



حذف بسیار موثر کنگو قرمز با استفاده از نانوچندسازه MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄

اسما حامدی^۱، محمود برهانی زرنندی^{۱*}، محمدرضا ناطقی^۲ و علی محمد حاجی شعبانی یزدی^۳

۱. گروه فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

۲. گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی یزد، یزد

۳. گروه شیمی، دانشگاه یزد، یزد

چکیده: جاذب پایدار مغناطیسی با عنوان MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄ به منظور حذف رنگ کنگو قرمز از محیط آبی سنتز شد. یک فیلم نازک از 3,4-dihydroxy-L-phenylalanine به عنوان یک اتصال دهنده کارآمد و دوست دار محیط زیست بین ذرات Fe₃O₄ و MIL-101 (Fe) استفاده شد. نانوچندسازه سنتز شده با استفاده از آنالیزهای SEM, TEM, FT-IR, XRD و TGA مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی مغناطیسی چندسازه با استفاده از مغناطیس سنج نمونه برداری ارتعاشی (VSM) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، برای تعیین بار سطحی نانوچندسازه آنالیز زتا پتانسیل انجام شد. عوامل تاثیر گذار مانند pH، زمان تماس، مقدار جاذب، دما و غلظت اولیه رنگ بر قابلیت جذب مورد بررسی قرار گرفت. ظرفیت جذب بالایی در حدود ۹۰۹ میلی گرم بر گرم برای کنگو قرمز به دست آمد. سینتیک‌های جذب و مطالعات ایزوترم نشان داد که جذب کنگو قرمز از مدل هم‌دما لانگمویر و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. همچنین، بررسی‌ها نشان داد که MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄ برای حذف کنگو قرمز قابل بازیافت است.

واژگان کلیدی: شبکه آلی فلزی، کنگو قرمز، نانوچندسازه مغناطیسی و ظرفیت جذب

mborhani@yazd.ac.ir

۱- مقدمه

دی‌آزو بوده که انحلال‌پذیری زیادی در آب دارد. اما در طی سال‌های اخیر استفاده از این رنگ به دلیل سمیت، ایجاد مشکلات آلرژیکی و تنفسی ممنوع شده است. حدود ۱۵٪ از کنگو قرمز بکار برده شده در فرایند رنگرزی به پساب‌ها وارد می‌شود. بنابراین، ورود کنگو قرمز به منابع طبیعی سبب آلودگی وسیعی خواهد شد [۴]. کنگو قرمز در طبیعت پایدار است و بنابراین، حذف این رنگ از پساب‌های صنعتی بسیار مهم و حیاتی است.

برای کاهش آسیب به محیط زیست و سلامت انسان، روش‌های موثر، راحت و سریعی برای مقابله با پساب‌ها جستجو می‌شود

انواع متفاوت رنگ‌های مصنوعی به‌عنوان ماده اولیه برای رنگ-آمیزی در صنایع متفاوت از قبیل چرم‌سازی، کاغذسازی، نساجی، لوازم آرایشی و چاپ استفاده شده‌اند [۱]. به‌عنوان مثال، کنگو قرمز برای رنگرزی الیاف پلی‌امید، پشم و سلولز به‌کار می‌رود. این ترکیب به مقدار وسیعی در صنایع نساجی، کاغذسازی، رنگ و چرم و سایر صنایع بکار برده می‌شود. این ترکیب به‌عنوان شناساگر اسید- باز بکار برده می‌شود [۲]. در محلول‌های بازی قرمز رنگ و در محلول‌های اسیدی آبی رنگ است و می‌توان از آن به‌عنوان شناساگر pH استفاده کرد [۳]. کنگو قرمز یک رنگ آنیونی از نوع

[۵]. برای حذف رنگ از فاضلاب، فناوری‌های متعددی از جمله جذب، فیلتراسیون غشائی [۶]، الکترولیز [۷]، انعقاد الکتروسینتیکی [۸]، انعقاد ولخته‌سازی، روش‌های زیستی [۹] و اکسایش [۹] استفاده شده است. درمیان روش‌های بالا، جذب سطحی به دلیل پتانسیل بالا برای حذف رنگ در مقیاس وسیع، سادگی طراحی و اجرا، بازدهی بالا و صرفه اقتصادی آن، یکی از محبوب‌ترین و موثرترین روش‌ها محسوب می‌شود [۱۰]. در سال‌های اخیر، مواد متخلخل متعددی از جمله کربن فعال، نانولوله‌های کربنی، گرافن و زئولیت‌ها ساخته شده‌اند و برای حذف رنگ‌های سمی از محیط زیست مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با این حال، با توجه به قطر کوچک، دسترسی رنگ به منافذ این جاذب‌ها محدود شده است و بازده جذب رنگ بر نواحی سطحی جاذب کاهش می‌یابد [۱۱]. همچنین، بعضی از این مواد متخلخل پس از بهره‌برداری قابل بازیافت نیستند.

چارچوب‌های آلی فلزی گونه جدیدی از مواد متخلخل هستند، که از اتصال یون‌ها یا خوشه‌های فلزی به لیگاند‌های آلی ساخته شده‌اند [۱۲]. مهمترین مزیت‌های چارچوب‌های آلی فلزی نسبت به سایر مواد جامد متخلخل، تنظیم پذیری اندازه ذرات، سطح ویژه زیاد، سنتز آسان، پایداری بالا در آب، قابلیت طراحی توپولوژی شبکه و انتخاب ساختار مولکولی آن‌ها است. در سال‌های اخیر، توجه زیادی در زمینه‌های متفاوت از جمله کاتالیست، جذب انتخابی و جداسازی گازها، ذخیره‌سازی هیدروژن، ارسال دارو و رنگ‌زدایی ترکیبات رنگی جذب کرده‌اند [۱۳]. یکی از چارچوب‌های آلی فلزی MIL-101 (Fe) است که لیگاند این ترکیب ترفتالیک اسید و فلز تشکیل دهنده آن، از نمک‌های آهن تامین می‌شود و افزودن ویژگی مغناطیسی به MIL-101 (Fe) با اتصال آن به نانوذرات Fe_3O_4 یک نانو چندسازه ایجاد می‌کند که ظرفیت جذب بیشتری برای حذف آلودگی‌های رنگی از آب دارد و همچنین، از محیط آبی با استفاده از یک آهنربا به سادگی جدا می‌شود [۱۴]. به منظور ایجاد چسبندگی قابل اعتماد و جاذب مغناطیسی، از 3,4-dihydroxy-L-phenylalanine (PDopa) به عنوان چسب استفاده شد.

در سال ۲۰۱۶، شی و همکارانش، دو ترکیب بر پایه آهن به نام‌های MIL-101(Fe) و NH₂-MIL-101(Fe) را برای جذب فسفات در آب استفاده کردند. آنها گزارش کردند که عامل‌دار

کردن باعث افزایش ظرفیت جذب فسفات شده است. همچنین، آنها دریافتند که MOF‌های بر پایه آهن، قابلیت استفاده مجدد برای حذف انتخابی فسفات را دارند [۱۵]. در سال ۲۰۱۶ پینگ لو و همکارانش، حذف مالاشیت سبز و متیل آبی را با استفاده از چارچوب آلی فلزی عامل‌دار شده با گروه سولفونیک با نام MIL-101-SO₃H را بررسی کردند [۱۶]. همدماهای جذب مالاشیت سبز و متیل آبی بر جاذب از الگوی لانگمویر و سینتیک‌های جذب آنها از الگوی شبه مرتبه دوم تبعیت کردند. در سال ۲۰۱۴ فنگ هانگ و همکارانش، چندسازه Fe₃O₄@MIL-101(Cr) را برای حذف چندین رنگ نساجی از محیط آبی استفاده کردند [۱۷]. آنها گزارش کردند که بازده حذف همه رنگ‌ها بالای ۹۴٪ است به جز رنگ آبی درخشان (۸۹/۹٪).

در این کار، نانوچندسازه مغناطیسی MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄ به منظور استخراج سریع و جداسازی کنگو قرمز از آب استفاده شد. PDopa به عنوان چسب بین نانوذرات Fe₃O₄ و MIL-101 (Fe) مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه عوامل تاثیرگذار بر جذب شامل غلظت اولیه رنگ، دما، PH، مقدار جاذب و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت. افزون بر این، مدل‌های سینتیکی جذب به وسیله دو مدل سینتیکی، معادلات شبه مرتبه اول و دوم و در نهایت، رفتار تعادلی سامانه با مدل‌های همدم لانگمویر، تمکین و فروندلیچ مورد مطالعه قرار گرفته است. بازیافت جاذب توسط یک آهنربای خارجی انجام شد و پس از آن جاذب برای حذف کنگو قرمز مجدد مورد استفاده قرار گرفت. این جاذب ظرفیت جذب بالاتری نسبت به دیگر جاذب‌ها برای حذف رنگ کنگو قرمز داشت. همچنین، تاکنون گزارشی مبنی بر استفاده از این چندسازه در حذف رنگ کنگو قرمز مشاهده نشده است.

۲- تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده در این مقاله دارای خلوص تجزیه‌ای بودند و از آب دوبار تقطیر برای تمامی محلول‌ها استفاده شد. نمک آهن (III) کلرید شش آبه و سدیم استات به عنوان منبع فلزی و عامل اصلاح کننده به ترتیب، ترفتالیک اسید به عنوان اتصال دهنده آلی، دی‌متیل فرم‌امید (DMF)، اتانول و اتیلن

۱۱۰°C قرار داده شد. فرآورده واکنش چندین بار با اتانول و آب شستشو سانتریفیوژ شد. جامد به دست آمده در نهایت ۳ ساعت در دمای ۱۵۰°C خشک شد و در دسیکاتور برای استفاده های بعدی نگهداری شد.

۲-۴- شناسایی مشخصات

درستی سنتز و ویژگی شبکه آلی فلزی تثبیت شده بر نانوذرات آهن اکسید با روش های تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA)، طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، زتا پتانسیل، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و مغناطیس سنج نمونه برداری ارتعاشی (VSM) بررسی شد.

۲-۵- آزمایشات جذب رنگ

جذب سطحی با مطالعات پیمانه ای و افزودن ۱۰ میلی گرم جاذب MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄ به ۵۰ میلی لیتر محلول کنگو قرمز با غلظتی در گستره ۵۰ تا ۴۰۰ mg/L انجام گرفت. pH محلول با استفاده از سود ۰/۱ mol/L یا هیدروکلریک اسید ۰/۱ mol/L در گستره ۲ تا ۱۱ تنظیم شد و مورد بررسی قرار گرفت. مخلوط با سرعت ۲۳۰ rpm در دمای ۲۲°C در حمام آب هم زده شد. پس از اتمام فرایند جذب با اعمال میدان مغناطیسی خارجی، جاذب نگهداری و مقدار غلظت کنگو قرمز باقی مانده در محلول با روش طیف سنجی اندازه گیری شد. در صورت لزوم، غلظت رنگ پیش از آنالیز رقیق شد. ظرفیت جذب MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄ در حالت تعادل از طریق معادله (۱) داده شد:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

در رابطه بالا، q_e ظرفیت جذب جاذب در حالت تعادل، C_0 و C_e به ترتیب غلظت رنگ در حالت های اولیه و تعادل، V حجم محلول و m وزن جاذب است [۱۸].

۲-۶- استفاده مجدد جاذب مغناطیسی MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄

قابلیت استفاده مجدد از جاذب مطلوب بوده و هزینه کلی فرایند رنگ زدایی را کاهش می دهد [۱۹]. این پژوهش به منظور بررسی

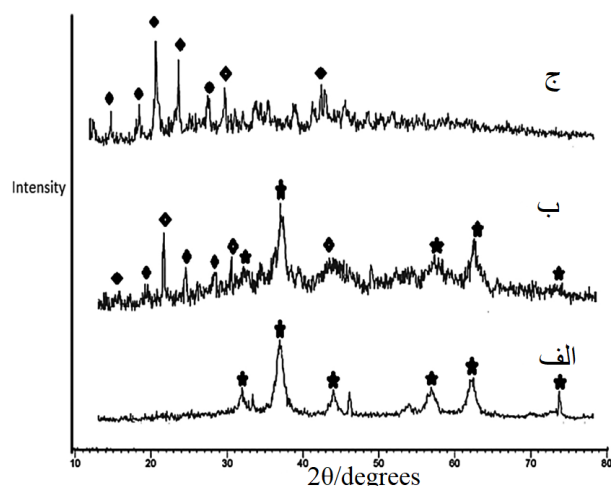
گلیکول به عنوان حلال، ساخت شرکت مرک آلمان مورد استفاده قرار گرفتند. رنگ کنگو قرمز با خلوص ۹۸٪ ساخت شرکت سیگما-آلد ریچ استفاده شد. 3,4-dihydroxy-L-phenylalanine (PDopa) با خلوص ۹۸٪ به عنوان چسب مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- آماده سازی چارچوب آلی-فلزی MIL-101 (Fe)

MIL-101 (Fe) براساس روش ارائه شده توسط ژانگ و همکارانش [۱۵] با اندکی تغییرات تولید شد. به طور خلاصه، ۰/۶۷۵ گرم (۲/۴۵ میلی مول) نمک آهن (III) کلرید شش آب و ۰/۲۰۶ گرم (۱/۲۴ میلی مول) ترفتالیک اسید در ۳۰ میلی لیتر DMF حل شدند. سپس، محلول در یک اتوکلاو تحت فشار به مدت ۲۰ ساعت در ۱۱۰°C قرار داده شد. فرآورده واکنش چندین بار با اتانول و آب شستشو و سانتریفیوژ شد. جامد به دست آمده در نهایت ۳ ساعت در دمای ۱۵۰°C خشک و در دسیکاتور برای استفاده های بعدی نگهداری شد.

۲-۳- آماده سازی MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄

نانوذرات Fe₃O₄ به روش سولووترمال سنتز شدند [۱۶]. به طور خلاصه، ۲/۷۰ گرم FeCl₃·6H₂O و ۷/۲۰ گرم سدیم استات در ۱۰۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول حل شدند. محلول زرد همگن حاصل به اتوکلاو استیل منتقل و در دمای ۲۰۰°C به مدت ۸ ساعت حرارت داده شد. پس از واکنش، اتوکلاو در دمای اتاق خنک شد. ذرات مگنتیت سیاه حاصل چند بار با اتانول شسته شده و در خلاء در ۶۰°C به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند. سپس، لایه ای از Pdopa به روش زیر بر نانوذرات Fe₃O₄ قرار گرفت. ۰/۵ گرم Fe₃O₄ به ۶۰ میلی لیتر DMF حاوی ۰/۱ گرم Pdopa افزوده و به مدت ۲۴ ساعت با استفاده از دستگاه شیکر آبی هم زده شد. فرآورده با یک آهنربا جمع آوری و چندین بار با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد. سپس، به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۰۰°C درجه سانتیگراد خشک شد و پودر قهوه ای تیره رنگی در انتها به دست آمد. ۰/۵۸ گرم Pdopa@Fe₃O₄ [۱۷]، ۰/۶۷۵ گرم (۲/۴۵ میلی مول) نمک آهن (III) کلرید شش آب و ۰/۲۰۶ گرم (۱/۲۴ میلی مول) ترفتالیک اسید در ۳۰ میلی لیتر DMF حل شدند. سپس، محلول در یک اتوکلاو تحت فشار به مدت ۲۰ ساعت در



شکل ۱. طیف XRD الف-PDopa@Fe₃O₄-ب-MIL-101(Fe) -ج-MIL-101(Fe)@PDopa@Fe₃O₄

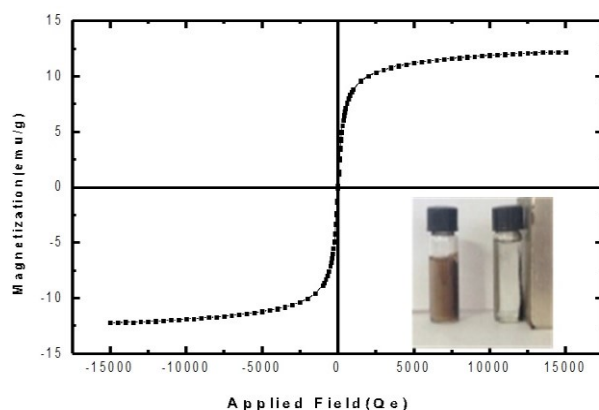
استفاده مجدد از MIL-101(Fe)@PDopa@Fe₃O₄ برای استفاده صنعتی انجام شد. تست واجذب با استفاده از اتانول، استون، HCl و NaOH ۰/۱ مولار انجام شد. دلیل انتخاب این حلال‌ها به دلیل قدرت واجذب بالاتر آنها در میان حلال‌های گزارش شده در مقالات بود. این حلال‌ها به جاذب حاوی رنگ افزوده و مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد و پس از آن جاذب از محلول با استفاده از یک آهنربا جدا شد. فرایند واجذب حداقل پنج بار انجام شد تا رنگ تا آنجا که ممکن است از جاذب حذف شود. سپس، با اتانول شسته و در دمای ۷۵ °C خشک شد. در میان این حلال‌ها استون بالاترین قدرت جداسازی رنگ از جاذب را نشان داد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین مشخصات جاذب

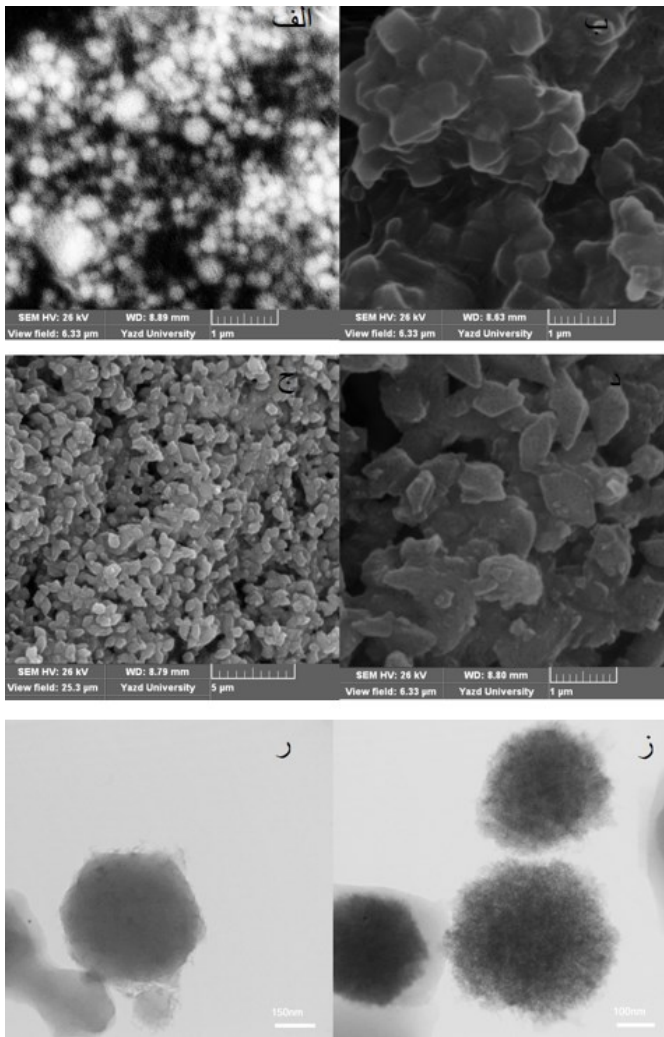
نمودارهای XRD شبکه آلی فلزی مغناطیسی MIL-101(Fe)@PDopa@Fe₃O₄ و شبکه آلی فلزی PDopa@Fe₃O₄ در شکل ۱ نشان داده شده است. الگوی پراش XRD شبکه آلی فلزی مغناطیسی MIL-101(Fe)@PDopa@Fe₃O₄ دارای مقادیر 2θهای مشابه در ۱۰/۶۷، ۱۶/۶۸، ۱۹/۰۵، ۲۲/۱۵، ۲۶/۲۷، ۲۸/۶۴، ۳۰/۶۷، ۳۵/۵۸ و ۴۸/۶° [۱۷] هستند. بنابراین، فاز MIL-101(Fe) در شبکه آلی فلزی MIL-101(Fe)@PDopa@Fe₃O₄ شکل گرفته است. همچنین، در الگوی پراش XRD ترکیب MIL-101(Fe)@PDopa@Fe₃O₄ پیک‌های ظاهر شده در 2θهای ۱۰/۶۷، ۱۶/۶۸، ۱۹/۰۵، ۲۲/۱۵، ۲۶/۲۷، ۲۸/۶۴، ۳۰/۶۷ و ۳۵/۵۸° مربوط به صفحات (۲۰)، (۴۴۰)، (۵۱۱)، (۴۰۰)، (۳۱۱)، (۲۲۰)، (۱۰۰) و (۰۱۰) با پیک‌های خاصی در Fe₃O₄ (JCPDS No. 19-0629) مطابقت دارد که این امر مغناطیسی کردن صحیح این ترکیب را اثبات می‌کند. همچنین، 2θهای ۳۳/۳۲، ۴۶/۱۹ و ۵۴/۱۴ در الگوهای پراش نمونه‌های PDopa@Fe₃O₄ و MIL-101(Fe)@PDopa@Fe₃O₄ نشان‌دهنده وجود PDopa ساختار جاذب‌ها هستند.

روش VSM برای بررسی ویژگی مغناطیسی MIL-101(Fe)@PDopa@Fe₃O₄ مورد استفاده قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، جاذب دارای ویژگی‌های پارامغناطیسی است و نشان می‌دهد که در هنگام حذف میدان مغناطیسی هیچ اثر مغناطیسی باقی نمانده است. با توجه به ویژگی مغناطیسی قوی ذرات جاذب، می‌توان آنها را با استفاده از یک آهنربا به راحتی از محلول واکنش جدا کرد. در حقیقت وقتی که یک آهنربا در نزدیکی دیوار بیرونی از ظرف شیشه‌ای حاوی مخلوطی از ذرات جاذب و محلول رنگی قرار گرفت، این ذرات به طور کامل با آهنربا جذب شدند و محلول قهوه‌ای رنگ در مدت ۱۰ ثانیه زلال شد.



شکل ۲. منحنی مغناطیسی MIL-101(Fe)@PDopa@Fe₃O₄

تصاویر SEM نانوذرات Fe₃O₄، شبکه آلی فلزی MIL-101(Fe)، شبکه آلی فلزی مغناطیسی MIL-101(Fe)

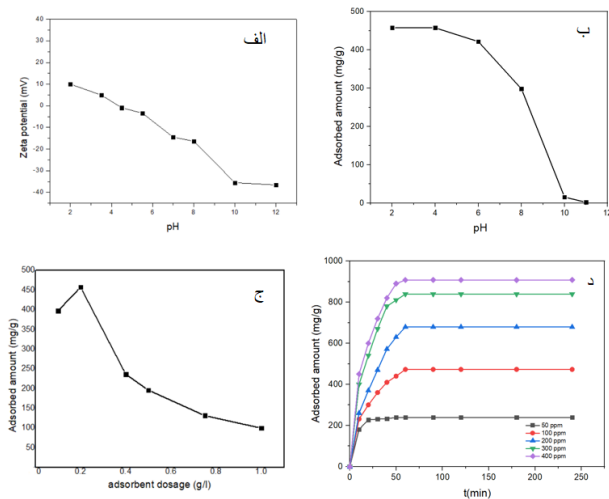


شکل ۳. تصاویر SEM (الف) Fe_3O_4 ، (ب) MIL-101(Fe)، (ج و د) MIL-101(Fe) @PDopa@ Fe_3O_4 و تصاویر TEM (ر، ز) MIL-101(Fe) @PDopa@ Fe_3O_4

طیف‌های FT-IR نمونه‌های Fe_3O_4 ، PDopa@ Fe_3O_4 ، MIL-101(Fe) و MIL-101(Fe) @PDopa@ Fe_3O_4 گزارش شده است. طیف FT-IR نانوذرات آهن اکسید (شکل ۴ الف) یک نوار جذب را در 592 cm^{-1} نشان داد که مربوط به ارتعاش پیوند Fe-O است. در شکل ۴ ب و ج، یک باند وسیع در $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (باند جذب کربوکسیلیک اسید) [۲۱] ظاهر می‌شود که نشان می‌دهد PDopa به ذرات Fe_3O_4 با موفقیت چسبیده شده است. وجود یک باند وسیع در حدود 3412 cm^{-1} (ارتعاش کششی C-H کربوکسیلیک اسید از PDopa) و نوارهای جذبی در ۷۵۰، ۵۵۷، ۱۰۱۵، ۱۵۰۳ و 1661 cm^{-1} این موضوع را به روشنی تایید می‌کند. افزون بر این، تغییر رنگ مواد آماده شده در هر مرحله می‌تواند به‌عنوان

MIL-101(Fe) و تصاویر TEM جاذب $@PDopa@Fe_3O_4$ در شکل ۳ نشان داده شده است. تصویر SEM (شکل ۳ الف) نشان داد که ذرات Fe_3O_4 کروی با قطر تقریبی ۱۴۰-۱۸۰ نانومتر هستند. همچنین، تصویر SEM (شکل ۳ ب) نمونه MIL-101(Fe) تهیه شده با روش سولووترمال، ریخت‌شناسی هشت ضلعی ناقص را با اندازه کریستالی متوسط ۳۷۰ تا ۴۷۰ نانومتر نشان می‌دهد. تصاویر SEM نانوسازه $MIL-101(Fe)@PDopa@Fe_3O_4$ یک ساختار هشت ضلعی واضحی را نشان می‌دهد. همچنین، تصاویر TEM شبکه آلی فلزی مغناطیسی $MIL-101(Fe)@PDopa@Fe_3O_4$ نشان دهنده ساختار هسته و پوسته این ترکیب است. در واقع $PDopa@Fe_3O_4$ با استفاده از یک پوسته MIL-101(Fe) کپسوله شده است. قطر متوسط نانوذرات $PDopa@Fe_3O_4$ بین ۱۸۰-۲۵۰ نانومتر و پوسته MIL-101 در حدود ۱۰۰ نانومتر است.

اندازه‌گیری زتا پتانسیل برای بررسی بار سطحی شبکه آلی فلزی تثبیت شده بر نانوذرات آهن اکسید MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄ از pH ۲-۱۲ در شکل ۶ مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج، مقدار pHzpc بین ۱۰ تا -۴۰/۵ mV به دست آمد و نقطه ی ایزوالکتریک (Fe) MIL-۱۰۱ @PDopa@Fe₃O₄ به حدود ۵ رسید. می‌توان نتیجه گرفت که جاذب دارای بار سطحی مثبت در گستره pH ۲-۵ است که باعث تعامل جامد با مواد با بارهای منفی می‌شود. سطح MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄ در pH بالاتر از ۵ (PHsolution > pHzpc) منفی است که برای جذب مواد کاتیونی مطلوب است.

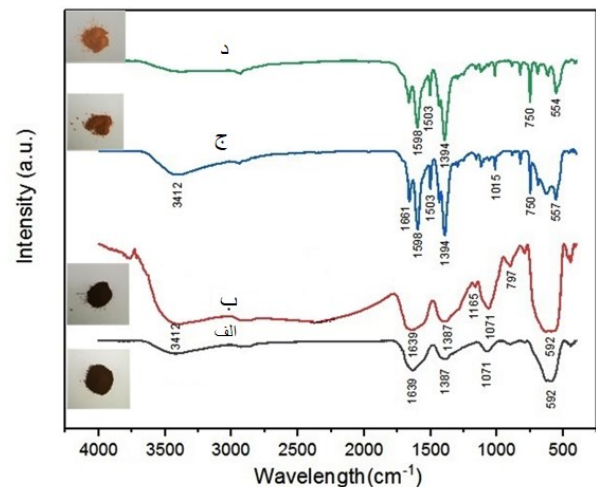


شکل ۶ الف) زتا پتانسیل نمونه MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄ به عنوان تابعی از pH، (ب) تاثیر pH، (ج) مقدار جاذب و (د) اثر زمان تماس روی حذف کنگو قرمز

۳-۲- اثر pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه رنگ جذب رنگ

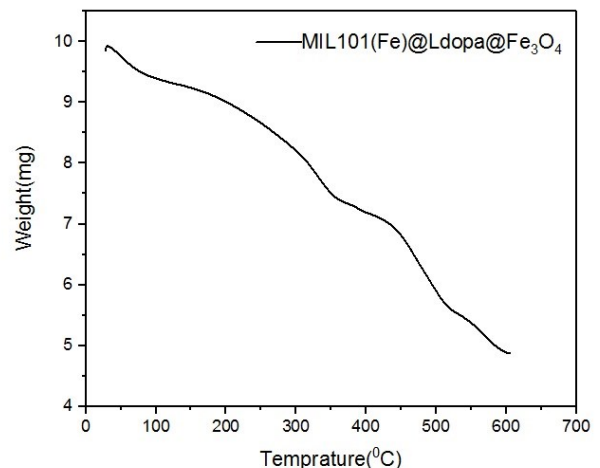
pH محلول بر بار سطحی جاذب، درجه یونش ترکیب آلاینده آلی، تفکیک گروه‌های عاملی فعال بر سطح جاذب و ساختار رنگ موثر است [۲۳]. اثر pH در گستره ۲-۱۲ (شکل ۶ ب) به منظور حذف کنگو قرمز با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L با جاذب مغناطیسی MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄ در دمای ۲۲ °C و سرعت برهم زدن ۲۳۰ rpm بررسی شد. مقدار رنگ کنگو قرمز حذف شده با MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄ تا pH ۴

یک شاهد خوب برای سنتز موفقیت آمیز ترکیب مورد نظر، در نظر گرفته شود.



شکل ۴. طیف FT-IR نمونه های (الف) Fe₃O₄، (ب) PDopa@Fe₃O₄، (ج) MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄ و (د) MIL-101 (Fe)

منحنی رفتار حرارتی شبکه آلی فلزی تثبیت شده بر نانوذرات آهن اکسید با سرعت ۱۰ °C/min در شکل ۵ گزارش شده است. منحنی DTA جاذب MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄ یک کاهش وزن جزئی را تا دمای ۲۰۰ °C نشان می‌دهد که مربوط به حذف آب و حلال است. کاهش وزن قابل توجهی از جاذب از ۲۰۰ تا ۳۵۰ °C به علت حذف تجزیه لیگاندها و از ۳۵۰ تا ۴۰۰ °C درجه سانتی‌گراد به علت تجزیه PDopa مشاهده شد. تجزیه لیگاندها و MIL-101 (Fe) از ۴۲۰ تا ۶۰۰ °C انجام شد [۲۲].



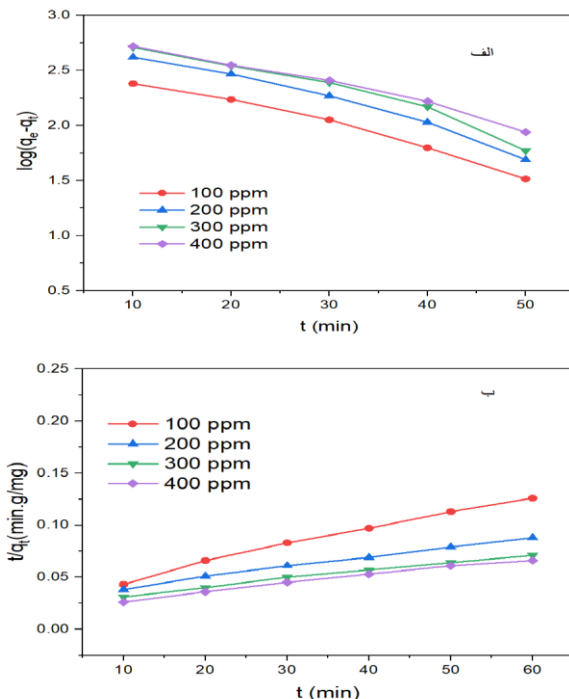
شکل ۵. منحنی DTA نمونه MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄

بررسی قرار گرفت. معادله شبه مرتبه اول لاگرگرن و شبه مرتبه دوم اغلب به صورت زیر بیان می‌شوند [۲۵].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

در این معادله، q_t و q_e به ترتیب مقادیر گونه جذب شده در حالت تعادل و زمان t برحسب k_1 mg/g ثابت سرعت جذب برحسب $1/\text{min}$ و K_2 ثابت سرعت شبه مرتبه دوم برحسب $\text{g}/(\text{mg min})$ هستند. ظرفیت جذب تعادلی و ثابت سرعت شبه مرتبه دوم از شیب و عرض از مبدا نمودار خطی t/q_t در برابر زمان به دست می‌آید. مقادیر ضریب تبیین (جدول ۱) در مدل شبه مرتبه دوم بالاتر از مدل شبه مرتبه اول در تمامی غلظت‌ها به دست آمد که واجذب کنگو قرمز بر $\text{MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe}_3\text{O}_4$ مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.



شکل ۷. همدماهای سینتیکی حذف کنگو قرمز توسط جاذب MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄ (الف) شبه مرتبه اول و (ب) شبه مرتبه دوم

ثابت است و پس از آن با افزایش pH جذب رنگ آبیونی کنگو قرمز به طور پیوسته کاهش یافته است. کاهش مقادیر کنگو قرمز حذف شده در pHهای بالاتر از ۴ به دلیل کاهش بار مثبت بر سطح جاذب و کاهش برهمکنش الکترواستاتیک است (مطابق با نمودار زتا پتانسیل در شکل ۶ الف) و در pHهای بالای ۱۰ تقریباً جذبی به دلیل افزایش دافعه بین بارهای منفی سطح جاذب و بارهای منفی رنگ کنگو قرمز انجام نشده است.

اثر مقدار جاذب در گستره ۰/۱ تا ۱/۰ gr/L (شکل ۶ ج) در حذف رنگ کنگو قرمز از محلول آبی مطالعه شد. آزمایش‌ها در غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L کنگو قرمز در دمای ۲۲ °C و سرعت برهم زدن ۲۳۰ rpm و زمان تعادل ۵۰ دقیقه انجام گرفت. با افزایش مقدار جاذب، مقدار کنگو قرمز باقی‌مانده در محلول کاهش می‌یابد و باعث افزایش سطح تماس بین جاذب و کنگو قرمز می‌شود. در نهایت، مقدار ۰/۲ gr/L جاذب به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد.

زمان تماس بهینه، زمان لازم برای رسیدن به تعادل در توزیع گونه بین محلول و جاذب و به دست آوردن ماکزیمم حذف کنگو قرمز است. بدین منظور حذف رنگ کنگو قرمز در ازای زمان با غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ mg/L کنگو قرمز و مقدار جاذب ۰/۲ gr/L انجام شد. همانطور که در شکل ۶ د مشاهده می‌شود، مقدار کنگو قرمز با غلظت ۵۰ mg/L پس از گذشت ۳۰ دقیقه به طور کامل با جاذب حذف شد و در بقیه غلظت‌ها، سرعت جذب در ابتدا زیاد بود. سپس، سرعت جذب به تدریج کاهش یافته و پس از ۶۰ دقیقه تعادل به دست آمد. بنابراین، زمان تماس ۶۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

۳-۳- سینتیک جذب

از سینتیک جذب برای تعیین سازوکار کنترل کننده فرایند جذب سطحی استفاده می‌شود. جذب مولکول‌ها بر سطح جاذب در ابتدا با سرعت زیاد انجام می‌شود و سپس به تدریج کاهش می‌یابد تا زمانی که سامانه به تعادل برسد [۲۴]. برای تعیین سازوکار کنترل کننده سرعت و انتقال جرم، داده‌های تجربی سینتیکی با فرم خطی مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد

جدول ۱. ثابت‌های مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم

غلظت اولیه (mg/L)	مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم		
	q_e	K_1	R^2	q_e	k_2	R^2
۱۰۰	۱۵۴/۷۵	۰/۰۶۳۳	۰/۹۸۱۷	۴۸۷/۷۸	۰/۰۰۱۸۹	۰/۹۹۰۹
۲۰۰	۲۳۰/۳۲	۰/۰۸۲۵	۰/۹۷۶۳	۷۳۱/۲۰	۰/۰۰۰۲۸	۰/۹۹۹۵
۳۰۰	۴۸۰/۷۸	۰/۱۲۵	۰/۹۷۳۴	۸۵۰/۴۵	۰/۰۰۰۱۴	۰/۹۹۳۹
۴۰۰	۴۲۶۵۰	۰/۱۳۶	۰/۹۷۹۵	۹۰۹	۰/۰۰۰۰۵	۰/۹۹۰۷

۳-۴- سینتیکی جذب

به منظور بررسی سازوکار برهم‌کنش گونه با سطح جاذب در طول فرایند جذب و همین‌طور تخمین ظرفیت جذب، همدمای جذب کنگو قرمز بر شبکه آلی فلزی MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄ مورد مطالعه قرار گرفت و فرایند جذب کنگو قرمز با مدل‌های رایج و معروف لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد مقایسه قرار گرفت. در مدل لانگمویر ماکزیمم جذب زمانی رخ می‌دهد که سطح جاذب کامل با گونه موردنظر پوشانده شده باشد و سطح جامد یک سطح همگن باشد. همدمای لانگمویر با معادله زیر بررسی شد [۲۶].

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m b}\right) + \left(\frac{1}{q_m}\right)C_e \quad (۴)$$

در این معادله C_e (mg/L) غلظت تعادلی ماده جذب شده، q_m (mg/g) ظرفیت جذب حداکثر، q_e (mg/g) مقدار جذب شده در زمان تعادل و b (L/g) ثابت لانگمویر هستند که از شیب و از عرض مبدا تعیین می‌شوند.

مدل فروندلیچ پدیده جذب را پدیده‌ای چند لایه و ناهمگن در نظر می‌گیرد. معادله فروندلیچ به صورت زیر بیان می‌شود [۲۷].

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_f + \left(\frac{1}{n}\right)\text{Ln}C_e \quad (۵)$$

در این معادله q_e (mg/g) مقدار جذب شده در زمان تعادل، C_e (mg/L) غلظت تعادلی ماده جذب شده، n و K_f (mg/g) ثابت‌های فروندلیچ هستند که به ترتیب به ظرفیت جذب و شدت جذب مربوط می‌شود.

در معادله تمکین فرض می‌شود که گرمای جذب تمام مولکول‌ها در لایه جذب شده به علت برهم‌کنش‌های گونه و جاذب با

پوشش سطحی بطور خطی کاهش می‌یابد. همدمای تمکین با معادله زیر بیان می‌شود [۳].

$$q_e = \text{ALn}K_T + \text{ALn}C_e \quad (۶)$$

در این معادله K_T (L/g) ثابت پیوند تعادلی مربوط به ماکزیمم انرژی پیوندی و A به انرژی جذب وابسته و برابر با $A=RT/b$ است که R ثابت عمومی گازها (۸/۳۱۴J/mol.K)، b (J/mol) ثابت همدمای تمکین و T دما برحسب کلون است.

داده‌های همدمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در دمای ۲۲ °C و در pH ۴ در جدول ۲ بیان شده است. نزدیکتر بودن R^2 به یک تطابق بسیار خوب بین داده‌های همدمای جذب با معادله لانگمویر نسبت به دیگر مدل‌ها را نشان می‌دهد.

مقدار q_m برابر ۹۰۹/۰۹ (mg/g) بدست آمد که بیانگر ظرفیت بالای جذب تک لایه‌ای بر شبکه آلی فلزی مغناطیسی است.

جدول ۲. ثابت‌های همدمای جذب کنگو قرمز بر شبکه آلی فلزی MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄

لانگمویر			فروندلیچ			تمکین		
R^2	q_m	b	R^2	n	K_f	R^2	A	K_T
۰/۹۹۲۸	۹۰۹/۰۹	۰/۰۸۴	۰/۹۵۷۴	۲/۶۷	۲۲۰/۹۲	۰/۹۸۸۲	۱۳۹/۵۲	۲/۸۳

۳-۵- مطالعه ترمودینامیک

مطالعات ترمودینامیکی جذب کنگو قرمز بر MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄ در گستره دمایی ۲۹۵ تا ۳۱۵ K با مقادیر ۲۰۰ mg/L کنگو قرمز و ۰/۲ g/L جاذب انجام شد.

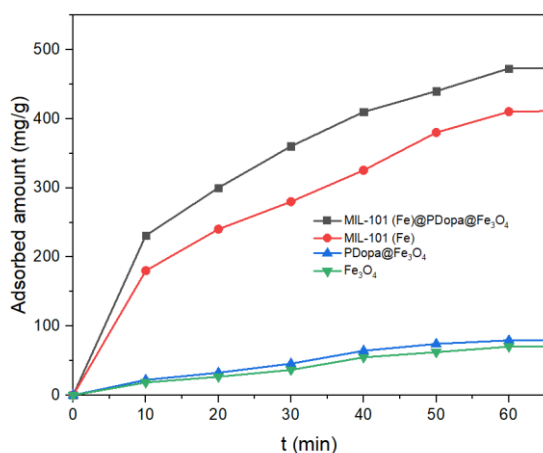
داده‌های ترمودینامیکی شامل انرژی آزاد گیبس ΔG° ، آنتالپی ΔH° و آنتروپی ΔS° با استفاده از معادلات زیر تعیین شده و نتایج این مطالعه در جدول ۳ گزارش شده است [۲۸].

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (۷)$$

$$\Delta G^\circ = -RT\text{Ln}K_c \quad (۸)$$

$$\text{Ln}K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (۹)$$

در این روابط، K_c (L/g) ثابت تعادل، q_e (mg/g) ظرفیت جذب تعادلی جاذب، C_e (mg/L) غلظت تعادلی ماده جذب شده، T دما



شکل ۸ اثر اصلاح سطح بر حذف کنگو قرمز توسط جاذب های متفاوت (سرعت) در ۲۳۰rpm در دمای ۲۲ °C، غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L، pH=۴ و دوز جاذب ۰/۲

۳-۷- بررسی عملکرد جاذب

مقدار ماکزیم ظرفیت جذب کنگو قرمز بر جاذب MIL-101 (Fe)@PDopa@Fe₃O₄ توسط همدم لانگمویر محاسبه شد و مقدار ۹۰۹/۰۹ mg/g بدست آمد، سپس ظرفیت این جاذب با سایر جاذب های به کار برده شده برای حذف کنگو قرمز مقایسه شد. نتایج این مقایسه بیانگر ظرفیت جذب بیشتر MIL-101 (Fe)@PDopa@Fe₃O₄ نسبت به سایر جاذب ها است که از مزایای آن به شمار می آید.

جدول ۴. مقادیر q_m برای حذف کنگو قرمز توسط جاذب های متفاوت

جاذب	q _m (mg/g)	مرجع
MIL-101 (Fe)@PDopa@Fe ₃ O ₄	۹۰۹	مطالعه حاضر
Al ₂ O ₃ @ZnO	۷۱۴	[۱۰]
C/NiO-ZnO	۶۱۳	[۷]
Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (BDC) ₆	۳۴۰	[۲۹]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @Zn-TDPAT	۱۸	[۱۲]

۳-۸- استفاده مجدد جاذب

قابلیت واجذب برای استفاده صنعتی و کاربردی مهم است. جاذب مناسب برای بهره برداری صنعتی باید دارای ظرفیت جذب بالا، انتشار سریع و ویژگی های عالی واجذب باشد [۳۰]. تست های واجذب به منظور بررسی استفاده مجدد از جاذب MIL-101 (Fe)@PDopa@Fe₃O₄ انجام شد. چهار حلال اتانول، استون، HCl و NaOH ۰/۱ مولار جدا جدا کردن کنگو قرمز انتخاب شدند. بهترین حلال در میان این حلال ها برای جداسازی رنگ از

برحسب کلین و R (J/K.mol) ثابت عمومی گازها هستند. مقادیر منفی ΔG° برای دماهای متفاوت نشان دهنده خودبخودی بودن فرایند جذب است. مقادیر منفی ΔH° و ΔS° ثابت می کند که حذف کنگو قرمز گرماده است و بی نظمی مولکول های کنگو قرمز با جذب کاهش می یابد.

جدول ۳. پارامترهای ترمودینامیکی حذف کنگو قرمز بر جاذب MIL-101 (Fe)@PDopa@Fe₃O₄

T (K)	Ce (mg/L)	q _e (mg/g)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol.k)
۲۹۵	۶۴/۱۴	۶۷۹/۳	-۵/۷۸	-۱۲/۰۹	-۲۱/۰۹
۳۰۵	۷۰/۰۹	۶۴۹/۵۵	-۵/۶۴		
۳۱۵	۷۸/۴۵	۶۰۷/۷۵	-۵/۳۶		

۳-۶- اثر اصلاح شیمیایی

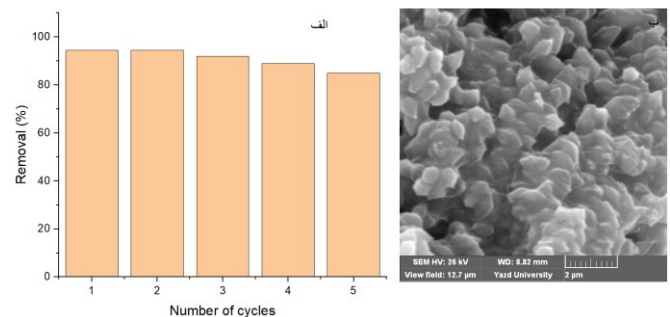
برای بررسی استفاده از جاذب های سنتزی، اثر جذب کنگو قرمز روی MIL-101 (Fe)، PDopa@Fe₃O₄، Fe₃O₄ و MIL-101 (Fe)@PDopa@Fe₃O₄ در نظر گرفته شد. شکل ۸ نشان می دهد که جذب کنگو قرمز توسط MIL-101 (Fe)@PDopa@Fe₃O₄ بالاتر از سایر جاذب ها است. PDopa@Fe₃O₄ رنگ بسیار بیشتری نسبت به Fe₃O₄ را حذف نکرده است. بنابراین، PDopa به عنوان عامل اتصال دهنده بین ذرات MIL-101 (Fe) و Fe₃O₄ به منظور مقاومت بیشتر MIL-101 (Fe)@PDopa@Fe₃O₄ برای استفاده مجدد در فرایند جذب استفاده شد. افزایش ظرفیت جذب MIL-101 (Fe)@PDopa@Fe₃O₄ نسبت به MIL-101 (Fe) به دلیل حضور نانوذرات Fe₃O₄ است. حضور نانوذرات Fe₃O₄ مکان های جذب در دسترس را افزایش می دهد. به عبارت دیگر، هرچه مکان های جذب بیشتر باشد، ظرفیت جذب بیشتر می شود. مغناطیسی شدن جاذب، افزون بر افزایش ظرفیت جذب، همچنین، جداسازی جاذب از محلول را تسهیل می کند.

جاذب‌ها گزارش شده بود و در حدود 90.9 mg/g بدست آمد. همچنین، امکان استفاده مجدد این جاذب تا پنج بار بررسی شد. نتایج نشان داد که این جاذب پایداری خوبی در آب دارد و می‌توان چندین بار از آن برای حذف رنگ کنگو قرمز استفاده کرد. بنابراین، می‌توان ادعا کرد جاذب تهیه شده جاذبی مناسب برای حذف کنگو قرمز از محیط آبی است.

مراجع

- [1]. Ghorbani, F. and S. Kamari, Core-shell magnetic nanocomposite of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$ as an efficient and highly recyclable adsorbent of methyl red dye from aqueous environments. *Environmental Technology & Innovation*, 14, 100333-100349, 2019
- [2]. Quan, X., et al., Polyethyleneimine (PEI) incorporated Cu-BTC composites: Extended applications in ultra-high efficient removal of congo red. *Journal of Solid State Chemistry*, 270, 231-241, 2019
- [3]. Wei, F.h., et al., Synthesis of Graphene Oxide/Metal- Organic Frameworks Composite Materials for Removal of Congo red from Wastewater. *ChemistrySelect*, 4, 5755-5762, 2019
- [4]. Mahmoodi, N.M., et al., Environmentally friendly ultrasound-assisted synthesis of magnetic zeolitic imidazolate framework - Graphene oxide nanocomposites and pollutant removal from water. *Journal of Molecular Liquids*, 20, 115-130, 2019
- [5]. Niyaz Mohammad Mahmoodi, J.A., Mohsen Taghizadeh, Ali Taghizadeh, Bagher Hayati, Ali Akbar Shekarchic, Manouchehr Vossoughi, Activated carbon/metal-organic framework nanocomposite: Preparation and photocatalytic dye degradation mathematical modeling from wastewater by least squares support vector machine. *Journal of Environmental Management*, 31, 660-672, 2019.
- [6]. Ahmadian-Fard-Fini, S., M. Salavati-Niasari, and D. Ghanbari, Hydrothermal green synthesis of magnetic Fe_3O_4 -carbon dots by lemon and grape fruit extracts and as a photoluminescence sensor for detecting of *E. coli* bacteria. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 203, 481-493, 2018.
- [7]. Chen, H., et al., Hierarchical C/NiO-ZnO nanocomposite fibers with enhanced adsorption

این جاذب، استون بود. همانطور که در شکل ۹ (الف) نشان داده شده، بازده حذف پس از پنج بار استفاده حدود ۸۵٪ بود. همچنین، تصویر SEM این جاذب پس از ۵ بار استفاده مجدد در شکل ۹ (ب) نشان داده شده است و نتایج نشان می‌دهد که ساختار $\text{MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe}_3\text{O}_4$ تغییر کمی داشته است و فقط کمی ذرات بیشتر به همدیگر چسبیده‌اند و کلوخه‌ای شده‌اند. بنابراین، این جاذب می‌تواند قابلیت استفاده دوباره برای حذف رنگ های آلی صنعتی را داشته باشد. همچنین حضور-L Dopa در این جاذب قدرتش را افزایش داده و امکان استفاده از این جاذب را چندین بار برای جذب رنگ از آب به وجود آورد.



شکل ۹. الف) اثر استفاده مجدد بر قدرت حذف جاذب MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄ شرایط: سرعت ۲۳۰rpm در دمای ۲۲ °C، غلظت اولیه کنگو قرمز ۱۰۰ mg/L، pH=۴ و مقدار جاذب ۰/۲ g/L و تصویر SEM بعد از ۵ بار استفاده مجدد

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، شبکه آلی فلزی MIL-101 (Fe) بر نانوذرات آهن اکسید تثبیت و جاذب MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄ سنتز شد. ویژگی ساختاری و شیمیایی آن با استفاده از روش‌های XRD، FT-IR، VSM، SEM، TEM، ZTA پتانسیل و TGA بررسی شد. سپس جاذب تهیه شده برای حذف کنگو قرمز مورد استفاده قرار گرفت.

براساس آزمایش‌ها و محاسبه‌های انجام شده سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. مطالعات ترمودینامیکی حذف نشان داد این پدیده گرماده و خودبخودی است. رفتار جذبی با الگوی لانگمویر تطابق بسیار مناسبی نشان داد. ظرفیت جذب کنگو قرمز با استفاده از جاذب پیشنهاد شده بالاتر از سایر

- magnetic particles mediated by Poly L-Dopa. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 102882-102894, 2019.
- [18]. Liu, H., X. Ren, and L. Chen, Synthesis and characterization of magnetic metal-organic framework for the adsorptive removal of Rhodamine B from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 34, 278-285, 2016.
- [19]. Yang, N., et al., Synthesis and properties of magnetic Fe₃O₄-activated carbon nanocomposite particles for dye removal. *Materials Letters*, 62, 645-647, 2008.
- [20]. Wei, Y., et al., Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles and their Magnetic Properties. *Procedia Engineering*, 27, 632-637, 2012.
- [21]. Esra Yılmaz, E.S., Ferhan Sami Atalay, Synthesis, characterization of a metal organic framework: MIL-53 (Fe) and adsorption mechanisms of methyl red onto MIL-53 (Fe). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 65, 323-330, 2016.
- [22]. Enamul Haque, V.L., Andrew I. Minett, Andrew T. Harris and Tamara L. Church, Dichotomous adsorption behaviour of dyes on an amino-functionalised metal-organic framework, amino-MIL-101(Al). *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 193-204, 2014.
- [23]. de Oliveira, C.A., et al., MOF@activated carbon: a new material for adsorption of aldicarb in biological systems. *Chem Commun (Camb)*, 49, 6486-8, 2013.
- [24]. Mohan, D., et al., Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 172, 1111-1125, 2011.
- [25]. Adeleke Abdulrahman Oyekanmi, A.A., Kaizar Hossain, Mohd Rafatullah, Statistical optimization for adsorption of Rhodamine B dye from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 281, 48-58, 2019.
- [26]. Li, S., et al., Rapid in situ microwave synthesis of Fe₃O₄@MIL-100 (Fe) for aqueous diclofenac sodium removal through integrated adsorption and photodegradation. *J Hazard Mater*, 373, 408-416, 2019.
- [27]. Niyaz Mohammad Mahmoodi, M.T., Ali Taghizadeh, Activated carbon/metal-organic framework composite as a bio-based novel green adsorbent: Preparation and mathematical pollutant capacity for Congo red. *J Colloid Interface Sci*, 537, 736-745, 2019.
- [8]. Molavi, H., et al., Selective dye adsorption by highly water stable metal-organic framework: Long term stability analysis in aqueous media. *Applied Surface Science*, 445, 424-436, 2018.
- [9]. Rasheed, H.U., et al., Ternary MIL-100(Fe)@Fe₃O₄/CA magnetic nanophotocatalysts (MNPCs): Magnetically separable and Fenton-like degradation of tetracycline hydrochloride. *Advanced Powder Technology*, 29, 3305-3314, 2018.
- [10]. Zheng, Y., et al., Hierarchical porous Al₂O₃@ZnO core-shell microfibrils with excellent adsorption affinity for Congo red molecule. *Applied Surface Science*, 473, 251-260, 2019.
- [11]. Tuzen, M., A. Sari, and T.A. Saleh, Response surface optimization, kinetic and thermodynamic studies for effective removal of rhodamine B by magnetic AC/CeO₂ nanocomposite. *J Environ Manage*, 206, 170-177, 2018.
- [12]. Wo, R., et al., Preparation and Characterization of Functionalized Metal-Organic Frameworks with Core/Shell Magnetic Particles (Fe₃O₄@SiO₂@MOFs) for Removal of Congo Red and Methylene Blue from Water Solution. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64, 2455-2463, 2019.
- [13]. Mahmoodi, N.M., et al., Novel magnetic amine functionalized carbon nanotube/metal-organic framework nanocomposites: From green ultrasound-assisted synthesis to detailed selective pollutant removal modelling from binary systems. *J Hazard Mater*, 368, 746-759, 2019.
- [14]. Aslam, S., et al., In situ one-step synthesis of Fe₃O₄@MIL-100 (Fe) core-shells for adsorption of methylene blue from water. *J Colloid Interface Sci*, 505, 186-195, 2017.
- [15]. Xie, Q., et al., Effective Adsorption and Removal of Phosphate from Aqueous Solutions and Eutrophic Water by Fe-based MOFs of MIL-101. *Sci Rep*, 7, 3316, 2016.
- [16]. Shao, M., et al., Preparation of Fe₃O₄@SiO₂@layered double hydroxide core-shell microspheres for magnetic separation of proteins. *J Am Chem Soc*, 134, 1071-7, 2012.
- [17]. Hamed, A., M.B. Zarandi, and M.R. Nateghi, Highly efficient removal of dye pollutants by MIL-101(Fe) metal-organic framework loaded

removal modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 277, 310–322. 2019.

[28]. Zhang, J., F. Li, and Q. Sun, Rapid and selective adsorption of cationic dyes by a unique metal-organic framework with decorated pore surface. *Applied Surface Science*, 440, 1219-1226, 2018.

[29]. Farhadi, S., F. Manteghi, and R. Tondfehr, Removal of Congo red by two new zirconium metal-organic frameworks: kinetics and isotherm study. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 150, 193-205, 2019.

[30]. Tawfik, A. Saleh, A.A, Kinetics, isotherms and thermodynamic evaluation of amine functionalized magnetic carbon for methyl red removal from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 248, 577-585, 2017.



Highly efficient removal of Congo red by MIL-101 (Fe) @PDopa@Fe₃O₄

Asma Hamedi¹, Mahmood Borhani Zarandi^{1,*}, Mohammad Reza Nateghi² & Ali Mohammad Haji Shabani Yazdi³

1. Department of Physics, Faculty of Science, Yazd University, Yazd, Iran

2. Department of Chemistry, Faculty of Science, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran

3. Department of Chemistry, Faculty of Science, Yazd University, Yazd, Iran

Abstract: A magnetic metal-organic framework (MOF) composite, MIL-101(Fe) @PDopa@Fe₃O₄, was synthesized as the stable adsorbent for removal of Congo red (CR) from water. That very thin film of 3,4-dihydroxy-L-phenylalanine (L-Dopa) was used as an efficient and environmentally friendly binder between Fe₃O₄ nanoparticles and MIL-101(Fe). The synthesized nanocomposite was investigated by SEM, TEM, FT-IR, XRD and TGA analyzes. Magnetic properties of the composite were studied by vibrating sample magnetometer (VSM). Zeta potential analysis was also performed to determine the surface charge of the nanocomposite. Influencing factors such as pH, contact time, adsorbent dosage, temperature, and initial dye concentration on the adsorption ability of the MIL-101(Fe) @PDopa@Fe₃O₄ were investigated. The very excellent adsorption capacity about 909 mg/g for CR was achieved. Adsorption kinetics and isotherms studies indicated that CR adsorption followed Langmuir isotherm model and pseudo second-order kinetic model. Studies have also shown that The MIL-101(Fe) @ PDopa@Fe₃O₄ was found to be recyclable for removal of CR.

Keywords: Metal organic framework, Congo red, Magnetic nanocomposite and adsorption capacity