

Evaluation of Malachite Green Dye Removal Efficiency from Aqueous Solutions Using Metal–Organic Frameworks

Naim Kazemian¹, Mahmoud Shams^{2*}, Mojtaba Davoudi^{2*}, Sajjad Rahimi³

1. Master's student, Department of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Faculty of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.
2. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran. (Corresponding Author) ShamsMH@mums.ac.ir, davoudimj@gmail.com
3. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences, Torbat Heydariyeh, Iran.

#Mahmoud Shams and Mojtaba Davoudi contributed equally to this work.

Abstract

Background and Objective: Synthetic dyes are among the most critical pollutants in industrial wastewater due to their high chemical stability and toxicity. Their removal from aquatic environments is therefore of great environmental importance. Malachite green, widely used in textile and aquaculture industries, poses a serious threat to living organisms because of its toxic and bioaccumulative nature. This study aimed to evaluate the performance of metal–organic frameworks (MOFs), particularly ZIF-8, in removing malachite green from aqueous solutions.

Materials and Methods: Three types of adsorbents, including Cu–ZIF-8, octahedral ZIF-8 (ZIF-8 Octa), and leaf-like ZIF-8 (ZIF-8 Leaf), were synthesized and evaluated under identical conditions. The effects of pH, temperature, contact time, initial dye concentration, and adsorbent dosage on adsorption performance were investigated. In addition, kinetic, isotherm, thermodynamic, real sample, and reusability studies were conducted to comprehensively analyze the adsorption behavior.

Results: The adsorption efficiency for Cu–ZIF-8, ZIF-8 Octa, and ZIF-8 Leaf adsorbents was 42%, 39%, and 50%, respectively. Under the optimal conditions (pH = 6, dye concentration = 15 mg/L, adsorbent dose = 0.6 g/L, contact time = 60 min, and temperature = 55°C), the adsorption efficiency of ZIF-8 Leaf exceeded 95%. The process followed the pseudo-second-order kinetic model and the Freundlich isotherm, indicating an endothermic and spontaneous nature. In real samples, the removal efficiency varied between 26% and 55%, and after two adsorption–desorption cycles, the adsorbent capacity remained around 82%.

Conclusion: The findings demonstrate that leaf-like ZIF-8, due to its high adsorption capacity, stability, and reusability, can be considered an effective and sustainable adsorbent for removing malachite green from industrial wastewater.

Keywords: ZIF-8, Malachite Green, Metal–Organic Framework, Aqueous Solutions

Received: 2025/01/20

Accepted: 2025/05/16

Doi: 10.22038/jreh.2025.26935

Open Access Policy: This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. To view a copy of this licence, visit <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

بررسی راندمان جذب رنگ مالاشیت گرین از محلول‌های آبی با استفاده از چارچوب‌های فلزی_آلی

نعیم کاظمیان^۱، محمود شمس^{۲*}، مجتبی داودی^{۲*}، سجاد رحیمی^۲

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران
- ۲- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران. (نویسنده مسئول) davoudimj@gmail.com و shams1996m@yahoo.com
- ۳- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه، تربت حیدریه، ایران

چکیده

زمینه و هدف: رنگ‌های سنتزی به دلیل پایداری شیمیایی و سمیت بالا از آلاینده‌های مهم فاضلاب صنعتی محسوب می‌شوند و حذف آن‌ها از محیط‌های آبی اهمیت زیست‌محیطی ویژه‌ای دارد. رنگ مالاشیت گرین به دلیل کاربرد گسترده در صنایع نساجی و شيلات و اثرات سمی و تجمع زیستی، تهدیدی جدی برای موجودات زنده است. هدف این پژوهش، بررسی کارایی چارچوب‌های فلزی-آلی به‌ویژه ZIF-8 در حذف این رنگ از محلول‌های آبی بود.

مواد و روش‌ها: سه نوع جاذب شامل Cu-ZIF-8، ZIF-8 با ساختار اکتاهدرال (ZIF-8 Octa) و ZIF-8 با ساختار برگ‌مانند (ZIF-8 Leaf) سنتز و در شرایط یکسان ارزیابی شدند. اثر پارامترهای pH، دما، زمان تماس، غلظت اولیه رنگ و دز جاذب بر عملکرد جذب بررسی گردید. همچنین، مطالعات سینتیکی، ایزوترمی، ترمودینامیکی، نمونه واقعی و بازجذب نیز به‌منظور تحلیل کامل رفتار جذب انجام شد.

یافته‌ها: کارایی جذب برای جاذب‌های Cu-ZIF-8، ZIF-8 Octa و ZIF-8 Leaf به ترتیب ۴۲، ۳۹ و ۵۰ درصد بود. در شرایط بهینه (pH=۶، غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، دز ۰/۶ گرم بر لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد)، راندمان جذب توسط ZIF-8 Leaf به بیش از ۹۵ درصد رسید. فرآیند از مدل سینتیکی شبه‌مرتبه دوم و ایزوترم فروندلیچ پیروی کرده و ماهیتی گرماگیر و خودبه‌خودی داشت. در نمونه‌های واقعی، راندمان بین ۲۶ تا ۵۵ درصد متغیر و پس از دو چرخه، حدود ۸۲ درصد از ظرفیت جذب باقی ماند.

نتیجه‌گیری: نتایج بیانگر آن بود که ZIF-8 Leaf به دلیل ظرفیت جذب بالا، پایداری مناسب و قابلیت بازیافت، می‌تواند جاذبی مؤثر و پایدار برای حذف رنگ مالاشیت گرین از پساب‌های صنعتی محسوب شود.

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

کلیدواژه‌ها: ZIF-8، مالاشیت گرین، چارچوب فلزی_آلی، محلول‌های آبی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۲/۲۶

رنگ‌ها ترکیبات آلی پیچیده‌ای هستند که به دلیل پایداری شیمیایی و تجزیه‌ناپذیری زیستی، از مهم‌ترین آلاینده‌های فاضلاب صنعتی به شمار می‌آیند. این ترکیبات علاوه بر ایجاد آلودگی بصری، اغلب دارای اثرات سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا هستند و تهدیدی جدی برای سلامت انسان و محیط زیست محسوب می‌شوند (۱). در میان انواع رنگ‌های سنتزی، مالاشیت گرین (MG^1) با فرمول شیمیایی $C_{23}H_{25}ClN_2$ و جرم مولکولی ۳۶۴/۹۱ گرم بر مول به‌عنوان یک رنگ کاتیونی شناخته می‌شود که دارای حداکثر جذب نوری در طول موج ۶۱۹ نانومتر است (۲). مالاشیت گرین دارای سمیت و قابلیت تجمع زیستی در بافت‌های بدن موجودات زنده است و از این‌رو تهدیدی جدی برای محیط زیست محسوب می‌شود (۳). علاوه بر این، به دلیل ساختار آروماتیک پایدار آن، تجزیه‌ی زیستی این رنگ در محیط بسیار کند صورت می‌گیرد، بنابراین جذب آن از پساب‌های صنعتی و آب‌های آلوده، امری ضروری در جهت کاهش اثرات زیست‌محیطی است (۴). در حال حاضر، روش‌های گوناگون فیزیکوشیمیایی برای جذب رنگ‌ها از فاضلاب صنایع مختلف به کار گرفته می‌شود. این روش‌ها شامل ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، جداسازی غشایی، فتواکسیداسیون، انعقاد الکتریکی، شناورسازی کف، اسمز معکوس، لخته‌سازی و جذب سطحی هستند (۵). در سال‌های اخیر، استفاده از جاذب‌های کم‌هزینه برای جذب رنگ‌ها از محیط‌های آبی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. با این حال، بسیاری از این جاذب‌ها به دلیل ظرفیت جذب پایین، کارایی لازم را نداشته‌اند. از این‌رو، تمرکز تحقیقات نوین بر توسعه جاذب‌هایی با ویژگی‌هایی مانند ظرفیت جذب بالا، پایداری شیمیایی، ساختار مناسب، سازگاری با محیط زیست و تولید از منابع طبیعی مانند بیوپلیمرها بوده است (۶). چارچوب‌های آلی-فلزی ($MOFs^2$) نسل نوینی از مواد متخلخل هستند که به دلیل مساحت سطح ویژه بالا، تخلخل یکنواخت و قابلیت اصلاح ساختار، در سال‌های اخیر به‌طور گسترده در حوزه‌ی تصفیه آب و پساب مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مواد با اتصال یون‌های فلزی به لیگاندهای آلی تشکیل می‌شوند و به دلیل ویژگی‌هایی هم‌چون پایداری شیمیایی و ظرفیت جذب بالا، جاذب‌هایی کارآمد برای جذب آلاینده‌های آلی و معدنی، به‌ویژه رنگ‌های کاتیونی مانند مالاشیت گرین، محسوب می‌شوند. مطالعات نشان داده‌اند که MOFها با راندمان و انتخاب‌پذیری بالاتر، می‌توانند جایگزینی مؤثر برای جاذب‌های متداول در تصفیه پساب‌های رنگی باشند (۷، ۸). یکی از زیر شاخه‌های مهم MOFها، چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازول‌دار ($ZIFs^3$) هستند که با اتصال یون‌های فلزی (معمولاً Zn^{2+} یا Co^{2+}) به لیگاندهای ایمیدازولی ساخته می‌شوند و ویژگی‌هایی چون پایداری بالا در برابر حرارت و مواد شیمیایی، ساختار بلوری منظم و منافذ یکنواخت دارند. در میان آن‌ها، $ZIF-8^4$ به دلیل ساختار سودالیتی^۵، مساحت سطح بالا، پایداری در محیط‌های آبی و اسیدی ملایم، و قابلیت جذب انتخابی آلاینده‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۹، ۱۰). سلیمی و مولوی در سال ۱۴۰۲ در مقاله‌ای با عنوان «بررسی عملکرد چارچوب فلزی-آلی بر پایه سرسیوم (Ce-Uio-66) در جذب رنگ مالاشیت گرین از محلول‌های آبی» به مطالعه ظرفیت جذب این جاذب پرداختند. این پژوهش با رویکرد سنتز گرین انجام شد و تأثیر متغیرهایی مانند pH و زمان تماس بررسی گردید. نتایج نشان داد که فرآیند جذب از مدل سینتیکی شبه‌مرتبه دوم تبعیت می‌کند و افزایش pH موجب بهبود راندمان جذب می‌شود. هم‌چنین، جاذب Ce-Uio-66 توانست بازده بالایی در جذب مالاشیت گرین از خود نشان دهد و به‌عنوان گزینه‌ای مؤثر و دو ستدار محیط زیست معرفی شد (۱۱). محمدنژاد و همکاران در سال ۲۰۲۳ در مقاله‌ای با عنوان «سنتز و کاربرد چارچوب فلزی-آلی مغناطیسی HKUST-1 اصلاح‌شده برای جذب رنگ‌های کاتیونی از محلول‌های آبی» به بررسی توانایی این جاذب پرداختند. در این تحقیق، جاذب مغناطیسی $HKUST-1@MgFe_2O_4-NH_2$ ساخته شد و قابلیت آن در جذب رنگ مالاشیت گرین مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که طی تنها ۵ دقیقه بیش از ۷۵ درصد رنگ از محلول جذب می‌شود و ظرفیت جذب برای مالاشیت گرین حدود ۱۰۸/۶۹ میلی‌گرم بر گرم گزارش گردید. هم‌چنین، خاصیت مغناطیسی جاذب امکان جدا سازی و بازیافت آسان آن را فراهم ساخت و این موضوع استفاده عملی از آن را تسهیل می‌کند (۱۲). لین و همکاران (۲۰۱۵) در مطالعه‌ای با عنوان

¹ malachite green

² Metal-Organic Frameworks

³ Zeolitic Imidazolate Frameworks

⁴ Zeolitic Imidazolate Framework-8

⁵ sodalite structure

«سنتز و کاربرد ZIF-67 برای جذب رنگ رودامین B از محلول‌های آبی» به بررسی کارایی چارچوب آلی-فلزی ZIF-67 در جذب رودامین B، به‌عنوان یک رنگ کاتیونی مشابه مالا شیت گرین، پرداختند. نتایج نشان داد که ZIF-67 ظرفیت جذب بسیار بالایی در حدود ۲۴۳۰ میلی‌گرم بر گرم دارد و داده‌های جذب با مدل لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم هم‌خوانی خوبی نشان داد. این پژوهش نشان داد که چارچوب‌های آلی-فلزی می‌توانند به‌عنوان جاذب‌های کارآمد برای جذب رنگ‌های کاتیونی از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گیرند (۱۳). در این پژوهش از جاذب ZIF-8 به‌عنوان یک چارچوب فلزی-آلی برای جذب رنگ مالا شیت گرین از محلول‌های آبی استفاده شد. سنتز و اصلاح ساختار جاذب با بهره‌گیری از روش‌های استاندارد انجام گرفت و به‌منظور شناسایی و مشخصه‌یابی آن، از آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD^۱)، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR^۲)، آنالیز سطح ویژه (BET^۳) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۴) استفاده شد. برای بررسی اثر عوامل مؤثر بر فرآیند جذب، از روش تجربی یک فاکتور در هر زمان (OFAT^۵) استفاده گردید. در این راستا، تأثیر متغیرهای pH محلول، زمان تماس، غلظت مالا شیت گرین و دز جاذب بر بازده جذب مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین، جهت تحلیل دقیق‌تر مکانیزم جذب، مطالعات سینتیکی شامل مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و الوویچ و تحلیل ایزوترم‌های جذب با استفاده از مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین صورت گرفت. بررسی پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات آنتالپی (ΔH°)، آنتروپی (ΔS°) و انرژی آزاد گیبس (ΔG°) نیز انجام شد تا ماهیت واکنش جذب از منظر انرژی مشخص گردد. در نهایت، به‌منظور ارزیابی کارایی عملی جاذب ZIF-8، آزمایش جذب رنگ از نمونه‌های واقعی نیز صورت گرفت. با توجه به مرور منابع موجود، اگرچه مطالعات متعددی بر جذب رنگ‌ها با استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) متمرکز بوده‌اند، اما بررسی کارایی ZIF-8 در جذب رنگ مالا شیت گرین کمتر مورد توجه قرار گرفته است. این خلأ مطالعاتی، ضرورت تحقیق حاضر را آشکار می‌سازد. از این‌رو، سؤال اصلی پژوهش حاضر آن است که آیا جاذب ZIF-8 قادر است رنگ مالا شیت گرین را به‌طور مؤثر از محلول‌های آبی و نمونه‌های واقعی جذب نماید و رفتار سینتیکی، ایزوترمی و ترمودینامیکی این فرآیند چگونه است. نوآوری تحقیق نیز در آن است که با تمرکز ویژه بر مالا شیت گرین، برای نخستین بار تحلیل جامع سنتز، شناسایی، بررسی سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک جذب توسط ZIF-8 همراه با ارزیابی کارایی آن در شرایط واقعی ارائه گردیده است.

روش کار

۱- مواد

در این پژوهش، تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده دارای درجه خلوص آزمایشگاهی بوده و بدون انجام هیچ‌گونه عملیات خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. نمک نیترات روی شش‌آبه ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) و ۲-متیل‌ایمیدازول^۶ به‌عنوان پیش‌ماده‌های اصلی برای سنتز چارچوب فلزی-آلی ZIF-8 از شرکت مرک (Merck) تهیه شدند. هم‌چنین، نیترات مس سه‌آبه ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) به‌منظور دوپ‌سازی ساختار ZIF-8 با یون‌های مس مورد استفاده قرار گرفت. حلال‌های مورد استفاده شامل آب مقطر دوبار تقطیر شده بوده و در تمامی مراحل سنتز، شست‌وشو و آماده‌سازی نمونه‌ها به‌کار گرفته شدند. رنگ مالا شیت گرین نیز با درجه خلوص بالا از شرکت مرک تهیه گردید و به‌منظور مطالعه عملکرد جاذب‌ها در فرآیندهای جذب استفاده شد. محلول‌های رنگی با استفاده از آب مقطر دوبار تقطیر شده آماده‌سازی شدند. محلول اصلی رنگ با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با حل کردن ۰/۱ گرم از پودر مالا شیت گرین در یک لیتر آب مقطر تهیه شد. جهت تنظیم pH محلول‌ها، از محلول‌های ۰/۰۲ مولار هیدروکسید سدیم (NaOH) و اسید سولفوریک (H_2SO_4) استفاده گردید. در تمامی مراحل تهیه محلول‌ها، ساخت جاذب‌ها و آزمون‌های جذب، تنها از آب دوبار تقطیر شده برای رقیق‌سازی استفاده شد.

۲-۲- ساختارشناسی

¹ X-ray Diffraction

² Fourier Transform Infrared Spectroscopy

³ Brunauer-Emmett-Teller

⁴ Scanning Electron Microscopy

⁵ One Factor at a Time

⁶ 2-Methylimidazole

به منظور تأیید سنتز و بررسی ویژگی‌های ساختاری جاذب‌ها، از روش‌های مختلف آنالیزی استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) برای تعیین فاز بلوری به کار رفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) جهت مشاهده شکل ظاهری و مورفولوژی سطح جاذب و بررسی یکنواختی و اندازه ذرات مورد استفاده قرار گرفت. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی موجود در ساختار جاذب انجام شد. همچنین آزمون سطح ویژه و تخلخل (BET) جهت اندازه‌گیری سطح مؤثر، حجم و توزیع اندازه حفرات به کار گرفته شد. این آنالیزها اطلاعات جامعی از ساختار بلوری، مورفولوژی، گروه‌های عاملی فعال و ویژگی‌های سطحی جاذب فراهم کردند که نقش مهمی در تفسیر رفتار جاذب ایفا می‌کند.

۲-۳- روش سنتز جاذب

۱،۳،۲) سنتز ZIF-8 با مورفولوژی دوبعدی (برگ‌مانند) (ZIF-8-LEAF)

برای سنتز ZIF-8 با ساختار دوبعدی و مورفولوژی برگ‌مانند، مقدار ۰/۵۹ گرم از نمک نیترات روی شش‌آبه در ۴۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه به‌طور کامل حل گردید. به‌طور هم‌زمان، ۱/۳ گرم از ۲-متیل‌ایمیدازول در ۴۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه دیگر به صورت جداگانه حل شد. سپس محلول حاوی یون‌های روی به آرامی و تحت هم‌زدن مداوم به محلول لیگاند افزوده شد. در طول فرآیند، با شروع تشکیل کریستال‌های ZIF-8، کدورتی تدریجی در محلول مشاهده شد که بیانگر آغاز فرآیند تبلور بود. این فرآیند به مدت ۴ ساعت در دمای محیط ادامه یافت تا ساختار نهایی با مورفولوژی برگ‌مانند تشکیل گردد.

۲،۳،۲) سنتز ZIF-8 دوپ شده با مس (Cu-ZIF-8)

در فرآیند دوپینگ ZIF-8 با یون مس برای تهیه Cu-ZIF-8، ابتدا ZIF-8 سنتز شده در حلال اتانول همراه با نیترات مس سه‌آبه $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ قرار می‌گیرد و سوسپانسیون حاصل به مدت ۶۰ دقیقه تحت هم‌زدن آرام نگه داشته می‌شود. طی این مدت، یون‌های Cu^{2+} وارد ساختار چارچوب فلزی-آلی می‌شوند. مکانیسم ورود مس به شبکه ZIF-8 عمدتاً از طریق تبادل جزئی یون‌ها و اتصال سطحی صورت می‌گیرد؛ به طوری که برخی از یون‌های Zn^{2+} موجود در ساختار شبکه با یون‌های Cu^{2+} جایگزین می‌شوند و بخش دیگری از یون‌های مس در کانال‌ها و تخلخل‌های شبکه با لیگاندهای ایمیدازولی پیوند کوئوردیناسیونی برقرار می‌کنند.

۳،۳،۲) سنتز ZIF-8 با مورفولوژی اکتاهدراک (ZIF-8 Octa)

برای تهیه ZIF-8 با ساختار اکتاهدراک، مقدار ۰/۵۹۴ گرم نیترات روی شش‌آبه $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ به‌طور کامل در ۳ میلی‌لیتر آب مقطر حل گردید. به‌طور جداگانه، ۰/۳۲۸ گرم از ۲-متیل‌ایمیدازول (2-MeIM) در ۳ میلی‌لیتر دیگر آب مقطر به همراه ۳/۷۶ گرم محلول آمونیاک حل شد. پس از آماده‌سازی دو محلول، محلول حاوی یون‌های روی به آرامی و تحت هم‌زدن مداوم به محلول لیگاند اضافه گردید. هم‌زدن مخلوط حاصل به مدت ۱۰ دقیقه ادامه یافت تا واکنش تشکیل چارچوب فلزی-آلی کامل گردد. نسبت مولی لیگاند به فلز در این سنتز حدود ۲۹/۴ بود که منجر به تشکیل ساختارهای بلوری ZIF-8 با مورفولوژی منظم اکتاهدراک شد.

۲-۴- آزمایشات تجربی

فرآیند جذب سطحی رنگ‌زای مالاشیت‌گرین از محلول‌های آبی به صورت ناپیوسته و در ارلن‌های ۲۵ میلی‌لیتری انجام شد. برای هر آزمایش، ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول آبی حاوی مالاشیت‌گرین تهیه گردید. جاذب سنتز شده ZIF-8 پس از خشک شدن در آون و توزین دقیق با ترازوی دیجیتال (مدل Adam، ساخت انگلستان، دقت ۰/۰۰۱ گرم) آماده شد. به‌منظور بررسی تأثیر pH بر بازده فرآیند جذب، مقدار pH محلول‌ها با استفاده از محلول‌های H_2SO_4 (۰/۰۲ مولار) و NaOH (۰/۰۲ مولار)

¹ Leaf-like Zeolitic Imidazolate Framework-8

² Copper-doped Zeolitic Imidazolate Framework-8

³ Octahedral-shaped Zeolitic Imidazolate Framework-8

تنظیم شد. پس از تنظیم pH، مقدار مشخصی از جاذب به محلول‌ها افزوده شد و ارلن‌ها در دمای محیط توسط همزن مغناطیسی (مدل IKA RO10، ساخت آلمان، با قابلیت تنظیم سرعت و زمان) هم زده شدند تا تعادل جذب برقرار شود. در پایان زمان تماس، نمونه‌ها با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ و یا با فیلتر مناسب صاف شدند تا جاذب از محلول جدا گردد. غلظت باقیمانده رنگ مالاشیت گرین در محلول شفاف شده، با اسپکتروفتومتر UV-Vis در طول موج حداکثر جذب ۶۱۹ نانومتر اندازه‌گیری شد. پس از تعیین pH بهینه، تأثیر سایر پارامترهای مؤثر مانند زمان تماس، دز جاذب و غلظت رنگ در شرایط pH بهینه بررسی گردید. در ادامه، با استفاده از غلظت‌های اولیه و نهایی رنگ، مقادیر درصد جذب و ظرفیت جذب (q_e) محاسبه شد. هم‌چنین داده‌ها جهت بررسی مدل‌های سینتیکی (نظیر شبه‌مرتب اول و دوم)، ایزوترم‌های جذب (لانگمویر و فروندلیچ) و پارامترهای ترمودینامیکی تحلیل گردید. برای اعتبار بیشتر نتایج، آزمایش‌ها بر روی نمونه واقعی نیز تکرار شدند. پس از تعیین غلظت باقیمانده رنگ‌زای مالاشیت گرین در محلول‌های آبی، درصد جذب ($removal\ efficiency$) و ظرفیت جذب رنگ به ازای هر گرم از جاذب خشک (q_e) با استفاده از روابط ۱ و ۲ محاسبه شدند. در جدول ۱ متغیرهای مورد بررسی به همراه محدوده آن‌ها و شرایط راهبری در زمان آزمایشات ذکر شده است.

$$Removal\ efficiency(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad 1$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{M} \times V \quad 2$$

که در آن C_i و C_e غلظت اولیه و نهایی مالاشیت گرین، V حجم نمونه و M جرم جاذب است.

۲-۵ - مقایسه کارایی چارچوب‌های آلی فلزی

در این مطالعه، سه نوع چارچوب آلی فلزی شامل Cu-ZIF-8، ZIF-8 با ساختار اکتاهدرال (ZIF-8 Octa) و ZIF-8 با ساختار برگ‌مانند (ZIF-8 Leaf) تحت شرایط یکسان از نظر pH، دما، دز جاذب و غلظت آلاینده مورد بررسی قرار گرفتند. پس از انجام آزمون‌های جذب و ارزیابی عملکرد هر یک از جاذب‌ها، ZIF-8 Leaf به‌عنوان جاذب منتخب برای ادامه فرآیندهای جذب در این تحقیق انتخاب شد.

۲-۶ - مطالعه پارامتریک فرایند

به‌منظور درک بهتر رفتار جذب و شناسایی شرایط بهینه برای جذب مؤثر رنگ مالاشیت گرین از محلول آبی، بررسی پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب ضروری است. پارامترهایی نظیر pH محلول، غلظت آلاینده، زمان تماس و دز جاذب از عوامل کلیدی هستند که می‌توانند تأثیر مستقیم بر بازده جذب داشته باشند. مطالعه‌ی این متغیرها کمک می‌کند تا شرایطی فراهم شود که بیشترین میزان جذب آلاینده با کمترین مصرف مواد و انرژی حاصل گردد. در این پژوهش، اثر هر یک از پارامترهای فوق به‌صورت روش تک‌عاملی (OFAT¹) بررسی شد؛ به این صورت که در هر آزمایش تنها یک متغیر تغییر داده شده و سایر شرایط ثابت نگه داشته شدند تا تأثیر دقیق همان پارامتر بر عملکرد جذب مشخص گردد. سطوح مورد بررسی هر پارامتر به در جدول ۱ عنوان گردیده است. هدف از این بررسی‌ها یافتن شرایط عملیاتی بهینه برای دستیابی به بیشترین بازدهی در جذب رنگ از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب ZIF-8 Leaf بوده است و نتایج این مطالعات پایه‌گذار انتخاب شرایط مطلوب در بخش‌های بعدی آزمایش‌ها و ارزیابی‌های بیشتر بود.

جدول ۱. ترتیب بهینه‌کردن متغیرهای مورد بررسی به‌همراه محدوده‌ی آن‌ها و شرایط راهبری در زمان آزمایشات

ترتیب بهینه‌کردن متغیرها	متغیر مورد بررسی و واحد آن	محدوده تغییرات	شرایط راهبری در زمان آزمایشات
۱	pH	۴-۸	غلظت رنگ: ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، دز جاذب: ۰٫۴ گرم بر لیتر، زمان تماس: ۱۰ تا ۶۰ دقیقه
۲	دز جاذب (گرم بر لیتر)	۰٫۸-۰٫۲	غلظت رنگ: ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس: ۱۰ تا ۶۰ دقیقه pH=۶

¹ One Factor At a Time

زمان تماس: ۱۰ تا ۶۰ دقیقه، دز جاذب: ۰/۶ گرم بر لیتر، pH=۶	۵۰-۱۰	غلظت رنگ (میلی گرم بر لیتر)	۳
دز جاذب: ۰/۶ گرم بر لیتر، غلظت رنگ: ۱۵ میلی گرم بر لیتر، pH=۶	۶۰-۱۰	زمان (دقیقه)	۴

۷-۲- مطالعه سینتیک

مطالعه سینتیک در فرآیندهای جذب سطحی نقش بسیار مهمی در درک مکانیزم انتقال جرم، سرعت واکنش و نوع برهم کنش بین جاذب و جاذب شونده ایفا می کند. بررسی مدل های سینتیکی به پژوهشگران این امکان را می دهد که اطلاعات دقیقی در مورد مراحل حاکم بر فرآیند جذب (مانند نفوذ خارجی، نفوذ داخلی و واکنش سطحی) به دست آورند و زمان تعادل جذب را تعیین نمایند. این اطلاعات برای طراحی و بهینه سازی راکتورهای جذب در مقیاس صنعتی بسیار حیاتی هستند (۱۴). در این مطالعه، تحلیل سینتیکی جذب رنگ مالاشیت گرین توسط نانوجاذب ZIF-8 Leaf در شرایط بهینه و در فواصل زمانی ۱۰ تا ۶۰ دقیقه انجام شد. با استفاده از داده های تجربی، مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل پخش درون ذره ای برای بررسی نوع کنترل کننده ی فرآیند جذب مورد استفاده قرار گرفتند. فرم های غیرخطی مدل های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و پخش درون ذره ای به ترتیب در فرمول های ۳، ۴ و ۵ آورده شده است.

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_t t)) \quad ۳$$

$$q_t = \frac{(k_2 q_e^2 t)}{1 + k_2 q_e t} \quad ۴$$

$$q_t = (k_{id})^{\frac{1}{2}} t \quad ۵$$

که در آن ها q_t : مقدار جذب در زمان t (mg/g)، q_e : مقدار جذب در حالت تعادل (mg/g)، k_t : ثابت سرعت شبه مرتبه اول (1/min)، t : زمان تماس (min)، k_2 : ثابت سرعت شبه مرتبه دوم (g/mg·min)، k_{id} : ثابت نفوذ درون ذره ای (mg/g·min^{0.5})

۸-۲- مطالعه ایزوترم

مطالعات ایزوترم اطلاعات ارزشمندی در مورد نحوه ی برهم کنش بین مولکول های جذب شونده و سطح جاذب در شرایط تعادل فراهم می کنند. این مدل ها به درک ظرفیت جذب و نوع فرآیند جذب کمک می کنند؛ به عنوان مثال مشخص می سازند که آیا جذب به صورت تک لایه ای، چند لایه ای، در سطحی یکنواخت یا ناهمگن انجام می شود (۱۵). در این مطالعه، ایزوترم های جذب رنگ مالاشیت گرین در غلظت های ۱۰ تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر و در زمان های تماس ۱۰ تا ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفتند. آزمایش ها تحت شرایط بهینه انجام شده و داده ها با مدل های رایج ایزوترم شامل لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دو بین-رادو شکویچ برازش داده شدند تا نوع و مکانیزم جذب توسط نانوجاذب برگمانند ZIF-8 مشخص شود. فرم های غیرخطی مدل های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دو بین-رادو شکویچ پخش درون ذره ای به ترتیب در فرمول های ۶، ۷، ۸ و ۹ آورده شده است.

$$q_e = \frac{(q_m k_L C_e)}{1 + k_L C_e} \quad ۶$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n_f} \quad ۷$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad ۸$$

$$q_e = q_m \exp\left[\beta RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right]^2$$

۹

که در آن k_F : ضریب فروندلیچ $(\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{1/n_F}$ ، n_F : ضریب شدت جذب، R : ثابت جهانی گازها (8.314 J/mol·K)، T : دمای مطلق (K)، A_T : ثابت تعادلی تمکین (L/g)، b_T : ثابت مرتبط با گرمای جذب (β ، J/mol) : ثابت انرژی ایزوترم (mol^2/kJ^2)، q_m : حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)، q_e : مقدار جذب در حالت تعادل (mg/g)، C_e : غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده (mg/L)، k_L : ثابت لانگمویر مرتبط با تمایل جذب (L/mg).

۲-۹- مطالعه ترمودینامیک

مطالعه‌ی ترمودینامیکی فرآیند جذب نقش بسیار مهمی در درک ماهیت و خودبه‌خودی بودن جذب، نوع برهم‌کنش‌ها (فیزیکی یا شیمیایی)، و تأثیر دما بر فرآیند جذب دارد. بررسی پارامترهای ترمودینامیکی نظیر تغییرات آنتالپی (ΔH°)، آنتروپی (ΔS°) و انرژی آزاد گیبس (ΔG°) می‌تواند اطلاعات دقیقی درباره‌ی مکانیسم و نوع جذب ارائه دهد. مطالعات ترمودینامیکی معمولاً با استفاده از داده‌های تجربی در دماهای مختلف انجام می‌شود و از روابط واندروف برای محاسبه پارامترهای فوق بهره می‌برند. نتایج این تحلیل‌ها مشخص می‌کنند که آیا فرآیند جذب در دماهای بالاتر کارایی بهتری دارد یا خیر، و هم‌چنین اطلاعاتی در خصوص میزان بی‌نظمی سیستم و نوع برهم‌کنش فراهم می‌کنند (۱۶). در این مطالعه، آزمون‌های ترمودینامیکی جذب رنگ مالاشیت گرین توسط نانوجاذب برگ‌مانند ZIF-8 در دماهای ۲۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد، در بازه‌های زمانی ۱۰ تا ۶۰ دقیقه و تحت شرایط بهینه انجام شد. داده‌های حاصل با استفاده از معادلات ترمودینامیکی تحلیل و پارامترهای مربوطه محاسبه شدند. انرژی آزاد گیبس و معادله ونت هوف به شکل خطی به ترتیب در فرمول‌های ۱۰ و ۱۱ آورده شده است.

$$-lnk_e RT = \Delta G^\circ \quad 10$$

$$\frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{1}{T} \frac{\Delta H^\circ}{R} = lnK_e \quad 11$$

که در آن ΔG° انرژی آزاد گیبس بر حسب kJ/mol ، R : ثابت جهانی گازها ($8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$)، T : دمای مطلق (K) و k_e ثابت تعادل ترمودینامیکی، ΔH° : نتالپی تغییرات فرآیند (kJ/mol)، ΔS° : آنتروپی سیستم ($\text{J/mol}\cdot\text{K}$)

۲-۱۰- مطالعه نمونه واقعی

مطالعه‌ی عملکرد نانوجاذب‌ها در جذب آلاینده‌ها از محلول‌های سنتزی اطلاعات پایه‌ای و مهمی ارائه می‌دهد؛ با این حال، برای ارزیابی عملی و سنجش قابلیت کاربرد صنعتی و زیست‌محیطی هر نانوجاذب، بررسی عملکرد آن در شرایط واقعی و با نمونه‌های حقیقی آب بسیار ضروری است. نمونه‌های واقعی معمولاً دارای ترکیبات متنوع، یون‌های مزاحم و پارامترهای فیزیکی و شیمیایی متفاوتی هستند که می‌توانند بر کارایی جذب تأثیرگذار باشند. بنابراین، ارزیابی عملکرد جاذب در این شرایط می‌تواند اعتبار نتایج آزمایشگاهی را افزایش داده و راهنمای موثری برای استفاده در مقیاس‌های بزرگ‌تر باشد (۱۷). در این مطالعه، عملکرد نانوجاذب برگ‌مانند ZIF-8 در جذب رنگ مالاشیت گرین از سه نمونه آب واقعی در دمای محیط و در شرایط بهینه فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این آزمایش‌ها می‌تواند به سنجش پتانسیل واقعی استفاده از این جاذب در کاربردهای زیست‌محیطی کمک کند.

۲-۱۱- مطالعه‌ی بازجذب

مطالعه‌ی بازجذب یکی از بخش‌های کلیدی در ارزیابی پایداری و اقتصادی بودن فرآیند جذب سطحی است. یک جاذب مؤثر، علاوه بر ظرفیت بالای جذب، باید قابلیت استفاده‌ی مجدد پس از فرآیند شستشو و احیا را داشته باشد تا در عمل مقرون‌به‌صرفه و دوستانه محیط زیست باشد. فرآیند بازجذب به بررسی این موضوع می‌پردازد که آیا پس از جذب آلاینده و

شستشوی جاذب (معمولاً با حلال‌هایی مانند اتانول، متانول یا اسیدهای ضعیف)، جاذب می‌تواند مجدداً به کار گرفته شده و بازدهی خود را حفظ کند. در مطالعات اخیر، نانوجاذب‌های ZIF-8 و مشتقات آن به دلیل ساختار متخلخل، پایداری شیمیایی بالا و قابلیت احیا، گزینه‌های مناسبی برای استفاده‌های مکرر در جذب آلاینده‌ها به شمار آمده‌اند. عملکرد آن‌ها پس از بازجذب نیز با کاهش جزئی در کارایی همراه بوده، ولی همچنان در محدوده قابل قبول باقی مانده است. در این تحقیق، جاذب برگ‌مانند ZIF-8 پس از فرایند جذب و شستشو با آب مقطر و اتانول، تحت همان شرایط بهینه‌ی قبلی، برای بار دوم مورد استفاده قرار گرفت تا میزان کاهش احتمالی در بازده جذب بررسی گردد.

۲-۱۲- مطالعه قابلیت جاذب در جذب رنگ متیل‌گرین

بررسی عملکرد جاذب در جذب آلاینده‌های مختلف، گامی مهم در ارزیابی جامع کارایی آن است. از آنجایی که ساختار و خواص شیمیایی رنگ‌ها با یکدیگر متفاوت است، بررسی جذب یک رنگ دیگر می‌تواند توانمندی، انعطاف‌پذیری و پایداری عملکرد جاذب را در شرایط مختلف نشان دهد. این آزمون‌ها به درک بهتر از رفتار سطحی جاذب و قابلیت کاربرد آن در جذب طیف متنوعی از آلاینده‌ها کمک می‌کنند. در نهایت به منظور بررسی گستره کاربرد جاذب، آزمایشاتی بر روی رنگ متیل‌گرین نیز انجام شد.

یافته‌ها

۳-۱- مشخصات ساختاری و مورفولوژیکی انواع ZIF-8 و Cu-ZIF-8

۳-۱-۳- آنالیز SEM

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به منظور بررسی مورفولوژی و شکل ظاهری ساختارهای سنتز شده به کار گرفته شد. ساختار ZIF-8 با مورفولوژی برگ‌مانند دارای صفحاتی نازک و لایه‌ای بود که نشان‌دهنده رشد جهت‌دار بلورها روی سطحی گسترده است. این مورفولوژی سطح ویژه بالاتری را فراهم کرده و می‌تواند در فرآیند جذب مؤثرتر عمل کند (۱۸). در مقابل، ZIF-8 با مورفولوژی هشت‌وجهی دارای ذرات یکنواخت، با لبه‌های مشخص و ساختار هندسی منظم بود که از بلورهای کاملاً شکل‌گرفته نشأت می‌گیرد (۱۹). تصاویر SEM از Cu-ZIF-8 حاکی از کاهش یکنواختی در شکل بلورها و حضور نواقص سطحی ناشی از جانشینی یون‌های Cu^{2+} در چارچوب کریستالی است. همچنین، حضور ذرات کوچکتر و کلوخه‌شدگی در برخی نواحی مشاهده شد که ناشی از اثرات یونی مس در طی فرایند کریستالیزاسیون می‌باشد (۲۰). نمودار ۱ مربوط به آنالیز SEM جاذب‌های سنتز شده می‌باشد.

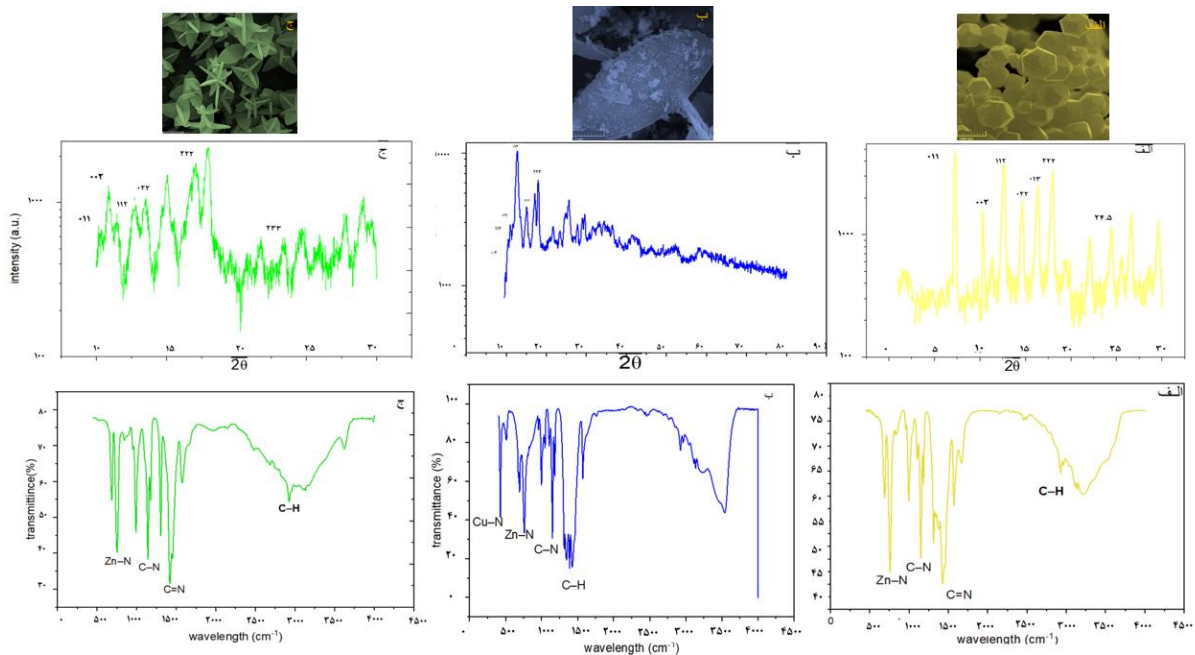
۳-۲- آنالیز XRD

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) جهت بررسی ساختار بلوری جاذب‌ها مورد استفاده قرار گرفت. الگوی ZIF-8 Octa و ZIF-8 Leaf در هر دو مورد با پیک‌های مشخص در زوایای 2θ برابر $7/3^\circ$ ، $10/4^\circ$ ، $12/7^\circ$ ، $14/7^\circ$ ، $16/4^\circ$ و $18/0^\circ$ مطابقت داشت که با صفحات بلوری (۰۱۱)، (۰۰۲)، (۱۱۲)، (۰۲۲)، (۰۱۳)، و (۲۲۲) مربوط به ساختار بلورین sodalite-type ZIF-8 هم‌خوانی دارد (۱۹، ۲۱). با این حال، شدت برخی پیک‌ها در ZIF-8 Leaf به دلیل ساختار نازک و جهت‌دار آن کمتر گزارش شد. در مورد Cu-ZIF-8، الگوی XRD مشابه با ZIF-8 حفظ شده، اما کاهش جزئی در شدت پیک‌های اصلی مشاهده شد که می‌تواند به دلیل تغییر در نظم بلوری ناشی از ورود یون مس باشد. علاوه بر این، عدم مشاهده پیک جدید نشان‌دهنده حفظ ساختار کریستالی اولیه در حضور یون مس است (۲۰).

۳-۳- آنالیز FTIR

طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR) برای شناسایی گروه‌های عاملی در ساختار جاذب‌ها استفاده شد. در هر سه نمونه، پیک‌های مشخص در ناحیه $2950-3130\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H در حلقه‌های ایمیدازول، پیک قوی در حدود 1584 cm^{-1} مربوط به کشش C=N، و پیک‌های در محدوده $1140-1350\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوندهای C-N مشاهده شد (۱۹، ۲۱). در ناحیه پایین‌تر از 800 cm^{-1} پیک‌هایی مربوط به پیوند Zn-N در ساختار چهاروجهی دیده

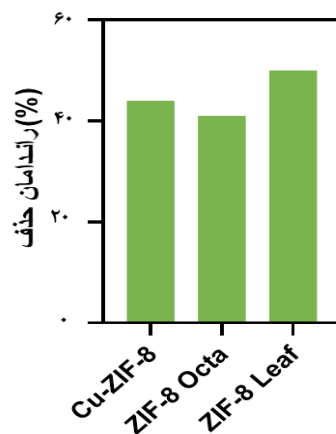
می‌شود. در Cu-ZIF-8، تغییرات جزئی در شدت پیک‌ها و انتقال اندک به سمت طول موج‌های پایین‌تر دیده شد که احتمالاً به دلیل ایجاد پیوند Cu-N و تغییر در محیط الکترونی اطراف لیگاند است (۲۰).



نمودار ۱. گراف XRD و FTIR و تصاویر SEM جاذب‌های سنتز شده (الف: ZIF-8 Octa، ب: Cu-ZIF-8، ج: ZIF-8 Leaf)

۳-۲- مقایسه کارایی چارچوب‌های آلی فلزی

سه نوع چارچوب آلی فلزی شامل Cu-ZIF-8، ZIF-8 با ساختار اکتاهدرال (ZIF-8 Octa) و ZIF-8 با ساختار برگ‌مانند (ZIF-8 Leaf) تحت شرایط یک‌سان از نظر pH، دما، دز جاذب و غلظت آلاینده مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل از آزمون‌های جذب در نمودار ۲ نشان داد که ZIF-8 Leaf به دلیل سطح ویژه بالاتر، ساختار متخلخل مناسب‌تر و عملکرد جذب مؤثرتر، در مقایسه با سایر جاذب‌ها بازده جذب بیشتری از خود نشان داده است. بنابراین، این نوع از ZIF-8 به عنوان جاذب منتخب برای ادامه فرایندهای جذب در این تحقیق انتخاب شد.

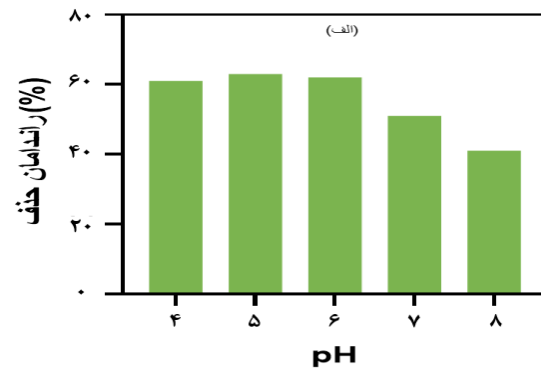
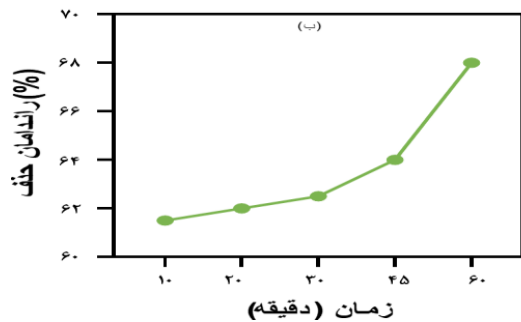


نمودار ۲. نمودار مقایسه جاذب‌های مختلف در جذب رنگ مالاویت گرین (pH=۶، غلظت رنگ ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، دز ۰٫۴ گرم بر لیتر، زمان ۳۰ دقیقه، دمای محیط)

۳-۳-۳ مطالعه پارامتریک

۳-۳-۳-۱ pH

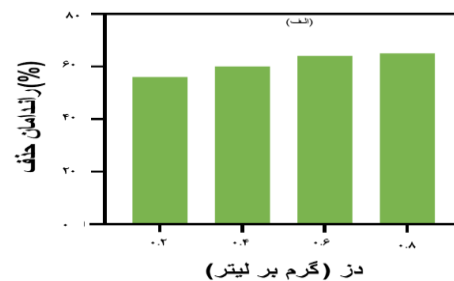
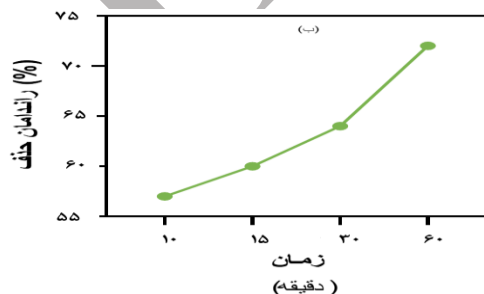
آزمایش‌های بررسی اثر pH بر حذف رنگ مالاشریت‌گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf در بازه‌ی pH بین ۴ تا ۸ و در زمان‌های تماس مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه) انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش pH از ۴ به ۶، بازده جذب افزایش یافته و در pH=۶ بیشترین راندمان مشاهده گردید. در مقادیر بالاتر از pH=۶، کاهش در بازده جذب مشاهده شد. در pH=۴ کمترین میزان جذب ثبت گردید. مقدار pH=۶ به‌عنوان نقطه بهینه برای دستیابی به بیشترین راندمان حذف رنگ تعیین شد. نتایج این آزمایشات در نمودار ۳ ارائه شده‌اند.



نمودار ۳. نمودار (الف) اثر pH بر میزان جذب مالاشریت‌گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf در pHهای مختلف، نمودار (ب) تغییرات جذب رنگ در pH=۶، (غلظت رنگ ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر و دز جاذب ۰٫۵ گرم بر لیتر)

۳-۳-۳-۲ دز ZIF-8 Leaf

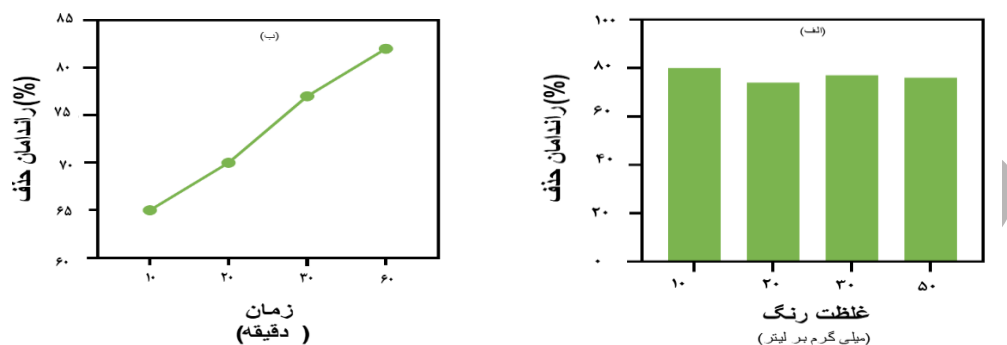
پس از تعیین pH بهینه، تأثیر دز جاذب ZIF-8 Leaf بر بازدهی جذب رنگ مالاشریت‌گرین از محلول آبی بررسی شد. آزمایش‌ها در شرایط ثابت شامل غلظت رنگ‌زا برابر با ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر با ۶ و زمان تماس ۶۰ دقیقه انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار جاذب از ۰٫۲ تا ۰٫۶ گرم بر لیتر، بازدهی جذب به‌طور چشمگیری افزایش یافت. این موضوع به افزایش تعداد محل‌های فعال سطحی نسبت داده می‌شود که امکان برهم‌کنش بیشتر مولکول‌های رنگ با سطح جاذب را فراهم می‌کند. با این حال، افزایش بیشتر دز جاذب تا ۰٫۸ گرم بر لیتر، بهبود قابل‌توجهی در بازدهی ایجاد نکرد. نتایج آزمایشات در نمودار ۴ نشان داده شده‌اند. در نهایت، مقدار بهینه جاذب برابر با ۰٫۶ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد.



نمودار ۴. نمودار (الف) اثر دز جاذب بر میزان جذب مالاشریت‌گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf، نمودار (ب) تغییرات جذب رنگ در دز ۰٫۶ گرم بر لیتر در زمان‌های مختلف، (غلظت رنگ ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر و pH=۶)

۳-۳-۳-۳ غلظت رنگ

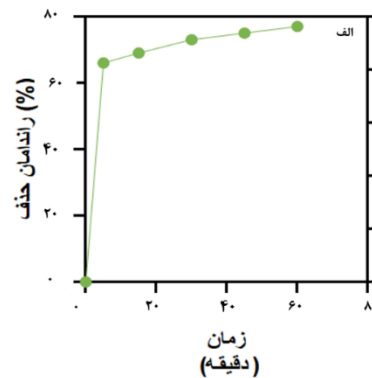
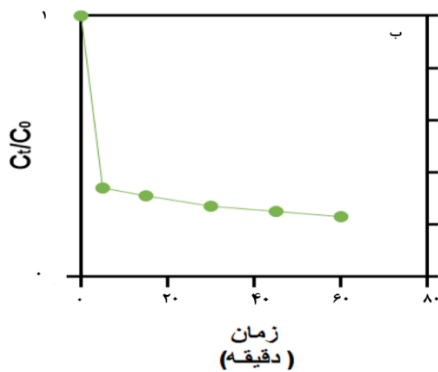
به منظور بررسی اثر غلظت رنگ مالاویت گرین بر فرآیند جذب، آزمایش‌هایی در چهار سطح مختلف شامل ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. سایر شرایط ثابت شامل pH برابر با ۶، مقدار جاذب ۰/۶ گرم بر لیتر و زمان تماس ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت رنگ‌زا، بازدهی جذب ابتدا افزایش یافت و سپس به حالتی نسبتاً پایدار رسید. این روند نشان داد که در غلظت‌های پایین، نسبت تعداد سایت‌های فعال جاذب به مولکول‌های رنگ بیشتر بوده و امکان جذب مؤثرتر فراهم می‌شود، اما در غلظت‌های بالاتر با اشباع شدن تدریجی سایت‌های فعال، ظرفیت جذب محدود گردید و افزایش بیشتر غلظت رنگ به بهبود قابل توجه بازدهی جذب منجر نشد. نتایج این آزمایشات در نمودار ۵ ارائه شده‌اند.



نمودار ۵. نمودار (الف) اثر غلظت رنگ بر میزان جذب مالاویت گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf، نمودار (ب) تغییرات جذب رنگ در غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر در زمان‌های مختلف، (دز ۰/۶ گرم بر لیتر و pH=۶)

۳-۳-۴- بررسی اثر زمان و سینتیک فرآیند جذب

نتایج بررسی اثر زمان بر فرآیند جذب رنگ مالاویت گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf نشان داد که بازدهی حذف در دقیقه ابتدایی به طور قابل توجهی افزایش یافت؛ به طوری که در زمان ۵ دقیقه بازدهی به ۶۶ درصد و در ۱۵ دقیقه به ۶۹ درصد رسید. در ادامه، روند افزایش بازدهی آهسته‌تر شد و در زمان‌های ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه به ترتیب به ۷۳، ۷۵ و ۷۷ درصد رسید. این داده‌ها بیانگر آن است که در ۶۰ دقیقه، سیستم به حالت تعادل نزدیک شده است. تغییرات مربوط به مقادیر C_t در طول زمان نشان داد که غلظت رنگ از ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در زمان صفر به ۱۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر در ۶۰ دقیقه کاهش یافته است. برای تحلیل دقیق‌تر مکانیزم و سرعت جذب، داده‌های تجربی با سه مدل سینتیکی متداول شامل شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای برازش داده شدند. پارامترهای سینتیکی هر مدل با استفاده از معادلات خطی‌سازی شده محاسبه و میزان برازش از طریق ضریب تعیین (R^2) ارزیابی گردید. مدل شبه مرتبه دوم با مقدار $R^2=0/9993$ بهترین برازش را با داده‌های تجربی نشان داد و مقدار q_e محاسبه شده (۶۵/۳۰ میلی‌گرم بر گرم) نیز بیشترین انطباق را با مقدار تجربی داشت. مدل نفوذ درون ذره‌ای با ضریب $R^2=0/9961$ نیز تطابق نسبتاً مناسبی ارائه داد، در حالی که مدل شبه مرتبه اول کمترین میزان برازش را داشت ($R^2=0/7267$). بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب مالاویت گرین توسط ZIF-8 Leaf از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند و این امر بیانگر غالب بودن برهم‌کنش‌های شیمیایی در مکانیزم جذب است. نتایج این بخش در نمودار ۶ ارائه شده‌اند و مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای هر مدل در جدول ۲ ارائه شده‌اند.



نمودار ۶. نمودار (الف) اثر زمان بر میزان جذب رنگ مالاشیت‌گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf، نمودار (ب) نسبت غلظت در زمان (C_1) به غلظت اولیه (C_0) در زمان‌های مختلف، $(pH=6)$ ، غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، دز ۰/۶ گرم بر لیتر

جدول ۲. مقدار پارامترهای محاسبه‌شده مدل‌های سینتیکی جاذب ZIF-8 Leaf در جذب رنگ مالاشیت‌گرین

مقدار پارامترها	پارامترها	مدل سینتیکی
۵۰/۳۴	q_e	شبه مرتبه اول $q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t))$
۰/۱۲۵۶ m n^{-1}	K_1	
۰/۷۲۶۷	R^2	
۶۵/۳۰	q_e	مدل شبه مرتبه دوم $q_t = \frac{(k_2 q_e^2 t)}{1 + k_2 q_e t}$
۰/۰۰۹۳ g/ng.m n	K_2	
۰/۹۹۹۳	R^2	
۱/۶۹ $\text{mg/g. min}^{-0.5}$	k_{id}	پخش درون‌ذره‌ای $q_t = (k_{id})^{1/2} t$
۰/۹۹۶۱	R^2	

۳-۳-۶- بررسی ایزوترم فرایند جذب

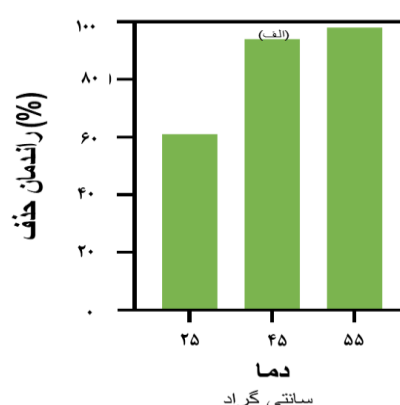
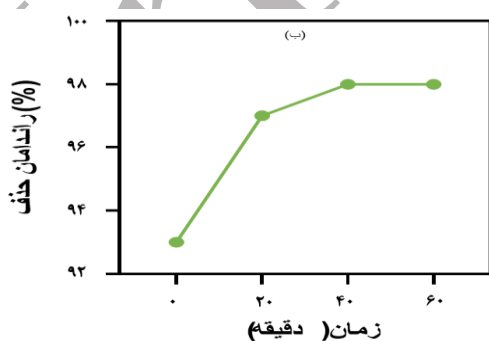
داده‌های تجربی جذب سطحی رنگ مالاشیت‌گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf با چهار مدل ایزوترم شامل لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکویچ برازش داده شدند. مقادیر پارامترهای محاسبه‌شده برای هر مدل در جدول (۳) ارائه شده‌اند. نتایج برازش نشان داد که مدل فروندلیچ با ضریب تعیین $R^2=0/9957$ بهترین انطباق را با داده‌های تجربی دارد. این مدل بیانگر جذب چندلایه‌ای بر روی سطوح ناهمگن و وجود برهم‌کنش‌های متغیر میان مولکول‌های رنگ و سطح جاذب است. مدل تمکین نیز با مقدار $R^2=0/9389$ قابل قبولی نشان داد و به عنوان مدل دوم معتبر در توصیف فرایند جذب مطرح گردید. مدل لانگمویر با ضریب $R^2=0/9144$ در رتبه سوم قرار گرفت و اگرچه تطابق نسبتاً مناسبی داشت، اما پارامتر $q_{max}=317/01$ نشان داد که ظرفیت جذب نظری پایین‌تر از حد انتظار است. در مقابل، مدل دوینین-رادوشکویچ با ضریب $R^2=0/7713$ کمترین میزان انطباق را ارائه داد و به دلیل مقدار پایین ضریب $\beta=0/000005$ و انحراف از داده‌های تجربی، توصیف مناسبی از رفتار جذب ارائه نکرد. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که فرایند جذب رنگ مالاشیت‌گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf از مدل ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند و سطح جاذب دارای ویژگی‌های ناهمگن با مکان‌های جذب متنوع است. مقادیر پارامترهای محاسبه‌شده برای هر مدل در جدول ۳ ارائه شده‌اند.

جدول ۳. مقدار پارامترهای محاسبه شده مدل‌های ایزوترم جاذب ZIF-8 Leaf در جذب رنگ مالاشیت‌گرین

مقدار	پارامترها	مدل ایزوترم
۳۱۷/۰۱	q_{max} (mg/g)	مدل لانگمویر $q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$
۰/۰۲	b	
۰/۹۱۴۴	R^2	
۱/۴۵	n	
۱۱/۸۸	k_f	مدل فروندلیچ $q_e = k_F (C_e)^{1/n}$
۰/۹۹۵۷	R^2	
۵۶/۹۳۴	B	مدل تمکین $q_e = \frac{RT}{bT} \ln A_T C_e$
۱/۰۲۲	K_t	
۰/۹۳۸۹	R^2	
۰/۰۰۰۰۰۵	β	مدل دو بین-رادوشکویچ $q_e = \frac{(q_m k_L C_e)}{1 + k_L C_e}$
۱۲۰/۶۶	q_{max} (mg/g)	
۰/۷۷۱۳	R^2	

۳-۳-۷- بررسی اثر دما

به منظور بررسی اثر دما بر فرآیند جذب مالا شیت‌گرین توسط جاذب ZIF-8، آزمایش‌هایی در سه دمای مختلف شامل ۲۶، ۴۵ و ۵۴ درجه سانتی‌گراد انجام شد. شرایط آزمایش شامل استفاده از نمونه آب مقطر با غلظت اولیه رنگ ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، دز جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر و pH برابر با ۶ بود. نتایج نشان داد که با افزایش دما، راندمان جذب به طور قابل توجهی افزایش یافت؛ به طوری که در زمان ۶۰ دقیقه، راندمان جذب از ۶۵ در صد در ۲۶ درجه به ۹۵ در صد در ۴۵ درجه و ۹۸ در صد در ۵۴ درجه افزایش پیدا کرد. این نتایج بیانگر اثر مثبت افزایش دما بر ظرفیت جذب سطحی جاذب هستند. نتایج ترمودینامیکی نشان داد که ΔH° دارای مقدار مثبت است که نشان‌دهنده‌ی گرماگیر بودن فرآیند جذب می‌باشد. همچنین مقادیر ΔG° در تمامی دماها منفی بودند و با افزایش دما کاهش بیشتری یافتند که این موضوع حاکی از خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب است. مقدار مثبت ΔS° نیز نشان‌دهنده‌ی افزایش بی‌نظمی در فصل مشترک محلول-جاذب در طول فرآیند جذب می‌باشد. نتایج آزمایشات این بخش در نمودار ۷ و نتایج محاسبات پارامترهای ترمودینامیکی در جدول ۴ ارائه شده‌اند.



نمودار ۷. نمودار (الف) اثر دما بر میزان جذب رنگ مالا شیت‌گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf، نمودار (ب) تغییرات جذب رنگ در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد در زمان‌های مختلف، (دز ۰/۶ گرم بر لیتر، غلظت رنگ ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر و pH=۶)

جدول ۴. مقدار پارامترهای محاسبه شده ترمودینامیکی جاذب ZIF-8 Leaf در جذب رنگ مالا شیت‌گرین

پارامتر	مقدار	توضیحات
---------	-------	---------

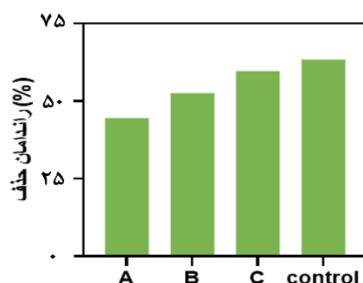
جذب گرماگیر است (مثبت بودن نشان دهنده جذب گرما از محیط است)	+۹۶/۵ kJ/mol	ΔH^0
افزایش بی نظمی در سطح جاذب (مقدار مثبت آنتروپی)	۰/۳۳۳۶ kJ/mol·K	ΔS^0
انرژی آزاد گیبس منفی است نشان دهنده جذب خود به خودی در همه دماها	(-۱۲/۹۵ تا -۳/۲۵) kJ/mol	ΔG^0
از نمودار خطی $\ln K$ بر حسب $\frac{1}{T}$ استخراج شده	$(-۱۱۶۱۸/۷) \times (1/T) + ۴۰/۱۲ = \ln K$	معادله ونت هوف

۳-۳-۱- بررسی عملکرد جذب در شرایط واقعی (آب های طبیعی) و مقایسه با آب مقطر

به منظور ارزیابی کارایی فرآیند جذب در شرایط واقعی، سه نمونه آب طبیعی با کدهای "A"، "B" و "C" انتخاب شدند و عملکرد آن‌ها با نمونه آب مقطر به عنوان مرجع مقایسه گردید. تمامی آزمایش‌ها در شرایط یکسان شامل غلظت اولیه مالاشیت‌گرین ۱۵ میلی گرم بر لیتر، pH برابر با ۶ و دز جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر انجام شد. نتایج نشان داد که راندمان جذب رنگ در آب مقطر بالاتر از نمونه‌های طبیعی بود؛ به طوری که در زمان ۶۰ دقیقه، راندمان جذب در آب مقطر ۵۵/۸۸ درصد به دست آمد، در حالی که مقادیر متناظر برای نمونه‌های "A"، "B" و "C" به ترتیب ۴۲/۳۶، ۵۲/۸ و ۵۰/۴۱ درصد بودند. این یافته‌ها بیانگر کاهش بازده جذب در حضور ترکیبات معدنی و یون‌های مزاحم موجود در آب‌های طبیعی است. جزئیات مربوط به ترکیبات معدنی و پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های آبی در جدول ۵ ارائه شده و نتایج جذب در نمودار ۸ نشان داده شده است.

جدول ۵. میزان ترکیبات موجود در آب‌های طبیعی مورد استفاده

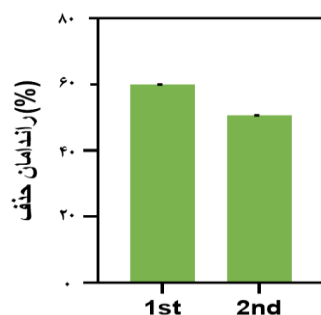
A	B	C	واحد	پارامتر
۵۰/۲	۵۰-۱۵۰	۱۱۰	mg/L	Total Hardness (as CaCO ₃)
۹/۶	<۱۰	<۵	mg/L	Ca ²⁺
۲/۲	<۲۵	۱۳	mg/L	Mg ²⁺
<۱	<۱۰	<۵۰	mg/L	Cl ⁻
۲/۵	<۱۰	<۵۰	mg/L	NO ₃
<۰/۰۰۵	<۰/۱	<۰/۱	mg/L	NO ₂
۴/۶	<۱۰	۱۶	mg/L	Na ⁺
۰/۱۱	<۱	<۱	mg/L	F ⁻
۷۱/۲	۸۰-۲۰۰	۵۳	mg/L	Total dissolved solids (T.D.S)
۷/۱	۶/۵-۸/۵	۶/۵-۷/۵	-	pH



نمودار ۸) نمودار مقایسه جذب رنگ مالاشیت‌گرین توسط جاذب ZIF-8
 Leaf در نمونه‌های آب واقعی و نمونه ساخته شده با آب مقطر (control)، (زمان
 ۳۰ دقیقه، دز ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر، دمای محیط، pH=۶)

۳-۳-۱۰- بررسی قابلیت استفاده مجدد از جاذب

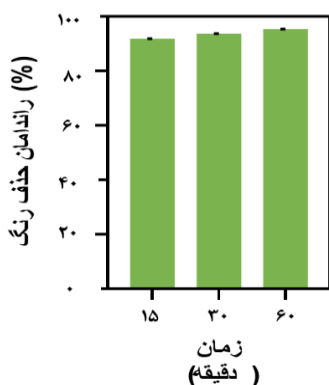
پس از پایان اولین چرخه جذب، جاذب با آب مقطر و اتانول شست‌وشو داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط خشک گردید. سپس در شرایط مشابه شامل $pH=6$ ، دز ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت آلاینده ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر و دمای محیط مجدداً مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس نمودار ۹ نتایج نشان داد که عملکرد جاذب در چرخه دوم نسبت به چرخه اول اندکی کاهش یافت. با وجود این، جاذب هم‌چنان توانست بخش قابل توجهی از ظرفیت جذب خود را حفظ کرده و جذب آلاینده را با کارایی مناسب انجام دهد.



نمودار ۹. نمودار مقایسه جذب رنگ مالاویت گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf در دفعات اول و دوم در زمان ۳۰ دقیقه ($pH=6$ ، دز ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت آلاینده ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، دمای محیط)

۳-۳-۱۱- بررسی قابلیت جاذب در جذب یک رنگ دیگر (رنگ متیل‌گرین)

به منظور بررسی کارایی جاذب سنتز شده در جذب سایر آلاینده‌ها، آزمایشی برای جذب رنگ متیل‌گرین در شرایط بهینه طراحی و اجرا گردید. شرایط آزمایش شامل $pH=6/5$ ، غلظت اولیه رنگ ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، دز جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر و زمان تماس در بازه ۱۵ تا ۶۰ دقیقه بود. نتایج در نمودار ۱۰ نشان داد که جاذب در جذب رنگ متیل‌گرین نیز عملکرد بسیار مطلوبی داشته و راندمان جذب در تمامی زمان‌ها بالای ۹۰ درصد بود. هم‌چنین با افزایش زمان تماس، راندمان جذب به‌طور پیوسته افزایش یافت و در پایان ۶۰ دقیقه به بیش از ۹۵ درصد رسید.



نمودار ۱۰. نمودار جذب رنگ متیل‌گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf ($pH=6/5$ ، دز ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت آلاینده ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، دمای محیط)

بحث

یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب رنگ‌ها از محلول‌های آبی، pH محیط است که می‌تواند از طریق تغییر در حالت یونش جاذب و رنگ‌زا، بازده فرآیند را تحت تأثیر قرار دهد. بر این اساس، بررسی ویژگی‌های سطحی جاذب و خواص شیمیایی رنگ مالاشیت‌گرین ضروری است. نقطه بار صفر سطح (pHpzc) برای جاذب ZIF-8 Leaf در بازه ۶/۷ تا ۹/۸ گزارش شده است (۲۲). از سوی دیگر، رنگ مالاشیت‌گرین دارای خاصیت کاتیونی با pKa حدود ۳/۷ تا ۴/۸ می‌باشد (۲۳) و در محدوده بالاتر از این مقدار عمدتاً به صورت یون مثبت (MG^+) پایدار باقی می‌ماند. مقایسه این مقادیر نشان می‌دهد که در pH کمتر از pHpzc، سطح جاذب دارای بار مثبت بوده و به دلیل دافعه الکترواستاتیکی میان سطح جاذب و گونه‌های کاتیونی مالاشیت‌گرین، میزان جذب کاهش می‌یابد. در مقابل، در pH بالاتر از pHpzc، سطح جاذب بار منفی پیدا کرده و برهم‌کنش الکترواستاتیکی قوی‌تری با مالاشیت‌گرین کاتیونی برقرار می‌سازد و راندمان جذب افزایش می‌یابد. با این حال، در pH های بسیار بالا، حضور یون‌های OH^- موجب رقابت با مولکول‌های رنگ برای اشغال سایت‌های فعال شده و کاهش یا تثبیت راندمان را در پی دارد (۲۳). یافته‌های این پژوهش نیز نشان داد که در pH=۶، بازدهی جذب به حداکثر مقدار خود رسید که با داده‌های تئوریک مطابقت کامل دارد. نتایج این پژوهش نشان داد که فرآیند جذب رنگ مالاشیت‌گرین با استفاده از جاذب ZIF-8 به شدت تحت تأثیر پارامترهایی نظیر pH، دز جاذب، غلظت آلاینده و زمان تماس قرار دارد. pH یکی از عوامل کلیدی تعیین‌کننده در فرآیند جذب سطحی است، چراکه هم بر خواص سطحی جاذب و هم بر ساختار شیمیایی و تفکیک یونی رنگ اثرگذار می‌باشد. در این مطالعه مشخص شد که در شرایط نزدیک به خنثی (pH=۶) بازدهی جذب بیشینه است. در pH پایین، حضور یون‌های H^+ موجب بار مثبت بیشتر سطح جاذب و در نتیجه کاهش برهم‌کنش الکترواستاتیکی با رنگ کاتیونی می‌شود. اما در pH نزدیک به خنثی، افزایش تعداد سایت‌های با بار منفی، برهم‌کنش الکترواستاتیکی با رنگ کاتیونی مالاشیت‌گرین را تقویت می‌کند. نتایج حاضر با مطالعه‌ی یعقوب و همکاران هم‌راستا است که در آن کربن فعال نیز در شرایط pH نزدیک به خنثی بیشترین راندمان جذب را نشان داد (۲۴). این هم‌خوانی بیانگر نقش محوری برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی در فرآیند جذب رنگ‌های کاتیونی است.

بررسی دز جاذب نشان داد که افزایش مقدار ZIF-8 Leaf از ۰/۲ تا ۰/۶ گرم بر لیتر موجب افزایش چشمگیر راندمان جذب شد، اما در دزهای بالاتر، بهبود قابل توجهی مشاهده نگردید. علت این رفتار به اشباع نسبی سایت‌های فعال و تجمع ذرات جاذب بازمی‌گردد که منجر به کاهش سطح مؤثر تماس می‌شود. نتایج مشابهی توسط نظام و همکاران در جذب رنگ‌های آنیونی و کاتیونی گزارش شده است؛ آن‌ها نشان دادند که افزایش دز جاذب تا حد مشخصی مؤثر است اما مقادیر بالاتر به دلیل اشباع سطح کارایی بیشتری ایجاد نمی‌کند. این یافته‌ها با نتایج پژوهش حاضر هم‌راستا است و نشان می‌دهد که طراحی بهینه دز جاذب نقش کلیدی در فرآیند دارد. بررسی تأثیر غلظت اولیه رنگ نشان داد که در غلظت‌های پایین، به دلیل وجود تعداد زیاد سایت‌های فعال نسبت به مولکول‌های رنگ، راندمان جذب بالاتر است. اما در غلظت‌های بالاتر (تا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)، با اشباع تدریجی سایت‌ها، افزایش راندمان جذب محدود شد (۲۵). این رفتار مشابه نتایج مطالعه لی و همکاران است که در جذب مالاشیت‌گرین با جاذب‌های زیستی، محدودیت ظرفیت جاذب در غلظت‌های بالا را عامل اصلی کاهش راندمان معرفی کردند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که جاذب ZIF-8 Leaf در غلظت‌های پایین تا متوسط راندمان مطلوب‌تری دارد و تعیین غلظت بهینه آلاینده برای طراحی فرآیند جذب بسیار حیاتی است. از نظر زمان تماس، نتایج نشان داد که در ۱۰ دقیقه ابتدایی بازدهی جذب از صفر به حدود ۵۶ درصد رسید که ناشی از دسترسی به تعداد زیاد سایت‌های فعال است. اما با گذشت زمان، روند جذب آهسته‌تر شده و در ۶۰ دقیقه به حدود ۶۴ درصد رسید که نشان‌دهنده رسیدن به تعادل است (۲۶). این رفتار با نتایج وانگ و همکاران در جذب متیلن‌بلو با ZIF-8 مطابقت دارد. آن‌ها نیز گزارش کردند که پس از رسیدن به تعادل، افزایش زمان تأثیر چندانی بر راندمان ندارد. این شباهت‌ها نشان‌دهنده آن است که زمان تماس تا نقطه تعادل اهمیت زیادی در کارایی جذب دارد، اما افزایش بیش از حد آن بی‌تأثیر است (۲۷). در مجموع، مقایسه نتایج این پژوهش با مطالعات پیشین نشان می‌دهد که مکانیسم غالب در جذب رنگ مالاشیت‌گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf مبتنی بر برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و شیمی جذبی است و طراحی بهینه شرایط عملیاتی (pH، دز، غلظت اولیه و زمان تماس) برای دستیابی به بیشترین بازدهی از

اهمیت اساسی برخوردار می‌باشد. به‌منظور بررسی مکانیسم و مرحله کنترل‌کننده فرآیند جذب رنگ مالاشیت گرین، داده‌های تجربی با سه مدل سینتیکی شامل شبه‌مرتبه اول، شبه‌مرتبه دوم و نفوذ درون‌ذره‌ای مورد تحلیل قرار گرفتند. نتایج نشان داد مدل شبه‌مرتبه اول دارای ضریب تعیین پایین ($R^2=0/7267$) است و مقدار q_e محاسبه‌شده ($50/34$ میلی‌گرم بر گرم) اختلاف قابل توجهی با مقدار تجربی دارد. این موضوع بیانگر آن است که مدل مذکور قادر به توصیف دقیق فرآیند جذب نمی‌باشد. در مقابل، مدل شبه‌مرتبه دوم بهترین برازش را با داده‌های تجربی نشان داد ($R^2=0/9993$) و مقدار q_e محاسبه‌شده ($30/65$ میلی‌گرم بر گرم) با مقدار تجربی انطباق مناسبی داشت. این یافته‌ها حاکی از آن است که مکانیسم غالب در فرآیند جذب از نوع شیمی جذبیه بوده و در آن تبادل الکترون بین جاذب و مولکول‌های رنگ نقش اصلی را ایفا می‌کند. مدل نفوذ درون‌ذره‌ای نیز با ضریب تعیین نسبتاً بالا ($R^2=0/9961$) انطباق مناسبی با داده‌ها داشت. با این حال، عبور نکردن خط برازش از مبدأ نشان داد که نفوذ درون‌ذره‌ای تنها مرحله کنترل‌کننده سرعت فرآیند نبوده و انتقال جرم در سطح ذرات نیز در مکانیسم جذب مؤثر است. این نتایج با یافته‌های مطالعات مشابه از جمله گزارش نیگا و همکاران مطابقت دارد که در آن مدل شبه‌مرتبه دوم بهترین برازش را برای داده‌های جذب ارائه دادند (۲۸). به‌منظور بررسی رفتار تعادلی جذب رنگ مالاشیت گرین بر روی جاذب-ZIF-8 Leaf، داده‌های تجربی با چهار مدل ایزوترمی شامل لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دووین-رادوشکوویچ مورد تحلیل قرار گرفتند. مدل فروندلیچ با ضریب همبستگی بالا بهترین انطباق را با داده‌های تجربی نشان داد که بیانگر وقوع جذب چندلایه‌ای بر روی سطوح ناهمگن جاذب است. مقدار $n=1/45$ حاکی از جذب مطلوب و خودبه‌خودی می‌باشد. مدل تمکین نیز تطابق قابل قبولی با داده‌ها داشت ($R^2=0/9389$) که نشان‌دهنده تأثیر متقابل بین مولکول‌های جذب‌شونده و سطح جاذب است. در مقابل، مدل لانگمویر با ضریب تعیین پایین‌تر ($R^2=0/9144$) برازش ضعیف‌تری نشان داد و هرچند مقدار $q_{max}=317/01$ میلی‌گرم بر گرم بیانگر ظرفیت بالای جذب جاذب بود. مدل دووین-رادوشکوویچ نیز با $R^2=0/7713$ برازش متوسطی داشت که می‌تواند نشان‌دهنده ترکیب مکانیسم‌های فیزیکی و شیمیایی در فرآیند جذب باشد. نتایج به‌دست‌آمده با مطالعه محمد باقری‌نژاد و طباطبایی قمشه نیز همخوانی دارد، به‌طوری‌که در آن، جذب نیکل بر روی آنتراسیت نیز به‌بهرترین وجه توسط مدل فروندلیچ توصیف شد ($R^2=0/9969$) (۲۹). بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که مکانیسم غالب جذب، جذب چندلایه‌ای روی سطوح ناهمگن است. بررسی اثر دما و ترمودینامیک جذب نشان داد که راندمان جذب با افزایش دما به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. به‌طور مشخص، در زمان ۶۰ دقیقه، راندمان جذب از ۶۵ درصد در دمای ۲۶ سانتی‌گراد به ۹۵ درصد در دمای ۴۵ سانتی‌گراد و ۹۸ درصد در دمای ۵۴ سانتی‌گراد افزایش یافت. این امر نشان‌دهنده ماهیت گرماگیری فرآیند است. محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی نیز بیانگر مثبت بودن ΔH° و کاهش ΔG° با افزایش دما بود که نشان‌دهنده خودبخودی بودن فرآیند در شرایط آزمایشگاهی می‌باشد. میرزائی و همکاران نشان دادند که هیبریدسازی ZIF-8 با نانوالماس یا سایر نانوذرات می‌تواند نه تنها ظرفیت جذب را افزایش دهد بلکه پاسخ دمایی را نیز بهبود بخشد؛ این پژوهش‌ها گزارش کردند که افزایش دما نفوذ مولکولی را تسهیل می‌کند و در نتیجه حذف رنگ در دماهای بالاتر بهتر می‌شود (۳۰). مطالعات دیگری نیز به‌طور مشخص اثر ماتریس واقعی (آب صنعتی یا پساب) را بررسی کرده‌اند و کاهش راندمان در حضور یون‌ها و ناخالصی‌های همراه را تأیید کرده‌اند؛ برای مثال گارگ و همکاران در بررسی‌های خود نشان دادند که نمونه‌های پساب صنعتی معمولاً حذف کمتری نسبت به نمونه‌های آزمایشگاهی (آب مقطر) نشان می‌دهند، زیرا یون‌های همراه و ترکیبات آلی/معدنی با مولکول‌های رنگ برای سایت‌های فعال رقابت می‌کنند. این نتایج با مشاهدات فعلی که راندمان در آب مقطر بالاتر از نمونه‌های A، B و C است هم‌خوانی دارد (۳۱). در زمینه‌بازپذیری و بازیابی، چندین مطالعه گزارش داده‌اند که ZIF-8 و ترکیبات آن پس از شست‌وشو (معمولاً با متدهایی مانند اتانول، اسید رقیق یا آب مقطر) می‌توانند بخش قابل توجهی از ظرفیت خود را حفظ کنند. به‌عنوان نمونه، لی و همکاران و نیز مطالعات مروری نشان می‌دهند که طراحی کامپوزیت‌ها (مثلاً ZIF-8 روی گرافن یا GO) به‌طور چشمگیری پایداری چرخه‌ای و بازده بازیابی را افزایش می‌دهد؛ در برخی موارد گزارش شده که کارایی بالای بیش از ۸۰-۹۰ درصد پس از چند چرخه قابل حصول است. این یافته‌ها توضیح می‌دهد چرا در کار ما جاذب پس از چند چرخه هنوز بیش از ۷۰ درصد ظرفیت اولیه را حفظ کرده است (۳۲). همچنین، مرورهای جامع درباره پتانسیل ZIF-8 به‌عنوان «پلت‌فرم» مناسب برای حذف آلاینده‌های آلی و رنگ‌ها نشان می‌دهد که با اصلاح مورفولوژی، دوپینگ فلزی یا تشکیل کامپوزیت‌ها می‌توان عملکرد را در شرایط واقعی به‌طور محسوسه بهبود بخشید؛ این مرورها همچنین محدودیت‌های کار در آب‌های واقعی (نظیر

تجزیه ساختار ZIF در شرایط آبی طولانی مدت یا انسداد منافذ توسط ناخالصی‌ها را برجسته می‌کنند و ضرورت طراحی ویژه برای کاربرد در پساب صنعتی را تأکید می‌کنند (۳۳).

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که جاذب سنتز شده ZIF-8 Leaf در شرایط بهینه (pH=۶، دز ۰/۶ گرم بر لیتر، غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس ۶۰ دقیقه) کارایی مناسبی در حذف رنگ مالاشریت‌گرین از محلول‌های آبی دارد. تحلیل‌ها بیانگر مکانیسم شیمی‌جذبی، جذب چندلایه‌ای و ماهیت گرماگیر و خودبه‌خودی فرآیند بودند. هم‌چنین پایداری و قابلیت بازیابی جاذب و موفقیت در حذف رنگ‌های دیگر نشان می‌دهد که ZIF-8 Leaf گزینه‌ای کارآمد برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی حاوی رنگ‌های آلی است.

تشکر و قدردانی: بدین‌وسیله از معاونت پژوهشی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد و کارشناس محترم آزمایشگاه شیمی که در اجرای این پژوهش ما را یاری کرده‌اند، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود.

تعارض منافع: نویسندگان هیچ‌گونه تعارض منافع با یکدیگر ندارند.

حمایت مالی: این پژوهش با کد اخلاق IR.MUMS.REC.1403.258 از دانشگاه علوم پزشکی مشهد تصویب شده و با حمایت مالی این دانشگاه انجام گردیده است.

ملاحظات اخلاقی: این مقاله مستخرج از پایان‌نامه کارشناسی ارشد با عنوان «تعیین کارایی حذف رنگ مالاشریت‌گرین از محلول‌های آبی با استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی و مقایسه آن با بیوگرافن تولید شده از تفاله قهوه» با کد طرح ۴۰۳۲۰۶۲ می‌باشد. نویسندگان تمامی نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را رعایت کرده‌اند و هر گونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج یا تفسیر مقاله تأثیر بگذارد را رد می‌کنند.

سهم نویسندگان: مشارکت نویسندگان محترم در این مقاله به شرح زیر است: جناب آقای دکتر محمود شمس در ارائه ایده پژوهشی و طراحی مطالعه، آقای مهندس نعیم کاظمیان در طراحی مطالعه، جمع‌آوری داده‌ها، آنالیز و تفسیر داده‌ها؛ و جناب آقای دکتر مجتبی داودی و آقای دکتر سجاد رحیمی در طراحی مطالعه و آنالیز و تفسیر داده‌ها. تمامی نویسندگان در بازبینی و مرور مقاله نیز همکاری داشته‌اند.

References

1. Lan D, Zhu H, Zhang J, Li S, Chen Q, Wang C, et al. Adsorptive removal of organic dyes via porous materials for wastewater treatment in recent decades: A review on species, mechanisms and perspectives. *Chemosphere*. 2022;293:133464.
2. Raval NP, Shah PU, Shah NK. Malachite green "a cationic dye" and its removal from aqueous solution by adsorption. *Applied Water Science*. 2017;7:3407–45.
3. Srivastava S, Sinha R, Roy D. Toxicological effects of malachite green. *Aquatic toxicology*. 2004;66(3):319–29.
4. Parshetti G, Kalme S, Saratale G, Govindwar S. Biodegradation of Malachite Green by *Kocuria rosea* MTCC 1532. *Acta Chimica Slovenica*. 2006;53(4).
5. Shafeeyan MS, Daud WMAW, Houshmand A, Shamiri A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2010;89(2):143–51.
6. Bilal M, Ihsanullah I, Shah MUH, Reddy AVB, Aminabhavi TM. Recent advances in the removal of dyes from wastewater using low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management*. 2022;321:115981.
7. Furukawa H, Cordova KE, O'Keeffe M, Yaghi OM. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*. 2013;341(6149):1230444.
8. Li J-R, Kuppler RJ, Zhou H-C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2009;38(5):1477–504.

9. Park KS, Ni Z, Côté AP, Choi JY, Huang R, Uribe-Romo FJ, et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2006;103(27):10186–91.
10. Lei Z, Shen J, Zhang W, Wang Q, Wang J, Deng Y, et al. Exploring porous zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) as an efficient filler for high-performance poly (ethyleneoxide)-based solid polymer electrolytes. *Nano Research*. 2020;13:2259–67.
11. Salimi MS, Molavi H. Adsorption performance of Cerium-based MOF toward malachite green removal. *بیست و دومین کنفرانس شیمی معدنی ایران ۱۴۰۲*.
12. Mohammadnejad M, Nekoo NM, Alizadeh S, Sadeghi S, Geranmayeh S. Enhanced removal of organic dyes from aqueous solutions by new magnetic HKUST-1: Facile strategy for synthesis. *Scientific Reports*. 2023;13(1):17981.
13. Lin K-YA, Chang H-A. Ultra-high adsorption capacity of zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for removal of malachite green from water. *Chemosphere*. 2015;139:624–31.
14. Ho Y-S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*. 1999;34(5):451–65.
15. Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*. 2010;156(1):2–10.
16. Tran HN, You S-J, Hosseini-Bandegharai A, Chao H-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water research*. 2017;120:88–116.
17. Liu Z, Gao B, Li Y, Liu H, Kamali AR. ZIF-8 decorated on three-dimensional graphene as reusable magnetic adsorbent for efficient removal of malachite green from wastewater. *Journal of Alloys and Compounds*. 2025:179082.
18. Liu Y, Ren S, Zhang Y, Song Y, Shao C, Wang A, et al. New Insight into the Role of the Activated Carbon Fiber Cathode in Electro-Fenton Process: H₂O₂ Accumulation, Fe³⁺/Fe²⁺ Cycle, and Enrofloxacin Degradation. *Fe³⁺/Fe²⁺ Cycle, and Enrofloxacin Degradation*.
19. Quan Y, Lu S, Wang Q, Wang H, Hu E, Lei Z, et al. Cadmium Sulfide (CDS) with Tuned Crystal-Facet-Ratio and Their Shape-Dependent Photocatalytic Uranium (VI) Reduction Activity. Available at SSRN 4913871.
20. Nagarjun N, Dhakshinamoorthy A. A Cu-Doped ZIF-8 metal organic framework as a heterogeneous solid catalyst for aerobic oxidation of benzylic hydrocarbons. *New Journal of Chemistry*. 2019;43(47):18702–12.
21. Cravillon J, Münzer S, Lohmeier S-J, Feldhoff A, Huber K, Wiebcke M. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework. *Chemistry of Materials*. 2009;21(8):1410–2.
22. Hassan N, Shahat A, El-Didamony A, El-Desouky M, El-Bindary A. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic studies of adsorption of cationic dyes from aqueous solution using ZIF-8. *Moroccan Journal of Chemistry*. 2020;8(3):J. Chem. 8 N° 3 (2020) 627–637.
23. Apolônio LF, de Oliveira AF, Almeida CA, Neves AA, de Queiroz MELR, Zampier LM. Direct determination of malachite green and leucomalachite green in natural waters by exploiting solid-phase sorption and digital image. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*. 2020:193–204.
24. Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*. 2014;209:172–84.
25. Nizam NUM, Hanafiah MM, Mahmoudi E, Halim AA, Mohammad AW. The removal of anionic and cationic dyes from an aqueous solution using biomass-based activated carbon. *Scientific Reports*. 2021;11(1):8623.
26. Li C, Kong D, Yao X, Ma X, Wei C, Wang H. Adsorption characteristics and molecular simulation of malachite green onto modified distillers' grains. *Water*. 2022;14(2):171.
27. Abbasi Z, Shamsaei E, Leong SK, Ladewig B, Zhang X, Wang H. Effect of carbonization temperature on adsorption property of ZIF-8 derived nanoporous carbon for water treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016;236:28–37.

28. Hubbe MA, Azizian S, Douven S. Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review. *BioResources*. 2019;14(3).
29. Igwe JC, Abia A. Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. *Eclética Química*. 2007;32:33–42.
30. Mirzaei K, Mohammadi A, Jafarpour E, Shojaei A, Moghaddam AL. Improved adsorption performance of ZIF-8 towards methylene blue dye by hybridization with nanodiamond. *Journal of Water Process Engineering*. 2022;50:103254.
31. Garg R, Sabouni R. Efficient removal of cationic dye using ZIF-8 based sodium alginate composite beads: Performance evaluation in batch and column systems. *Chemosphere*. 2023;342:140163.
32. Li J, Deng X, Xie K, Li Z. Facile Synthesis of Hierarchical Porous ZIF-8/GO Composite with Enhanced Adsorption Capacity for Malachite Green Removal. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2024;98(8):1852–9.
33. Li Z, Shao Y, Yang Y, Zan J. Zeolitic imidazolate framework-8: a versatile nanoplatform for tissue regeneration. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2024;12:1386534.