Journal of Research in Environmental Health
Volume 11, Issue 3

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

Naim Kazemian
Master's student, Department of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Faculty of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.

Mahmoud Shams
* Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran. **(Corresponding Author)**
ShamsMH@mums.ac.ir

Mojtaba Davoudi
* Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran. **(Corresponding Author)**
davoudimj@gmail.com

Sajjad Rahimi
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.

Received: 2025/01/20
Accepted: 2025/05/16
Doi:10.22038/jreh.2025.26935

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

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 ofthis licence, visit https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

Citation: Kazemian N, Shams M, Davoudi M, Rahimi S. Evaluation of Malachite Green Dye Removal Efficiency from Aqueous Solutions Using Metal–Organic Frameworks. *Journal of Research in Environmental Health*. 11(3):85-105.

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

نعیم کاظمیان
دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران

محمود شمس
*دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران.
(نویسنده مسئول)
shams1996m@yahoo.com

مجتبی داودی
*دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران.
(نویسنده مسئول)
davoudimj@gmail.com

سجاد رحیمی
استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه، تربت حیدریه، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۰۱
تاریخ پذیرش:۱۴۰۴/۰۲/۲۶
نوع مقاله:پژوهشی

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 به‌دلیل کاربرد گسترده در صنایع نساجی و شیلات 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 جاذب‌هایCu–ZIF-8، ZIF-8 Octa و ZIF-8 Leaf به‌ترتیب ۴۲، ۳۹ و ۵۰ درصد بود. در شرایط بهینه (pH=۶، غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، دز ۰/۶گرم 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 به‌دلیل 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

استناد: کاظمیان ن، شمس م، داودی م، رحیمی س. بررسی راندمان جذب رنگ مالاشیت گرین از محلول‌های آبی با استفاده از چارچوب‌های فلزی_آلی *فصلنامه‌ی پژوهش در بهداشت محیط*. پاییز ۱۴۰۴؛۱۱(۳): ۸۵-۱۰۵.

مقدمه

رنگ‌ها ترکیبات آلی پیچیده‌ای هستند که به‌دلیل پایداری شیمیایی و تجزیه‌ناپذیری زیستی، از مهم‌ترین آلاینده‌های فاضلاب صنعتی به‌شمار 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، به‌دلیل 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 به‌کار 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 به‌خود جلب کرده است. با این‌حال، بسیاری از این جاذب‌ها به‌دلیل 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 به‌دلیل 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 به‌دلیل 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 زیرشاخه‌های مهم MOFها، چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولی‌دار (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] به‌دلیل ساختار سودالیتی[5]، 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 دوستدار 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

[1] malachite green
[2] Metal-Organic Frameworks
[3] Zeolitic Imidazolate Frameworks
[4] Zeolitic Imidazolate Framework-8
[5] sodalite structure

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 جداسازی 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 «سنتز و کاربرد ZIF-67برای جذب رنگ رودامین B از محلول‌های آبی» به بررسی کارایی چارچوب آلی–فلزی ZIF-67 در جذب رودامین B، به‌عنوان یک رنگ کاتیونی مشابه مالاشیت 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 مالاشیت 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 پرتوایکس (XRD[1])، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR[2])، آنالیز سطح ویژه (BET[3]) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)[4] استفاده شد. برای بررسی اثر عوامل مؤثر بر فرآیند جذب، از روش تجربی یک فاکتور در هر زمان (OFAT[5]) استفاده گردید. در این راستا، تأثیر متغیرهای pH محلول، زمان تماس، غلظت مالاشیت 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 مالاشیت 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 مالاشیت 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 مالاشیت 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.

روش‌کار

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[6] 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 مالاشیت گرین نیز با درجه خلوص بالا از شرکت مرک تهیه گردید و به‌منظور مطالعه عملکرد جاذب ها 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 حل‌کردن ۰/۱ گرم از پودر مالاشیت

[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

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

به‌منظور تأیید سنتز و بررسی ویژگی‌های ساختاری جاذب‌ها، از روش‌های مختلف آنالیزی استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس(XRD) برای تعیین فاز بلوری به‌کار 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 به‌کار 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 جذب ایفا می‌کند.

۲-۳- روش سنتز جاذب

۱،۳،۲) سنتز ZIF-8 با مورفولوژی دوبعدی (برگ‌مانند)[1] (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 دیونیزه به‌طور کامل حل گردید. به‌طور هم‌زمان، ۱/۳ گرم از ۲- متیل‌ایمیدازول در ۴۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه 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 به‌مدت ۴ ساعت در دمای محیط ادامه یافت تا ساختار نهایی با مورفولوژی برگ‌مانند تشکیل گردد.

۲،۳،۲) سنتز ZIF-8 دوپ‌شده با مس Cu-ZIF-[2] (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 ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) 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؛ به‌طوری 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 اکتاهدرال (ZIF-8 Octa)[3]

برای تهیه ZIF-8 با ساختار اکتاهدرال، مقدار ۰/۵۹۴ گرم نیترات روی شش‌آبه ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 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 به‌مدت 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-8با مورفولوژی منظم اکتاهدرال شد.

۲-۴- آزمایشات تجربی

فرآیند جذب سطحی رنگ‌زای مالاشیت گرین از محلول‌های آبی به‌صورت ناپیوسته و در ارلن‌های ۲۵ میلی‌لیتری انجام شد. برای هر آزمایش، ۱۰۰ میلی‌لیتر از

[1] Leaf-like Zeolitic Imidazolate Framework-8

[2] Copper-doped Zeolitic Imidazolate Framework-8

[3] Octahedral-shaped Zeolitic Imidazolate Framework-8

محلول آبی حاوی مالاشیت گرین 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) 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 طول‌موج 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 شبه‌مرتبه 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 به‌همراه محدوده آن‌ها و شرایط راهبری در زمان آزمایشات ذکر شده است.

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

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

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-8با 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 (OFAT[1]) 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.

۲-۷- مطالعه سینتیک

مطالعه سینتیک در فرآیندهای جذب سطحی نقش بسیار مهمی در درک مکانیزم انتقال جرم، سرعت واکنش و نوع برهم‌کنش بین جاذب و جاذب‌شونده 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) به‌دست آورند و زمان تعادل جذب را تعیین نمایند. این

[1] One Factor At a Time

اطلاعات برای طراحی و بهینه‌سازی راکتورهای جذب در مقیاس صنعتی بسیار حیاتی هستند (۱۴).

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	۸-۴	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
۳	غلظت رنگ (میلی‌گرم بر لیتر)	۵۰-۱۰	زمان تماس: ۱۰ تا ۶۰ دقیقه، دز جاذب : ۰/۶گرم بر لیتر،pH=۶
۴	زمان (دقیقه)	۶۰-۱۰	دز جاذب : ۰/۶ گرم بر لیتر، غلظت رنگ: ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر،pH=۶

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 به‌ترتیب در فرمول‌های ۳، ۴ و ۵ آورده شده است.

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

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

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

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 ($mg/g\cdot min^{0.5}$)

۲-۸- 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؛ به‌عنوان‌مثال مشخص می‌سازند که آیا جذب به‌صورت تک‌لایه‌ای، چندلایه‌ای، در سطحی یکنواخت یا ناهمگن انجام می‌شود (۱۵). در این مطالعه، ایزوترم‌های جذب رنگ مالاشیت گرین در غلظت‌های ۱۰ تا ۵۰ میلی‌گرم 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–رادوشکویچ برازش داده شدند تا نوع و مکانیزم جذب توسط نانوجاذب برگ‌مانند ZIF-8 مشخص شود. فرم‌های غیرخطی مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبین–رادوشکویچ پخش درون ذره‌ای به‌ترتیب در فرمول‌های ۶، ۷، ۸ و ۹ آورده شده است.

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

$$q_e = k_F C_e^{\,1/nf} \qquad ۷$$

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

$$q_e = q_m exp^{\beta\left[RT\, ln\left(1+\frac{1}{ce}\right)\right]^2} \qquad ۹$$

که در آن k_F : ضریب فروندلیچ (mg /g) (L /mg) (1/nF)، 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(mol²/kJ²)،

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 واندهوف 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-8در 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 به‌ترتیب در فرمول‌های ۱۰ و ۱۱ آورده شده است.

$$-lnk_eRT = \Delta G^o \qquad ۱۰$$

$$\frac{\Delta S^0}{R} + \frac{1}{T}\frac{\Delta H^0}{R} = lnK_e \qquad ۱۱$$

که در آن ΔG^o 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^o : نتالپی تغییرات فرآیند (kJ/mol)، ΔS^o : آنتروپی سیستم (J/mol·K)

۲-۱۰- مطالعه نمونه واقعی

مطالعه‌ی عملکرد نانوجاذب‌ها در جذب آلاینده‌ها از محلول‌های سنتزی اطلاعات پایه‌ای و مهمی ارائه می‌دهد؛ با این‌حال، 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 مقرون‌به‌صرفه و دوستدار 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 به‌دلیل ساختار متخلخل، پایداری شیمیایی بالا و قابلیت احیا، گزینه‌های مناسبی برای استفاده‌های مکرر در جذب آلاینده‌ها به‌شمار 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 می کنند. در نهایت به‌منظور 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

۳-۳-۱- آنالیز SEM

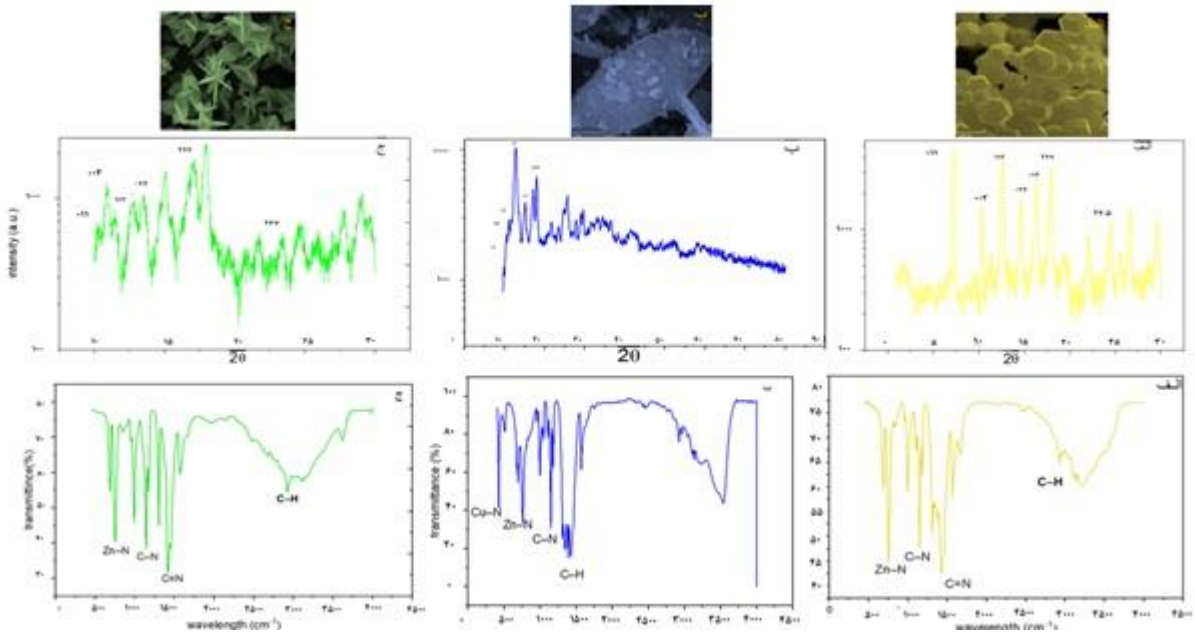
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به‌منظور بررسی مورفولوژی و شکل ظاهری ساختارهای سنتز شده به‌کار گرفته شد. ساختار ZIF-8 با مورفولوژی برگ‌مانند دارای صفحاتی نازک و لایه‌ای بود که نشان‌دهنده رشد جهت‌دار بلورها روی سطحی گسترده است. این مورفولوژی سطح ویژه بالاتری را فراهم کرده و می‌تواند در فرآیند جذب 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 می باشد.

۳-۳-۲- 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 ۷/۳°، ۱۰/۴°، ۱۲/۷°، ۱۴/۷°، ۱۶/۴° و ۱۸/۰° 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 این‌حال، شدت برخی پیک‌ها در ZIF-8 Leaf به‌دلیل 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 به‌دلیل 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).

۳-۳-۳- آنالیز FTIR

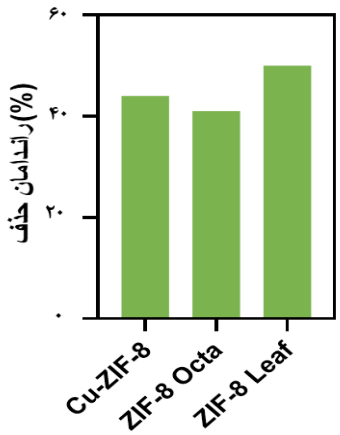
طیف‌سنجی مادون‌قرمز با تبدیل فوریه (FTIR) برای شناسایی گروه‌های عاملی در ساختار جاذب‌ها استفاده شد. در هر سه نمونه، پیک‌های مشخص در ناحیه cm^{-1} ۳۱۳۰–۲۹۵۰ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C–H در حلقه‌های ایمیدازول، پیک قوی در حدود cm^{-1} ۱۵۸۴ مربوط به کشش C=N، و پیک‌های در محدوده cm^{-1} ۱۳۵۰–۱۱۴۰ مربوط به پیوندهای C–N مشاهده شد(۱۹, ۲۱). در ناحیه پایین‌تر از cm^{-1} ۸۰۰ 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 به‌دلیل ایجاد پیوند Cu–N و تغییر در محیط الکترونی اطراف لیگاند است (۲۰).



نمودار ۱. گراف XRD و FTIR و تصاویر SEM جاذب‌های سنتزشده (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 Leaf (ZIF-8) 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 به‌دلیل 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.

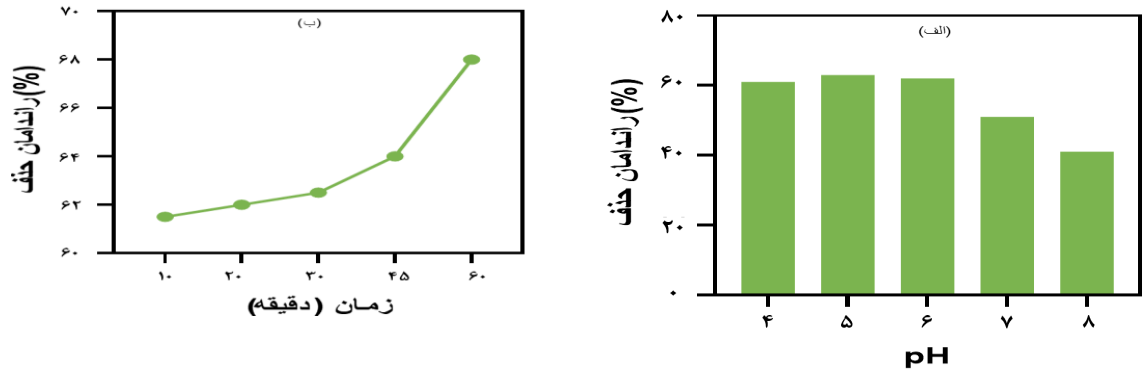


نمودار ۲. نمودار مقایسه جاذب‌های مختلف در جذب رنگ مالاشیت گرین (pH= ۶، غلظت رنگ ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، دز ۰,۴ گرم بر لیتر، زمان ۳۰ دقیقه، دمای محیط)

۳-۳-مطالعه پارامتریک

pH -۱-۳-۳

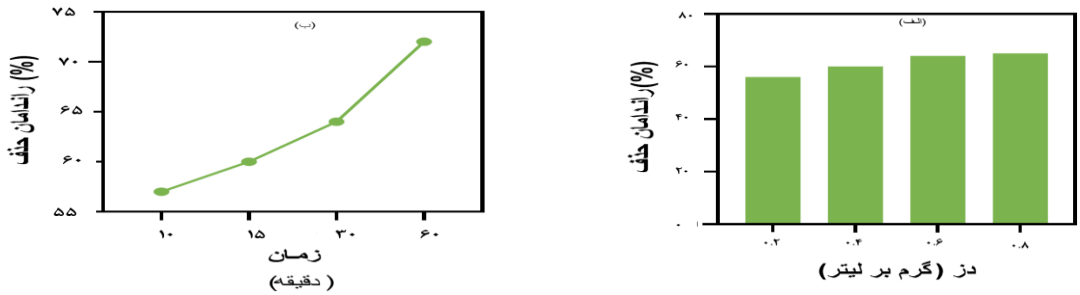
آزمایش‌های بررسی اثر pH بر حذف رنگ مالاشیت گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf در بازه‌ی pH بین ۴ تا ۸ و در زمان‌های تماس مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه) انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش pH از ۴ به ۶، بازده جذب افزایش یافته و در pH=۶ بیشترین راندمان مشاهده گردید. در مقادیر بالاتر از pH=۶ ، کاهش در بازده 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 مالاشیت‌گرین 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)

۳-۳-۲- دز *ZIF-8 Leaf*

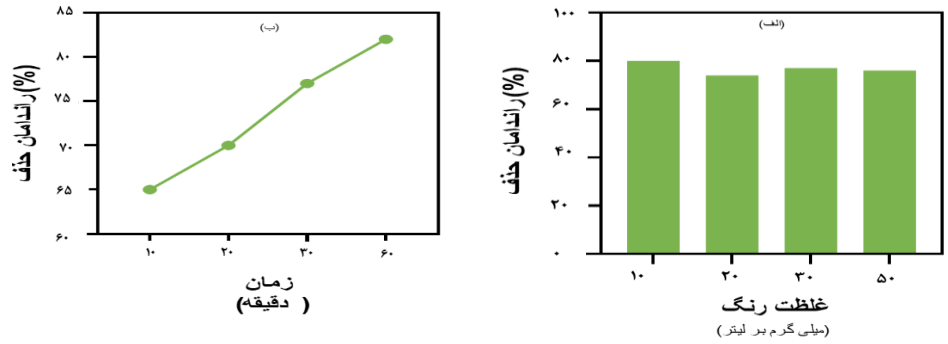
پس از تعیین pH بهینه، تأثیر دز جاذب ZIF-8 Leaf بر بازدهی جذب رنگ مالاشیت‌گرین از محلول آبی بررسی شد. آزمایش‌ها در شرایط ثابت شامل غلظت رنگ‌زا برابر با ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر با ۶ و زمان تماس ۶۰ دقیقه انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۲ تا ۰/۶ گرم بر لیتر، بازدهی جذب به‌طور 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 این‌حال، افزایش بیشتر دز جاذب تا ۰/۸گرم 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 مالاشیت‌گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf، نمودار (ب) تغییرات جذب رنگ در دز ۰/۶گرم بر لیتر در زمان‌های مختلف، (غلظت رنگ ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر و pH=۶)

۳-۳-۳- *غلظت رنگ*

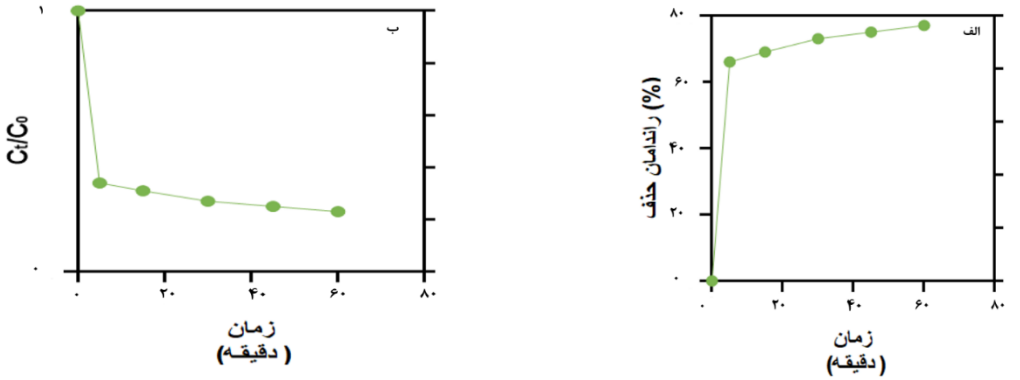
به‌منظور بررسی اثر غلظت رنگ مالاشیت‌گرین بر فرآیند جذب، آزمایش‌هایی در چهار سطح مختلف شامل ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. سایر شرایط ثابت شامل pH برابر با ۶، مقدار جاذب ۰/۶ گرم بر لیتر و زمان تماس ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت رنگ‌زا، بازدهی جذب ابتدا افزایش یافت 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 اشباع‌شدن تدریجی سایت‌های فعال، ظرفیت جذب محدود گردید و افزایش بیشتر غلظت رنگ به بهبود قابل‌توجه بازدهی جذب منجر نشد. نتایج این آزمایشات در **نمودار ۵** ارائه شده‌اند.



نمودار ۵. نمودار (الف) اثر غلظت رنگ بر میزان جذب مالاشیت‌گرین 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 مالاشیت گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf نشان داد که بازدهی حذف در دقایق ابتدایی به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافت؛ به‌طوری‌که 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 به‌ترتیب 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 درون‌ذره‌ای برازش داده شدند. پارامترهای سینتیکی هر مدل با استفاده از معادلات خطی‌سازی‌شده محاسبه و میزان برازش از طریق ضریب تعیین (R^2) ارزیابی گردید. مدل شبه مرتبه دوم با مقدار R^2=۰/۹۹۹۳ بهترین برازش را با داده‌های تجربی نشان داد و مقدار q_e محاسبه‌شده (۶۵/۳۰ میلی گرم بر گرم) نیز بیشترین انطباق را با مقدار تجربی داشت. مدل نفوذ درون‌ذره‌ای با ضریب R^2=۰/۹۹۶۱ نیز تطابق نسبتاً مناسبی ارائه داد، در حالی‌که مدل شبه مرتبه اول کمترین میزان برازش را داشت (R^2=۰/۷۲۶۷). بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب مالاشیت 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 محاسبه‌شده 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_t) به غلظت اولیه (C_0) در زمان‌های مختلف، (pH=۶، 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

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

۳-۳-۶- بررسی ایزوترم فرایند جذب

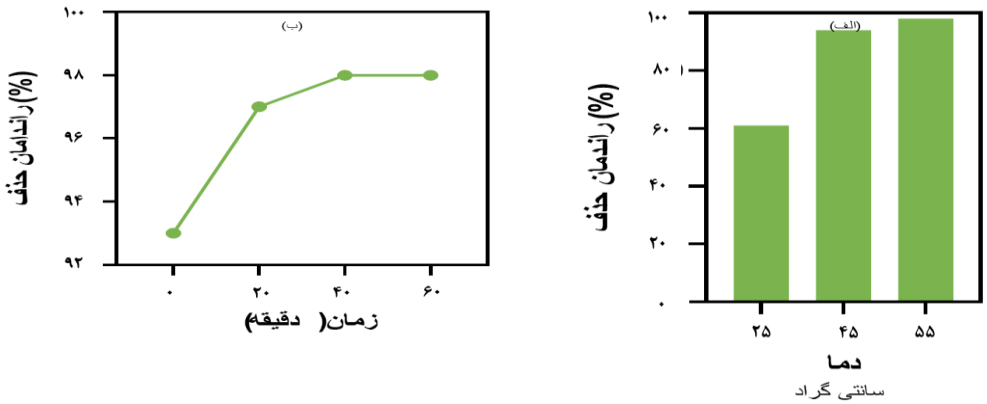
داده‌های تجربی جذب سطحی رنگ مالاشیت گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf با چهار مدل ایزوترم شامل لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین–رادوشکویچ برازش داده شدند. مقادیر پارامترهای محاسبه‌شده برای هر مدل در (**جدول ۳**) ارائه شده‌اند. نتایج برازش نشان داد که مدل فروندلیچ با ضریب تعیین R^2=۰/۹۹۵۷ بهترین انطباق را 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=۰/۹۳۸۹ برازش قابل قبولی نشان داد و به عنوان مدل دوم معتبر در توصیف فرآیند جذب مطرح گردید. مدل لانگمویر با ضریب R^2=۰/۹۱۴۴ در رتبه سوم قرار گرفت و اگرچه تطابق نسبتاً مناسبی داشت، اما پارامتر q_{max}=۳۱۷/۰۱ نشان داد که ظرفیت جذب نظری پایین‌تر از حد انتظار است. در مقابل، مدل دوبینین–رادوشکویچ با ضریب R^2=۰/۱۳۷۷ کمترین میزان انطباق را ارائه داد و به دلیل مقدار پایین ضریب β=۰/۰۰۰۰۰۵ و انحراف از داده‌های تجربی، توصیف مناسبی از رفتار جذب ارائه نکرد. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب رنگ مالاشیت گرین 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 محاسبه‌شده مدل‌های ایزوترم جاذب **ZIF-8 Leaf** در جذب رنگ مالاشیت‌گرین

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

۳-۳-۷- بررسی اثر دما

به‌منظور بررسی اثر دما بر فرآیند جذب مالاشیت‌گرین 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 به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافت؛ به‌طوری‌که در زمان ۶۰ دقیقه، راندمان جذب از ۶۵ درصد در ۲۶ درجه به ۹۵ درصد در ۴۵ درجه و ۹۸ درصد 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.



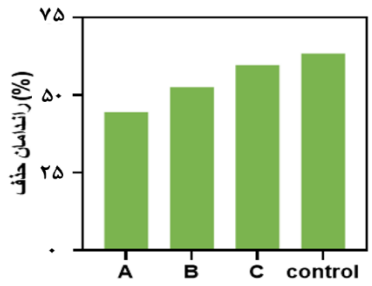
نمودار ۷. نمودار (الف) اثر دما بر میزان جذب رنگ مالاشیت‌گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf، نمودار (ب) تغییرات جذب رنگ در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد در زمان‌های مختلف، (دز ۰/۶ گرم بر لیتر، غلظت رنگ ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر و pH=۶)

جدول ۴. مقدار پارامترهای محاسبه‌شده ترمودینامیکی جاذب ZIF-8 Leaf در جذب رنگ مالاشیت‌گرین

پارامتر	مقدار	توضیحات
ΔH^o	+۹۶/۵ kJ/mol	جذب گرماگیر است (مثبت‌بودن نشان‌دهنده جذب گرما از محیط است)
ΔS^o	۰/۳۳۳۶ kJ/mol·K	افزایش بی نظمی در سطح جاذب (مقدار مثبت آنتروپی)
ΔG^o	(-۱۲/۹۵ تا -۳/۲۵) kJ/mol	انرژی آزاد گیبس منفی است نشان‌دهنده جذب خود به خودی در همه‌ی دماها
معادله ونت‌هوف	$\ln K = (-۱۱۶۱۸/۷) \times (۱/T) + ۴۰/۱۲$	از نمودار خطی lnK بر حسب $\frac{1}{T}$ استخراج شده

۳-۳-۸- بررسی عملکرد جذب در شرایط واقعی (آب‌های طبیعی) و مقایسه با آب‌مقطر

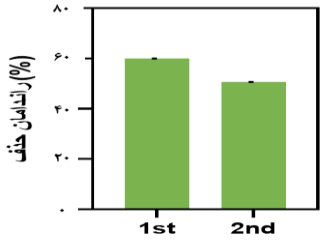
به‌منظور ارزیابی کارایی فرآیند جذب در شرایط واقعی، سه نمونه آب طبیعی با کدهای"A"، "B"و "C" انتخاب شدند و عملکرد آن‌ها با نمونه آب مقطر به‌عنوان مرجع مقایسه گردید. تمامی آزمایش‌ها در شرایط یکسان شامل غلظت اولیه مالاشیت‌گرین ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، pHبرابر با ۶ و دز جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر انجام شد .نتایج نشان داد که راندمان جذب رنگ در آب مقطر بالاتر از نمونه‌های طبیعی بود؛ به‌طوری‌که در زمان ۶۰ دقیقه، راندمان جذب در آب مقطر ۵۵/۸۸ درصد به دست آمد، در حالی‌که 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.



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 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 به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط خشک گردید. سپس در شرایط مشابه شامل pH=۶، 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.



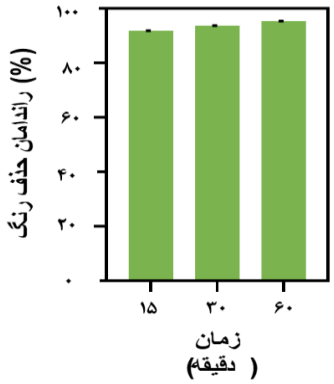
نمودار ۹. نمودار مقایسه جذب رنگ مالاشیت گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf دردفعات اول و دوم در زمان ۳۰ دقیقه (pH=۶، دز ۰،۵ گرم بر لیتر، غلظت آلاینده ۱۵ میلی گرم بر لیتر، دمای محیط)

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

به‌منظور 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=۶/۵، 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 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.

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 به‌دلیل 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 این‌حال، 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. pHیکی از عوامل کلیدی تعیین‌کننده در فرآیند جذب



نمودار ۱۰. نمودار جذب رنگ متیل‌گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf (pH=۶/۵، دز ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت آلاینده ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، دمای محیط)

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 Leafاز ۰/۲ تا ۰/۶ گرم بر لیتر موجب افزایش چشمگیر راندمان جذب شد، اما در دزهای بالاتر، بهبود قابل‌توجهی 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 به‌دلیل 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، به‌دلیل 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 نشان‌دهنده‌ی 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 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 مالاشیت گرین توسط جاذب ZIF-8 Leaf مبتنی بر برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و شیمی‌جذبی است و طراحی بهینه شرایط عملیاتی (pH، دُز، 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=۰/۷۲۶۷) است و مقدار q_e محاسبه‌شده (۵۰/۳۴ میلی‌گرم بر گرم) اختلاف قابل‌توجهی 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=۰/۹۹۹۳) و مقدار q_e محاسبه‌شده(۳۰/۶۵ میلی‌گرم بر گرم) با مقدار تجربی انطباق مناسبی داشت. این یافته‌ها حاکی از آن است که مکانیسم غالب در فرآیند جذب از نوع شیمی‌جذبی 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=۰/۹۹۶۱) 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 دوبین–رادوشکویچ 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=۱/۴۵ حاکی از جذب مطلوب و خودبه‌خودی می‌باشد. مدل تمکین نیز تطابق قابل‌قبولی با داده‌ها داشت (R^2

(۰/۹۳۸۹=که نشان‌دهنده تأثیر متقابل بین مولکول‌های جذب‌شونده و سطح جاذب است. در مقابل، مدل لانگمویر با ضریب تعیین پایین‌تر (R^2=۰/۹۱۴۴) برازش ضعیف‌تری نشان داد و هرچند مقدار q_{max}=۳۱۷/۰۱ میلی‌گرم بر گرم بیانگر ظرفیت بالای جذب جاذب بود. مدل دوبین–رادوشکویچ نیز با R^2=۰/۷۷۱۳ 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 به‌بهترین وجه توسط مدل فروندلیچ توصیف شد (R^2 =۰/۹۹۶۹)(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 نشان‌دهنده‌ی خودبخودی بودن فرآیند در شرایط آزمایشگاهی می‌باشد. میرزائی و همکاران نشان دادند که هیبریدسازی ZIF-8 با نانوالماس یا سایر نانوذرات می‌تواند نه‌تنها 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 قابل‌توجهی 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»ی 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 محسوسی بهبود بخشید؛ این مرورها همچنین محدودیت‌های کار در آب‌های واقعی (نظیر تجزیه ساختار ZIF در شرایط آبی طولانی‌مدت 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 سنتزشده 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 مالاشیت‌گرین 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 هیچ گونه 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 مالاشیت گرین 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 ارائه‌ی 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. 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 frame work-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, M.S., Molavi, H. (2023). Adsorption performance of Cerium-based MOF toward malachite green removal. The 22nd Iranian Inorganic Chemistry Conference, (Persian).

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
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-Bandegharaei 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 Tunned 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. Hubbe MA, Azizian S, Douven S. Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review. BioResources. 2019;14(3). https://doi.org/10.15376/biores.14.3.7582-7626
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. https://doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v32.1.2007.p33-42
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. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103254
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. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140163 PMid:37714469
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. https://doi.org/10.1134/S0036024424700936
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. https://doi.org/10.3389/fbioe.2024.1386534 PMid:38655386 PMCid:PMC11035894