



# رشد نانوذرات بسیار کوئوردیناسیونی بر سطح کاغذ صافی به عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف متیلن بلو

مریم محمدی کیش\* | سارا جرفی

گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران، تهران

**چکیده:** در این پژوهش، نانوذرات بسیار کوئوردیناسیونی Co-BDC بر سطح یک بستر سلولزی (کاغذ صافی) رشد داده شدند. ابتدا، کاغذ صافی با کلرواستیک اسید در محیط قلیایی عاملدار می‌شود تا گروه‌های COO<sup>-</sup> بر سطح کاغذ صافی قرار داده شوند. فرایند اتصال با عاملدار کردن سطح سلولز تسهیل می‌شود و گروه‌های کربوکسیلات انتهایی بعنوان محل‌های مناسبی برای کوئوردینه شدن به یونهای Co(II) عمل می‌کنند. با افزودن بنزن-۱،۴-دی کربوکسیلیک اسید (H<sub>2</sub>-BDC) هسته زایی سریع بر بستر متخلخل شروع می‌شود و پوشش بسیار کوئوردیناسیونی بر سطح کاغذ صافی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تایید می‌شود. کاغذ صافی اصلاح شده با نانوذرات پلیمر کوئوردیناسیونی به عنوان جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرد که حذف سریع و موثر متیلن بلو (۸۲٪ بعد از ۶۰ دقیقه) را نشان می‌دهد. این روش مسیر کارآمدی جهت رشد Co-BDC پایدار در آب بر سطح کاغذ صافی با کاربردهای بالقوه گسترده از جمله جذب رنگ در محیط‌های آبی ترسیم می‌کند.

**واژگان کلیدی:** نانوذرات، بسیار کوئوردیناسیونی، کاغذ صافی، جاذب، متیلن بلو.

\*mohammadikish@khu.ac.ir

دارد. از جمله مزیت‌های این بسیار که آن را به یکی از پرکاربردترین مواد آلی در صنعت تبدیل کرده است عبارت‌اند از: سازگاری با محیط زیست، زیست تخریب پذیری، مقاومت مکانیکی بالا، خواص نوری مطلوب، فراوانی و ارزان قیمت بودن بسیار [۱، ۲].

کاغذ صافی به دلیل تخلخل زیاد، انعطاف قابل قبول، دوام طولانی مدت و پایداری شیمیایی جایگاه ویژه‌ای در مطالعات و صنایع شیمیایی پیدا کرده است. سلولز فراوان موجود در کاغذ صافی به عنوان بسیار طبیعی غنی از اکسیژن، بسیار متخلخل و دارای میکروفیبریل‌های زیاد است و این جنبه‌های ساختاری سبب می‌شود که به راحتی عاملدار شود [۳].

## ۱- مقدمه

سلولز یکی از بسیارهای زیستی است که در طبیعت به وفور یافت می‌شود، ارزان و در دسترس بوده و کاربردهای شیمیایی فراوانی دارد. سلولز یک ماده آلی با فرمول (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> و پلی ساکاریدی به صورت یک زنجیره خطی متشکل از چند صد تا بیش از هزاران تکپار دی-گلوکز است. این ماده از فراوانترین و ارزاترین مواد آلی تجدیدپذیر موجود در این کره خاکی است که به طور گسترده در گیاهان، حیوانات دریایی، جلبکها، قارچها، باکتریها، بی مهرگان و تک یاخته‌ها یافت می‌شود. همچنین، این بسیار کاربردهای زیادی در صنایع غذایی، داروسازی و کاغذسازی

برای حذف رنگهای آلی مورد استفاده قرار گیرد و نیز به راحتی قابل بازیافت است.

در این پژوهش، یک روش ساده برای اصلاح کاغذ صافی با نانوذرات بسیار کوئوردیناسیونی (CP-paper) گزارش می شود. در ابتدا کاغذ صافی با کلرو استیک اسید عاملدار می شود و کاغذ صافی کربوکسی متیل دار تهیه می شود. در مرحله بعدی، در حضور  $\text{Co(II)}$  و  $\text{H}_2\text{-BDC}$  در ده چرخه، نانوذرات  $\text{Co-BDC}$  بر سطح کاغذ صافی عاملدار قرار می گیرد. CP-paper بدست آمده جذب متیلن بلو را بخوبی انجام می دهد و قابلیت بازیافت ساده و استفاده در چرخه بعدی جذب رنگ را داراست.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و دستگاهها

همه مواد شیمیایی مورد نیاز از شرکت Acros و Merck تهیه شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین تمام حلالهای مورد استفاده از شرکت Merck خریداری شده است. کاغذ صافی تجاری (BOECO FILTER PAPERS 389 - white spot-medium-fast filtering, medium-wide pores, ashless hardened, 90 mm diameter) از شرکت BOECO آلمان خریداری شد.

الگوی پراش پرتو X بوسیله دستگاه Rigaku D-max C III و با استفاده از تابش  $\text{Cu } k\alpha$  با طول موج  $0.154$  نانومتر به دست آمده است. تصاویر FESEM با دستگاه FESEM TESCAN-MIRA III ثبت شده است. طیف پراکندگی انرژی پرتو ایکس با دستگاه TESCAN-MIRA II با آشکارساز EDX-SAMX ثبت شد. تجزیه وزن سنجی به وسیله وزن سنج TGA 1- ثبت شد.  $700^\circ\text{C}$  با سرعت  $1^\circ\text{Cmin}^{-1}$  انجام شده است. طیف های جذبی UV-Vis با دستگاه Analytik Jena SPECORD 250 PLUS و طیف های فروسرخ تبدیل فوریه با دستگاه طیف-سنج Perkin-Elmer Spectrum RXI با استفاده از قرص نمونه رقیق شده در پتاسیم برمید ثبت شده است. پتانسیل زتا با دستگاه Horiba Jobin Jyovin SZ-100z ثبت شد.

### ۲-۲- روش آزمایش

بسپارهای کوئوردیناسیونی به عنوان مواد بلورین متخلخل از اتصال یونهای فلزی و لیگاندهای آلی ساخته می شوند. این ترکیبات با حفرات و کانال های گسترش یافته کاربردهای متنوعی در ذخیره گاز، جداسازی، حسگرها و کاتالیستها دارند [۴، ۵]. پیوندزنی بسپارهای کوئوردیناسیونی با دیگر ترکیبات عاملدار فرایند امیدبخشی به منظور توسعه موادی با خصوصیات بهبود یافته و کاربردهای گسترده تر است [۶، ۷]. به طور ویژه، رشد بسپارهای کوئوردیناسیونی روی سطح ترکیبات متفاوت منجر به تشکیل بسپارهای کوئوردیناسیونی فیلم-مانند می شود که در فناوری جداسازی و کاتالیز ارزشمند است [۸-۱۰]. اخیراً، بسترهای صلبی مانند طلا، سیلیسیم، ایندیم، قلع اکسید و آلومینا جهت رشد بسپارهای کوئوردیناسیونی مورد استفاده قرار گرفته اند [۱۱-۱۴]. مثالهایی از رشد بسپار کوئوردیناسیونی بر سطح پارچه و بسپار به منظور تهیه ترکیبات انعطاف پذیر از بسپار کوئوردیناسیونی گزارش شده است [۷، ۹، ۱۵]. با این حال استفاده از کاغذ صافی به عنوان بستر برای نامتحرک سازی بسپار کوئوردیناسیونی در تهیه ترکیبات انعطاف پذیر از بسپار کوئوردیناسیونی بسیار نادر است [۱۶، ۱۷].

رنگهای آلی بطور وسیعی در منسوجات، داروسازی، چاپ و صنعت پلاستیک مورد استفاده قرار می گیرند. آلودگی آب با پساب های صنعتی حاوی رنگهای آلی به علت مضرات محیط زیستی بسیار مورد توجه است. بنابراین، حذف رنگهای آلی سمی و سرطانزا از فاضلاب بسیار اهمیت دارد. برای حذف این ترکیبات روشهای الکتروشیمیایی، فوتوشیمیایی و زیست تخریبی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۸-۲۰]. با اینحال، پاکسازی پسابها با جاذبها به دلیل کارایی بالا و روش کار ساده ارجحیت دارد. در این زمینه، بسپارهای کوئوردیناسیونی به عنوان جاذب کاندیدای مناسبی برای حذف رنگهای آلی است [۲۱، ۲۲]. در بین بسپارهای کوئوردیناسیونی متفاوت، شبکه های حاوی بنزن-۱،۴-دی کربوکسیلیک اسید ( $\text{H}_2\text{-BDC}$ ) بدلیل پایداری در آب مورد توجه هستند و می توانند در محیط آبی مورد استفاده قرار گیرند [۲۳]. بنابراین، پیوند زدن بسپار کوئوردیناسیونی پایدار حاوی BDC به کاغذ صافی انعطاف پذیر می تواند روشی مناسب، ساده و راحت برای تهیه بسپار کوئوردیناسیونی انعطاف پذیر باشد که میتواند

## ۲-۲-۱- عامل دار کردن کاغذ صافی واتمن با استفاده از کلرواستیک اسید (FP-COONa)

در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری، ۷/۵ گرم سدیم هیدروکسید (۰/۱۲۸ مول) در ۵۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل و ۴/۷ گرم کلرواستیک اسید (۴۹/۷۳ میلی مول) به آن افزوده شد. یک برگ کاغذ صافی واتمن (FP) ۹ cm در محلول شفاف حاصل قرار داده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد. سپس، کاغذ صافی سه بار با آب دو بار تقطیر هر بار به مدت نیم ساعت شست و شو داده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط خشک شد.

## ۲-۲-۲- عامل دار کردن (FP-COONa) با نانوذرات بسپار کوئوردیناسیونی Co-BDC: (FP/Co-BDC)

۲/۱ گرم کبالت (II) استات چهار آبه (۸/۴۳ میلی مول) در ۸۰ میلی لیتر حلال دی متیل فرمامید حل و کامل شفاف شد. سپس ۱/۷ گرم کاغذ صافی عاملدار خرد شده (FP-COONa) به محلول بالا افزوده و مخلوط واکنش به مدت نیم ساعت بازروانی شد. FP-COONa عامل‌دار شده با کبالت با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ از مخلوط واکنش جدا شد و دو بار با حلال دی متیل فرمامید شست و شو داده شد. در بالن دیگری، ۱/۴ گرم (۸/۴۳ میلی مول) لیگاند بنزن ۱،۴-دی کربوکسیلیک اسید در ۸۰ میلی لیتر دی متیل فرمامید حل شد. سپس FP-COONa عامل‌دار شده با کبالت به این محلول افزوده و به مدت نیم ساعت رفلاکس شد. کاغذ صافی عامل‌دار شده با لیگاند با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ از مخلوط واکنش جدا و دو بار با حلال دی متیل فرمامید شست و شو داده شد. دو مرحله پیش، ۹ بار دیگر تکرار شد و نهایت فرآورده نهایی با ۱۰ لایه نانوذرات بسپار کوئوردیناسیونی بر کاغذ صافی تهیه شد. سپس، ۲۴ ساعت در آون خلاء در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا خشک شود.

## ۲-۲-۳- بررسی جذب رنگ با FP/Co-BDC

۱۰۰ میلی گرم FP/Co-BDC به ۱۰۰ میلی لیتر محلول ppm ۲۰ رنگ (کنگورد و یا متیلن بلو) افزوده و به منظور بررسی خاصیت جذب رنگ، در زمان‌های ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ دقیقه

و ۲۴ ساعت نمونه‌گیری از مخلوط واکنش انجام شد و طیف جذبی نمونه با دستگاه طیف سنج جذبی بررسی شد. غلظت محلول رنگ با استفاده منحنی کالیبراسیون ( $R^2-MB = 0.9997$ ) و ( $R^2-CR = 0.9996$ ) در طول موج جذبی ماکسیمم ۶۶۸nm برای متیلن بلو و ۵۰۰ nm برای کنگورد محاسبه شد. کارایی جذب، R، با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$C_0$  غلظت رنگ پیش از افزودن جاذب و  $C_t$  غلظت رنگ در زمان‌های متفاوت است.

ظرفیت جذب رنگ ( $Q_t, \text{mg.g}^{-1}$ ) در زمان t با استفاده از معادله زیر تعیین می‌شود:

$$Q_t(\text{mg.g}^{-1}) = \frac{C_0 - C_t}{M} \times V \quad (2)$$

که  $C_0$ ،  $C_t$ ، V، و M به ترتیب غلظت اولیه رنگ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )، غلظت رنگ در زمان t، حجم محلول (L) و جرم جاذب (g) هستند.

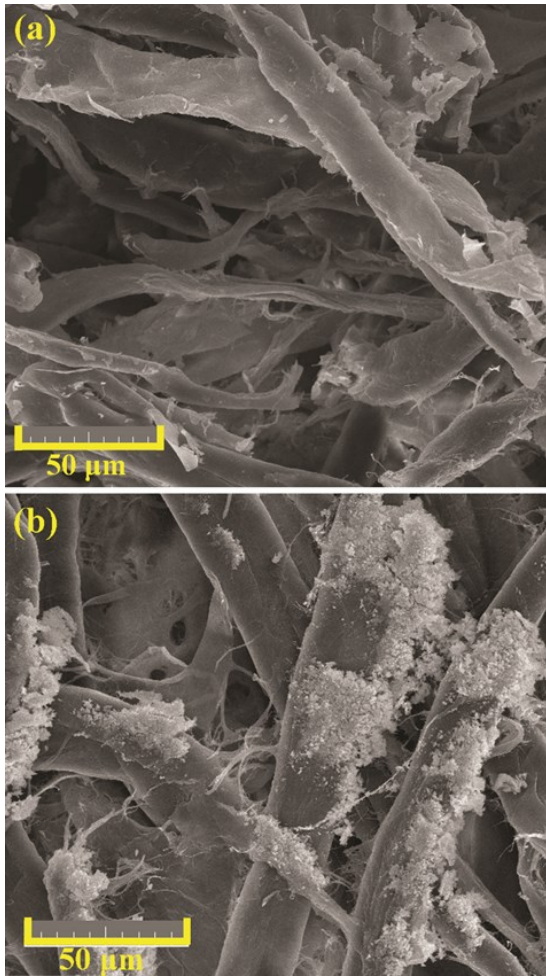
به منظور بررسی قابلیت بازیابی، جاذب استفاده شده پس از اتمام کار از مخلوط واکنش جدا و با آب دو بار تقطیر به مدت ۲۴ ساعت سوکسله شد. سپس، در آون خلا خشک و دوباره مورد استفاده قرار گرفت.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- شناسایی FP/Co-BDC

در این پژوهش، کاغذ صافی (FP) که یک ماده تجاری بر پایه سلولز است، به عنوان بستر مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا، کاغذ صافی با کلرواستیک اسید در محیط قلیایی اصلاح و گروه‌های عاملی هیدروکسیل (OH) اصلاح می‌شوند و کاغذ صافی کربوکسی متیل دار تهیه می‌شود. گروه‌های  $\text{COO}^-$  موجود بر سطح کاغذ صافی موقعیت‌های مناسبی برای کوئوردینه شدن به یونهای Co(II) هستند. بنابراین، کاغذ صافی عاملدار شده با کلرواستیک اسید پیش ماده مناسبی برای رشد نانوذرات بسپار کوئوردیناسیونی است که منجر به تشکیل Co-BDC بر سطح

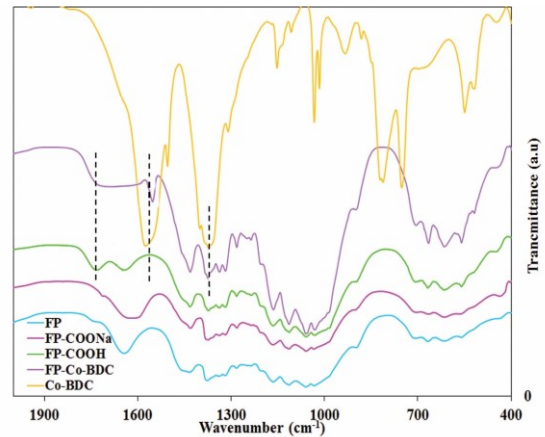
کاغذ صافی کامل مشخص است. نانوذرات Co-BDC بصورت تجمع یافته در بعضی قسمت‌ها انباشته شده اند.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) FP (a) و FP/Co-BDC (b).

الگوی XRD کاغذ صافی، FP/Co-BDC و Co-BDC در شکل ۳ مشاهده می‌شود. پیکهای مشخصه نانوذرات بسیار کوئوردیناسیونی Co-BDC در  $15/72^\circ$ ،  $17/77^\circ$ ،  $26/52^\circ$  و  $28/82^\circ$  به خوبی در FP/Co-BDC قابل مشاهده است [۲۵]. الگوی XRD به خوبی پیکهای مشخصه کاغذ صافی را نیز در ترکیب FP/Co-BDC نشان می‌دهد. در حقیقت، الگوی XRD ترکیب FP/Co-BDC با الگوی کاغذ صافی و Co-BDC در توافق است و رشد نانوذرات Co-BDC بر سطح کاغذ صافی را تایید می‌کند.

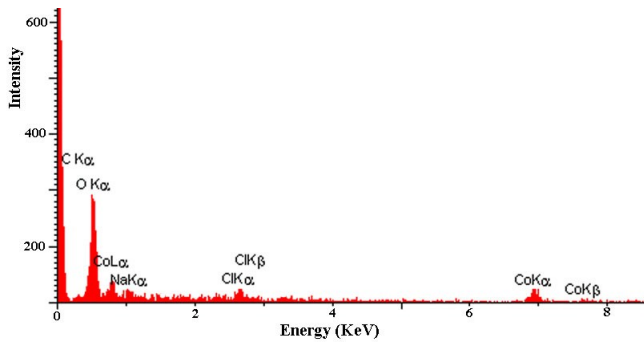
کاغذ صافی می‌شود. چندسازه کاغذ صافی/نانوذرات بسیار کوئوردیناسیونی (FP/Co-BDC) به روش لایه به لایه تهیه شد تا ده لایه بسیار کوئوردیناسیونی بر سطح کاغذ صافی قرار گیرد. چندسازه بدست آمده با روشهای متفاوت فیزیکوشیمیایی شناسایی شد و در پایان به عنوان جاذب رنگ مورد استفاده قرار گرفت.



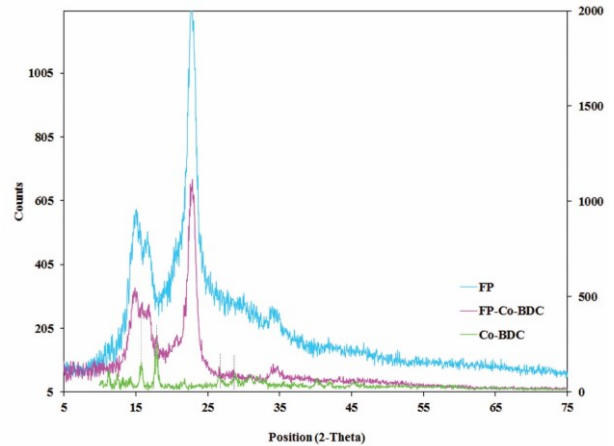
شکل ۱. طیف FT-IR ترکیبات سنتز شده.

رشد نانوذرات بسیار کوئوردیناسیونی روی سطح کاغذ صافی عاملدار با بررسی طیف FT-IR در مراحل متفاوت مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱). طیف FT-IR کاغذ صافی و FP-COONa کامل مشابه است. بنابراین، FP-COONa با هیدروکلریک اسید ۱ M اسیدی شد. FP-COONa اسیدی شده (FP-COOH) نوار جدیدی در ناحیه  $1732 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که مشخصه گروه کربوکسیل COOH است و عاملدار شدن موفقیت آمیز کاغذ صافی با گروه  $\text{CH}_2\text{COO}^-$  را تایید می‌کند. طیف FT-IR ترکیب FP/Co-BDC، ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه کربوکسیلات متصل به فلز را به ترتیب در ناحیه  $1570 \text{ cm}^{-1}$  و  $1370 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که در تطابق کامل با طیف FT-IR بسیار کوئوردیناسیونی Co-BDC است [۲۴، ۲۵]. به علاوه تمام پیکهای مشخصه کاغذ صافی در طیف FT-IR فراورده نهایی FP/Co-BDC مشهود است.

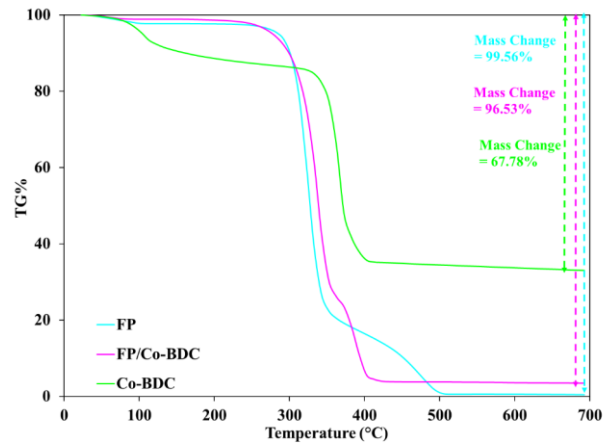
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل ۲ به وضوح نوارهای رشته‌ای سلولز را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود پس از عاملدار کردن کاغذ صافی با نانوذرات بسیار کوئوردیناسیونی، حضور نانوذرات Co-BDC بر رشته‌های



شکل ۵. طیف EDX ترکیب FP/Co-BDC.



شکل ۳. الگوی XRD ترکیبات FP، FP/Co-BDC، و Co-BDC.



شکل ۴. منحنی TGA ترکیبات FP، FP/Co-BDC، و Co-BDC.

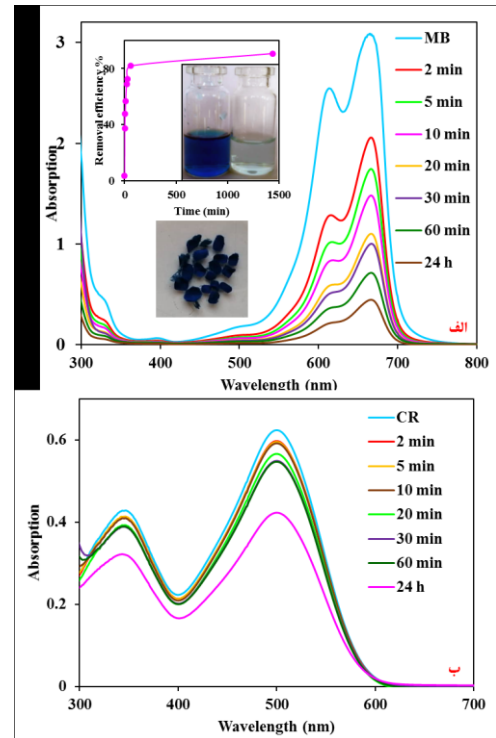
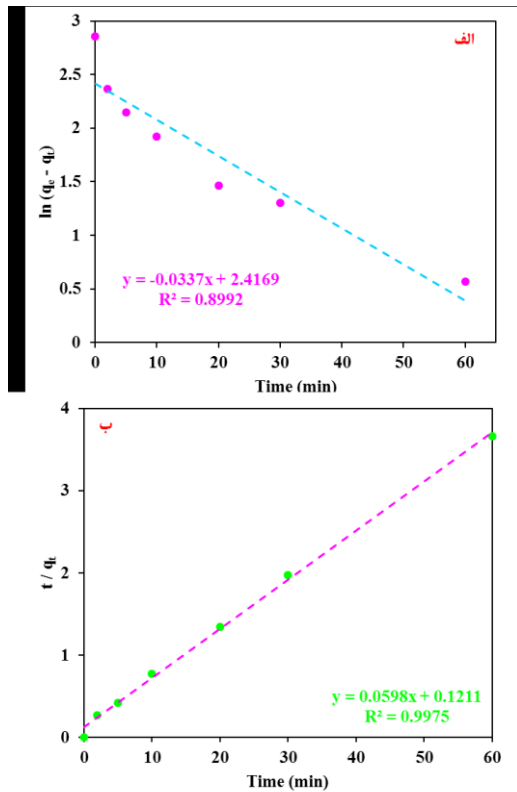
ترکیب شیمیایی چندسازه تهیه شده FP/Co-BDC با طیف-سنجی پراکندگی پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۵ دیده می‌شود، FP/Co-BDC متشکل از کربن، اکسیژن، کبالت، سدیم و کلر است که ترکیب شیمیایی چندسازه تهیه شده را تایید می‌کند. حضور مقادیر کم کلر و سدیم بعلت باقیماندن مقادیر کم سدیم کلرواستات در نمونه است.

### ۳-۲- جذب رنگ

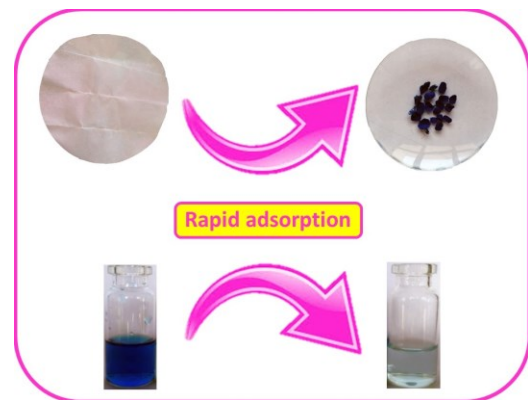
پس از عاملدار کردن موفقیت آمیز کاغذ صافی با نانوذرات بسیار کوئوردیناسیونی Co-BDC، چندسازه تهیه شده FP/Co-BDC به عنوان جاذب برای ارزیابی کارایی جذب متیلن بلو و کنگو رد از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. FP/Co-BDC خرد شده در محلول رنگ ۲۰ ppm قرار داده شد و غلظت محلول رنگ در زمانهای متفاوت با طیف سنجی جذبی بررسی شد. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، غلظت محلول کنگو رد با گذشت زمان تغییر زیادی نمی‌کند و پس از گذشت ۲۴ ساعت کارایی حذف رنگ فقط به ۲۱/۸۸٪ می‌رسد.

برخلاف کنگورد، FP/Co-BDC به عنوان جاذب برای متیلن بلو بسیار کارآمد است و کارایی حذف پس از ۲۴ ساعت به ۹۰/۷۳٪ می‌رسد. محو شدن رنگ محلول آبی متیلن بلو پس از گذشت ۲۴ ساعت در شکل ۶ قابل مشاهده است. بار سطحی چندسازه FP/Co-BDC با آنالیز پتانسیل زتا بررسی و مقدار منفی (۵۰/۲ mV-) را نشان داد. بنابراین، چندسازه تهیه شده جاذب بهتری برای حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو از طریق برهمکنش-های الکترواستاتیک است. تصویر شماتیک جذب با کاغذ صافی در شکل ۷ مشاهده می‌شود. پیوند هیدروژنی، برهمکنش الکترواستاتیک و  $\pi-\pi$  سه پارامتر مهم در جذب شیمیایی هستند.

پایداری حرارتی و درصد لایه نشانی Co-BDC روی بستر FP با آنالیز وزن‌سنجی حرارتی بررسی شد. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، FP و FP/Co-BDC تا دمای  $270^{\circ}\text{C}$  پایدار هستند و تخریب حرارتی پس از این دما شروع می‌شود و تا سوختن کامل مواد آلی ادامه می‌یابد. درصد نسبی Co-BDC متصل شده به سطح FP با استفاده از منحنی وزن سنجی قابل محاسبه است. با توجه به منحنی وزن سنجی FP، فقط ۰/۴۴ درصد باقیمانده مشاهده می‌شود. از طرف دیگر، در منحنی وزن سنجی فرآورده نهایی FP/Co-BDC در مرحله نهایی مقدار باقیمانده بیشتری (۳/۴۷) قابل مشاهده است که بعلت تشکیل کبالت اکسید است. تشکیل اکسید فلزی پس از کلسینه کردن نانوذرات بسیار کوئوردیناسیونی فرایند کامل شناخته شده ای است [۲۶، ۲۷]. بنابراین، با توجه به سه منحنی وزن سنجی شکل ۴، درصد Co-BDC وارد شده روی سطح FP حدود ۶/۹٪ محاسبه شد.



شکل ۶. طیف جذبی تغییرات جذب محلول آبی (الف) متیلن بلو و (ب) کنگورد (۲۰ ppm) با گذشت زمان. تصویر الحاقی ذرات چندسازه خرد شده پس از استفاده (الف-پایین) و بازده جذب متیلن بلو با گذشت زمان (الف-بالا) را نشان می‌دهد.



شکل ۷. طرح‌واره جذب متیلن بلو با جاذب FP/Co-BDC

شکل ۸. تطابق داده‌های تجربی با مدل سینتیکی (الف) مرتبه اول، و (ب) مرتبه دوم.

سینتیک جذب متیلن بلو با FP/Co-BDC با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول (معادله ۳) و شبه مرتبه دوم (معادله ۴) بررسی شد (شکل ۸):

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

در معادلات بالا  $Q_e$  و  $Q_t$  به ترتیب مقدار رنگ جذب شده (mg/g) در تعادل و در زمان  $t$  (min) هستند.  $k_1$  و  $k_2$  ( $\text{min}^{-1}$ ) و  $Q_e$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) به ترتیب ثابت‌های سرعت مرتبه اول و مرتبه دوم هستند. در جدول ۱ پارامترهای تجربی و تئوری برای هر دو مدل مرتبه اول و دوم مقایسه شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود، مقادیر  $Q_e$  محاسبه شده از معادله مرتبه دوم بخوبی با داده‌های تجربی مطابقت دارد و سینتیک جذب رنگ متیلن بلو را توصیف می‌کند.

جدول ۱. پارامترهای سینتیکی جذب متیلن بلو با جاذب FP/Co-BDC

MB (ppm)	Q <sub>e,exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
		k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e,cal</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (gmg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e,cal</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
20	18.14	0.0337	11.21	0.89	0.0295	16.72	0.99

در نهایت، چندسازه FP/Co-BDC بعد از فرایند جذب به آسانی بازیافت و به مدت ۲۴ ساعت با آب مقطر با سوکسله شسته شد. طیف FT-IR (شکل S1) چندسازه بازیابی شده به خوبی با FP/Co-BDC اولیه مطابقت دارد که پایداری بالا و قابلیت بازیافت راحت فرآورده را نشان می‌دهد. چندسازه بازیابی شده دوباره اوارد چرخه جذب رنگ شد و در چرخه دوم همچنان کارایی حذف رنگ خوبی نشان داد (۸۸/۳۴٪ پس از ۲۴ ساعت).

#### ۴. نتیجه‌گیری

روشی آسان برای اتصال بسیار کوئوردیناسیونی به رشته‌های سلولزی کاغذ صافی و تهیه یک چندسازه انعطاف پذیر شرح داده شد. کلرواستیک اسید به عنوان اصلاح کننده سطح، فرایند هسته زایی و رشد بلور را سرعت بخشید. چندسازه FP/Co-BDC به علت اتصال قوی نانوذرات بسیار کوئوردیناسیونی و رشته‌های سلولز پایداری خوبی در آب دارد. چندسازه بدست آمده بار سطحی منفی دارد و به عنوان جاذب مناسبی برای حذف رنگ‌هایی کاتیونی مورد استفاده قرار گرفت. حذف ساده و موثر متیلن بلو از محلول آبی با چندسازه تهیه شده انجام شد. همچنین، جاذب تهیه شده به راحتی از محیط واکنش قابل بازیابی است و پس از شستشو در چرخه بعدی حذف متیلن بلو قابل استفاده است.

#### مراجع

- [4] S. Yang, A.J. Ramirez-Cuesta, R. Newby, V. Garcia-Sakai, P. Manuel, S.K. Callear, S.I. Campbell, C.C. Tang, M. Schröder, "Supramolecular binding and separation of hydrocarbons within a functionalized porous metal-organic framework", *Nature chemistry*, 7 121-129 2015.
- [5] M. Oh, C.A. Mirkin, "Chemically tailorable colloidal particles from infinite coordination polymers", *Nature*, 438 651-654 2005.
- [6] A.M. Spokoyny, D. Kim, A. Sumrein, C.A. Mirkin, "Infinite coordination polymer nano- and microparticle structures", *Chemical Society Review*, 38 1218-1227 2009.
- [7] L.E. Lange, S.K. Obendorf, "Functionalization of cotton fiber by partial etherification and self-assembly of polyoxometalate encapsulated in Cu<sub>3</sub> (BTC)<sub>2</sub> metal-organic framework", *ACS applied materials & interfaces*, 7 3974-3980 2015.
- [8] M.C. So, S. Jin, H.-J. Son, G.P. Wiederrecht, O.K. Farha, J.T. Hupp, "Layer-by-layer fabrication of oriented porous thin films based on porphyrin-containing metal-organic frameworks", *Journal of the American Chemical Society*, 135 15698-15701 2013.
- [9] M. Yu, W. Li, Z. Wang, B. Zhang, H. Ma, L. Li, J. Li, "Covalent immobilization of metal-organic frameworks onto the surface of nylon—a new approach to the functionalization and coloration of textiles", *Scientific reports*, 6 1-9 2016.
- [10] M. Matsumoto, T. Kitaoka, "Ultrasensitive gas separation by nanoporous metal-organic frameworks embedded in gas-barrier nanocellulose films", *Advanced Materials*, 28 1765-1769 2016.
- [11] J. Abdi, N.M. Mahmoodi, M. Vossoughi, I. Alemzadeh, "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 2019.
- [12] L. Huang, M. He, B. Chen, B. Hu, "Magnetic Zr-MOFs nanocomposites for rapid
- [1] Y. Habibi, L.A. Lucia, O.J. Rojas, "Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications", *Chemical reviews*, 110 3479-3500 2010.
- [2] I. Siró, D. Plackett, "Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review", *Cellulose*, 17 459-494 2010.
- [3] M. Gericke, J. Trygg, P. Fardim, "Functional cellulose beads: preparation, characterization, and applications", *Chemical reviews*, 113 4812-4836 2013.

- photodegradation for organic dye contaminants", *Crystal growth & design*, 14 3035-3043 2014.
- [21] H.M. Abd El Salam, T. Zaki, "Removal of hazardous cationic organic dyes from water using nickel-based metal-organic frameworks", *Inorganica Chimica Acta*, 471 203-210 2018.
- [22] M. Oveisi, M.A. Asli, N.M. Mahmoodi, "MIL-Ti metal-organic frameworks (MOFs) nanomaterials as superior adsorbents: Synthesis and ultrasound-aided dye adsorption from multicomponent wastewater systems", *Journal of hazardous materials*, 347 123-140 2018.
- [23] M. Mohammadikish, A. Ghaderi, F. Kazemi-Andalib, "Selective anionic dye adsorption by a new water-tolerant nickel-based coordination polymer", *Journal of Materials Science*, 55 14656-14663 2020.
- [24] C. Li, T. Chen, W. Xu, X. Lou, L. Pan, Q. Chen, B. Hu, "Mesoporous nanostructured Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> derived from MOF template: a high-performance anode material for lithium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 3 5585-5591 2015.
- [25] S.A. Abrori, N.L.W. Septiani, F.N. Hakim, A. Maulana, I. Anshori, B. Yulianto, "Non-Enzymatic Electrochemical Detection for Uric Acid Based on a Glassy Carbon Electrode Modified With MOF-71", *IEEE Sensors Journal*, 21 170-177 2020.
- [26] M. Mohammadikish, M. Talebi, "Rapid production of acid-functionalized infinite coordination polymer nanoparticles and their calcination to mineral metal oxide", *Powder Technology*, 313 169-174 2017.
- [27] M. Mohammadikish, A. Ahmadvand-Akradi, "Facile synthesis of novel zinc-based infinite coordination polymer nanoparticles", *Inorganic Chemistry Communications*, 78 48-51 2017.
- removal of heavy metal ions and dyes from water", *Chemosphere*, 199 435-444 2018.
- [13] B. Liu, M. Ma, D. Zacher, A. Bétard, K. Yussenko, N. Metzler-Nolte, C. Wöll, R.A. Fischer, "Chemistry of SURMOFs: Layer-selective installation of functional groups and post-synthetic covalent modification probed by fluorescence microscopy", *Journal of the American Chemical Society*, 133 1734-1737 2011.
- [14] H. Guo, Y. Zhu, S. Qiu, J.A. Lercher, H. Zhang, "Coordination Modulation Induced Synthesis of Nanoscale Eu<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>-Metal-Organic Frameworks for Luminescent Thin Films", *Advanced Materials*, 22 4190-4192 2010.
- [15] M.S. Denny Jr, S.M. Cohen, "In situ modification of metal-organic frameworks in mixed-matrix membranes", *Angewandte Chemie International Edition*, 54 9029-9032 2015.
- [16] J. Park, M. Oh, "Construction of flexible metal-organic framework (MOF) papers through MOF growth on filter paper and their selective dye capture", *Nanoscale*, 9 12850-12854 2017.
- [17] T. Hashem, A.H. Ibrahim, C. Wöll, M.H. Alkordi, "Grafting zirconium-based metal-organic framework UiO-66-NH<sub>2</sub> nanoparticles on cellulose fibers for the removal of Cr (VI) ions and methyl orange from water", *ACS Applied Nano Materials*, 2 5804-5808 2019.
- [18] C.A. Martínez-Huitle, E. Brillas, "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 87 105-145 2009.
- [19] X. Zhou, J. Lan, G. Liu, K. Deng, Y. Yang, G. Nie, J. Yu, L. Zhi, "Facet - mediated photodegradation of organic dye over hematite architectures by visible light", *Angewandte Chemie International Edition*, 51 178-182 2012.
- [20] L. Liu, J. Ding, C. Huang, M. Li, H. Hou, Y. Fan, "Polynuclear CdII polymers: Crystal structures, topologies, and the





# Growth of coordination polymer nanoparticles on the surface of filter paper as an efficient adsorbent for methylene blue removal

M. Mohammadikish \*, S. Jorfi

Department of inorganic chemistry, Faculty of chemistry, Kharazmi University, Tehran.

**Abstract:** In this research, Co-BDC coordination polymer nanoparticles were grown on the surface of cellulose-based substrate (filter paper). First, filter paper is functionalized with chloroacetic acid in alkaline media and COO<sup>-</sup> groups are placed on its surface. The grafting process is facilitated by surface functionalization of the cellulose fibers, and terminal carboxylate groups act as appropriate sites to coordinate Co(II) ions. By adding benzene-1,4-dicarboxylic acid (H<sub>2</sub>-BDC) rapid nucleation on the porous support surface is began and coverage of coordination polymer on the surface of the filter paper is confirmed by scanning electron microscopy (SEM). The functionalized filter paper with coordination polymer nanoparticles is used as an adsorbent which demonstrated rapid and effective removal of methylene blue (MB) (82% after 60 min). This approach delineates an efficient pathway toward grafting the water stable Co-BDC on the filter paper with potential far-reaching applications such as dye removal from aqueous solutions.

**Keywords:** Nanoparticles, Coordination polymer, Filter paper, Adsorbent, Methylene blue.