

Green Synthesis of Ce-UiO-66 MOFs for Removal of Congo Red from Water

Mohammad Sepehr Salimi¹, Hossein Molavi^{*2}

1- M. Sc. Graduate of Nano Chemistry, Institute for Advanced Studies in basic Sciences (IASBS), Zanjan, Iran.

2- Assistant Professor of Nano Chemistry, Institute for Advanced Studies in basic Sciences (IASBS), Zanjan, Iran.

E-mail: sepehrsalimi@iasbs.ac.ir, h.Molavi@iasbs.ac.ir

Abstract

Production of an adsorbent for water treatment with minimum energy, with a green method is the purpose of many researchers. MOFs (Metal-Organic frameworks) are a type of novel porous materials that have many applications in different fields. Owing to their outstanding properties such as high porosity, high specific surface area, these materials are able to be used in different applications such as energy storage, hydrogen storage, and to be applied as water pollutant adsorbents from wastewater. But many of them are unstable in water and their structure will collapse. A highly stable Cerium-based MOF (Ce-UiO-66 MOF) was synthesized in water in a short period of time via a green room temperature synthetic method, activated via methanol reflux for three days at 60 °C, and finally it was characterized. In this project anionic Congo red (CR) dye was used as a model pollutant to investigate the influence of different conditions on the adsorption performance of the resulting Ce-MOFs. XRD and FTIR analyses confirmed the successful synthesis and high stability of this adsorbent after soaking in methanol reflux at 60 °C. N₂ adsorption/desorption analysis showed that this MOF has a surface area of 572 m²/g and a pore volume of 0.38 cm³/g. The adsorption kinetic and adsorption isotherm of Ce-UiO-66 were described by the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm model, respectively. The prepared MOF showed good adsorption performance toward anionic CR dye. The highest adsorption capacity was measured to be about 400 mg/g after 2 h. The adsorption process was endothermic, and the adsorption capacity of CR was decreased in the presence of Cl⁻ ions. Additionally, in acidic condition adsorption of dye increased and in alkaline condition decreased. Accordingly, it can be proposed that it is possible to synthesize this adsorbent in industrial scale and it has good potential for water treatment process.

Keywords: Water treatment, Room temperature synthesis, Green adsorbent, Ce-UiO-66 MOF, Congo Red.

سنتز سبز Ce-Uio-66 MOFs برای حذف کنگورد از آب

محمد سپهر سلیمی^۱، حسین مولوی^{۲*}

۱- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد نانوشیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان

۲- استادیار نانوشیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان

پیام نگار: h.molavi@iasbs.ac.ir, sepehrsalimi@iasbs.ac.ir

چکیده

تولید یک جاذب برای تصفیه آب با حداقل انرژی، توسط یک روش سبز، هدف بسیاری از محققان است. MOFs (چارچوب‌های فلز-آلی) دسته‌ای از مواد متخلخل جدید هستند که کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف دارند. این دسته از مواد به علت داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد مانند تخلخل بالا، سطح ویژه زیاد، قابلیت استفاده به عنوان ذخیره کننده انرژی، ذخیره کننده هیدروژن و جاذب آلاینده‌های موجود در آب آلوده را دارند. اما بسیاری از آن‌ها در آب ناپایدار هستند و تخریب می‌شوند. چارچوب فلز-آلی بر پایه سریم (Ce-Uio-66) توسط یک روش سبز، در مدت زمان کوتاهی سنتز شد و سپس جهت فعال‌سازی، سه روز درون رفلاکس متانول در دمای 60°C قرار گرفت، و در نهایت خواص آن مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش رنگزای آنیونی کنگورد (CR) به عنوان آلاینده مدل برای بررسی عملکرد جذبی Ce-Uio-66 استفاده شد. آزمون‌های XRD و FTIR سنتز موفقیت آمیز و پایداری بالای جاذب را حتی بعد از قرارگیری در رفلاکس متانول به مدت سه روز، تایید می‌کنند. آزمون جذب/وا جذب نیتروژن سطح ویژه $572\text{ m}^2/\text{g}$ و حجم حفرات $0.38\text{ cm}^3/\text{g}$ را نشان داد. سینتیک جذب و ایزوترم جذب Ce-Uio-66 توسط مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه دوم و مدل ایزوترم لانگمویر قابل توصیف است. بیشترین ظرفیت جذب رنگزا بعد از ۲ ساعت در حدود 400 mg/g به دست آمد. فرایند جذب رنگزا گرماگیر بود و حضور یون کلر در محیط واکنش منجر به کاهش جذب رنگزای کنگورد شد. همچنین در pHهای اسیدی جذب رنگزا افزایش و در pHهای بازی کاهش یافت. بنابراین می‌توان بیان نمود که سنتز این جاذب در مقیاس صنعتی انجام پذیر است و پتانسیل خوبی برای فرایند تصفیه آب دارد.

کلید واژه: تصفیه آب، سنتز در دمای اتاق، جاذب سبز، چارچوب فلز-آلی Ce-Uio-66، کنگورد.

مقدمه

افزایش جمعیت جهان باعث آلودگی آب در سراسر جهان شده است. از طرفی تخلیه پساب شیمیایی صنایع مختلف منجر به آلودگی منابع آبی محدود روی زمین شده است. به همین دلیل دانشمندان سراسر جهان در تلاشند تا راه‌های جدیدی جهت بازیابی و احیای آب‌های آلوده بیابند. یکی از آلاینده‌های خطرناکی که بعد از ورود به منابع آبی و چرخه غذایی انسان باعث به وجود آمدن بیماری‌های مختلفی می‌شود، رنگزاهای آلی هستند که در پساب صنایعی مانند پلاستیک سازی، نساجی و کاغذ سازی به وفور یافت می‌شوند [۱]. به علت سمی بودن و حتی سرطان‌زا بودن این دسته از مواد، حذف این آلاینده‌ها از آب امر ضروری است [۲]. بسیاری از این رنگزاهای در برابر نور و عوامل اکسندنده پایدارند، بنابراین باید توسط جاذب مناسبی از آب جذب و حذف شوند. جاذب‌های مختلفی مانند زیست توده‌ها^۱، کربن فعال^۲ و یا زئولیت‌ها^۳ جهت جذب این مواد از آب وجود دارند [۳]. دسته‌ای از مواد بلورین متخلخل نیز وجود دارد که چارچوب‌های فلز-آلی^۴ نامیده می‌شوند، که به شبکه‌های کوئوردیناسیونی متخلخل^۵ یا پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل^۶ نیز معروف هستند [۴]. این دسته از مواد که دارای کاربردهای فراوانی در حوزه‌های جذب و ذخیره سازی گاز، ذخیره سازی انرژی، دارو رسانی، کاتالیست و فتوکاتالیست و غیره هستند، از به هم پیوستن خوشه‌های فلزی توسط لیگاندهای آلی به وجود می‌آیند. سطح ویژه زیاد، حجم حفرات بالا و قابلیت عامل‌دار کردن با گروه‌های عاملی مختلف و یا حتی قابلیت کامپوزیت کردن با مواد دیگر، باعث بهبود خواص آن‌ها در زمینه‌های مختلف می‌شود [۵].

یکی از بزرگترین معایب این دسته از مواد، ناپایداری شیمیایی آن‌ها در برابر مولکول‌های آب است، که باعث هیدرولیز و تخریب آن‌ها می‌گردد. اما گونه‌های محدودی از MOFs مانند ZIF، HKUST و UiO-66^۷ وجود دارند که پایداری خوبی در برابر مولکول‌های آب از خود نشان داده‌اند. در پژوهشی که توسط احمدی و همکاران انجام شد، مشخص شد که ساختار Zr-UiO-66 MOFs حتی بعد از قرارگیری در آب به مدت یکسال حفظ می‌شود و تخریب نمی‌گردد [۳]. کنگورد^۸ یک رنگزای آنیونی است که از آن در صنایع مختلف نساجی، پلاستیک سازی، چرم و غیره به صورت گسترده استفاده می‌شود و در صورت ورود به چرخه غذایی انسان باعث بروز بیماری‌های مختلفی می‌شود، از این رو الزامی است تا این آلاینده توسط روش مناسبی از منابع آبی حذف شود. برای جذب این آلاینده در این پژوهش از Ce-UiO-66 استفاده شده است که یکی از اعضای خانواده MOFs UiO-66 است. این MOF دارای همان پایداری و ویژگی‌های Zr-UiO-66 می‌باشد، اما تنها تفاوت این دو چارچوب در خوشه‌های فلزی آن‌ها است [۶]. از این رو در این پژوهش از Ce-UiO-66 MOFs جهت جذب رنگزای کنگورد استفاده شده است.

^۱ Biochar

^۲ Activated carbon

^۳ Zeolite

^۴ Metal-organic framework (MOF)

^۵ Porous coordination networks (PCNs)

^۶ Porous coordination polymers (PCPs)

^۷ University of Oslo (UiO)

^۸ Congo red (CR)

روش مرسوم سنتز MOFs روش حلال گرمایی^۱ است، که در این روش از یک حلال آلی سمی و گرانیقیمت مانند دی‌متیل-فرمامید^۲ برای انحلال پیش ماده‌های آلی و نمک فلزی استفاده می‌شود، و محلول به دست آمده درون اتوکلاو قرار می‌گیرد، و سپس بلورهای MOF در دما و فشار بالا در مدت زمان چند ساعت تا چند روز سنتز می‌شوند [۷]. در این روش دما عامل حیاتی و مهمی جهت سنتز این دسته از مواد است. دما در این فرایند تا بالاتر از دمای جوش حلال مورد نظر افزایش می‌یابد تا بلورهای MOF تحت فشار بالای درون اتوکلاو سنتز شوند. از این رو انتخاب حلال مناسب جهت سنتز این دسته از مواد برای انحلال پیش‌ماده‌ها چالش بزرگی است [۸]. از طرفی یون Ce(IV) در فرایند سنتز حلال گرمایی در ساختار این جاذب می‌تواند به عنوان عامل اکسنده عمل کند و باعث تشکیل رسوب سریم فومارات شود که این رسوب باعث انسداد حفرات MOF می‌شود و منجر به کاهش سطح ویژه و مختل کردن عملکرد MOF می‌گردد [۹]. اما برای حل این مشکلات در این پروژه، برای سنتز MOF Ce-Uio-66 به جای استفاده از حلال‌های سمی مانند DMF از آب به عنوان یک حلال سبز استفاده شده است، به علاوه که فرایند سنتز این جاذب بدون اعمال دما و فشار بالا و بدون استفاده از اتوکلاو انجام شده است، که باعث می‌شود سنتز این MOF به اهداف سنتز سبز و دوستدار محیط زیست نزدیک‌تر باشد.

با توجه به نتایج موجود در جدول ۲، می‌توان بیان کرد که سنتز این جاذب در شرایط مختلفی صورت گرفته است. به طور مثال، لی و همکاران اقدام به سنتز یک سری از X-Uio-66-Ce (X=Br, H, NO₂, CH₃) با استفاده از آب و سدیم‌پرکلرات-مونوهیدرات^۳ کردند، که در بازه بین ۶ تا ۱۰ ساعت سنتز شدند [۱۰]. در این پروژه علاوه بر استفاده از این روش برای سنتز جاذب، برای افزایش بهره‌وری و خروج پیش ماده‌های واکنش نداده از درون حفرات جاذب، جاذب سنتز شده بعد از شستوشو با حلال‌های مختلف، درون رفلاکس متانول در دمای ۶۰ °C به مدت سه روز قرار می‌گیرد. بعد از بررسی‌های مختلف، جاذب سنتز شده، توانست در مدت ۲ ساعت ۵۴ mg/g از آلاینده CR را جذب کند، به علاوه که حداکثر ظرفیت جذب آلاینده به ۳۷۱ mg/g رسید. در ادامه این پژوهش به بررسی اثر غلظت آلاینده، اثر زمان تماس در برابر آلاینده، اثر pH محیط و اثر غلظت نمک سدیم کلرید^۴ بر رفتار جذبی جاذب سنتز شده پرداخته می‌شود.

جدول ۱-مقایسه‌ای از شرایط سنتز و شستوشوی جاذب‌های سبز مختلف.

Table 1 -Comparison of synthesis conditions and used solvents for different green adsorbents.

Adsorbents	Surface area (m ² /g)	Used solvents	Synthesis methods	References
Ce-Uio-66	924	Water, DMF, and acetone	Solvothermal method at 100 °C for 360 min under ultrasonic in DMF/H ₂ O mixture as solvents	[11]
Ce-Uio-66	170	Water, DMF, and acetone	Solvothermal method at 100 °C for 180 min in DMF/H ₂ O mixture as solvents	[11]

^۱ Hydrothermal synthesis

^۲ N,N-Dimethylformamide (DMF)

^۳ Sodium perchlorate monohydrate (NaClO₄.H₂O)

^۴ Sodium chloride (NaCl)

Ce-UiO-66	1282	Water, DMF, and acetone	Solvothermal method at 100 °C for 15 min in DMF/H ₂ O mixture as solvents	[12]
Ce-UiO-66	560	Water, DMF, and chloroform	Solvothermal method at 50 °C for 30 min under ultrasonic in DMF/H ₂ O mixture as solvents	[13]
Ce-UiO-66	968	Water, DMF, and methanol	In H ₂ O/NaClO ₄ .H ₂ O mixture at room temperature for 6 h	[14]
Ce-UiO-66	554	Water, DMF, and ethanol	In H ₂ O at room temperature for 24 h min, using acetic acid as modulator	[7]
Ce-UiO-66	572	Water, DMF, ethanol and hot methanol	In H ₂ O/NaClO ₄ .H ₂ O mixture at room temperature for 6 h	This work

آزمایش‌های تجربی

مواد

مواد به کار رفته در این پروژه، نمک سریم آمونیوم نیترات^۱، لیگاند ترفتالیک اسید^۲، سدیم پرکلرات مونوهیدرات، DMF، اتانول، متانول، آب مقطر، سدیم هیدروکسید^۳، هیدروکلریک اسید^۴، NaCl و CR هستند. تمامی مواد از شرکت‌های تامین کننده مواد شیمیایی مانند Merck تهیه گردیده و جهت بهره برداری مجدداً خالص سازی نشده‌اند.

سنتز

جهت سنتز جاذب مورد نظر، ۸۴ mg سدیم پرکلرات مونوهیدرات، ۳۳ mg لیگاند BDC و ۱۱۰ mg سریم آمونیوم نیترات به mL ۱،۲ آب دیونیزه اضافه می‌شود. سپس محلول ایجاد شده به مدت ۶ ساعت در دمای محیط همزده می‌شود، تا نانوذرات به صورت کامل سنتز شوند [۱۴]. بعد از گذشت این زمان، MOF سنتز شده ابتدا با سانتریفیوژ از حلال جدا شده، سپس برای خروج پیش ماده‌های واکنش نداده ۳ بار با آب شسته شدند. در ادامه برای شستن لیگاندهای واکنش نداده و حذف آن‌ها از درون حفرات MOF، عملیات شستشو ۳ بار توسط حلال DMF تکرار شد. حلال DMF یک حلال آلی است که موجب انحلال لیگاند BDC و سریم آمونیوم نیترات می‌گردد، و در این پژوهش، از این حلال برای فعال سازی و خروج موثر پیش ماده‌های استفاده شده از درون حفرات جاذب سنتز شده، استفاده شده است. در مرحله‌ی آخر، جاذب سنتز شده، ۲ بار با اتانول شسته شد. بعد از مرحله شستشو، جهت فعال سازی MOFs، درون متانول به مدت سه روز در دمای ۶۰ °C تحت رفلکس هم خوردند، به این صورت که در هر روز متانول قبلی با متانول جدید توسط سانتریفیوژ جایگزین می‌شد. در نهایت بعد از سه روز، جاذب سنتز شده از حلال جدا شده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ °C درون آون خشک شد.

^۱ Ammonium Cerium(IV) Nitrate (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]

^۳ Sodium hydroxide (NaOH)

^۲ 1,4-Benzendicarboxylic acid or Terephthalic acid (BDC)

^۴ Hydrochloric acid (HCl)

مشخصه یابی

آزمون پراش اشعه ایکس^۱، توسط دستگاه (Philips, expert pro) به منظور حصول اطمینان از تشکیل MOF و شناسایی صفحات بلورین آن استفاده شده است. آزمون جذب و واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ K برای تخلخل سنجی و شناسایی اندازه حفرات، حجم حفرات و توزیع اندازه حفرات جاذب سنتز شده، توسط دستگاه (BELSORP-MAX BELMAX, Japan) انجام گرفت. آزمون تبدیل فوریه مادون قرمز^۲ برای مشخص کردن گروه‌های عاملی شیمی سطح Ce-UiO-66 توسط دستگاه (Bruker vector) انجام شد. دستگاه (Malvern Instruments, Worcestershire, Zetasizer) به منظور بررسی بار سطحی ذرات استفاده شد. تصویر برداری از جاذب سنتز شده توسط دستگاه (FESEM, TESCAN, MIRA3, Zech Republic) انجام گرفت. آزمون وزن سنجی حرارتی^۳ تحت جو نیتروژن توسط دستگاه (NETZSCH STA 409 PC/PG)، جهت بررسی پایداری حرارتی جاذب سنتز شده، انجام گرفت. غلظت رنگزای موجود در محیط توسط دستگاه UV-Vis (Varian Cary 100) در طول موج ماکزیمم (λ_{max}) ۵۰۰ nm تعیین شد.

آزمایش جذب آلاینده

فرایند جذب آلاینده در دمای محیط (25°C) در حضور محلول CR در غلظت‌های مختلف انجام شده است. این آلاینده که یک رنگزای آلی است، به عنوان آلاینده مدل در محیط آبی، جهت بررسی تاثیر پارامترهای مختلف (مانند تاثیر pH، غلظت نمک، دما و غیره) بر عملکرد جذب آلاینده توسط جاذب انتخاب شده است. برای بررسی تاثیر pH محیط، pH محلول‌های رنگزا توسط محلول‌های رقیق هیدروکلریک اسید و سدیم‌هیدروکسید در بازه pH بین ۲ تا ۱۱ تنظیم شده است. ذرات معلق جاذب درون محلول رنگزا، بعد از ۱۲۰ دقیقه هم خوردن در دمای محیط، توسط سانتریفیوژ از محلول جدا شده و غلظت رنگزای موجود در محلول با استفاده از نمودار کالیبراسیون رنگزای CR مشخص گردید. ظرفیت جذب تعادلی (Q_e (mg/g))، توسط معادله ۱ به دست می‌آید:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad \text{معادله ۱}$$

که در آن، C_0 و C_e (mg/L) به ترتیب غلظت رنگزا در زمان صفر (ابتدای واکنش) و غلظت نهایی رنگزا بعد از به تعادل رسیدن است. V (L) حجم محلول رنگزا و M (g) جرم جاذب استفاده شده در فرایند جذب می‌باشد [۱۵].

تاثیر زمان تماس بر جذب

برای بررسی مدت زمان تماس جاذب و آلاینده، ۲۰ mg از جاذب مورد نظر در تماس با ۵۰ mL محلول رنگزای CR، با غلظت ۲۰ mg/L قرار گرفت. با اضافه کردن محلول CR به جاذب، بعد از گذشت ۱۵ دقیقه، ۵ mL از محلول مورد نظر برداشته و درون سانتریفیوژ قرار گرفت. میزان جذب رنگزا (Q_t (mg/g)) بعد از هر مدت زمان مشخص، توسط معادله ۲ مشخص می‌شود.

^۱ X-ray diffraction (XRD)

^۲ Thermogravimetric analysis (TGA)

^۳ Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

این عمل به مدت ۲ ساعت و با فواصل زمانی ۱۵ دقیقه، ۱۵ دقیقه تکرار شد که در نهایت غلظت ۸ محلول بعد از آزمون سینتیک با دستگاه UV-Vis بررسی شد.

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad \text{معادله ۲}$$

از سه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول^۱ (معادله ۳)، شبه مرتبه دوم^۲ (معادله ۴) و نفوذ بین ذره‌ای^۳ (معادله ۵) برای توصیف برهمکنش میان جاذب و آلاینده استفاده شده است، که در آن، K_1 (1/min) ثابت سرعت شبه مرتبه اول، K_2 (g/mg.min) ثابت سرعت شبه مرتبه دوم، k_{id} (mg/g min^{1/2}) ثابت سرعت نفوذ بین ذره‌ای، و C (mg/g) مربوط به ضخامت لایه میانی است [۳].

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - K_1 t \quad \text{معادله ۳}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{معادله ۴}$$

$$Q_t = K_{id} t^{1/2} + C \quad \text{معادله ۵}$$

تاثیر غلظت آلاینده بر جذب

برای انجام این آزمون، ۵ mg جاذب همراه ۲۰ mL محلول با غلظت‌های مشخص ۲۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ mg/L به مدت ۲ ساعت هم خوردند. بعد از ۲ ساعت، محلول‌های رنگزا، جهت طیف‌گیری با دستگاه UV-Vis آماده شدند. برای انجام این آزمون از سه مدل ایزوترم لانگمویر^۴ (معادله ۶)، فروندلیچ^۵ (معادله ۷) و تمکین^۶ (معادله ۸) جهت توصیف نحوه برهمکنش آلاینده با جاذب، استفاده شده است.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad \text{معادله ۶}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad \text{معادله ۷}$$

$$Q_e = \frac{RT}{B_T} \ln(A_T C_e) \quad \text{معادله ۸}$$

که Q_m (mg/g) ظرفیت جذب حداکثری، K_L (L/mg) ثابت معادله لانگمویر، K_F (L/g) ثابت معادله فروندلیچ، و n_F شدت جذب، R ثابت جهانی گازها (۸,۳۱۴ J/mol.K)، T (K) دما، B_T (J/mol) و A_T (L/g) ثابت‌های معادله تمکین هستند [۱۶].

تاثیر pH محیط بر جذب آلاینده

برای مطالعه اثر pH بر عملکرد جاذب، pH محلول، توسط HCl و NaOH، تنظیم شد و فرایند جذب رنگزا برای ۲ ساعت در pHهای اسیدی و بازی، به همراه ۵ mg جاذب در محلول‌های با غلظت ۲۰ mg/L و حجم ۲۰ mL صورت گرفت.

^۱ Pseudo-first order

^۲ Pseudo-second order

^۳ Intra-particle diffusion

^۴ Langmuir

^۵ Freundlich

^۶ Temkin

تأثیر غلظت نمک بر جذب آلاینده

جهت بررسی اثرگذاری یون‌های موجود در محیط آبی بر فرایند جذب، فرایند جذب رنگزا در حضور نمک سدیم کلرید در این پروژه انجام گرفت. ۵ mg جذب، در حضور محلول‌های ۰/۳ و ۰/۵ mol/L از نمک فوق، ۲ ساعت فرایند جذب را جداگانه انجام دادند و در نهایت، غلظت محلول‌های به دست آمده با دستگاه UV-Vis بررسی شدند.

تأثیر دما بر جذب آلاینده

جذب رنگزا در سه دمای ۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۱۸ K به مدت ۲ ساعت، انجام شد و غلظت محلول رنگزا توسط دستگاه UV-Vis جهت بررسی عملکرد جذب در دماهای مختلف، بررسی شد.

بحث و نتیجه گیری

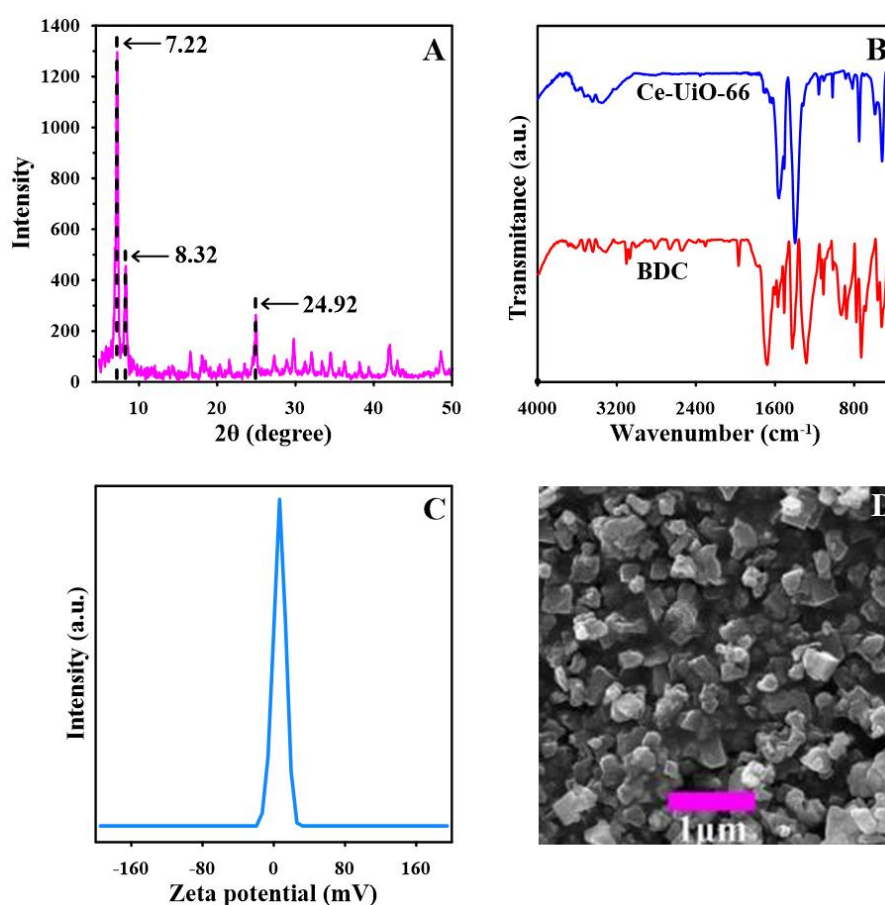
شناسایی جاذب سنتز شده

جهت بررسی صفحات بلورین جاذب سنتز شده و اطمینان حاصل کردن از موفقیت آمیز بودن جاذب سنتز شده، از آزمون XRD استفاده شده است. با توجه به پیک‌های شاخص صفحات بلورین در $2\theta = 7,22^\circ$ ، $8,32^\circ$ و $24,92^\circ$ و مقایسه این پیک‌ها با آنچه در مقالات ذکر شده است، می‌توان به سنتز موفقیت‌آمیز جاذب مورد نظر با استفاده از آب به عنوان حلال در توپولوژی مکعب مرکز وجوه پر^۱ پی برد [۱۷]. همچنین نتایج به دست آمده از آزمون XRD در شکل ۱-A نشان می‌دهد که جاذب سنتز شده حتی بعد از شستشو با حلال‌های مختلف و بعد از قرارگیری در رفلکس متانول در دمای 60°C به مدت سه روز، همچنان پایدار است و ساختار بلورین آن دستخوش تغییر نشده است.

از مقایسه نتیجه آزمون FTIR که در شکل ۱-B نشان داده شده است، با نتایج دیگر مقالات، می‌توان به موفقیت آمیز بودن فرایند سنتز این جاذب پی برد. پیک‌های موجود در حدود 516 cm^{-1} و 746 cm^{-1} ، مربوط به حالت‌های ارتعاشی مختلف کوئوردیناسیونی پیوند Ce-O می‌شوند، که نشان از کوئوردیناسیون خوشه‌های $\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{+12}$ با گروه‌های عاملی مولکول‌های BDC است. پیک موجود در حدود 815 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند C-H حلقه‌ی بنزنی لیگاند BDC است. همچنین پیک موجود در حدود 1505 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش (C=C) حلقه‌ی آروماتیک لیگاند BDC است، وجود لیگاند در ساختار جاذب را تایید می‌کند. علاوه بر این، در حدود 1650 cm^{-1} پیک ارتعاشی کششی نامتقارن گروه عاملی -COO- لیگاندهای BDC دیده می‌شود که کوئوردیناسیون موفقیت‌آمیز خوشه‌های Ce با لیگاندهای آلی را تایید می‌کند. دیگر پیک‌های پهن کششی موجود در بازه 3200 تا 3600 cm^{-1} می‌تواند مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های O-H مولکول‌های آب جذب شده درون ساختار باشد، که با گروه‌های قطبی جاذب پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهند [۱۰، ۱۸].

^۱ Face-Centered Cubic (FCC)

برای بررسی بار سطحی جاذب سنتز شده از آنالیز زتا پتانسیل استفاده شده است (شکل ۱-۲C)، که با توجه به نتایج این آزمون بار سطحی چارچوب مورد نظر در این پروژه ۶,۴ mV می‌باشد. تصویر FESEM جاذب سنتز شده، در شکل ۱-۲D آورده شده است، که نشان می‌دهد اندازه ذرات جاذب سنتز شده کمتر از ۵۰۰ nm است. مورفولوژی دیده شده برای جاذب سنتز شده به صورت هشت وجهی نامنظم، با کمی کلوخگی در بعضی از قسمت‌ها است، که این کلوخگی به علت ناپایداری ذرات سنتز شده در اندازه نانو می‌باشد.

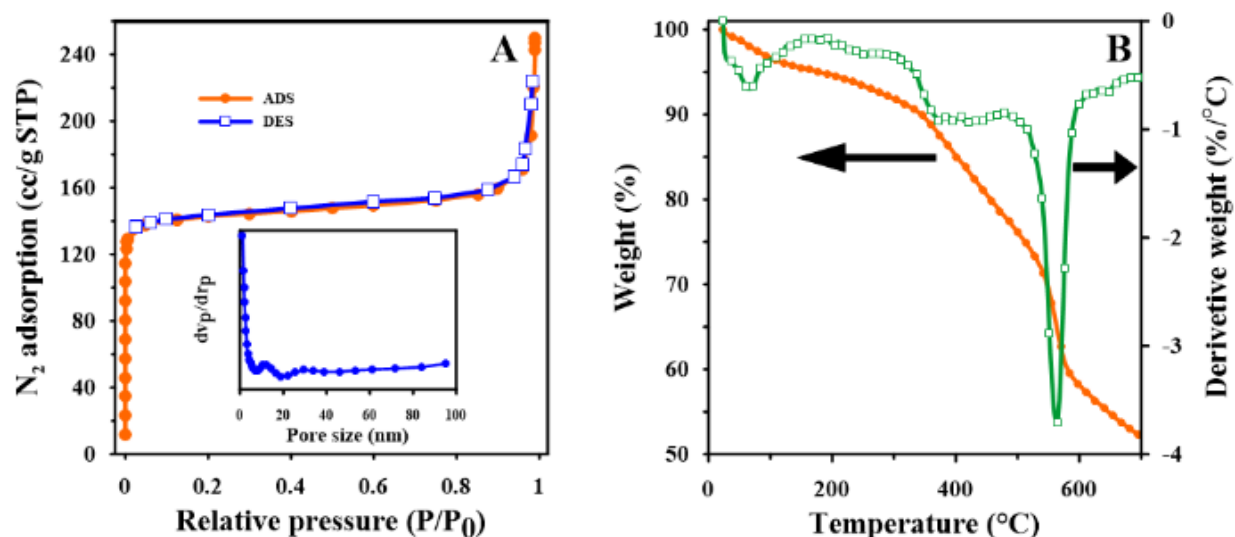


شکل ۱-۲ طیف (A) XRD، (B) FTIR، (C) زتا پتانسیل و (D) تصویر FESEM Ce-Uio-66.

Figure 1 - (A) XRD, (B) FTIR, (C) Zeta potential, and (D) FESEM image of Ce-Uio-66.

شکل ۱-۲A نتایج آزمون جاذب/واجذب نیترژن در دمای ۷۷ K را نشان می‌دهد. با توجه به ایزوترم جذب/واجذب نیترژن که ایزوترم نوع (I) را نشان می‌دهد، می‌توان دریافت که در ساختار جاذب سنتز شده حفرات میکرو وجود دارند [۴، ۱۹]. از طرفی نتایج این آزمون نشان می‌دهد که جاذب سنتز شده دارای سطح ویژه $572 \text{ m}^2/\text{g}$ ، حجم حفرات $0.38 \text{ cm}^3/\text{g}$ و میانگین اندازه حفرات 2.6 nm است. برای بررسی پایداری حرارتی جاذب سنتز شده از آزمون TGA استفاده شده است. با توجه به نتایج این آزمون که در شکل ۱-۲B نمایش داده شده، می‌توان شاهد ۳ کاهش وزن بود، که کاهش وزن اول در حدود 100°C رخ می‌دهد، که ناشی از تبخیر آب به دام افتاده درون حفرات MOF سنتز شده است. کاهش وزن بعدی در دمای بین 200°C تا 300°C اتفاق می‌افتد، که این کاهش وزن به علت تبخیر مولکول‌های DMF از حفرات جاذب است، سومین کاهش وزن در دمای بالاتر

از 500°C رخ داده است، که مربوط به تخریب ساختار جاذب در این دما است، که در ابتدا BDC تخریب می‌شود و آنچه باقی می‌ماند سریم‌اکسید است که به عنوان خاکستر باقی مانده از جاذب سنتز شده در این دما وجود دارد [۲۰].



شکل ۲- نتایج آزمون (A) جذب/وا جذب نیتروژن و (B) طرح‌های TGA Ce-UiO-66 MOF.

Figure 2 – (A) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (B) TGA plots of Ce-UiO-66 MOF.

از مقایسه سطح ویژه جاذب‌های دیگر و جاذب سنتز شده در این پروژه، که نتایج آن به صورت خلاصه در جدول ۲ ذکر شده است، می‌توان نتیجه گرفت که جاذب سنتز شده نسبت به جاذب‌های دیگر، دارای سطح ویژه قابل قبولی است که این می‌تواند زمینه‌ای برای سنتز و توسعه MOFهای دیگر با این روش، در مقیاس صنعتی باشد.

جدول ۲- مقایسه‌ای از سطح ویژه‌ی جاذب‌های مختلف با جاذب این پروژه.

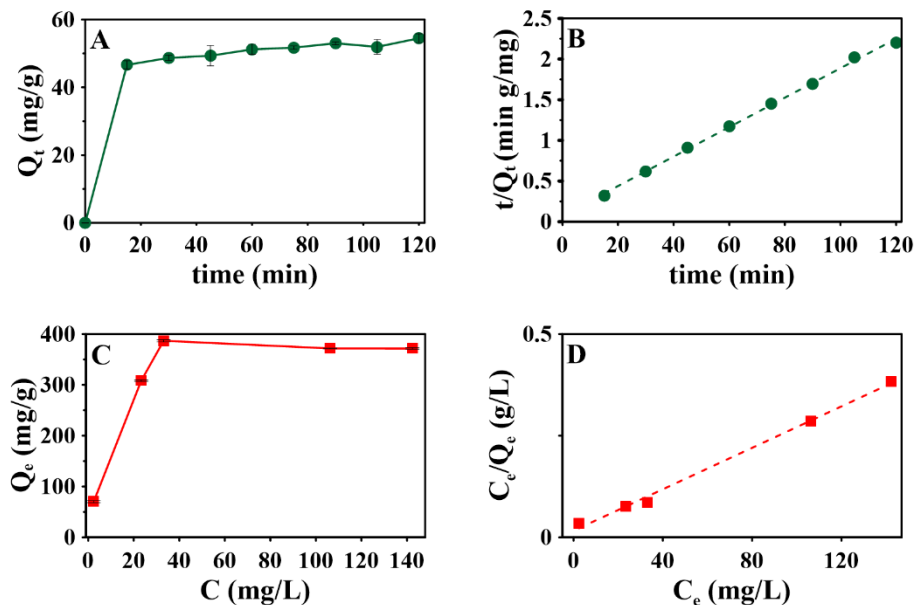
Table 2 - Comparison of the specific surface area of various adsorbents with the adsorbent of this work.

Adsorbents	Surface area (m^2/g)	References
Ce-UiO-66	1084	[21]
UiO-66-NH ₂	890	[22]
Ce-UiO-66-NH ₂	458	[22]
Ce-UiO-66	1101	[6]
Ce-UiO-66-OH	308	[23]
Ce-UiO-66	266-529	[24]
Ce-UiO-66	572	This work

عملکرد جذبی Ce-UiO-66

عوامل مختلفی مانند وجود نمک‌های مختلف، دمای محیط و حتی pH آب بر فرایند جذب آلاینده توسط جاذب تاثیرگذار است، به همین دلیل جهت بررسی عوامل تاثیرگذار بر فرایند جذب در ابتدا مدت زمان جذب حداکثری آلاینده توسط جاذب (سینتیک جذب) بررسی شده است. طبق نتایج مشخص شده این آزمون در شکل ۳-۳ A می‌توان دریافت که در ابتدای ۱۵ دقیقه اول ظرفیت جذب رنگزای CR به حداکثر رسیده است. برای توصیف چگونگی برهمکنش جاذب و جذب شونده از سه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ بین ذره‌ای استفاده شده است. طبق جدول ۳ جدول ۳ و شکل ۳-۳ B نتایج به دست آمده از این سه مدل نشان می‌دهد که معادله شبه مرتبه دوم با مقدار $R^2 > 0.99$ نحوه برهمکنش بین رنگزا و جاذب را بهتر توصیف می‌کند. بر طبق فرضیات این معادله می‌توان نتیجه‌گیری کرد که مرحله تعیین کننده سرعت توسط جاذب سنتز شده، یک فرایند شیمیایی است [۲۵].

در ادامه به بررسی اثر غلظت رنگزا (ایزوترم جذب) پرداخته می‌شود. در این قسمت مقدار مشخصی از جاذب به همراه محلول حاوی رنگزا در بازه غلظت ۲۰ تا ۲۰۰ mg/L به مدت ۲ ساعت جداگانه هم می‌خورند، که نتایج آن در شکل ۳-۳ C قابل مشاهده است. در این بخش از پژوهش نیز برای بررسی مکانیسم جذب رنگزا توسط جاذب از سه مدل ایزوترم فروندلیچ، لانگمویر و تمکین استفاده شده است، که مقدار $R^2 > 0.99$ (شکل ۳-۳ D) و نزدیکی مقادیر ظرفیت جذب (Q_e) تجربی و محاسبه شده (جدول ۴)، نشان می‌دهد، داده‌های تجربی با مدل ایزوترم لانگمویر همخوانی بالایی دارد. بر طبق فرضیات این معادله، فرایند جذب تک لایه بوده و سطح جاذب یکنواخت است و انرژی جایگاه‌های جذب با یکدیگر برابرند و بر همدیگر تاثیرگذار نیستند [۲۶، ۲۷].



شکل ۳-۳ نتایج (A) سینتیک جذب (B) نمودار شبه مرتبه دوم (C) آزمون ایزوترم و (D) نمودار لانگمویر.

Figure 3 - Results of (A) Adsorption Kinetic (B) pseudo-second-order diagram, (C) adsorption isotherm, and (D) Langmuir diagram.

جدول ۳-۳ خلاصه‌ای از محاسبات آزمون سینتیک.

Table 3- Summary of calculated kinetic parameters.

Kinetics models	Parameters	
Pseudo-first-order	R^2	0.8014
	K_1 (1/min)	-0.0196
	Q_e (mg/g)	8.81
Pseudo-second-order	R^2	0.9982
	K_2 (g/mg min)	0.0042
	$Q_{e,cal}$ (mg/g)	55.24
	$Q_{e,ex}$ (mg/g)	54.48
Intra-particle diffusion	R^2	0.9392
	K_{id} (mg/g min ^{1/2})	1.0075
	C (mg/g)	42.91

جدول ۴- خلاصه ای از محاسبات ایزوترم.

Table 4 - Summary of calculated isotherm parameters.

Isotherm models	Parameters	
Freundlich	R^2	0.8223
	K_F (L/g)	62.84
	N_F	2.42
Langmuir	R^2	0.9958
	K_L (L/mg)	0.15
	$Q_{max,cal}$ (mg/g)	400
	$Q_{max,exp}$ (mg/g)	371
Temkin	R^2	0.8398
	B_T (J/mol)	32.83
	A_T (L/g)	1.76

طبق جدول ۵ جدول ۵ ظرفیت جذب رنگزای این پروژه نشان می‌دهد این جاذب از ظرفیت جذب بالایی برای جذب رنگزای آنیونی CR برخوردار است.

جدول ۵- مقایسه‌ای از ظرفیت جذب جاذب این پروژه با جاذب‌های دیگر.

Table 5 - Comparison of the adsorption capacity of the adsorbent of this work with other adsorbents.

Adsorbents	Q _e (mg/g)	Conditions	References
UiO-66	493	-	[28]
UiO-66	283	t=240 min, pH=7, T=35 °C	[29]
Ce-UiO-66	793	t=120 min, pH=5, T=25 °C	[6]
MOP@Ei2-1	27	t=7600 min, pH=7, T=25 °C	[30]
MOF-235	1250	t=120 min, pH=7, T=25 °C	[31]
SCNU-Z1-Cl	585	t=1440 min, pH=7, T=25 °C	[32]
Ce-UiO-66	400	t=120 min, pH=7, T=25 °C	This work

اثر دما بر عملکرد جذبی جاذب

اثر دما بر میزان جذب آلاینده در سه دمای ۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۱۸ K مورد بررسی قرار گرفت. رسم نمودار $\ln \frac{Q_e}{C_e}$ بر حسب T، انجام شد. در ادامه مقادیر آنتروپی^۱ (ΔS) (J/mol K) و آنتالپی^۲ (ΔH) (kJ/mol) توسط معادله ۹ و انرژی آزاد گیبس^۳ (ΔG) (kJ/mol) توسط معادله ۱۰ محاسبه شدند [۳۳].

$$\ln \frac{Q_e}{C_e} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad \text{معادله ۹}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{معادله ۱۰}$$

با توجه به نتایج این بخش از پروژه، فرایند جذب رنگزا توسط جاذب یک فرایند گرماگیر است و مقدار آنتالپی جذب مثبت می‌باشد ($\Delta H > 0$). مقادیر ذکر شده در جدول ۶ نشان می‌دهد که مقدار انرژی آزاد گیبس ($\Delta G > 0$) منفی شده است، که این به خود به خودی بودن فرایند جذب، اشاره دارد. مقدار مثبت آنتروپی سیستم ($\Delta S > 0$) نشان می‌دهد که بی‌نظمی سیستم بعد از جذب مولکول‌های رنگزا و واجذب بیشتر مولکول‌های آب بیشتر شده است [۳۴].

جدول ۶- پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده برای جذب CR روی Ce-UiO-66 MOF.

Table 6- Calculated thermodynamic parameters for the adsorption of CR over the Ce-UiO-66 MOF.

Temperature (K)	Q _e (mg/g)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol K)	ΔH^0 (kJ/mol)
298	70.29	-0.008	261.13	69.76
308	74.14	-0.010		
318	78.17	-0.013		

^۱ Entropy

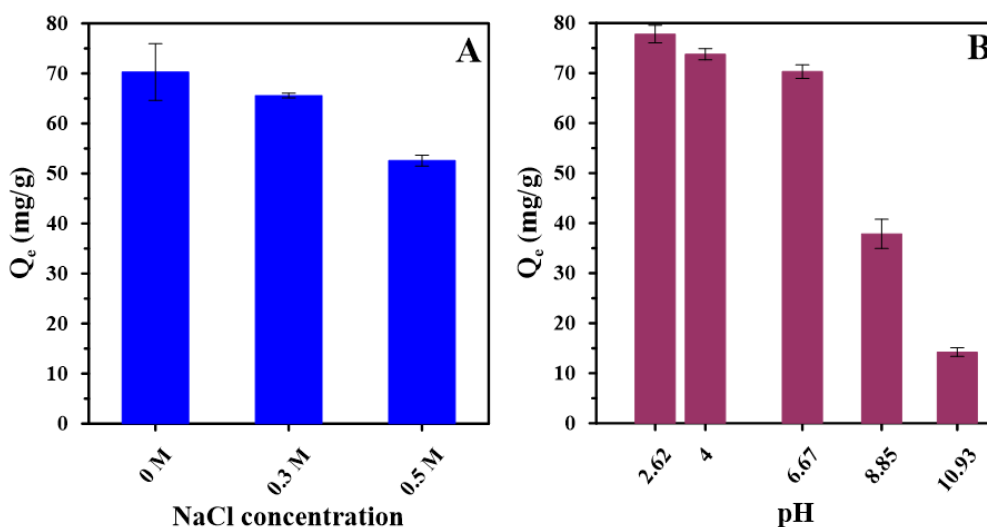
^۲ Gibbs free energy

^۳ Enthalpy

اثر قدرت یونی و pH محیط بر عملکرد جاذب

حضور یون‌های آزاد در محیط آب و pH محیط، تاثیر زیادی بر عملکرد جاذب آلاینده دارد، در همین راستا برای بررسی اثرات شرایط ذکر شده، از نمک سدیم کلرید برای بررسی عملکرد جاذب در حضور یون کلر استفاده شده است. با توجه به نتایج آنالیز زتا پتانسیل، بار سطحی جاذب سنتز شده مثبت می‌باشد و رنگزای CR مورد استفاده در این پروژه، یک آلاینده آنیونی می‌باشد و بر همین اساس جاذبه الکترواستاتیکی یکی از عوامل مهم در جهت جذب آلاینده توسط جاذب از محیط آبی است. اما با حضور یون کلر منفی در محیط آبی، برهمکنش میان جاذب و جذب شونده دسوخوش تغییر می‌گردد، چرا که با حضور یون کلر در آب، میان یون کلر و سطح جاذب یک جاذبه الکترواستاتیکی صورت می‌گیرد و با اشغال جایگاه‌های مثبت جاذب، جاذبه الکترواستاتیکی برای جذب آلاینده کاهش می‌یابد. از مقایسه میزان جذب آلاینده در عدم حضور و در حضور غلظت‌های ۰,۳ و ۰,۵ mol/L نمک سدیم کلرید، که در شکل A-۴ نشان داده شده است، می‌توان به اثر این یون بر عملکرد جاذب و کاهش میزان جذب رنگزای CR پی برد [۲۰].

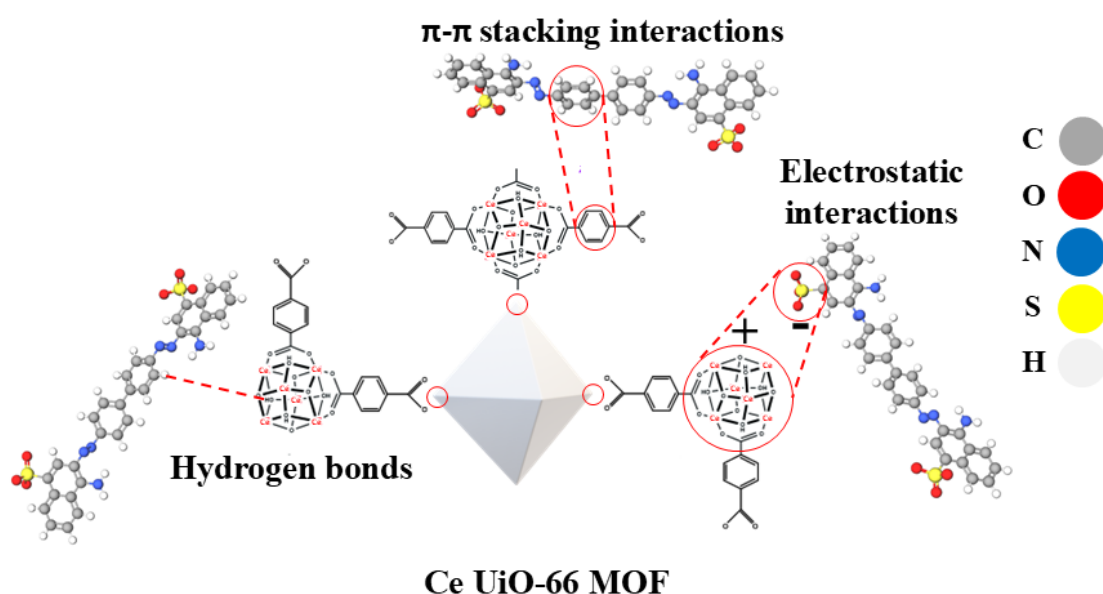
pH محیط یکی دیگر از مهمترین عوامل تاثیر گذار است که باعث تغییر رفتار جاذب برای جذب آلاینده می‌شود. عملکرد جاذب آلاینده توسط جاذب در بازه ۱۱ تا pH=۲ مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل B-۴، با کاهش pH روند جذب رنگزا افزایشی است به صورتی که در pH=۲ میزان جذب رنگزا به حداکثر می‌رسد که این به دلیل وجود جاذبه الکترواستاتیکی قوی بین جاذب و جذب شونده است. حضور یون H^+ در محیط واکنش منجر به پروتونه شدن سطح جاذب و مثبت شدن بار سطحی جاذب می‌شود، از آنجایی که CR یک رنگزای آنیونی است، در pHهای اسیدی میزان جذب رنگزا به حداکثر می‌رسد. اما با افزایش pH محیط، میزان جذب رنگزا کاهش می‌یابد. با توجه به این که بار سطحی جاذب سنتز شده در pHهای قلیایی تغییر می‌کند، یک دافعه الکترواستاتیکی بین جاذب و آلاینده به وجود می‌آید که منجر به کاهش جذب آلاینده در pHهای بالاتر می‌گردد [۲۶، ۲۷، ۳۵].



شکل ۴- نتایج (A) بررسی عملکرد جاذب در حضور نمک و (B) تاثیر pH بر ظرفیت جذب آلاینده جاذب.

Figure 4 - Effects of (A) salt concentration and (B) pH on the adsorption capacity of adsorbent.

با توجه به مطالب گفته شده، مکانیسم اصلی جذب رنگزا بین جاذب و جذب شونده، که در شکل ۵ خلاصه شده است، توسط برهمکنش الکترواستاتیک توصیف می‌شود. حضور یون‌های منفی در محیط واکنش (یون OH^- و Cl^-) قدرت جذب رنگزا را کاهش می‌دهند، اما فرایند جذب رخ می‌دهد که این پدیده، موید این نکته است که مکانیسم‌های دیگری غیر از برهمکنش الکترواستاتیک در فرایند جذب این آلاینده دخیل هستند. این برهمکنش‌ها می‌توانند برهمکنش‌های π - π در اثر وجود حلقه‌های بنزنی روی ساختار مولکولی رنگزای CR و لیگاند BDC باشند، از طرفی وجود پیوند هیدروژنی بین گروه‌های عاملی -OH خوشه‌های فلزی MOF و گروه‌های عاملی قطبی رنگزای CR نیز می‌تواند یکی دیگر از برهمکنش‌های احتمالی جهت جذب آلاینده باشد [۲۰].



شکل ۵- خلاصه ای از مکانیزم‌های جذب رنگزا.

Figure 5- Summary of dye adsorption mechanisms.

نتیجه گیری

در این پروژه با استفاده از روش سنتز در دمای اتاق، با صرف انرژی پایین و در مدت زمان کوتاه اقدام به سنتز یک جاذب پایدار در آب شده است، که برای فعال‌سازی و افزایش بهره‌وری جاذب سنتز شده، سه روز در دمای 60°C تحت رفلکس قرار گرفت، که با توجه به نتایج آزمون XRD و FTIR، سنتز این جاذب موفقیت آمیز بوده است. هم‌ینطور آزمون TGA، نشان داد که MOF سنتز شده با این روش، از پایداری حرارتی مطلوبی برخوردار است. نتایج تخلخل سنجی نیز نشان داد که جاذب سنتز شده دارای سطح ویژه $572\text{ m}^2/\text{g}$ است. از این روش سنتز می‌توان برای سنتز جاذب‌های دیگر، و همچنین برای جذب طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های دیگر استفاده کرد. از طرفی با توسعه این روش در مقیاس صنعتی، می‌توان طیف گسترده‌ای از MOFs مختلف نه فقط برای تصفیه آب، بلکه برای کاربردهای دیگر نیز توسعه داد. جاذب مورد نظر عملکرد مطلوبی در برابر جذب رنگزای آنیونی CR از خود نشان داد، حداکثر ظرفیت جذب آلاینده بعد از ۲ ساعت به 371 mg/g رسید. از مقایسه نتایج این

پروژه با نتایج دیگر پروژه‌ها می‌توان دریافت که جاذب سنتز شده ظرفیت جذب بالایی را از خود نشان داده است. نتایج آزمون سینتیک و ایزوترم نشان داد که فرایند جذب به ترتیب توسط مدل‌های شبه مرتبه دوم و لانگمویر قابل پیش‌بینی است. همچنین مشخص شد که فرایند جذب رنگزا به صورت گرماگیر است و حضور یون کلر در محیط واکنش، باعث کاهش جذب رنگزای آنیونی CR می‌شود. مکانیسم جذب رنگزا توسط برهمکنش‌های الکترواستاتیک، نفوذ درون حفرات جاذب، برهمکنش‌های π - π و پیوند هیدروژنی قابل توصیف است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مایلند از معاونت پژوهشی دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان (IASBS) برای تأمین مالی این تحقیق تشکر کنند. این کار همچنین توسط بنیاد ملی علم ایران (INSF) با شماره گرنت ۴۰۴۰۲۱۱۳ حمایت مالی شده است. نویسندگان از حمایت آنها صمیمانه قدردانی می‌کنند.

مراجع

- [1] Zhao, D., & Cai, C. (2021). Cerium-based UiO-66 metal-organic framework for synergistic dye adsorption and photodegradation: a discussion of the mechanism. *Dyes and Pigments*, 185, 108957.
- [2] Rojas, S., & Horcajada, P. (2020). Metal-organic frameworks for the removal of emerging organic contaminants in water. *Chemical Reviews*, 120(16), 8378–8415.
- [3] Ahmadijokani, F., Arandiyani, H., Li, X., Wu, K., Li, Q., Zang, H., Al-Ankoudi, H., Yu, Z., ZareNezhad, B., & Wu, X. (2020). Superior chemical stability of UiO-66 metal-organic frameworks (MOFs) for selective dye adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 399, 125346.
- [4] Molavi, H., & Salimi, M. S. (2023). Green Synthesis of Cerium-Based Metal-Organic Framework Ce-UiO-66 MOF for Wastewater Treatment. *Langmuir*, 39(49), 17798–17807.
- [5] Molavi, H. (2025). Cerium-based metal-organic frameworks: Synthesis, properties, and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 527, 216405.
- [6] Rego, G., Sriram, K. V. A., Jung, H.-Y., Kurkuri, M. D., & Kigga, M. (2021). Cerium based UiO-66 MOF as a multipollutant adsorbent for universal water purification. *Journal of Hazardous Materials*, 416, 125941.
- [7] Yassin, A. M., Tadesse, M., & Sánchez-Sánchez, M. (2021). Room temperature synthesis of high-quality Ce (IV)-based MOFs in water. *Microporous and Mesoporous Materials*, 324, 111303.
- [8] U; Dehloon et al., "Metal-organic-frameworks (MOFs) advanced synthetic strategies and applications, including light emitting diodes, solar cells and photodetectors," *Reviews in Inorganic Chemistry*, no. 0, 2025.

- [9] Karimi, H.-G., et al. (2022). Room temperature aqueous synthesis of Ce (IV)-MOFs with UiO-66 architecture and their photocatalytic decarboxylative oxygenation of arylacetic acids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 346, 112257.
- [10] Zhou, Y., et al. (2024). A facile synthesis of a Ce-based MOF at room temperature for effective adsorption of methylene blue. *CrystEngComm*, 26(14), 2009–2017.
- [11] Karimi, M., Mohebbali, H., Sadeghi, S., Safarifard, V., Mahjoub, A., & Heydari, A. (2021). Additive-free aerobic CH oxidation through a defect-engineered Ce-MOF catalytic system. *Microporous and Mesoporous Materials*, 322, 111054.
- [12] Lammert, M., et al. (2015). Cerium-based metal organic frameworks with UiO-66 architecture: synthesis, properties and redox catalytic activity. *Chemical Communications*, 51(63), 12578–12581.
- [13] Stawowy, M., et al. (2019). The impact of synthesis method on the properties and CO₂ sorption capacity of UiO-66 (Ce). *Catalysts*, 9(4), 309.
- [14] Li, K., Yang, J., & Gu, J. (2019). Salting-in species induced self-assembly of stable MOFs. *Chemical Science*, 10(22), 5743–5748.
- [15] Molavi, H., & Saeedi, S. (2025). Water-based room-temperature synthesis of Ce-BDC-MOFs using different additives: a comprehensive investigation on properties and tetracycline adsorption performance. *Journal of Materials Chemistry A*. <https://doi.org/10.1039/D5TA07787G>
- [16] Sahoo, T. R., & Prelot, B. (2020). Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: The perspective role of nanomaterials and nanotechnology. In *Nanomaterials for the detection and removal of wastewater pollutants* (pp. 161–222). Elsevier.
- [17] Tati, A., Ahmadipouya, S., Molavi, H., Mousavi, S. A., & Rezakazemi, M. (2023). Efficient removal of organic dyes using electrospun nanofibers with Ce-based UiO-66 MOFs. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 266, 115584.
- [18] Qin, H., et al. (2024). Defective UiO-66 metal–organic gels for optimizing gaseous toluene capture. *Journal of Colloid and Interface Science*, 655, 23–31.
- [19] Darvish, A., Jahangiri, M., Mansour, & Zarghami, R. (2021). Nanostructure characterization and assembly of UiO-66 metal-organic framework. *Iranian Chemical Engineering*. In Persian. <https://doi.org/10.22034/ijche.2021.261027.1077>
- [20] Molavi, H., & Salimi, M. S. (2025). Investigation the effect of exchange solvents on the adsorption performances of Ce-MOFs towards organic dyes. *Scientific Reports*, 15(1), 7074.
- [21] Bakuru, V. R., Churipard, S. R., Maradur, S. P., & Kalidindi, S. B. (2019). Exploring the Brønsted acidity of UiO-66 (Zr, Ce, Hf) metal–organic frameworks for efficient solketal synthesis from glycerol acetalization. *Dalton Transactions*, 48(3), 843–847.

- [22] Liu, M., Li, S., Tang, N., Wang, Y., Yang, X., & Wang, S. (2020). Highly efficient capture of phosphate from water via cerium-doped metal-organic frameworks. *Journal of Cleaner Production*, 265, 121782.
- [23] Ghadim, E. E., Walker, M., & Walton, R. I. (2023). Rapid synthesis of cerium-UiO-66 MOF nanoparticles for photocatalytic dye degradation. *Dalton Transactions*, 52(32), 11143–11157.
- [24] Molavi, H., & Saeedi, S. (2025). Water-born MOFs at room temperature as green adsorbents. *Microporous and Mesoporous Materials*, 113809.
- [25] Yousefi Amiri, T., & Bagheri, M. (2025). Removal of methylene blue by silica aerogel by surface adsorption method. *Iranian Chemical Engineering, Advance online publication*, 7–20. In Persian. <https://doi.org/10.22034/ijche.2025.492488.1472>
- [26] Samareh Mohsen Beigi, F., Shamspour, T., Mostafavi, A., & Seljooghi, E. (2018). Application of mint plant wastes for removal of copper and zinc ions from aqueous solutions. *Iranian Chemical Engineering, Advance online publication*, 44–56. In Persian.
- [27] Sedighi, M. (2022). Removal of sulfate and nitrate ions from aqueous solutions using modified clinoptilolite in the surface adsorption process. *Iranian Chemical Engineering, Advance online publication*, 7–20. In Persian. <https://doi.org/10.22034/ijche.2021.283820.1111>
- [28] Yang, J.-M. (2017). A facile approach to fabricate an immobilized-phosphate zirconium-based metal-organic framework composite (UiO-66-P) and its activity in the adsorption and separation of organic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 505, 178–185.
- [29] Han, Y., et al. (2017). In situ synthesis of titanium doped hybrid metal–organic framework UiO-66 with enhanced adsorption capacity for organic dyes. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 4(11), 1870–1880.
- [30] Amayuelas López, E., Fidalgo Marijuan, A., Bazán Blau, B. d. P., Urtiaga Greaves, M. K., Barandika Argoitia, M. G., & Arriortua Marcaida, M. I. (2016). Cu^{II}-based metal-organic nanoballs for very rapid adsorption of dyes and iodine. *CrystEngComm*, 18(10), 1709–1712.
- [31] Wang, H., et al. (2019). Membrane adsorbers with ultrahigh metal-organic framework loading for high flux separations. *Nature Communications*, 10(1), 4204.
- [32] Deng, S.-Q., et al. (2019). Hydrolytically stable nanotubular cationic metal–organic framework for rapid and efficient removal of toxic oxo-anions and dyes from water. *Inorganic Chemistry*, 58(4), 2899–2909.
- [33] Salimi, F., Salimi, J., & Marali, M. J. (2018). Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions using an adsorbent derived from oak pulp. *Iranian Chemical Engineering, Advance online publication*, 6–14. In Persian.
- [34] Ghorbani, A., Mousavi, S. A., & Molavi, H. (2025). A comparative study on the stability and adsorption capacity of Cerium- and Zirconium-Based UiO-66-NH₂ MOFs. *Langmuir*, 41(30), 19776–19788.

[35] Pourbaba, M., & Soleimani, M. (2023). A review on the application of hydrodynamic cavitation method in combination with other advanced oxidation processes for dye removal. *Iranian Chemical Engineering, Advance online publication*, 71–89. In Persian.
<https://doi.org/10.22034/ijche.2023.359382.1232>