

ساخت و مشخصه یابی چارچوب‌های آلی-فلزی بر پایه‌ی آهن به منظور حذف رنگزای متیلن بلو از

پسآب‌های رنگی

هومن پژند^{۱،۲}، علی اصغر صباغ الوانی^{۳،۴،۵}، حسن سامعی^۵، رضا سلیمی^۵

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳ دانشیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۴ دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۵ استاد پژوهشگر، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران



امروزه با توجه به حجم بالای تولید پسآب‌های آلاینده، طرح راه‌حلی به منظور تصفیه‌ی آن‌ها از اهمیت ویژه‌ی برخوردار است. از جمله روش‌های مطرح شده جهت تصفیه‌ی پسآب‌های صنعتی، استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد نظیر شکاف انرژی پایین و مساحت سطح ویژه‌ی بالا به عنوان فتوکاتالیست جهت تخریب رنگزا در پسآب می‌باشد. در مطالعه‌ی حاضر سعی شد تا با ساخت چارچوب‌های آلی-فلزی بر پایه‌ی آهن، از آن‌ها جهت تخریب رنگزای متیلن بلو در پسآب‌های صنعتی استفاده شود. به این منظور، چارچوب آلی-فلزی MIL-53(Fe) با استفاده از نمک آهن نترات ($\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) و در سه دمای ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و با استفاده از روش سولوترمال (حلالی-دمایی) ساخته شد. سپس با استفاده از آزمون‌های XRD، FTIR، SEM و UV-vis DRS مشخصه یابی نمونه‌های ساخته شده انجام گردید. در نهایت با استفاده از رنگزای متیلن بلو و در مجاورت لامپ هالوژن ۵۰۰ وات میزان تخریب رنگزا توسط سه فتوکاتالیست، مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد، نمونه ساخته شده در دمای ۱۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد دارای بیشترین میزان درصد بلورینگی و جذب نور، بیشترین شکاف انرژی و همچنین مناسب‌ترین راندمان تخریب رنگزا (۵۶٪) بود.

مقاله

تاریخ دریافت:

۱۳۹۹/۰۵/۰۶

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۰۳/۱۷

چارچوب‌های آلی-فلزی، MIL-53(Fe)، تخریب رنگزا، تصفیه‌ی پسآب، متیلن بلو

واژگان کلیدی

Synthesis and Characterization of Fe-Based Metal-Organic Frameworks: MIL53 (Fe) for Methylene Blue Degradation

H. Pazhand^{1,2}, A.A. Sabbagh Alvani^{1,2,3*}, H. Sameie^{2,3}, R. Salimi^{2,3}

1. Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

2 Color & Polymer Research Center (CPRC), Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

3 Advanced Materials Group, Iranian Color Society (ICS), Tehran, Iran

Abstract

In recent years, volume of waste water produced by diverse field of industries is one the most vital challenges. To tackle this issue, numerous solutions have been submitted and among them, utilizing Metal- Organic Frameworks (MOFs) has been considerably paid attention as an appropriate option for water treatment due to their unique properties, such as low band gap and high specific surface area. In this study, MIL53 (Fe) was synthesized using nitrite salt source ($\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) via solvo-thermal method at 120°C, 150°C and 180°C. Subsequently, obtained powders was characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and UV-vis DRS. Eventually, photocatalytic efficiency of prepared samples was analyzed via Methylene Blue (MB) degradation under halogen lamp (500 W). Obtained results showed that the synthesized powder at 180°C (sample C) had the most percentage of crystallinity and light absorption. Likewise sample (C) was the most efficient sample and possessed the highest band gap and the most rate of dye degradation.

Keywords

Metal-Organic Frameworks (MOF), MIL-53 (Fe), Dye degradation, Water treatment, Methylene –Blue

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر با توجه به اهمیت حذف رنگزاهای آلی از پساب‌های صنعتی این امر به صورت یک ضرورت در آمده است. باقی ماندن این نوع مواد آلی در طبیعت نه تنها از لحاظ ظاهری برای طبیعت مشکل‌زا خواهد بود، بلکه مهم‌تر از آن به دلیل آسیب‌رسانی به زیست‌بوم طبیعی می‌بایستی به صورت کلی از پساب‌های صنعتی حذف گردند [۱]. بر اساس داده‌های موجود تخمین زده می‌شود که تعداد رنگزاهای موجود بیش از ۱۰۰/۰۰۰ نوع است همچنین بر اساس آمارها، حجم رنگزاهای تولیدی در سال بیش از ۷۰۰/۰۰۰ تن می‌باشد. از این رو، با توجه به گوناگونی رنگزاهای و همچنین محدود بودن منابع آب، تصفیه‌ی پساب‌های صنعتی و بازگرداندن مجدد آب به چرخه‌ی مصرف، امری حیاتی محسوب خواهد شد [۲،۳]. از گذشته تاکنون روش‌های مختلفی به منظور تصفیه‌ی پساب‌های صنعتی و حذف رنگزا از آن‌ها به کار گرفته شده است که می‌توان آن‌ها را به صورت کلی تری و به روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم بندی کرد. به کارگیری موادی به مانند غشا در روش‌های فیزیکی علیرغم راندمان مناسب، از نظر اقتصادی مرقون به صرفه نیستند و تحقیقات برای یافتن موادی با هزینه‌ی کمتر جهت کاربرد به عنوان غشا و یا روش‌هایی جایگزین ادامه دارد [۴،۵]. دسته‌ی دوم از روش‌های مورد استفاده جهت تصفیه‌ی پساب روش شیمیایی می‌باشد در این روش با استفاده از مواد تجمع‌کننده مولکول‌های رنگزا را تجمع و در نهایت آن‌ها را جداسازی می‌کنند. از جمله نقاط ضعف این روش به وجود آمدن ماده‌ی آلی ثانویه در اثر تجمع دو یا چند مولکول آلی می‌باشد که این امر احتمال ایجاد آلودگی را افزایش خواهد داد. از طرفی دیگر مواد تجمع‌کننده ذرات رنگزا اغلب از ساختارهایی سرطان‌زا تشکیل شده‌اند و در صورت حذف نشدن از آب می‌توانند برای سلامت انسان خطرات جدی‌ای به همراه داشته باشند [۴،۶]. روش دیگر جهت حذف رنگزا از پساب‌های رنگی، استفاده از روش بیولوژیکی می‌باشد در این روش با استفاده از قارچ‌ها، مخمرها و یا جلبک‌ها مواد رنگزای آلاینده را از آب حذف می‌کنند. باید گفت که این روش به عنوان یک روش دوست‌دار محیط زیست و ارزان قیمت مورد توجه بسیار قرار گرفته است اما از طرفی به دلیل نیاز به فضای زیاد، جهت قرار دادن تجهیزات مورد نیاز، تحقیقات برای یافتن روشی بهینه‌تر ادامه داشته است [۷،۸]. طی سالیان اخیر، استفاده از فتوکاتالیست‌های نیمه رسانا به مانند TiO_2 ، ZnO ، PbS به عنوان فتوکاتالیزور و جهت تخریب رنگزا کاربرد زیادی داشته‌اند اما این مواد اغلب به دلیل ناپایداری به هنگام جداسازی نهایی، دچار اکسایش شده و به یون‌های فلزی خود تبدیل می‌شوند از طرف دیگر فتوکاتالیست‌های متداول نظیر TiO_2 به دلیل شکاف انرژی پهن عملکرد مناسبی در برابر امواج مرئی ندارند [۹]. امروزه نسل جدیدی از مواد تحت عنوان چارچوب‌های آلی-فلزی معرفی شده‌اند. چارچوب‌های آلی-فلزی نوعی از پلیمرهای کوئوردیناسیونی هستند که دارای تخلخل بالا می‌باشند [۱۰،۱۱]. این

دست از پلیمرهای متخلخل به دلیل ویژگی‌های ساختاری دارای طیف وسیعی از کاربردها می‌باشند. از جمله کاربردهای MOFها، استفاده از آن‌ها در جذب و ذخیره‌سازی گازها [۱۲]، کاتالیزورها [۱۳]، جاذب‌ها، جداکننده‌ها [۱۴]، حسگرها [۱۵]، رسانش دارو [۱۶] و غیره است. همچنین این مواد به دلیل دارا بودن شکاف انرژی مناسب و همچنین برانگیخته شدن الکترون‌ها به دو صورت مستقیم و غیرمستقیم (LMCT) شرایط لازم برای عمل کردن به عنوان فتوکاتالیست را نیز دارا هستند [۱۷]. از همین رو امروزه تحقیقات بسیار زیادی بر روی این مواد به منظور استفاده از آن‌ها به عنوان فتوکاتالیزور در جهت تخریب رنگزاهای آلی انجام شده است [۱۸-۲۰]. از میان چارچوب‌های آلی-فلزی، MOFهای بر پایه‌ی آهن به دلیل شکاف انرژی مناسب (۲/۲-۲/۸)، دیسپرسیون مناسب ذرات فتوکاتالیست و پایین بودن بازترکیب مجدد الکترون-حفره در آن‌ها پتانسیل خود جهت استفاده به عنوان فتوکاتالیست را نشان داده‌اند [۲۱]. در پژوهش حاضر، چارچوب آلی-فلزی پایه آهن MIL-53(Fe) با استفاده از $\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ در سه دمای ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و با استفاده از روش سولوترمال ساخته شد و در نهایت مشخصه‌یابی ساختار نمونه‌ها و بازده فتوکاتالیستی آنها ارزیابی گردید.

۲- کار آزمایشگاهی

۲-۱ مواد مورد استفاده

در پژوهش حاضر از نمک آهن نیترات ($\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)، بنزن دی کربوکسیلیک اسید (BDC)، دی متیل فرامید (DMF)، آب دیونیزه (Deionized water)، رنگزای متیلن بلو به عنوان مواد آزمایشی استفاده شد. کلیه‌ی مواد مورد استفاده با خلوص ۹۹٪ و ساخته شده توسط شرکت مرک و بدون خلص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

۲-۲ نحوه‌ی ساخت پودر چارچوب‌های آلی-فلزی

۲-۲-۱ ساخت پودر چارچوب آلی-فلزی با استفاده از نمک آهن نیترات

جهت تشکیل ذرات مورد نظر بدین ترتیب عمل شد. در ابتدا ۱/۴۹۴ گرم از پودر بنزن دی کربوکسیلیک اسید درون ۳۶ میلی‌لیتر دی متیل فرم آمید (حلال) ریخته شد. در مرحله‌ی بعد میزان ۲/۴۲۴ گرم از نمک آهن نیترات در ظرفی جداگانه و درون ۳۶ میلی‌لیتر حلال دی متیل فرم آمید ریخته شد. سپس محلول شامل بنزن دی کربوکسیلیک اسید و دی متیل فرم آمید به مدت ۲۰ دقیقه و در مجاورت حرارت به میزان ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد هم زده شد تا لیگاند آلی به خوبی حل شود. در گام بعدی، دو محلول با یکدیگر ترکیب شدند و محلول حاصل، بر روی همزن (دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و ۳۵۰ rpm) به مدت ۶۰ دقیقه قرار داده شد تا رنگ آن به قرمز تیره تغییر پیدا کرد. سپس محلول حاصل به درون اتوکلاو منتقل شد و نمونه تحت دمای

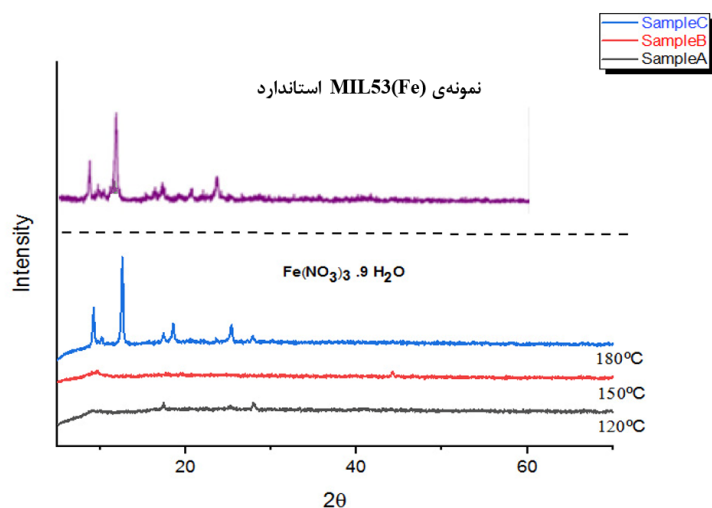
۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و به مدت ۱۲ ساعت درون آوون باقی ماند. مراحل ذکر شده مجدداً برای ساخت نمونه‌های بعدی تکرار شد با این تفاوت که دمای ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به دمای ۱۵۰ و ۱۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد افزایش یافت. سپس پودرهای ساخته شده تحت شرایط (۴ دقیقه و ۶۰۰۰ دور بر دقیقه) سانتریفیوژ شد و نهایتاً جهت خشک کردن، نمونه‌ها درون آوون تحت دمای ۶۰ درجه‌سانتی‌گراد و به مدت ۱۶ ساعت قرار داده شدند. نمونه‌های ساخته شده در دمای ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به ترتیب A، B و C نام‌گذاری شدند.

۲-۴ انجام آزمون فتوکاتالیستی

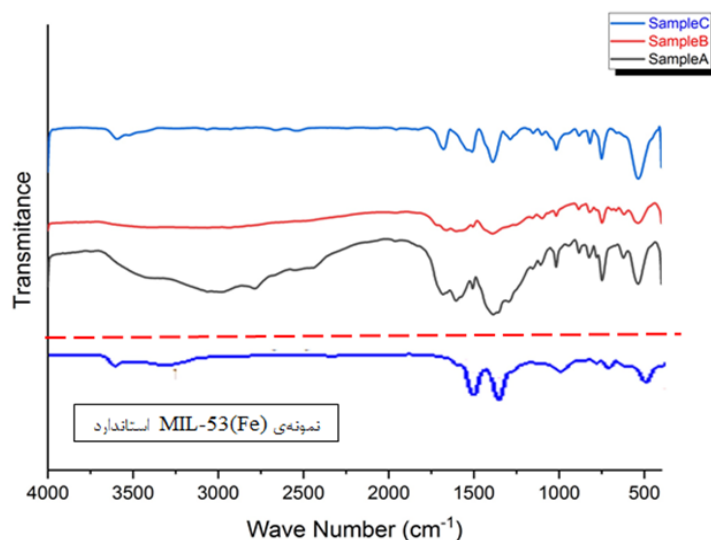
در آخر با استفاده از آزمون تخریب رنگزا، بررسی میزان تخریب رنگزای آلی متیلن‌بلو با استفاده از فتوکاتالیست‌های ساخته شده انجام شد. بدین ترتیب که، محلول ۵ ppm از رنگزای متیلن‌بلو ساخته شد و سپس میزان ۰/۰۵ گرم از هر یک از فتوکاتالیست‌ها به درون محلول اضافه گردید. سپس محلول حاوی متیلن‌بلو و فتوکاتالیست به مدت

۲-۳ شناسایی

طیف XRD نمونه‌ها توسط دستگاه (Bruker AXS:P8) در بازه‌ی ۵° تا ۸۰° اندازه‌گیری شد، این دستگاه در ولتاژ ۴۰ KV و تحت جریان ۳۰ mA با تشعشع $(\lambda = 1.5406 \text{ \AA})$ Cu-K α تنظیم شده بود. بررسی ریز ساختار نمونه‌ها به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری



شکل ۱: طیف‌های پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌های A، B و C



شکل ۲: طیف FTIR مربوط به نمونه‌های A، B و C

نیستند. از طرفی دیگر، طیف XRD نمونه‌ی ساخته در دمای ۱۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در زوایای $9/2^\circ$ ، $10/1^\circ$ ، $12/6^\circ$ ، $18/5^\circ$ ، $25/2^\circ$ دارای پیک‌هایی با شدت بالا و پهنای ناچیز می‌باشد، بنابراین میتوان دریافت که این نمونه دارای ساختار کریستالی مطلوبی است. همچنین مشخص شد که طیف پراش پرتوی ایکس بدست آورده شده برای نمونه‌ی C مشابه با طیف‌های بدست آورده شده در تحقیقات گذشته است [۲۲، ۲۳].

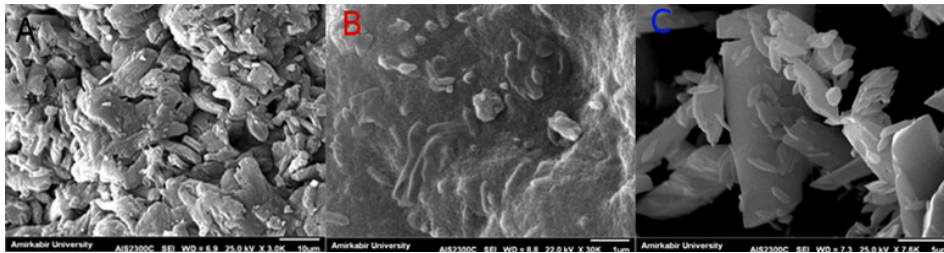
جهت اطمینان از تشکیل پیوندهای مورد نظر، نمونه‌ها توسط آزمون FTIR مشخصه‌یابی شدند و طیف آن‌ها در شکل ۲ نشان داده شد. پیک موجود در عدد موجی 532 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوندهای موجود در شبکه‌های کریستالی فلز-اکسیژن می‌باشد. همچنین پیک موجود در عدد موجی 749 cm^{-1} مربوط به پیوندهای C-H موجود در ساختار حلقه‌های بنزن است. از طرفی، پیک‌های مشاهده شده در عددهای موجی $1389/06 \text{ cm}^{-1}$ و $1544/35 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های کربوکسیلیک (COOH) می‌باشند. همچنین تحریک عدد

۱ ساعت بر روی استیرر، در محیطی کاملاً تاریک قرار گرفت و جذب رنگزا در بازه‌ی زمانی ۳۰ دقیقه‌ای اندازه‌گیری شد. این مرحله جهت کامل شدن جذب-واجذب ما بین ذرات فتوکاتالیست و رنگزا و همچنین بررسی میزان جذب رنگزا توسط نمونه‌های ساخته شده انجام گردید. در ادامه‌ی فرآیند، محلول را در برابر لامپ هالوژن با توان ۵۰۰ W و به مدت ۱۲۰ دقیقه قرار داده و جذب رنگزا هر بار و در بازه‌ی زمانی ۲۰ دقیقه‌ای اندازه‌گیری شد.

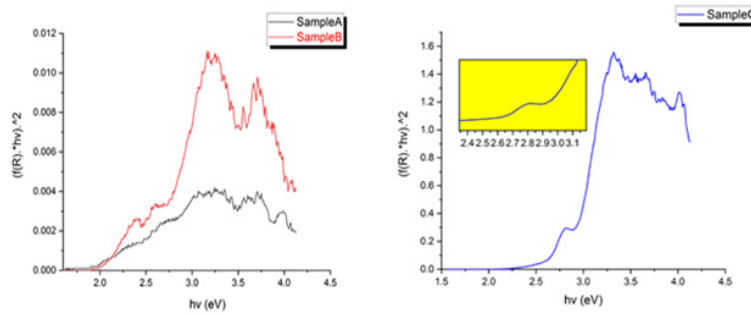
۳- نتایج و بحث

۳-۱ مشخصه یابی نمونه‌ها

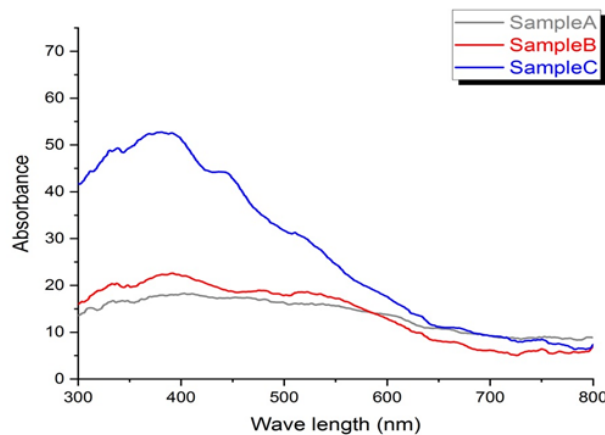
شکل ۱ نشان دهنده‌ی طیف XRD نمونه‌ها می‌باشد. با توجه به طیف زیر می‌توان دریافت که نمونه‌های A و B دارای درجه‌ی بلورینگی مطلوبی نمی‌باشند و تنها در زاویه‌ی $9/3^\circ$ دارای پیک پهن و با شدت اندک می‌باشند. این امر گواه آن است که پودر ساخته شده با استفاده از نمک نیترات آهن در این دو دما دارای ساختار کریستالی مناسبی



شکل ۳: تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های A، B و C



شکل ۴: منحنی $(\alpha h\nu)$ در برابر انرژی فوتون برای نمونه‌های A و B (تصویر سمت چپ) و نمونه‌ی C (تصویر سمت راست)



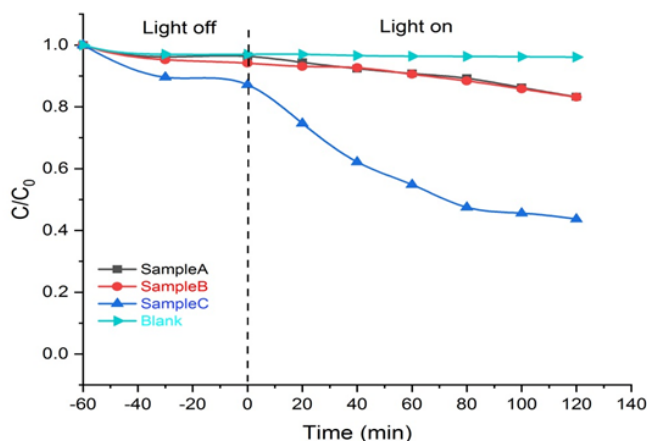
شکل ۵: منحنی جذبی، برای نمونه‌های A، B و C

به تصاویر بدست آورده شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص شد، ساختار ذرات کریستال در نمونه‌های A و B دارای ساختار مکعبی با مقیاس میلی متری و نمونه‌ی C دارای ذراتی با ساختار صفحه‌ای و هگزاگونال با اندازه‌ی متوسط ۲ میکرون می‌باشد. دلیل تفاوت در ریزساختار ذرات را می‌توان ناشی از عوامل محیطی واکنش دانست. در اینجا متفاوت بودن دمای محیطی واکنش می‌تواند عامل تاثیرگذار در تغییر ساختار مواد از حالت آمورف (نمونه‌ی A و B) به حالت بلور (نمونه‌ی C) باشد.

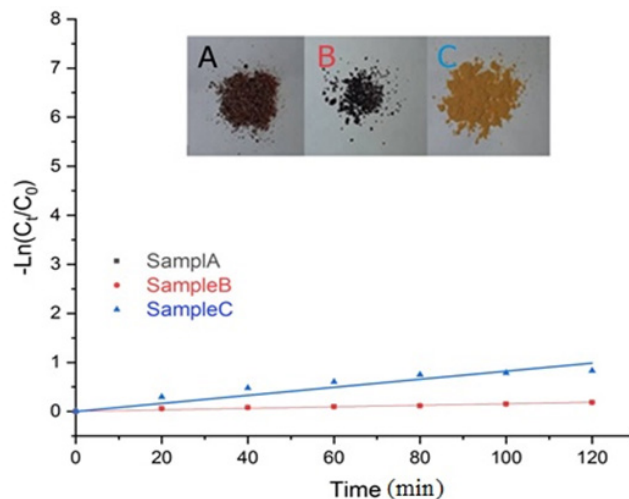
موجی در 1668 cm^{-1} مربوط به گروه‌های (C=O) است. با توجه به شکل ۲ می‌توان دریافت که طیف‌های FTIR مربوط به سه نمونه در عددهای موجی یکسان دارای پیک می‌باشد اما شدت پیک‌های مربوط به نمونه‌های A و B نسبت به نمونه‌ی C کمتر است. این امر می‌تواند ناشی از بیشتر بودن تعداد گروه‌های عاملی و یا بیشتر بودن پیوندهای مذکور در نمونه‌های A و B نسبت به نمونه‌ی C باشد. جهت ارزیابی ریزساختار نمونه‌ها، از آزمون SEM استفاده شد. با توجه

جدول ۱: میزان ضرایب همبستگی و ثابت سرعت تخریب برای هر یک از نمونه‌ها

مرتبه‌ی دوم		مرتبه‌ی اول		مرتبه‌ی صفر		
r^2	K	r^2	K	r^2	K	
۰/۹	۰/۰۰۱۵	۰/۹۷	۰/۰۰۱۵	۰/۹۵	۰/۰۰۱	A
۰/۹۱	۰/۰۰۱۵	۰/۹۷	۰/۰۰۱۵	۰/۹۵	۰/۰۰۱	B
۰/۹۴	۰/۰۱۳	۰/۹۴	۰/۰۰۵	۰/۹	۰/۰۰۴	C



شکل ۵: میزان نسبت غلظت رنگزا در هر لحظه به غلظت اولیه برای هر یک از فتوکاتالیست‌ها



شکل ۶: بررسی سینتیک تخریب مرتبه‌ی اول نمونه‌ها

۳-۲ انجام آزمون‌های جذبی

مقایسه شد. نتایج بدست آمده نشان داد، نمونه‌ی ساخته شده در دمای ۱۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد علاوه بر داشتن شکاف انرژی بیشتر نسبت به نمونه‌های دیگر، دارای بیشترین میزان جذب نور در ناحیه‌ی مرئی بود. طیف‌های XRD نمونه‌ها نیز نشان داد که میزان درجه‌ی بلورینگی نمونه C نسبت به نمونه‌های A و B بیشتر می‌باشد. به همین علت نمونه‌های A و B میزان زیادی از نور را از خود عبور داده و قابلیت جذب میزان کمی از نور را در طول موج مرئی جهت برانگیخته شدن الکترون‌ها دارا بودند. در نهایت با استفاده از آزمون تخریب رنگزا نشان داده شد که نمونه‌ی C نسبت به نمونه‌های A و B دارای میزان بیشتری از تخریب رنگزا و به مقدار ۵۶٪ می‌باشد.

در شکل ۴ با استفاده از نمودارهای تاک میزان شکاف انرژی در سه نمونه بدست آورده شد. همان طور که در شکل زیر مشاهده می‌شود میزان شکاف انرژی برای نمونه‌های A و B به ترتیب برابر با $1/8 \text{ eV}$ و $1/9 \text{ eV}$ و برای نمونه‌ی C برابر با $2/7 \text{ eV}$ بدست آورده شد. در شکل زیر می‌توان نمودارهای مربوط به جذب نمونه‌ها را مشاهده کرد. در شکل ۵ نشان داده شده است که هر سه نمونه در طول موجی، نزدیک به ۴۰۰ نانومتر (ناحیه‌ی مرئی) بیشترین میزان جذب را دارند اما نمونه‌های A و B علیرغم میزان شکاف انرژی کمتر (شکل ۴)، در ناحیه‌ی مرئی دارای جذب کمتری نسبت به نمونه‌ی C می‌باشند. این امر ناشی از آن بوده که نمونه‌های A و B دارای ساختاری آمورف بوده و میزان زیادی از نور تابشی را از خود عبور می‌دهند.

با توجه به شکل ۶ مشخص است که میزان تخریب رنگزا توسط نمونه‌ی C در بازه‌ی زمانی یکسان نسبت به نمونه‌های A و B کاملاً بیشتر است. میزان تخریب رنگزا توسط نمونه‌ی C در بازه‌ی زمانی ۱۲۰ دقیقه برابر با ۵۶ درصد است درحالی‌که این میزان برای نمونه‌های A و B برابر با $16/74$ ٪ می‌باشد. این موضوع بیانگر آن بوده که نمونه‌ی C علی‌رغم شکاف انرژی بیشتر، فتوکاتالیست بهتری نسبت به نمونه‌های A و B می‌باشد. دلیل این امر آن بوده که خاصیت فتوکاتالیستی ذرات تنها با شاخص شکاف انرژی سنجیده نمی‌شود بلکه ذرات فتوکاتالیست می‌بایستی قادر به جذب میزانی از نور بوده تا حداقل انرژی لازم جهت جدا شدن الکترون از حفره و نهایتاً ایجاد جفت الکترون-حفره را بدست آورند. همچنین باید گفت که طبق مدل‌های محاسباتی و تجربی، میزان شکاف انرژی در کریستال‌های بزرگ دارای مقادیر کمتری نسبت به ذرات کوچک هستند که دلیل این امر ناشی از محدودیت بیشتر بر حرکت الکترون در ذرات کوچک می‌باشد [۲۴]. همچنین در این پژوهش، سینتیک تخریب رنگزا توسط هریک از نمونه‌ها بررسی شد. در جدول ۱ میزان ضرایب همبستگی و ثابت سرعت تخریب برای هریک از نمونه‌ها گزارش شده است.

با مشاهده‌ی جدول ۱ و ضرایب همبستگی مربوط به نمونه‌ها می‌توان نتیجه‌گیری کرد که سینتیک تخریب رنگزا توسط نمونه‌ها از سینتیک مرتبه‌ی اول تبعیت می‌کند. در شکل ۷ نمودار تخریب رنگزا از طریق واکنش مرتبه‌ی ۱ نشان داده شده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، چارچوب آلی-فلزی بر پایه‌ی آهن MIL53(Fe) با استفاده از نمک آهن نیترات در دمای‌های ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و با استفاده از روش سولوترمال تهیه گردید. سپس عملکرد فتوکاتالیستی آن‌ها جهت تخریب رنگزای متیلن بلو

۵- مراجع

- [1] Brasquet, P. L. Cloirec, Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat coloured wastewaters. *Separation and Purification Technology*. 31 (2003), 3-11.
- [2] G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I. Banat, R. Marchant, W. Smyth, Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied microbiology and biotechnology*. 56 (2001), 81-87.
- [3] C.I.Pearce, J.R.Lloyd, J.T.Guthrie, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes and pigments*. 58 (2003), 179-196.
- [4] C.C.Wang, J.R.Li, X.L.Lv, Y.Q. Zhang, and G.Guo, Photocatalytic organic pollutants degradation in metal-organic frameworks. *Energy & Environmental Science*. 7 (2014), 2831-2867.
- [5] A.O. Ibhaddon, and P. Fitzpatrick, Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts*. 3(2013), 189-218.
- [6] B.Merzouk, B. Gourich, K.madani, Ch.vial, A.Sekki, Removal of a disperse red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous electrocoagulation. A comparative study. *Desalination*. 272 (2011), 246-253.
- [7] M.Jahurul, D.Amaranatha Reddy, R.Ma, Y. Kim, T.K. Kim, Reduced-graphene-oxide-wrapped BiOI-AgI heterostructured nanocomposite as a high-performance photocatalyst for dye degradation under solar light irradiation. *Solid State Sciences*. 61 (2016), 32-39.
- [8] S.Ahluwalia, , N.T.Prakash, R.Prakash, B.Pal, Improved degradation of methyl orange dye using bio-co-catalyst Se nanoparticles impregnated ZnS photocatalyst under UV irradiation. *Chemical Engineering Journal*. 306 (2016), 1041-1048.
- [9] M.N.Chong, B.o Jin, C.W.Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*. 44 (2010), 2997-3027.
- [10] N.Stock, S. Biswas, Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chemical reviews*. 112 (2011), 933-969.
- [11] X.Liu, Syntheses, Structures and Properties of Metal-Organic Frameworks. Master Thesis, , Kentucky University, US, 2015
- [12] X.Yang, X.Qiang. "Bimetallic metal-organic frameworks for gas storage and separation, *Crystal Growth & Design*. 17 (2017), 1450-1455.
- [13] V.I. Isaeva, O. M. Nefedov, L. M. Kuřtov, Metal-Organic Frameworks-Based Catalysts for Biomass Processing. *Catalysts*. 8 (2018), 368.
- [14] Y. Zhao, L. Wang, N.N.Fan, M.L.Han, G.P.Yang, L.F.Ma, Porous Zn (II)-based metal-organic frameworks decorated with carboxylate groups exhibiting high gas adsorption and separation of organic dyes. *Crystal Growth & Design* 18 (2018), 7114-7121.
- [15] K.Vellingiri, D.W.Boukhvalov, S.K.Pandy, A.Deep, K.H.Kim, Luminescent metal-organic frameworks for the detection of nitrobenzene in aqueous media. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 245 (2017), 305-313.
- [16] L.Wang, M. Zheng, Z. Xie, Nanoscale metal-organic frameworks for drug delivery: a conventional platform with new promise. *Journal of Materials Chemistry B*. 6 (2018), 707-717.
- [17] A. Mercedes, E.Carbonell, B.Ferrer, X.Francesc, L.i.Xamena, H.Garcia, Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF). *Chemistry-A European Journal*. 13 (2007), 5106-5112
- [18] Q.Xia, X. Yu, H. Zhao, S. Wang, H. Wang, Z. Guo, H. Xing, Syntheses of novel lanthanide metal-organic frameworks for highly efficient visible-light-driven dye degradation. *Crystal Growth & Design*. 17 (2017), 4189-4195.
- [19] L.Qin, H.Z. Chen, J. Lei, Y.Q. Wang, T.Q. Ye, H.G.Zheng, Photodegradation of Some Organic Dyes over Two Metal-Organic Frameworks with Especially High Efficiency for Safranin T. *Crystal Growth & Design*. 17 (2017), 1293-1298.
- [20] C.Zhang, L.Ai, J. Jiang, Solvothermal synthesis of MIL-53 (Fe) hybrid magnetic composites for photoelectrochemical water oxidation and organic pollutant photodegradation under visible light. *Journal of Materials Chemistry A*. 3 (2015), 3074-3081.
- [21] Y.Horiuchi, T.Toyao, K.Miyahara, L.Zakary,

- D.D. Van, Y. Kamata, T.Kim, S. W. Lee, M. Matsuoka, Visible-light-driven photocatalytic water oxidation catalysed by iron-based metal-organic frameworks. *Chemical Communications*. 52 (2016), 5190-5193
- [22] P.Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. V.Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, Flexible porous metal-organic frameworks for a controlled drug delivery. *Journal of the American Chemical Society*. 130 (2008), 6774-6780.
- [23] P.Horcajada, C.Serre, G.Maurin, N. A.Ramsahye, F.Balas, M.V.Regí, M.Sebban, F.Taulelle, G.Férey, Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nature materials*. 9 (2010), 172-178.
- [24] K.F.Lin, H. M.Cheng, H.C.Hsu, L.J. Lin, W. F. Hsieh, Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method. *Chemical Physics Letters*. 409 (2005), 208-211