

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)**
shams1996m@yahoo.com, 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

Synthetic dyes, due to their high chemical stability and toxicity, are considered among the most significant pollutants in industrial wastewater, and their removal from aquatic environments is of particular importance. Among them, Malachite Green is a widely used cationic dye in the textile and aquaculture industries, which poses a serious threat to the environment due to its toxic effects and bioaccumulation potential. Therefore, the main objective of this study was to evaluate the performance of metal–organic frameworks (MOFs), particularly ZIF-8, in the removal of Malachite Green from aqueous solutions. In this research, three types of MOFs, including Cu-doped ZIF-8 (Cu-ZIF-8), octahedral ZIF-8 (ZIF-8 Octa), and Leaf-like ZIF-8 (ZIF-8 Leaf), were synthesized, and their efficiencies under identical conditions were determined as 42%, 39%, and 50%, respectively. Further investigations were carried out on the ZIF-8 Leaf adsorbent. The effects of parameters such as pH, temperature, contact time, dye concentration, and adsorbent dosage were examined. The results showed that, under optimal conditions (pH = 6, dye concentration = 15 mg/L, adsorbent dosage = 0.5 g/L, and contact time = 60 min), the removal efficiency exceeded 99%. Kinetic studies revealed a better fit of the experimental data to the pseudo-second-order model, indicating the chemical nature of the adsorption process. Experiments on real wastewater samples demonstrated removal efficiencies ranging from 26% to 55%. In addition, the regeneration ability of the adsorbent was confirmed through two adsorption–desorption cycles, with the second cycle still showing 82% removal efficiency. Overall, the findings indicated that Leaf-like ZIF-8, due to its high adsorption capacity, stability, and reusability, can be considered an effective and sustainable option for the treatment of dye-containing 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 آلی-فلزی

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

رنگ‌های سنتزی به دلیل پایداری شیمیایی و سمیت بالا، از مهم‌ترین آلاینده‌های فاضلاب صنعتی به‌شمار می‌آیند و جذب آن‌ها از محیط‌های آبی اهمیت ویژه‌ای دارد. در میان آن‌ها، مالاشیت گرین یک رنگ کاتیونی پرکاربرد در صنایع نساجی و شایلات است که به دلیل اثرات سمی و تجمع زیستی، تهدیدی جدی برای محیط زیست محسوب می‌شود. از این‌رو، هدف اصلی این پژوهش بررسی کارایی چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) به‌ویژه ZIF-8 در جذب رنگ مالاشیت گرین از محلول‌های آبی بود. 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) سنتز و کارایی آن‌ها در شرایط یکسان به‌ترتیب ۴۲، ۳۹ و ۵۰ درصد به‌دست آمد. مطالعات تکمیلی روی ZIF-8 برگ‌مانند انجام شد و بررسی اثر پارامترهایی نظیر pH، دما، زمان تماس، غلظت رنگ و دز جاذب نشان داد که در شرایط بهینه (pH=۶، غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، دز ۰٫۵ گرم بر لیتر و زمان ۶۰ دقیقه) راندمان جذب به بیش از ۹۹ درصد رسید. نتایج سینتیک جذب بیانگر تطابق بهتر داده‌ها با مدل شبه مرتبه دوم و ماهیت شیمیایی فرآیند بود. آزمایش‌ها بر روی نمونه‌های واقعی نیز راندمان جذب ۲۶ تا ۵۵ درصد را نشان داد. همچنین قابلیت احیاء جاذب طی دو سیکل جذب-شستشو تأیید شد، به‌طوری‌که در سیکل دوم راندمان جذب همچنان ۸۲ درصد باقی ماند. در مجموع یافته‌ها نشان دادند که ZIF-8 برگ‌مانند با ظرفیت جذب بالا، پایداری و قابلیت بازیافت، می‌تواند گزینه‌ای مؤثر و پایدار برای تصفیه پساب‌های رنگی باشد.

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

کلیدواژه‌ها: ZIF-8، مالاشیت گرین، چارچوب آلی-فلزی، 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 (1). 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 (2). مالاشیت گرین دارای سمیت و قابلیت تجمع زیستی در بافت‌های بدن موجودات زنده است و از این‌رو تهدیدی جدی برای محیط زیست محسوب می‌شود (3). 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 (4). در حال حاضر، روش‌های گوناگون فیزیکوشیمیایی برای جذب رنگ‌ها از فاضلاب صنایع مختلف به کار گرفته می‌شود. این روش‌ها شامل ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، جدا سازی غشایی، فتوکاتالیز، انعقاد الکتریکی، شناور سازی کف، اسمز معکوس، لخته سازی و جذب سطحی هستند (5). 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 (6). 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 حوزه تصفیه آب و پساب مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مواد با اتصال یون‌های فلزی به لیگندهای 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 $MOFs$ با راندمان و انتخاب‌پذیری بالاتر، می‌توانند جایگزینی مؤثر برای جاذب‌های متداول در تصفیه پساب‌های رنگی باشند (۷، ۸). یکی از زیر شاخه‌های مهم MOF ، چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازول‌دار ($ZIFs^3$) هستند که با اتصال یون‌های فلزی (معمولاً Zn^{2+} یا Co^{2+}) به لیگندهای 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 sodalite، 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 دوستانه محیط زیست معرفی شد (11). 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). Lin و همکاران (۲۰۱۵) در مطالعه‌ای با عنوان

¹ malachite green

² Metal-Organic Frameworks

³ Zeolitic Imidazolate Frameworks

⁴ Zeolitic Imidazolate Framework-8

«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، به عنوان یک رنگ کاتیونی مشابه مالا شیت گرین، پرداختند. نتایج نشان داد که ZIF-67 ظرفیت جذب بسیار بالایی در حدود ۲۴۳۰ میلی گرم 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 به عنوان جاذب‌های کارآمد برای جذب رنگ‌های کاتیونی از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گیرند (۱۳). در این پژوهش از جاذب ZIF-8 به عنوان یک چارچوب آلی-فلزی برای جذب رنگ مالا شیت گرین از محلول‌های آبی استفاده شد. سنتز و اصلاح ساختار جاذب با بهره‌گیری از روش‌های استاندارد انجام گرفت و به منظور شناسایی و مشخصه‌یابی آن، از آزمون‌های پراش پرتو ایکس ($^{(1)}\text{XRD}$)، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه ($^{(2)}\text{FTIR}$)، آنالیز سطح ویژه ($^{(3)}\text{BET}$) و میکرو سکوپ الکترونی روبشی ($^{(4)}\text{SEM}$) استفاده شد. برای بررسی اثر عوامل مؤثر بر فرآیند جذب، از روش تجربی یک فاکتور در هر زمان ($^{(5)}\text{OFAT}$) 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 الویج 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، به منظور 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 این رو، سؤال اصلی پژوهش حاضر آن است که آیا جاذب ZIF-8 قادر است رنگ مالا شیت گرین را به طور 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 هیچ گونه عملیات خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. نمک نیترات روی شش آب ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و ۲-متیل ایمیدازول^۶ به عنوان پیش ماده‌های اصلی برای سنتز چارچوب فلزی-آلی ZIF-8 از شرکت مرک (Merck) تهیه شدند. همچنین، نیترات مس سه آب ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) به منظور دوپ سازی ساختار ZIF-8 با یون‌های مس مورد استفاده قرار گرفت. حلال‌های مورد استفاده شامل متانول و آب مقطر دوبار تقطیر شده بوده و در تمامی مراحل سنتز، شست و شو و آماده سازی نمونه‌ها به کار گرفته شدند. محلول رنگ‌زای مالا شیت گرین نیز با درجه خلوص بالا از شرکت مرک تهیه گردید و به منظور مطالعه عملکرد جاذب سنتز شده در فرآیندهای جذب استفاده شد. محلول‌های رنگی سنتزی با استفاده از آب مقطر دوبار تقطیر شده آماده سازی شدند. محلول اصلی رنگ با غلظت ۱۰۰ میلی گرم 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 مقطر دوبار تقطیر شده برای رقیق سازی استفاده شد.

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

۲-۲- ساختارشناسی

به منظور تأیید سنتز موفق 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)^۱ (ZIF-8-LEAF)

برای سنتز ZIF-8 با ساختار دوبعدی و مورفولوژی برگ‌مانند، مقدار ۰،۵۹ گرم از نمک نیترات روی شش‌آبه (Zn (NO₃)₂·6H₂O) در ۴۰ میلی‌لیتر آب دییونیزه به‌طور کامل حل گردید. به‌طور هم‌زمان، ۱،۳ گرم از ۲-متیل‌ایمیدازول (2-MeIM) در ۴۰ میلی‌لیتر آب دییونیزه دیگر به صورت جداگانه حل شد. سپس محلول حاوی یون‌های روی به آرامی و تحت هم‌زدن مداوم به محلول لگاند 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 دپ شده با مس^۲ (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 (Cu (NO₃)₂·3H₂O) قرار می‌گیرد و سوسپانسیون حاصل به مدت ۶۰ دقیقه تحت هم‌زدن آرام نگه داشته می‌شود. طی این مدت، یون‌های Cu²⁺ وارد ساختار چارچوب فلزی-آلی می‌شوند. مکانیسم ورود مس به شبکه ZIF-8 عمدتاً از طریق تبادل جزئی یون‌ها و اتصال سطحی صورت می‌گیرد؛ به‌طوری که برخی از یون‌های Zn²⁺ موجود در ساختار شبکه با یون‌های Cu²⁺ جایگزین می‌شوند و بخش دیگری از یون‌های مس در کانال‌ها و تخلخل‌های شبکه با لیگاندهای ایمیدازولی پیوند کوئوردیناسیونی برقرار می‌کنند. حضور Cu²⁺ در ساختار باعث ایجاد سایت‌های فعال جدید شده و ویژگی‌های جاذب از جمله ظرفیت جذب و انتخاب‌پذیری آن را بهبود می‌بخشد.

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

برای تهیه ZIF-8 با ساختار اکتاهدرال، مقدار ۰،۵۹۴ گرم نیترات روی شش‌آبه (Zn (NO₃)₂·6H₂O) 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 لگاند اضافه گردید. هم‌زدن مخلوط حاصل به مدت ۱۰ دقیقه ادامه یافت تا واکنش تشکیل چارچوب فلزی-آلی کامل گردد. نسبت مولی لگاند به فلز در این سنتز حدود ۲۹،۴ بود که منجر به تشکیل ساختارهای بلوری ZIF-8 با مورفولوژی منظم اکتاهدرال شد. ساختار حاصل دارای سطح ویژه بالا و تخلخل مناسب برای کاربردهای جذب و کاتالیزوری می‌باشد.

¹ Leaf-like Zeolitic Imidazolate Framework-8

² Copper-doped Zeolitic Imidazolate Framework-8

³ Octahedral-shaped Zeolitic Imidazolate Framework-8

۲-۴- آزمایشات تجربی

فرآیند جذب سطحی رنگ‌زای مالاشریت گرین از محلول‌های آبی به‌صورت ناپیوسته و در ارلن‌های ۲۵ میلی‌لیتری انجام شد. برای هر آزمایش، ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول آبی حاوی مالاشریت گرین تهیه گردید. جاذب سنتز شده ZIF-8 پس از خشک شدن در آون خشک‌کن (مدل Memmert، ساخت آلمان، دمای کنترل‌شده) 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) 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 (مدل Simifan، ساخت ایران، با قابلیت تنظیم سرعت و زمان) سانتریفیوژ و یا با فیلتر مناسب صاف شدند تا جاذب از محلول جدا گردد. غلظت باقیمانده رنگ مالاشریت گرین در محلول شفاف شده، با اسپکتروفتومتر UV-Vis (مدل G Instrument Ltd، ساخت ژاپن، 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 (qe) 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 مالاشریت گرین در محلول‌های آبی، درصد جذب (removal Efficiency) و ظرفیت جذب رنگ‌زا به ازای هر گرم از جاذب خشک (qe) با استفاده از روابط ۱ و ۲ محاسبه شدند. در جدول ۱ متغیرهای مورد بررسی به‌همراه محدوده آن‌ها و شرایط راهبری در زمان آزمایشات ذکر شده است.

$$Removal\ efficiency(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad ۱$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{M} \times V \quad ۲$$

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

جدول ۱. ترتیب بهینه‌کردن متغیرهای مورد بررسی به‌همراه محدوده 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	۸-۴	غلظت رنگ: ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، دوز 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
۳	غلظت رنگ (میلی‌گرم بر لیتر)	۵۰-۱۰	زمان تماس: ۱۰ تا ۶۰ دقیقه، دز جاذب: ۰,۶ گرم بر لیتر، pH=۶
۴	زمان (دقیقه)	۶۰-۱۰	دز جاذب: ۰,۶ گرم بر لیتر، غلظت رنگ: ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۶

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، دوز 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 مالاشریت 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 به صورت روش تک‌عاملی (OFAT) 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 این ترتیب تعیین شد pH محلول: شامل مقادیر ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸، غلظت رنگ مالاشیت گرین شامل ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس شامل ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه و دوز جاذب شامل ۰٫۲، ۰٫۴، ۰٫۶ و ۰٫۸ گرم بر لیتر بررسی شد. 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 پیشرفته‌تر خواهند بود.

۷-۲- مطالعه سینتیک

مطالعه سینتیک در فرآیندهای جذب سطحی نقش بسیار مهمی در درک مکانیزم انتقال جرم، سرعت واکنش و نوع برهم‌کنش بین جاذب و جاذب شونده ایفا می‌کند. بررسی مدل‌های سینتیکی به پژوهشگران این امکان را می‌دهد 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 بهینه‌سازی 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 داده‌های تجربی، مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل پخش درون‌ذره‌ای برای بررسی نوع کنترل‌کننده‌ی فرآیند جذب مورد استفاده قرار گرفتند. فرم‌های غیرخطی مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و پخش درون ذره‌ای به ترتیب در فرمول‌های ۳، ۴ و ۵ آورده شده است.

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_t t)) \quad 3$$

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

$$q_t = (k_{id})^{\frac{1}{2}} t \quad 5$$

که در آن‌ها 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 درون‌ذره‌ای (mg/g·min^{0.5})

۸-۲- مطالعه ایزوترم

مطالعات ایزوترم اطلاعات ارزشمندی در مورد نحوه‌ی برهم‌کنش بین مولکول‌های جذب‌شونده و سطح جاذب در شرایط تعادل فراهم می‌کنند. این مدل‌ها به درک ظرفیت جذب و نوع فرایند جذب کمک می‌کنند؛ به عنوان مثال مشخص می‌سازند که آیا جذب به صورت تک‌لایه‌ای، چندلایه‌ای، در سطحی یکنواخت یا ناهمگن انجام می‌شود (۱۵). در این مطالعه، ایزوترم‌های جذب رنگ مالاشیت گرین در غلظت‌های ۱۰ تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر و در زمان‌های تماس ۱۰ تا ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفتند. آزمایش‌ها تحت شرایط بهینه انجام شده و داده‌ها با مدل‌های رایج ایزوترم شامل لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبین-رادو شکویچ برازش داده شدند تا نوع و مکانیزم جذب توسط نانوجاذب برگمانند ZIF-8 مشخص شود. فرم‌های غیرخطی مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبین-رادو شکویچ پخش درون ذره‌ای به ترتیب در فرمول‌های ۶، ۷، ۸ و ۹ آورده شده است.

¹ One Factor At a Time

$$q_e = \frac{(q_m k_L C_e)}{1 + k_L C_e} \quad 6$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n_f} \quad 7$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad 8$$

$$q_e = q_m \exp \left[\beta \left(RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right) \right]^2 \quad 9$$

که در آن k_F : ضریب فروندلیچ $(1/n_F) (L/mg) (mg/g)$ ، 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 (J/mol) ، β : 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) .

۹-۲- 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 واندیهوف 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.

$$- \ln k_e RT = \Delta G^\circ \quad 10$$

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

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

۱۰-۲- 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 فرایند شستشو و احیا را داشته باشد تا در عمل مقرون به صرفه و دو ستدار 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 (18). 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 (19). 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 (20). شکل ۱ تصاویر مربوط به آنالیز SEM جاذب‌های سنتز شده را 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° ، 10.4° ، 12.7° ، 14.7° ، 16.4° و 18.0° مطابقت داشت که با صفحات بلوری (۰۱۱)، (۰۰۲)، (۱۱۲)، (۰۲۲)، (۰۱۳) و (۲۲۲) مربوط به ساختار بلورین sodalite-ZIF-8 type هم‌خوانی دارد (19، 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

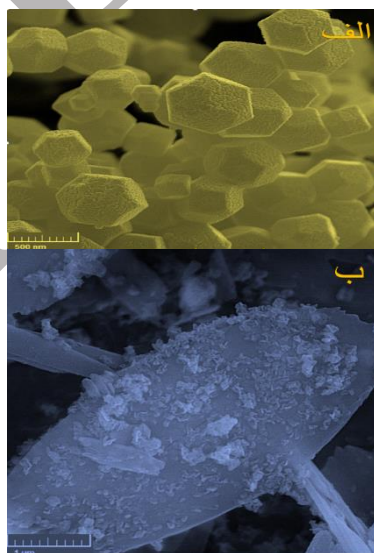
نشان‌دهنده حفظ ساختار کریستالی اولیه در حضور یون مس است (۲۰). شکل ۲ تصاویر مربوط به آنالیز XRD جاذب‌های سنتز شده را می‌باشد.

۳-۳-۳- آنالیز FTIR

طیف‌سنجی مادون‌قرمز 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 (20). شکل ۳ تصاویر مربوط به آنالیز FTIR جاذب‌های سنتز شده را می‌باشد.

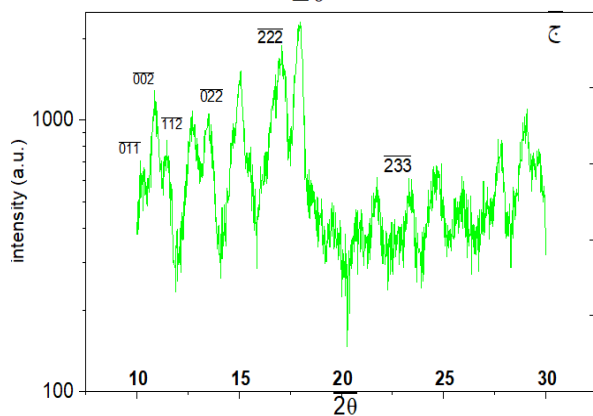
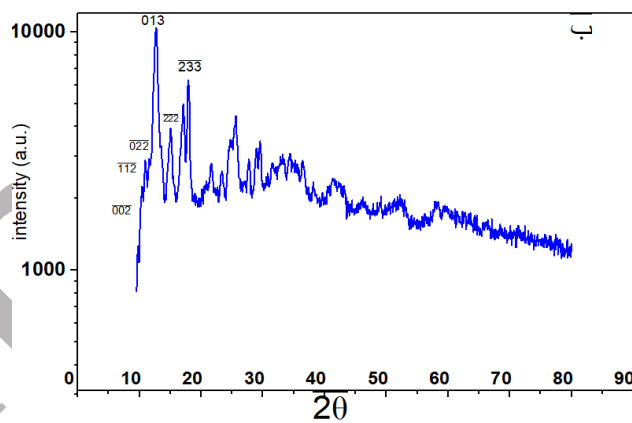
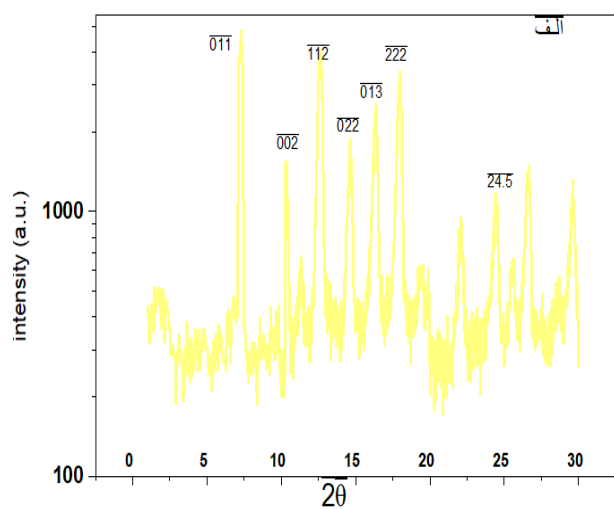
۳-۳-۴- آنالیز BET

تعیین سطح ویژه، حجم تخلخل و توزیع اندازه حفرات با استفاده از ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین و روش BET انجام شد. نتایج نشان داد ZIF-8 Leaf دارای بیشترین سطح ویژه (بیش از $1400\text{ m}^2/\text{g}$)، به دلیل ساختار لایه‌ای و نازک خود بوده که سطح فعال بیشتری برای جذب فراهم می‌کند (19). ZIF-8 Octa سطح ویژه‌ای در حدود $1300\text{ m}^2/\text{g}$ داشت که با ساختار متراکم‌تر آن مرتبط است (۲۰). در مورد Cu-ZIF-8، سطح ویژه کاهش یافته و به حدود $900-1100\text{ m}^2/\text{g}$ رسید که احتمالاً ناشی از مسدود شدن بخشی از منافذ توسط یون‌های Cu یا کاهش تخلخل ساختاری است [۳]. ایزوترم‌ها در هر سه مورد از نوع I (مطابق با مواد میکروپور) بوده و عمدتاً جذب در فشارهای نسبی پایین رخ داده است (21).

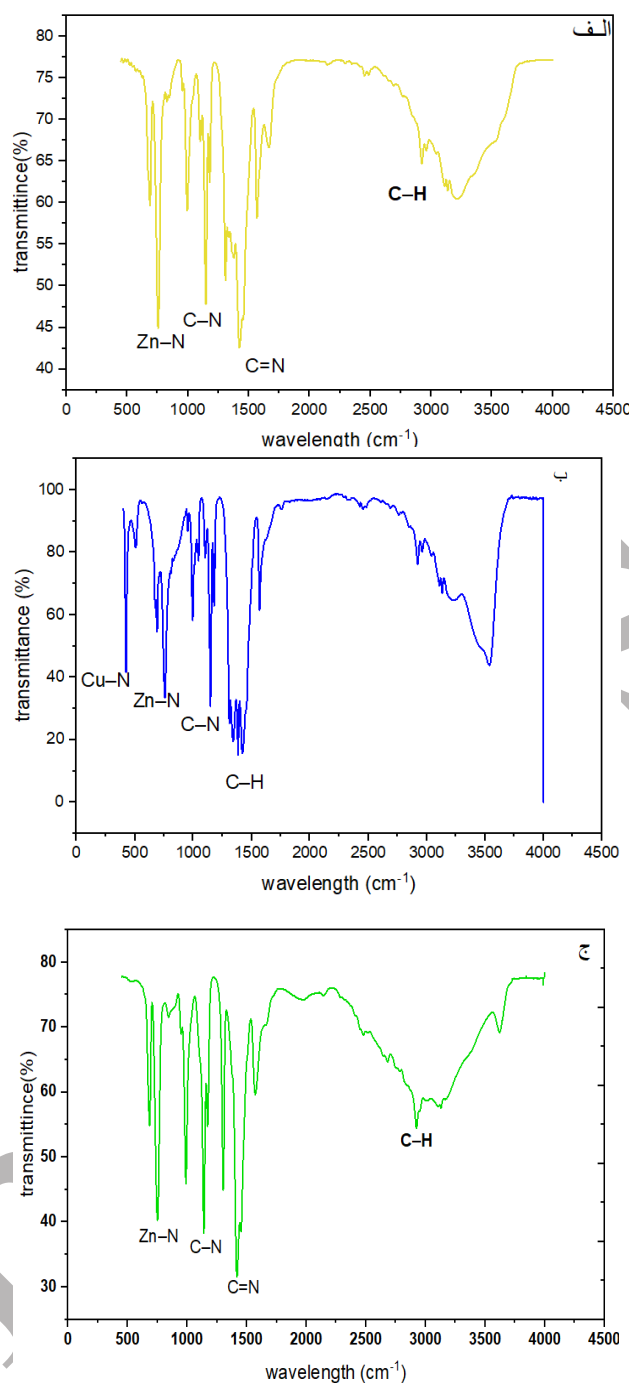




شکل ۱. تصاویر SEM جاذب‌های سنتز شده (الف: ZIF-8 Octa، ب: Cu-ZIF-8، ج: ZIF-8 Leaf)



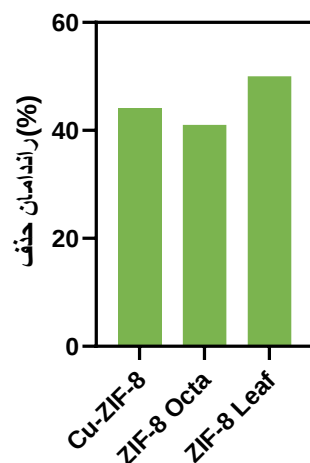
شکل ۲. آنالیز XRD برای جاذب‌های سنتز شده ((الف: ZIF-8 Octa، ب: Cu-ZIF-8، ج: ZIF-8 Leaf))



شکل ۳. آنالیز FT-IR برای 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، دوز جاذب و غلظت آلاینده مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل از آزمون‌های جذب 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. در اینجا نتایج رو بنویس بنویس فقط ZIF 8 Leaf پس از بررسی‌ها انتخاب شد. نتایج این آزمایشات در شکل ۴ ارائه شده‌اند.

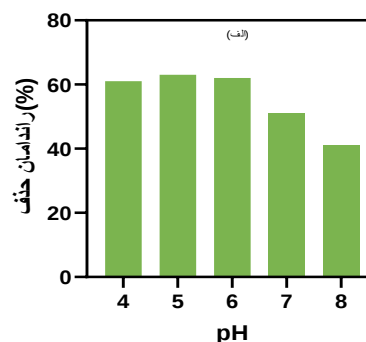
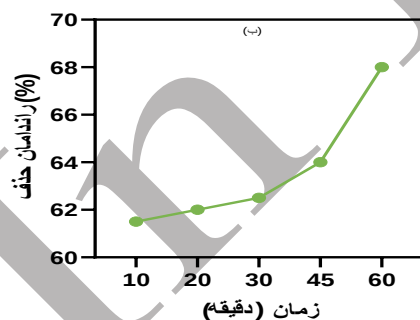


شکل ۴. نمودار مقایسه جاذب‌های مختلف در جذب رنگ مالاشیت گرین (pH=۶، غلظت رنگ ۱۵ میلی گرم بر لیتر، دز ۰,۴ گرم بر لیتر، زمان ۳۰ دقیقه، دمای محیط)

۳-۳-۳ مطالعه پارامتریک

۳-۳-۳-۱ pH

پس از تعیین pH بهینه (pH=۶)، تأثیر دز جاذب ZIF-8 Leaf بر بازدهی حذف رنگ مالاشیت گرین از محلول آبی بررسی شد. آزمایش‌ها در شرایط ثابت شامل غلظت رنگ‌زا برابر با ۱۵ میلی گرم 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 به طور چشمگیری افزایش یافت. این موضوع به افزایش تعداد محل‌های فعال سطحی نسبت داده می‌شود که امکان برهم کنش بیشتر مولکول‌های رنگ با سطح جاذب را فراهم می‌کند. با این حال، افزایش بیشتر دز جاذب تا ۰,۸ گرم بر لیتر، بهبود قابل توجهی در بازدهی ایجاد نکرد. این نتایج در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. در نهایت، مقدار بهینه جاذب برابر با ۰,۶ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد.

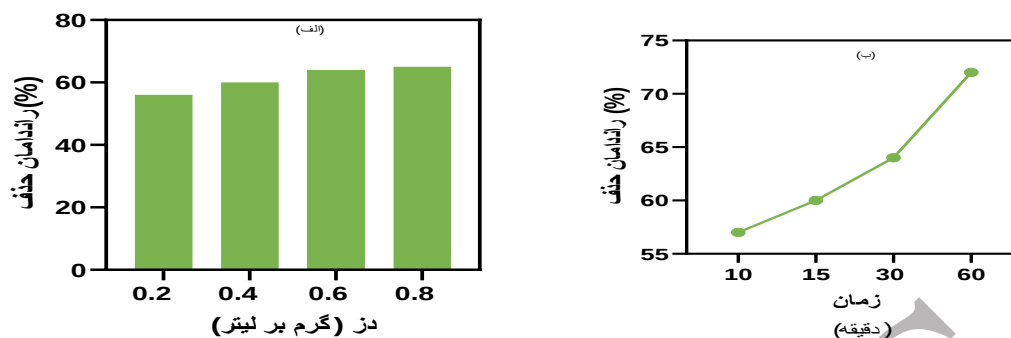


شکل ۵. نمودار (الف) اثر pH بر میزان جذب مالاشیت گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf در pHهای مختلف، نمودار (ب) تغییرات جذب رنگ در pH=۶، (غلظت رنگ ۱۵ میلی گرم بر لیتر و دز جاذب ۰,۵ گرم بر لیتر)

۳-۳-۳-۲ دز ZIF-8 Leaf

پس از تعیین pH بهینه (pH=۶)، تأثیر دز جاذب ZIF-8 Leaf بر بازدهی جذب رنگ مالاشیت گرین از محلول آبی بررسی شد. آزمایش‌ها در شرایط ثابت شامل غلظت رنگ‌زا برابر با ۱۵ میلی گرم 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 به طور چشمگیری افزایش یافت. این موضوع به افزایش تعداد محل‌های فعال سطحی نسبت داده می‌شود که امکان برهم کنش بیشتر مولکول‌های رنگ با سطح

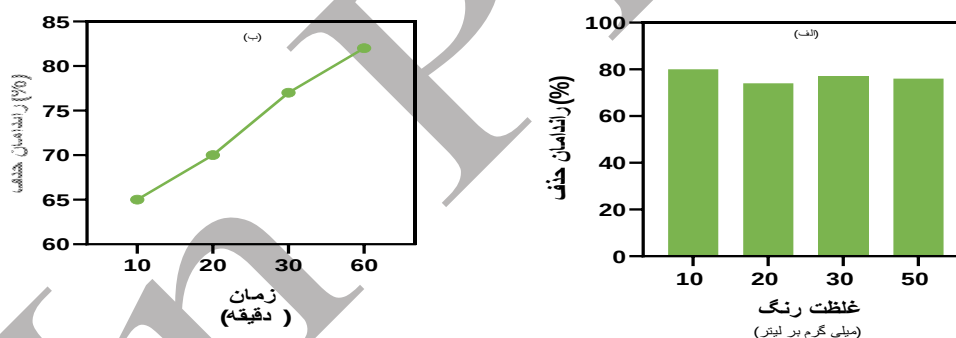
جاذب را فراهم می‌کند. با این حال، افزایش بیشتر دز جاذب تا ۰,۸ گرم بر لیتر، بهبود قابل توجهی در بازدهی ایجاد نکرد. این نتایج در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. در نهایت، مقدار بهینه جاذب برابر با ۰,۶ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد.



شکل ۶. 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 میلی گرم بر لیتر و $\text{pH}=6$)

۳-۳-۳- غلظت رنگ

به منظور بررسی اثر غلظت رنگ مالاشریت‌گرین بر فرآیند جذب، آزمایش‌هایی در چهار سطح مختلف شامل ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ میلی گرم 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 رنگ، 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 آزمایش‌ها در شکل ۷ ارائه شده‌اند.

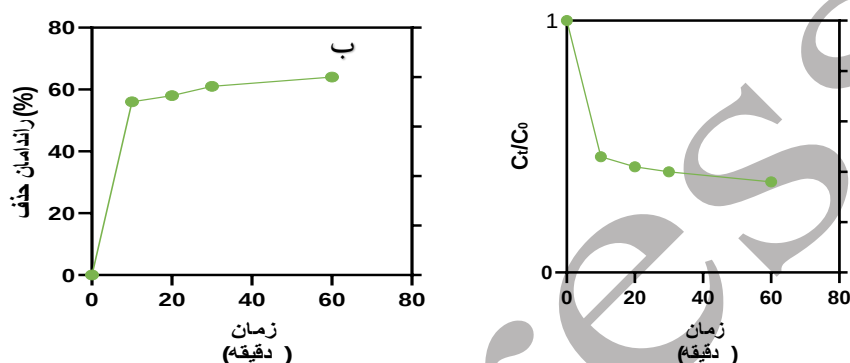


شکل ۷. نمودار (الف) اثر غلظت رنگ بر میزان جذب مالاشریت‌گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf، نمودار (ب) تغییرات جذب رنگ در غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر در زمان‌های مختلف، (دز ۰,۶ گرم بر لیتر و $\text{pH}=6$)

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

به منظور بررسی نقش زمان تماس بر فرآیند جذب رنگ مالاشریت‌گرین توسط جاذب ZIF-8، آزمایش‌ها تحت شرایط بهینه شامل pH برابر با ۶، دز جاذب ۰,۶ گرم بر لیتر و غلظت اولیه ۱۵ میلی گرم بر لیتر انجام شد. نتایج نشان داد که در ۱۰ دقیقه ابتدایی، بازدهی جذب افزایش چشمگیری داشته و از مقدار صفر به حدود ۵۶ درصد رسید. پس از این مرحله، روند افزایش بازدهی آهسته‌تر شد و در نهایت در زمان ۶۰ دقیقه به حدود ۶۴ درصد رسید. این رفتار نشان‌دهنده وجود یک مرحله جذب سریع اولیه در اثر دسترسی آسان مولکول‌های رنگ به سایت‌های فعال سطحی، و سپس کاهش تدریجی سرعت جذب به دلیل اشباع نسبی این سایت‌ها و محدودیت نفوذ در زمان‌های طولانی‌تر است. برای تحلیل دقیق‌تر مکانیزم و سرعت جذب، داده‌های تجربی با سه مدل سینتیکی متداول شامل شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون‌دره‌ای برازش داده شدند. پارامترهای

سینتیکی هر مدل با استفاده از معادلات خطی سازی شده محاسبه و میزان برازش از طریق ضریب تعیین (R^2) ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که مدل شبه مرتبه اول با داشتن ضریب تعیین پایین (0.8413) و اختلاف قابل توجه میان مقدار q_e محاسبه شده (4.43 میلی گرم بر گرم) و مقدار تجربی (19 میلی گرم بر گرم)، توصیف مناسبی از فرآیند ارائه نمی دهد. در مقابل، مدل شبه مرتبه دوم بهترین برازش را نشان داد؛ به طوری که مقدار R^2 برابر با 0.9994 به دست آمد و مقدار q_e محاسبه شده (19.27 میلی گرم بر گرم) بسیار نزدیک به مقدار تجربی بود. همچنین، مدل نفوذ درون ذره ای با وجود ارائه ضریب همبستگی نسبتاً بالا (0.9829)، به دلیل عبور نکردن خط از مبدأ ($\text{Intercept} \neq 0$)، نتوانست به تنهایی فرآیند جذب را به طور کامل توصیف نماید. بنابراین می توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب مالاشیت گرین توسط ZIF-8 از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می کند و این امر بیانگر غالب بودن برهم کنش های شیمیایی در مکانیزم جذب است. نتایج این بخش در شکل ۵ ارائه شده اند و مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای هر مدل در جدول ۸ ارائه شده اند.



شکل ۸. نمودار (الف) اثر زمان بر میزان جذب رنگ مالاشیت گرین توسط جاذب Leaf ZIF-8، نمودار (ب) نسبت غلظت در زمان (C_t) به غلظت اولیه (C_0) در زمان های مختلف، ($\text{pH}=6$ ، غلظت 15 میلی گرم بر لیتر، دز 0.6 گرم بر لیتر)

جدول ۲. مقدار پارامترهای محاسبه شده مدل های سینتیکی جاذب Leaf ZIF-8 در جذب رنگ مالاشیت گرین

مقدار پارامترها	پارامترها	مدل سینتیکی
4.43	q_e	شبه مرتبه اول - $q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t))$
-0.05 min^{-1}	K_1	
0.8413	R^2	
19.27	q_e	مدل شبه مرتبه دوم - $q_t = \frac{(k_2 q_e^2 t)}{1 + k_2 q_e t}$
0.03 g/mg.min	K_2	
0.9994	R^2	بخش درون ذره ای - $q_t = (k_{id})^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}$
0.9829	R^2	

۳-۳-۶- بررسی ایزوترم فرایند جذب

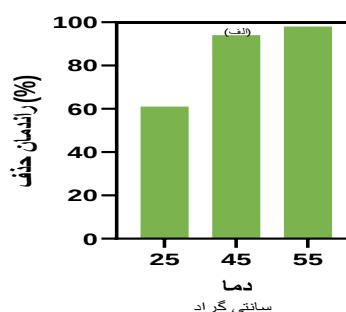
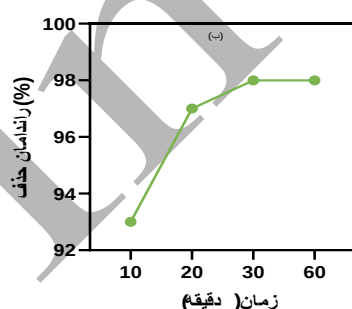
داده های تجربی جذب سطحی مالاشیت گرین توسط جاذب ZIF-8 با چهار مدل ایزوترم شامل لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادوشکویچ برازش داده شدند. نتایج نشان داد که مدل فروندلیچ با ضریب همبستگی بسیار بالا ($R^2 = 0.9677$) بهترین انطباق را با داده های تجربی ارائه می دهد. این مدل نشان دهنده ی جذب سطحی بر روی سطوح ناهمگن و چندلایه است. مدل تمکین نیز با ضریب همبستگی 0.9453 برازش قابل قبولی داشت و به عنوان مدل دوم مطرح گردید. مدل دوبینین-رادوشکویچ با ضریب همبستگی 0.8944 تطابق متوسطی نشان داد. در مقابل، مدل لانگمویر کمترین میزان برازش را داشته و با ($R^2 = 0.4505$) و همچنین پارامترهای غیرواقعی نظیر q_{max} منفی، فاقد اعتبار فیزیکی بود. مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای مدل های ایزوترمی در جدول ۳ ارائه شده اند.

جدول ۳. مقدار پارامترهای محاسبه شده مدل های ایزوترم جاذب ZIF-8 Leaf در جذب رنگ مالاشیت گرین

مقدار	پارامترها	مدل ایزوترم
-140.518	$q_{\max}$ (mg/g)	مدل لانگمویر $q_e = \frac{(q_m k_L C_e)}{1 + k_L C_e}$
-0.0273	b	
0.4505	R^2	
0.803	n	مدل فروندلیچ $q_e = k_F (C_e)^{1/n_F}$
3.084	k_f	
0.9677	R^2	
37.9302	B	مدل تمکین $q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$
1.025	K_t	
0.9453	R^2	
3.331×10^{-6}	β	مدل دوبین-رادوشکویچ $q_e = \frac{(q_m k_L C_e)}{1 + k_L C_e}$
57.703	$q_{\max}$ (mg/g)	
0.8944	R^2	

۳-۳-۷- بررسی اثر دما

به منظور بررسی اثر دما بر فرآیند جذب مالاشیت گرین توسط جاذب ZIF-8، آزمایش هایی در سه دمای مختلف شامل ۲۶، ۴۵ و ۵۴ درجه سانتی گراد انجام شد. شرایط آزمایش شامل استفاده از نمونه آب مقطر با غلظت اولیه رنگ ۱۰۰ میلی گرم 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. محاسبات ترمودینامیکی نیز انجام شد. نتایج نشان داد که ΔH° دارای مقدار مثبت است که نشان دهنده ی گرمازا بودن فرآیند جذب می باشد. همچنین مقادیر ΔG° در تمامی دماها منفی بودند و با افزایش دما کاهش بیشتی یافتند که این موضوع حاکی از خودبه خودی بودن فرآیند جذب است. مقدار مثبت ΔS° نیز نشان دهنده ی افزایش بی نظمی در فصل مشترک محلول-جاذب در طول فرآیند جذب می باشد. نتایج محاسبات پارامترهای ترمودینامیکی در جدول ۹ ارائه شده اند.



شکل ۹. نمودار (الف) اثر دما بر میزان جذب رنگ مالاشیت گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf، نمودار (ب) تغییرات جذب رنگ در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد در زمان های مختلف، (دز ۰.۵ گرم بر لیتر، غلظت رنگ ۱۵ میلی گرم بر لیتر و pH=۶)

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

پارامتر	مقدار	توضیحات
ΔH°	+82.70 kJ/mol	جذب گرماگیر است (مثبت بودن نشان دهنده جذب گرما از محیط است)
ΔS°	+283.98 J/mol·K	افزایش بی نظمی در سطح جاذب (مقدار مثبت آنتروپی)
ΔG°	(-2.41 (kJ/mol تا (-10.61	انرژی آزاد گیبس منفی است نشان دهنده جذب خود به خودی در همه ی دماها

از نمودار خطی $\ln K$ بر حسب $\frac{1}{T}$ استخراج شده

$$\ln K = \frac{1}{T}(-9946.8) + 34.156$$

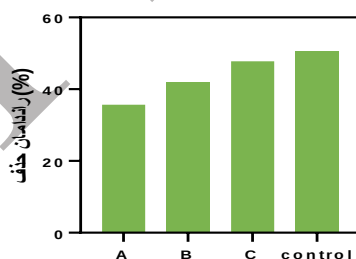
معادله ونت هوف

۳-۳-۱- بررسی عملکرد جذب در شرایط واقعی (آب‌های 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 مالاویت‌گرین ۱۵ میلی‌گرم 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 ۲ ارائه شده و نتایج جذب در نمودار شکل ۱۰ نشان داده شده است.

جدول ۵. میزان ترکیبات موجود در آب‌های طبیعی مورد استفاده

پارامتر	واحد	C	B	A
Total Hardness (as CaCO ₃)	mg/L	110	50-150	50.2
Ca ⁺²	mg/L	<5	<10	9.6
Mg ⁺²	mg/L	13	<25	2.2
Cl ⁻	mg/L	<50	<10	<1
NO ₃	mg/L	<50	<10	2.5
NO ₂	mg/L	<0.1	<0.1	<0.005
Na ⁺	mg/L	16	<10	4.6
F ⁻	mg/L	<1	<1	0.11
Total dissolved solids (T.D.S)	mg/L	53	80-200	71.2
pH	-	6.5-7.5	6.5-8.5	7.1

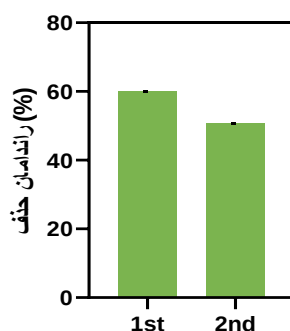


شکل ۱۰) نمودار مقایسه جذب رنگ مالاویت‌گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf در نمونه‌های آب واقعی و نمونه ساخته شده با آب مقطر (control). (زمان ۳۰ دقیقه، دز ۰.۵ گرم بر لیتر، غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، دمای محیط، pH=۶)

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=۶، دوز ۰.۵ گرم بر لیتر، غلظت آلاینده ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر و دمای محیط مجدداً مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که عملکرد جاذب در چرخه دوم نسبت به چرخه اول اندکی کاهش یافت. با وجود

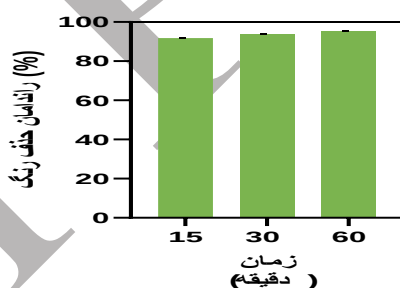
این، جاذب هم‌چنان توانست بخش قابل توجهی از ظرفیت جذب خود را حفظ کرده و جذب آلاینده را با کارایی مناسب انجام دهد. نتایج این آزمایش در شکل ۱۱ ارائه شده‌اند.



شکل ۱۱. نمودار مقایسه جذب رنگ مالا شیت گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf در دفعات اول و دوم در زمان ۳۰ دقیقه ($pH=6$ ، دوز ۰٫۵ گرم بر لیتر، غلظت آلاینده ۱۵ میلی گرم بر لیتر، دمای محیط)

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

به منظور بررسی کارایی جاذب سنتز شده در جذب سایر آلاینده‌ها، آزمایشی برای جذب رنگ متیل گرین در شرایط بهینه طراحی و اجرا گردید. شرایط آزمایش شامل $pH=6.5$ ، غلظت اولیه رنگ ۲۵ میلی گرم بر لیتر، دوز جاذب ۰٫۵ گرم بر لیتر و زمان تماس در بازه ۱۵ تا ۶۰ دقیقه بود. نتایج نشان داد که جاذب در جذب متیل گرین نیز عملکرد بسیار مطلوبی داشته و راندمان جذب در تمامی زمان‌ها بالای ۹۰ درصد بود. هم‌چنین با افزایش زمان تماس، راندمان جذب به طور پیوسته افزایش یافت و در پایان ۶۰ دقیقه به بیش از ۹۵ درصد رسید. نتایج این آزمایش‌ها در شکل ۱۲ ارائه شده‌اند.



شکل ۱۲. نمودار جذب رنگ متیل گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf ($pH=6.5$ ، دوز ۰٫۵ گرم بر لیتر، غلظت آلاینده ۲۵ میلی گرم 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 مالا شیت گرین ضروری است. نقطه بار صفر سطح (pH_{pzc}) برای جاذب ZIF-8 در بازه ۶٫۷ تا ۹٫۸ گزارش شده است (۲۲). از سوی دیگر، رنگ مالا شیت گرین دارای خاصیت کاتیونی با pK_a 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 pH_{pzc} ، سطح جاذب دارای بار مثبت بوده و به دلیل دافعه الکترواستاتیکی میان سطح جاذب و گونه‌های کاتیونی مالا شیت گرین، میزان جذب کاهش می‌یابد. در مقابل، در pH بالاتر از pH_{pzc} ، سطح جاذب بار منفی پیدا کرده و برهم‌کنش

الکترواستاتیکی قوی‌تری با مالاشیت‌گرین کاتیونی برقرار می‌سازد و راندمان جذب افزایش می‌یابد. با این حال، در pHهای 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 $\text{pH}=6$ ، 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 ($\text{pH}=6$) 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 (۲۰۱۴) 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 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 Nizam و همکاران (۲۰۲۱) 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 Li و همکاران (۲۰۱۷) 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 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 نشان‌دهنده‌ی رسیدن به تعادل است (۲۶). این رفتار با نتایج Wang و همکاران (۲۰۱۶) 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 نشان‌دهنده‌ی آن است که زمان تماس تا نقطه تعادل اهمیت زیادی در کارایی جذب دارد، اما افزایش بیش‌ازحد آن بی‌تأثیر است (۲۷). در مجموع، مقایسه نتایج این پژوهش با مطالعات پیشین نشان می‌دهد که مکانیسم غالب در جذب رنگ مالاشیت‌گرین توسط ZIF-8 مبتنی بر برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و شیمی‌جذبی است و طراحی بهینه شرایط عملیاتی (pH، دز، غلظت و زمان تماس) برای دستیابی به بیشترین بازدهی از اهمیت اساسی برخوردار می‌باشد. از نظر سینتیک جذب، داده‌های تجربی با سه مدل شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون‌ذره‌ای مورد تحلیل قرار گرفت. مدل شبه مرتبه اول ضریب تعیین نسبتاً پایینی ($R^2=0.8413$) داشت و مقدار q_e محاسبه شده (۴٫۴۳ میلی‌گرم بر گرم) اختلاف زیادی با مقدار تجربی (۱۹ میلی‌گرم بر گرم) نشان داد. در مقابل، مدل شبه مرتبه دوم با ضریب تعیین بسیار بالا ($R^2=0.9994$) و مقدار q_e محاسبه شده ۱۹٫۲۷ میلی‌گرم بر گرم انطباق مناسبی با داده‌های تجربی داشت. این موضوع بیانگر آن است که مکانیسم غالب جذب از نوع شیمی‌جذبی می‌باشد. مدل نفوذ درون‌ذره‌ای نیز با ($R^2=0.9829$) انطباق نسبتاً خوبی داشت اما عبور نکردن خط از مبدأ نشان داد که تنها مرحله محدودکننده سرعت جذب نیست و علاوه بر نفوذ درون‌ذره‌ای، انتقال جرم سطحی نیز در فرآیند نقش دارد. این نتایج مشابه با مطالعه Ngah و همکاران (۲۰۰۲) است که نشان دادند مدل شبه مرتبه دوم بهترین برازش را برای داده‌های جذب دارد. در زمینه ایزوترم‌های جذب، نتایج نشان داد که مدل فروندلیچ با ضریب همبستگی ($R^2=0.9677$) بهترین انطباق را دارد. این موضوع بیانگر جذب چندلایه‌ای بر روی سطوح ناهمگن جاذب

است. مدل تمکین نیز با $(R^2=0.9453)$ انطباق قابل قبولی نشان داد، در حالی که مدل لانگمویر $(R^2=0.4505)$ برازش ضعیفی داشت و حتی پارامتر q_{max} منفی محاسبه شد که فاقد اعتبار فیزیکی است. مدل دوبینین-رادو شکوچ نیز تطابق متوسطی $(R^2=0.8944)$ داشت (۲۸). این یافته‌ها با نتایج مطالعه باقری‌نژاد و طباطبایی قمشه (۲۰۱۶) همخوانی دارد که در آن جذب نیکل با آنتراسیت نیز به بهترین وجه توسط مدل فروندلیچ توصیف شد $(R^2=0.9969)$. 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 قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. به‌طور مشخص، در زمان ۶۰ دقیقه، راندمان جذب از ۶۵ درصد در دمای 26°C به ۹۵ درصد در دمای 45°C و ۹۸ درصد در دمای 54°C افزایش یافت. این امر نشان‌دهنده ماهیت گرمای 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 (۲۹). این نتایج با مطالعه Kumar و همکاران (۲۰۱۹) هم‌راستا است که نشان داد جذب رنگ مالاشیت‌گرین با جاذب نانوساختاری در دماهای بالاتر کارایی بیشتری دارد. در بررسی عملکرد جذب در آب‌های واقعی، راندمان جذب در آب مقطر (۵۵,۸۸ درصد) بیشتر از نمونه‌های طبیعی بود. در آب‌های طبیعی به‌ترتیب راندمان جذب برای نمونه‌های A، B و C برابر با ۴۲,۳۶ درصد، ۵۲,۸ درصد و ۵۰,۴۱ درصد محاسبه شد. کاهش راندمان در حضور آب‌های واقعی ناشی از وجود یون‌ها و ناخالصی‌های مزاحم است که با آنالیت هدف برای اشغال سایت‌های فعال رقابت می‌کنند (۳۰). نتایج به‌دست‌آمده با مطالعه Mandal و همکاران (۲۰۲۳) همخوانی دارد که بیانگر اثر منفی ترکیبات معدنی موجود در آب‌های طبیعی بر جذب رنگ‌ها بود. بنابراین، هرچند عملکرد جاذب در شرایط واقعی کاهش می‌یابد، اما همچنان ظرفیت قابل قبولی را نشان می‌دهد. در زمینه قابلیت استفاده مجدد، نتایج نشان دادند که پس از یک چرخه جذب و شست‌وشو با آب مقطر و اتانول، عملکرد جاذب اندکی کاهش یافت که می‌تواند به‌دلیل کاهش تعداد سایت‌های فعال یا تغییرات سطحی باشد. با این وجود، جاذب همچنان عملکرد مناسبی داشت و قابلیت استفاده مجدد خود را حفظ نمود (۳۱). این یافته‌ها با مطالعه Liu و همکاران (۲۰۲۰) هم‌راستا است که در آن کاهش تنها حدود ۱۰ درصد در عملکرد ZIF-8 پس از پنج چرخه گزارش شده بود. علاوه بر رنگ مالاشیت‌گرین، کارایی جاذب در جذب رنگ متیل‌گرین نیز بررسی شد. نتایج نشان دادند که راندمان جذب در تمام بازه‌های زمانی بالای ۹۰ درصد بوده و در پایان ۶۰ دقیقه به بیش از ۹۵ درصد رسید (۳۲). این موضوع بیانگر گستردگی کاربرد جاذب در جذب آلاینده‌های مشابه است. نتایج این بخش نیز با مطالعه Gao و همکاران که راندمان جذب ۹۴ درصد برای رنگ متیل‌بلو با ZIF-8 گزارش کرده‌اند، همخوانی دارد (۳۳). به‌طور کلی، می‌توان نتیجه گرفت که جاذب سنتز شده (ZIF-8 Leaf) از نظر مکانیسم جذب، رفتار سینتیکی و ایزوترمی، اثر دما، شرایط واقعی و قابلیت استفاده مجدد، عملکرد مطلوبی داشته و گزینه‌ای امیدبخش برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی به‌شمار می‌آید.

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که جاذب سنتز شده ZIF-8 Leaf در شرایط بهینه ($\text{pH}=6$ ، دز ۰/۶ گرم بر لیتر، غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس ۶۰ دقیقه) کارایی بالایی در حذف رنگ مالاشیت‌گرین از محلول‌های آبی دارد. تحلیل‌ها بیانگر مکانیسم شیمی‌جذب، جذب چندلایه‌ای و ماهیت گرمازا و خودبخودی 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: به این وسیله نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی مشهد در اجرای این مطالعه قدردانی می‌نمایند. این تحقیق با کد طرح ۴۰۳۲۰۶۲ و کد اخلاق IR.MUMS.REC.1403.258 مورد تأیید قرار گرفته و تمامی مراحل آزمایشگاهی آن در آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی مشهد انجام شده است.

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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133464> PMID:34974043
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 <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0512-2>
3. Srivastava S, Sinha R, Roy D. Toxicological effects of malachite green. *Aquatic toxicology*. 2004;66 (3):319-29. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2003.09.008> PMID:15129773
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. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>
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. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115981> PMID:36029630
7. Furukawa H, Cordova KE, O'Keeffe M, Yaghi OM. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*. 2013;341 (6149):1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444> PMID:23990564
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. <https://doi.org/10.1039/b802426j> PMID:19384449
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. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103> PMID:16798880 PMCID:PMC1502432
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. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2845-2>
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. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-45075-6> PMID:37863958 PMCID:PMC10589292
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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.01.041> PMID:25697373
14. Ho Y-S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*. 1999;34 (5):451-65. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
15. Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*. 2010;156 (1):2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014> PMID:28478298
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. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.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. <https://doi.org/10.1039/C9NJ03698A>
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. <https://doi.org/10.1021/cm900166h>
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. <https://doi.org/10.17807/orbital.v12i4.1499>
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. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002> PMID:24780401
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. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-88084-z> PMID:33883637 PMCID:PMC8060261
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. <https://doi.org/10.3390/w14020171>
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. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.08.022>
28. Ngah WW, Endud C, Mayanar R. Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *Reactive and functional polymers*. 2002;50 (2):181-90. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(01\)00113-4](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(01)00113-4)
29. باقری نژاد م. طباطبایی قمشه س. مقایسه ایزوترمهای جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در فرایند حذف نیکل از پساب به روش جذب سطحی توسط جاذب آنتراسیت. پنجمین همایش ملی تحقیقات نوین در شیمی، مهندسی شیمی و نفت ۱۳۹۵.
30. Makeswari M, Santhi T. Removal of malachite green dye from aqueous solutions onto microwave assisted zinc chloride chemical activated epicarp of *Ricinus communis*. *Journal of Water Resource and Protection*. 2013;5 (2):222-38. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2013.52023>
31. Laddha H, Jadhav NB, Agarwal M, Gupta R. Enumeration of research journey of MOF@ hydrogel composite beads as potential adsorbents for adsorptive elimination of toxic contaminants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023;11 (5):110642. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110642>
32. Liu B, Yang F, Zou Y, Peng Y. Adsorption of phenol and p-nitrophenol from aqueous solutions on metal-organic frameworks: effect of hydrogen bonding. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2014;59 (5):1476-82. <https://doi.org/10.1021/je4010239>
33. Gao Q, Xu J, Bu X-H. Recent advances about metal-organic frameworks in the removal of pollutants from wastewater. *Coordination Chemistry Reviews*. 2019;378:17-31. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.03.015>