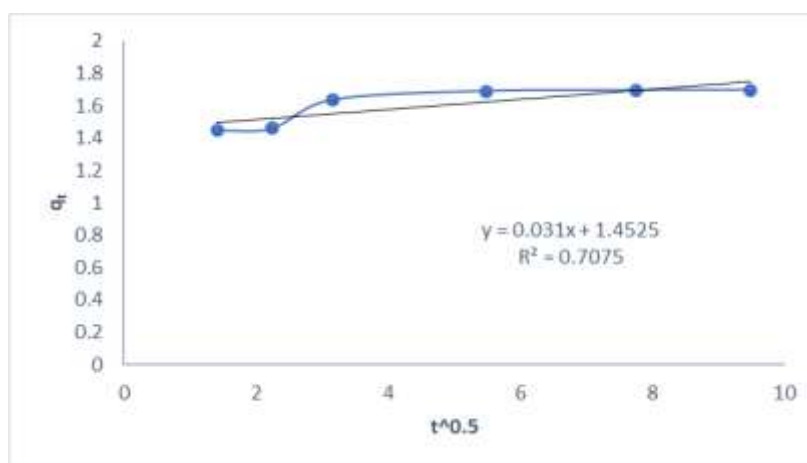
جدول ۲. نتایج مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم

مدل‌ها ثابت‌ها	شبه مرتبه اول	شبه مرتبه دوم
$R^2$	۰/۳۲۱۴	۰/۹۹۵
$K$	۰/۰۰۲۱	۰/۰۰۶۲
$q_e$	۹/۱۵	۴۱/۳۲

همانطور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، مقدار ضریب همبستگی برای هر دو مدل سینتیکی با استفاده از محاسبات رگرسیون انجام شده در نرم افزار اکسل برای هر دو مدل سینتیک عددی معنی دار بود. ضریب رگرسیون یا ضریب همبستگی در واقع میزان پراکندگی داده‌ها را در مقایسه با خط رگرسیون عبوری از تمام داده‌ها بیان می‌کند [۴۷]. که مقدار آن بین ۰ و ۱ متغیر است و هر چه مقدار آن به ۱ نزدیکتر باشد تطابق مدل با داده‌های تجربی بهتر است. نفوذ درون ذره ای یکی از مدل‌های سینتیکی مبتنی بر نفوذ است که برای توصیف حذف چند مرحله ای استفاده می‌شود (به طور کلی ابتدا انتقال مولکول‌های جذب شده از فاز آبی به سطح ذرات کاتالیزور و سپس نفوذ مولکول‌های جذب شده به فضای درونی ذرات کاتالیست) و حذف ذرات مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴۸،۴۹]. مدل سینتیکی نفوذ بین ذرات نیز در قالب رابطه زیر ارائه شده است:

$$q_t = k_{diff} \cdot t^{0.5} + C$$

که در آن  $t$ ، زمان بر حسب (min)،  $q_t$  قدرت حذف در زمان‌های مختلف بر حسب (mg/g) و  $k_{diff}$  ضریب معادله سینتیک نفوذ درون ذره بر حسب (mg/g.(min<sup>0.5</sup>)) است. نمودار شکل ۱۱ مربوط به داده‌های مدل سینتیکی نفوذ درون ذره است.



شکل ۱۱. نمودار مدل سینتیکی نفوذ درون ذره

با توجه به نمودار ترسیمی مدل نفوذ درون ذره که در شکل ۱۱ ارائه شده است، مشاهده می شود که مقدار ضریب همبستگی برای مدل در نظر گرفته شده بسیار پایین است (برابر ۰/۷۰۷) که نشان می دهد مطابقت این مدل با نتایج تجربی ضعیف است. بنابراین می توان بیان کرد که حذف در این مطالعه به صورت مداخله ای و چند مرحله ای نبوده است. نتایج محاسبه پارامترهای این مدل در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳. محاسبات مدل سینتیک درون ذره

پارامترها	مقدار
$R^2$	۰/۷۰۷۵
$K_p$	۱/۴۵۲۵
$C$	۰/۰۳۱

### ۳-۴- اندازه گیری پارامترهای ترمودینامیکی

سه پارامتر انرژی آزاد گیبس استاندارد ( $\Delta G^0$ )، آنتالپی استاندارد ( $\Delta H^0$ ) و آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^0$ ) پارامترهای ترمودینامیکی مهمی هستند که در بسیاری از مطالعات مورد بررسی قرار گرفته اند [۵۰]. انرژی آزاد گیبس استاندارد ( $\Delta G^0$ ) از رابطه زیر به دست می آید [۵۱]:

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln(K_G)$$

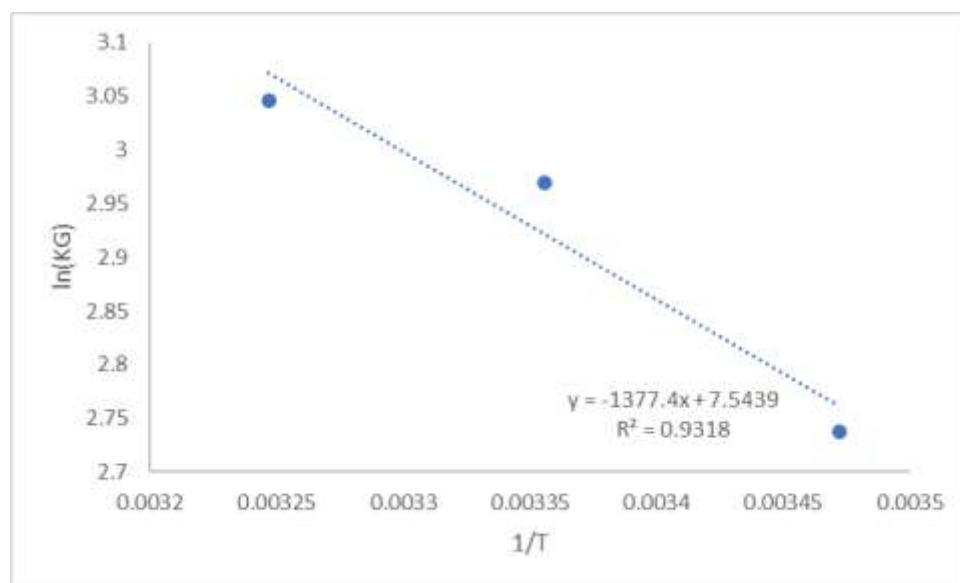
در رابطه بالا مقدار  $K_G$  از معادله زیر به دست می آید:

$$K_G = \frac{q_e}{C_e}$$

$q_e$  حذف در واحد جرم کاتالیزور در حالت تعادل بر حسب (mg/g)،  $C_e$  غلظت تعادل رنگزا بر حسب (mg/l)،  $R$  ثابت گازها بر حسب ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )،  $T$  دما بر حسب (K) و  $K_G$  ثابت تعادل هستند. برای محاسبه مقدار  $\Delta H^0$  باید نمودار  $\ln K_G$  را در  $\frac{1}{T}$  رسم کرد و سپس با توجه به رابطه زیر و محاسبه شیب نمودار ابتدا مقدار  $\Delta H^0$  را بدست آورد و سپس مقدار  $\Delta S^0$  را با عرض از مبدا بدست آورد.

$$\ln K_G = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

به منظور شناسایی فرآیند حذف برای حذف فیزیکی و حذف شیمیایی، می توان از مقدار انرژی آزاد گیبس استاندارد برای همان فرآیند حذف استفاده کرد [۵۲]. با توجه به محاسبه انرژی آزاد گیبس استاندارد ( $\Delta G^0$ ) در این مطالعه و قرار دادن نانوذرات Fe/MOF آن در محدوده ۵/۱۷۷ تا ۵/۲۴۱ kJ/mol، می توان نتیجه گرفت که حذف یک نوع حذف فیزیکی است. رابطه بین  $K_G$  و  $\frac{1}{T}$  برای نانوکامپوزیت در شکل ۱۲ نشان داده شده است.



در جدول ۴، پارامترهای ترمودینامیکی به دست آمده برای نانوذرات Fe/MOF ارائه شده است.

جدول ۴\_ پارامترهای ترمودینامیکی

T (K)	$\Delta G^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	R <sup>r</sup>	R <sup>r</sup>
۲۸۸	-۶۵۵۵/۱۷	+۳/۹۸۷	۲/۱۳۲	۰/۹۳۱۸	۰/۸۸۱۵
۲۹۸	-۷۳۵۸/۶۵				
۳۰۸	-۷۸۰۱/۵				

#### ۴\_ نتیجه گیری

هدف از این مطالعه بررسی حذف رنگ از محلول آبی تهیه شده در آزمایشگاه با استفاده از Fe/Quasi MOF بود. مواد سنتز شده با استفاده از آنالیزهای XRD, FTIR, TGA, BET و SEM مورد بررسی قرار گرفتند. داده‌های XRD و همچنین نتایج مدل‌سازی با رابطه شرر نشان داد که مقدار متوسط قطر نانوساختار در محدوده نانومقیاس (۱ تا ۱۰۰ نانومتر) است. در تجزیه و تحلیل FTIR، مشخص شد که گروه‌های عاملی مورد انتظار در نهایت به دست آمدند. تجزیه و تحلیل SEM تصویری از سطح ماده را نشان داد که با توجه به اندازه‌های ثابت شده بر روی آن و با توجه به نتایج رابطه شرر می‌توان بیان کرد که ماده سنتزی نهایی در مقیاس نانو بوده است. در تجزیه و تحلیل BET، مساحت سطح ویژه نمونه سنتز شده و همچنین میانگین اندازه حفرات روی ساختار ماده به دست آمد. در مرحله بعد در این مطالعه، آزمایش‌های حذف اندازه‌گیری و تجزیه و تحلیل شدند تا پارامترهای موثر بر راندمان حذف رنگ، مانند مقدار مواد نانوکاتالیست، pH، دما، زمان و غلظت اولیه رنگ تعیین شوند. نتایج نشان داد که بهترین عملکرد حذف در مقدار ۴۵ میلی گرم کاتالیزور، pH=۱۱، دمای برابر ۷۰ درجه سانتیگراد، زمان برابر با ۱۲ دقیقه و غلظت اولیه رنگ معادل ۱۰<sup>-۹</sup> مولار اتفاق افتاده است. در نهایت، نتایج آزمایشگاهی و تجربی به دست آمده با استفاده از سه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و مدل سینتیکی نفوذ بین ذرات مدل‌سازی شدند. در بین دو مدل مورد بررسی، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تطابق بهتری نسبت به مدل شبه مرتبه

اول نشان داده است. از سوی دیگر، مدل سینتیکی نفوذ بین ذرات به خوبی با نتایج تجربی مطابقت نداشت، که این امر نشان می‌دهد کاتالیست مورد استفاده در این مطالعه، حذف چند مرحله‌ای را انجام نمی‌دهد.

#### ۵- منابع

- [1] Zheng, J., et al., *Universal Strategy for Metal-Organic Framework Growth: From Cascading-Functional Films to MOF-on-MOFs (Small 34/2024)*. Small, 2024. **20**.
- [2] Hayat, A., et al., *Recent Advance in MOFs and MOF-based Composites: Synthesis, Properties, and Applications*. Materials Today Energy, 2024. **41**: p. 101542.
- [3] Yaxiong, J., et al., *Engineering metal organic framework (MOF)@MXene based electrodes for hybrid supercapacitors – A review*. Chemical Engineering Journal, 2024. **483**: p. 149365.
- [4] Ali, A., et al., *Synthesis Method of Stable Metal-Organic Framework (MOF) Based Nanomaterials and Their Multifaceted Application*. 2024. **11**: p. 361-386.
- [5] Falcaro, P., *(Invited) Progress in 3D-Oriented MOF Systems*. ECS Meeting Abstracts, 2024. **MA2024-02**: p. 2496-2496.
- [6] Masoomi, M., et al., *Mixed-Metal MOFs: Unique Opportunities in Metal–Organic Framework (MOF) Functionality and Design*. Angewandte Chemie International Edition, 2019. **58**.
- [7] Adams, T., et al., *Water Adsorption Capacity of UiO-66 Metal Organic Framework (MOF) Nanoparticles for Applications in Water Harvesting*. 2024.
- [8] Del, M., M. Molina González, and C. García Lirios, *WATER SUSTAINABILITY IN THE LITERATURE FROM 2020 TO 2024*. 2024.
- [9] Dhanasekaran, N.C., *Water Scarcity- Challenging the Future*. International Journal of Agriculture Environment and Biotechnology, 2019. **12**.
- [10] Baba, D., *Water Pollution: Causes, Impacts, and Solutions: a critical review*. 2024: p. 1-18.
- [11] Emran, I., et al., *Reasons behind the Water Crisis and its Potential Health Outcomes*. 2024.
- [12] El-Sayed, E., et al., *Azo dyes: Synthesis, Classification and Utilisation in Textile Industry*. Egyptian Journal of Chemistry, 2024.
- [13] Ghafoor, S., et al., *Evaluation of azo dyes degradation potential of Aspergillus strains: A strategy for waste management*. Journal of Hazardous Materials Advances, 2024. **16**: p. 100475.
- [14] Alsantali, R., et al., *Miscellaneous azo dyes: A comprehensive review on recent advancements in biological and industrial Applications*. Dyes and Pigments, 2021. **199**: p. 110050.
- [15] Akter, F. and Y. Dong, *Investigation of removing orange II azo dye from wastewater through an oxidation process*. Applied Water Science, 2024. **14**.
- [16] Digamber, S. and S. Tupare, *Versatility of Azo Dyes : A Short Review*. 2024.

- [17] Ghosh, N., et al., *Adsorption and Desorption Study of Reusable Magnetic Iron Oxide Nanoparticles Modified with Justicia adhatoda Leaf Extract for the Removal of Textile Dye and Antibiotic*. Water, Air, & Soil Pollution, 2023. **234**(3): p. 202.
- [18] Chaabna, I., R. Delimi, and R. Testas, *Removal of methylene blue using magnetic Na-bentonite composite in aqueous Solutions*. Desalination and Water Treatment, 2024. **318**: p. 100353.
- [19] Zemouri, A.E., et al., *Efficient wastewater decontamination using magnetic bentonite-alginate beads: A comprehensive study of adsorption dynamics, regeneration, and molecular interactions*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024. **12**(3): p. 113000.
- [20] Chauhan, V., et al., *Antibiotics contamination in the environment and its remediation*. 2024. p. 157-170.
- [21] Yang, C., B. Cai, and K. Chong, *Environmental antibiotic pollution and resistance in China: pollution status, degradation methods and control strategies*. The International Journal of Learner Diversity and Identities, 2024. **31**: p. 471-484.
- [22] Katz, M.J., et al., *A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives*. Chemical Communications, 2013. **49**(82): p. 9449-9451.
- [23] Mair, P., et al., *Laser powder bed fusion of nano-CaB<sub>6</sub> decorated 2024 aluminum alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2021. **863**: p. 158714.
- [24] Rafiu, R., *X-ray Diffraction (XRD) analysis*. 2024.
- [25] Payam, A.F., S. Khalil, and S. Chakrabarti, *Synthesis and Characterization of MOF-Derived Structures: Recent Advances and Future Perspectives*. Small, 2024. **20**: p. e2310348.
- [26] Wang, Y.L., et al., *UiO-66-based metal organic frameworks for the photodegradation of acetaminophen under simulated solar irradiation*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(5): p. 106087.
- [27] Monshi, A., M.R. Foroughi, and M. Monshi, *Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD*. World Journal of Nano Science and Engineering, 2012. **2**: p. 154-160.
- [28] Leitão Muniz, F., et al., *The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction*. Acta Crystallographica Section A, 2016. **72**: p. 385-390.
- [29] Ghalei, B., et al., *Rational Tuning of Zirconium Metal–Organic Framework Membranes for Hydrogen Purification*. Angewandte Chemie International Edition, 2019. **58**.
- [30] Eltaweil, A.S., et al., *Fabrication of UiO-66/MIL-101(Fe) binary MOF/carboxylated-GO composite for adsorptive removal of methylene blue dye from aqueous solutions*. RSC Advances, 2020. **10**(32): p. 19008-19019.
- [31] Liu, P., J. Lyu, and P. Bai, *One-Step Synthesis of Al-Doped UiO-66 Nanoparticle for Enhanced Removal of Organic Dyes from Wastewater*. Molecules, 2023. **28**(5): p. 2182.

- [32] Kim, H., et al., *Controlling the Structural Robustness of Zirconium-Based Metal Organic Frameworks for Efficient Adsorption on Tetracycline Antibiotics*. Water, 2021. **13**: p. 1869.
- [33] Hu, X., et al., *Application of a novel adsorbent UiO-66 modified by Ce to tetracycline removal in water bodies*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023. **11**(5): p. 110478.
- [34] Wang, C., et al., *Thermogravimetric analysis (TGA) for characterization of self-cementation of recycled concrete aggregates in pavement*. Thermochemica Acta, 2024. **733**: p. 179680.
- [35] Zorainy, M.Y., et al., *Microwave-Assisted Synthesis of the Flexible Iron-based MIL-88B Metal–Organic Framework for Advanced Energetic Systems*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2022. **32**.
- [36] Xu, W., et al., *A Facile Method for Preparing UiO-66 Encapsulated Ru Catalyst and its Application in Plasma-Assisted CO<sub>2</sub> Methanation*. Nanomaterials, 2019. **9**: p. 1432.
- [37] Pu, H., et al., *Anchoring Au on UiO-66 surface with thioglycolic acid for simultaneous SERS detection of paraquat and diquat residues in cabbage*. Microchemical Journal, 2023. **190**: p. 108563.
- [38] Bell, E., et al., *BEaTmap: Simplified Rigorous BET Analysis of Isothermal Adsorption Data*. Journal of Open Research Software, 2024. **12**.
- [39] Davis, M., K. Yan, and Jennifer G. Murphy, *Evaluating adsorption isotherm models for determining the partitioning of ammonium between soil and soil pore water in environmental soil samples*. Biogeosciences, 2024. **21**: p. 5381-5392.
- [40] Al-Senani, G. and F. Al-Fawzan, *Adsorption study of heavy metal ions from aqueous solution by nanoparticle of wild herbs*. The Egyptian Journal of Aquatic Research, 2018. **44**.
- [41] Mohammed Eldesoky Ahmed, A., *toghan-et-al-2024-effect-of-adsorption-and-interactions-of-new-triazole-thione-schiff-bases-on-the-corrosion-rate-of*. ACS Omega, 2024. **9**.
- [42] Hupian, M., et al., *Activated carbon treated with different chemical agents for pertechnetate adsorption*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2024. **333**.
- [43] El-Baz, A., et al., *Adsorption technique for pollutants removal; current new trends and future challenges -A Review*. 2021: p. 1-24.
- [44] Wang, Y., et al., *Guideline for modeling solid-liquid adsorption: Kinetics, isotherm, fixed bed, and thermodynamics*. Chemosphere, 2023. **349**: p. 140736.
- [45] Musah, M., et al., *Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review*. Caliphate Journal of Science and Technology, 2022. **4**.
- [46] Guo, X. and J. Wang, *A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling*. Journal of Molecular Liquids, 2019. **288**: p. 111100.
- [47] Tan, K.L. and B. Hameed, *Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017. **74**.

- [48] Sevim, F., et al., *Investigation of Adsorption Capacity, Kinetics and Thermodynamics in The Removal of Textile Dye in Wastewater*. 2024.
- [49] Güneş, K., *Isotherm and kinetic modeling of the adsorption of methylene blue, a cationic dye, on pumice*. International Journal of Chemistry and Technology, 2023. **7**: p. 68-76.
- [50] Milonjic, S., *A Consideration of the Correct Calculation of Thermodynamic Parameters of Adsorption*. Journal of the Serbian Chemical Society, 2007. **72**.
- [51] Tran, H., *Improper estimation of thermodynamic parameters in adsorption studies with distribution coefficient  $KD$  ( $q_e/C_e$ ) or Freundlich constant ( $KF$ ): Conclusions from the derivation of dimensionless thermodynamic equilibrium constant and suggestions*. Adsorption Science & Technology, 2022.
- [52] Lima, E., et al., *A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **273**.