

Synthesis of ZIF-67 in Alcoholic Solvents: Morphology and Adsorption Capacities of Methylene Blue

Zahra Mokhtari-Shourijeh¹, Mehdi Arjmand^{*1}, Niyaz Mohammad Mahmoodi², Adeleh Gholipour-Kanani³, Ferial Nosratinia¹

1- Department of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, P. O. Box: 15847-43311, Tehran, Iran

2- Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 167654-654, Tehran, Iran.

3- Department of Textile Engineering, SR.C., Islamic Azad University, P. O. Box: 14515-775, Tehran, Iran.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 01-02-2025

Accepted: 01-03-2025

Available online: 05-05-2025

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOI: 10.30509/jscw.2025.167461.1219

Keywords:

ZIF-67

Metal-Organic Framework

Alcoholic solvents

Methylene blue

Adsorption

ABSTRACT

This study investigates the synthesis of cobalt-based ZIF-67 using methanol, ethanol, and isopropanol as solvents. The impact of these alcoholic solvents on the particle size, morphology, and structural characteristics of ZIF-67 was analyzed using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM). The results revealed that solvent selection significantly influences the particle size and uniformity. Among the solvents used, ZIF-67 synthesized with isopropanol exhibited the highest methylene blue adsorption capacity, with a value of 29.1 mg/g, while ZIF-67 synthesized with ethanol and methanol showed adsorption capacities of 22.94 mg/g and 19.37 mg/g, respectively. These experiments were conducted under the optimized adsorption conditions, including a pH of 7, an adsorbent dose of 0.02 g, an initial methylene blue concentration of 7 mg/L, and a contact time of 180 minutes. The Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetic model analyses indicated that the adsorption process is endothermic, spontaneous, and follows a monolayer adsorption mechanism. This study emphasizes the crucial role of solvent selection in the synthesis of ZIF-67 and highlights its impact on adsorption properties.

سنتز ZIF-67 در حلال‌های الکلی: بررسی ریخت‌شناسی و ظرفیت جذب در متیلن بلو

زهرا مختاری شوریجه^۱، مهدی ارجمند^{۲*}، نیاز محمد محمودی^۳، عادل قلی‌پور کنعانی^۴، فریال نصرتی‌نیا^۵

۱- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی شیمی، واحد جنوب تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۴۷-۴۳۳۱۱.

۲- استاد، دانشکده مهندسی شیمی، واحد جنوب تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۴۷-۴۳۳۱۱.

۳- استاد، گروه محیط زیست، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴.

۴- استادیار، گروه مهندسی نساجی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۱۵-۷۷۵.

۵- استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، واحد جنوب تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۴۷-۴۳۳۱۱.

چکیده

این مطالعه به بررسی سنتز ZIF-67 مبتنی بر کبالت با استفاده از متانول، اتانول و ایزوپروپانول به عنوان حلال‌ها می‌پردازد. تأثیر این حلال‌های الکلی بر اندازه ذرات، ریخت‌شناسی و ویژگی‌های ساختاری ZIF-67 با استفاده از روش‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج نشان داد که انتخاب حلال تأثیر قابل توجهی بر اندازه و یکنواختی ذرات دارد. از بین حلال‌های مورد استفاده، ZIF-67 سنتز شده با ایزوپروپانول بالاترین ظرفیت جذب رنگزای متیلن بلو را با مقدار ۲۹/۱ میلی‌گرم بر گرم نشان داد، در حالی که ZIF-67 سنتز شده با اتانول و متانول به ترتیب ظرفیت‌های جذب ۲۲/۹۴ میلی‌گرم بر گرم و ۱۹/۳۷ میلی‌گرم بر گرم داشتند. این آزمایش‌ها تحت شرایط بهینه جذب انجام شدند که شامل pH برابر با ۷، دوز جاذب ۰/۲ گرم، غلظت اولیه متیلن بلو ۷ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس ۱۸۰ دقیقه بود. تحلیل ایزوترم لانگمویر، مدل سینتیکی شبه‌مرتبه دوم و ترمودینامیک فرایند نشان داد که فرایند جذب، گرماگیر، خودبه‌خود و مطابق با سازوکار جذب تک‌لایه است. این مطالعه اهمیت انتخاب دقیق حلال در سنتز ZIF-67 و تأثیر آن بر ویژگی‌های جذب را برجسته می‌کند.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۱۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۱۱

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۴/۰۲/۱۵

شاپا چاپی: ۲۲۷۸-۲۲۵۱

شاپا الکترونیکی: ۲۲۲۳-۲۳۸۳

DOI: 10.30509/jscw.2025.167461.1219

واژه‌های کلیدی:

ZIF-67

چارچوب فلز-آلی

حلال‌های الکلی

متیلن بلو

جذب سطحی

۱- مقدمه

آب، به‌عنوان یکی از عناصر حیاتی برای بقای حیات در کره زمین، برای تمامی موجودات زنده، از گیاهان گرفته تا حیوانات، ضروری است. دسترسی به آب سالم و آشامیدنی، به‌عنوان یک حق اساسی بشر، باید برای همه انسان‌ها فراهم باشد (۱). با این حال، آلودگی‌های زیست‌محیطی، به‌ویژه آلودگی آب، در سال‌های اخیر تهدیدات جدی برای سلامت انسان و سایر موجودات زنده ایجاد کرده است. تخلیه پساب‌های صنعتی که حاوی انواع آلاینده‌ها می‌باشند، مشکلات زیست‌محیطی عمده‌ای را به‌وجود آورده است (۲، ۳). در این میان، آلاینده‌های صنعتی نظیر رنگ‌ها، محصولات بهداشتی و داروهای آلی سنتزی شناسایی شده‌اند. بیشتر این آلاینده‌ها از نظر فیزیکی و شیمیایی در آب بسیار پایدارند و حذف آن‌ها با استفاده از روش‌های سنتی تصفیه پساب به‌ویژه در شرایط صنعتی بسیار دشوار است. علاوه بر آلاینده‌های آلی نوظهور، بسیاری از آلاینده‌های غیرآلی همچون فلزات سنگین، به‌عنوان تهدیدی جدی برای انسان‌ها و دیگر موجودات زنده شناخته می‌شوند. این آلاینده‌ها موجب اختلالات رشد و تکامل جنین، جهش‌زا، سرطان‌زا و سمی هستند (۴، ۵). به‌منظور حذف مؤثر این آلاینده‌ها، روش‌های مختلفی از جمله صافش، لخته‌سازی، رسوب‌دهی، ازون‌زنی، جذب سطحی، اسمز معکوس، تبادل یون و فرایندهای اکسایش پیشرفته به‌کار گرفته شده است (۶، ۷). با این حال، روش‌های فوتوکاتالیستی و جذب به‌عنوان راه‌حل‌هایی اقتصادی‌تر و کارآمدتر، به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه، می‌توانند مورد توجه قرار گیرند. در این راستا، محققان به دنبال مواد جدید با قابلیت جذب بالا و کارایی در حذف آلاینده‌ها هستند. چارچوب‌های فلز-آلی^۱ (MOFs) به‌عنوان یک گروه نوین متخلخل شناخته شده‌اند که می‌توانند به‌طور ساده و مقرون به‌صرفه به‌عنوان فوتوکاتالیست و جاذب عمل کنند (۸، ۹). از زمان معرفی MOFs توسط یاغی^۲ در سال ۱۹۹۵، تاکنون بیش از بیست هزار نوع مختلف از این مواد با ویژگی‌های متفاوت در یون‌های فلزی و لیگندهای آلی سنتز شده است (۳). MOFها از اتصال دهنده‌های آلی متصل به یکدیگر از طریق پیوندهای هماهنگ با گره‌های فلزی مانند یون‌ها یا خوشه‌های فلزی تشکیل می‌شوند (۱۰). به‌دلیل بلورینگی بالا، قابلیت کنترل مساحت متخلخل و تطبیق‌پذیری ساختاری، MOFها به‌عنوان یکی از پیشرفته‌ترین مواد در قرن بیست و یکم شناخته می‌شوند (۱۱). این ویژگی‌ها MOFها را به مواد هوشمند و مؤثری برای سم‌زدایی از فلزات سنگین، آلاینده‌های آلی نوظهور و سایر آلاینده‌ها تبدیل کرده است (۱۲). چارچوب‌های ایمیدازولی زئولیتی^۳ (ZIFs) که نوعی از MOFها هستند، به‌دلیل پایداری شیمیایی و هیدروترمال برجسته خود، به‌همراه ساختارهای مشابه زئولیت‌ها و ویژگی‌های فیزیکی منحصر به‌فرد نظیر مساحت سطح وسیع

و متخلخل بودن، مورد توجه قرار گرفته‌اند (۱۳). ساختارهای متنوع ZIFها شباهت زیادی به زئولیت‌های آلومینوسیلیکاتی دارند و در این ساختارها، آنیون‌های ایمیدازولات به‌عنوان پیوندهای فلز-ایمیدازول-فلز عمل می‌کنند، که در این حالت یون‌های سیلیکونی با Zn^{2+} و Co^{2+} جایگزین می‌شوند. تاکنون بیش از ۱۵۰ ساختار ZIF گزارش شده است (۱۴). قابلیت تطبیق‌پذیری در متخلخل بودن یکی از ویژگی‌های بارز ZIFهاست که این مواد را برای جذب و جداسازی آلاینده‌ها از آب به‌گزینه‌های بسیار مناسب تبدیل می‌کند (۱۵). ZIF-67، یک ترکیب از خانواده ZIFها است که از اتصال آنیون‌های ۲-متیل ایمیدازولات به یون‌های کبالت تشکیل می‌شود (۱۶). ساختار ZIF-67 مشابه ZIF-8 با منافذی به اندازه تقریبی 0.34×0.34 نانومتر می‌باشد (۱۷). قابلیت اصلاح اندازه ذرات و نانوساختارهای متوسط ZIF-67، امکان تنظیم شکل منافذ آن را برای بهینه‌سازی فعالیت‌های جذب، جداسازی و کاتالیزی فراهم می‌آورد. این ماده ساختار سه‌بعدی از منافذ با دوازده‌وجهی لوزی شکل را به‌وجود می‌آورد که چهار اتم نیتروژن از ۲-متیل ایمیدازولات به هر یون Co^{2+} متصل می‌شوند (۱۸). به‌دلیل مهندسی ساختاری و شکل متنوع و قابلیت تنظیم متخلخل بودن، ZIF-67 در حوزه‌های مختلفی همچون باتری‌های ثانویه، ابرخازن‌ها، جذب و جداسازی گازها، تجزیه آب به روش‌های الکترو شیمیایی و فوتو شیمیایی، و جذب آلاینده‌های آلی و معدنی از آب کاربرد دارد (۱۹-۲۱). با توجه به ویژگی‌های ZIF-67، این ماده به‌عنوان یکی از مواد پیشرفته برای مطالعه و توسعه در زمینه‌های جذب و تجزیه فوتوکاتالیزی آلاینده‌ها شناخته شده است و به یکی از موضوعات کلیدی در تحقیقات آلاینده‌های آب تبدیل شده است (۲۲). متیلن بلو یکی از رایج‌ترین رنگ‌های کاتیونی است که به دلیل پایداری بالا و تجزیه‌ناپذیری در محیط، به‌عنوان یک آلاینده جدی در پساب صنایع نساجی، داروسازی و چاپ شناخته می‌شود. ورود این رنگ‌ها به محیط‌های آبی موجب کاهش کیفیت آب، سمیت برای موجودات زنده و اختلال در فرایندهای فوتو سنتزی می‌شود، بنابراین حذف آن از پساب‌های صنعتی از اهمیت زیست‌محیطی بالایی برخوردار است (۲۳، ۲۴). از سوی دیگر، متیلن بلو دارای ساختار آروماتیک و بار مثبت است که امکان برهم‌کنش قوی با چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) مانند ZIF-67 را فراهم می‌کند. ZIF-67 به دلیل سطح ویژه بالا، حفرات نانومتری و حضور سایت‌های فعال کبالت، قابلیت بالایی در جذب متیلن بلو از طریق سازوکارهایی نظیر برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، پیوندهای هیدروژنی و تعاملات $\pi-\pi$ دارد. این ویژگی‌ها موجب می‌شوند که ZIF-67 به‌عنوان یک جاذب مؤثر برای حذف متیلن بلو مورد استفاده قرار گیرد. علاوه بر این، متیلن بلو به دلیل حلالیت مناسب در آب و قابلیت بررسی دقیق تغییرات غلظت آن با

¹ Metal organic frameworks

² Yaghi

³ Zeolitic imidazolate frameworks

مهم در تحقیقات است که می‌تواند ویژگی‌های بهتری در این نانوذرات ایجاد کرده و توجه زیادی را جلب کرده‌اند (۳۴). در این مطالعه، ZIF-67 که از یون‌های کبالت و لیگندهای ایمیدازول تشکیل می‌شود به‌عنوان یک ماده جذب‌کننده برای حذف آلاینده‌های آلی از آب مورد بررسی قرار گرفته است. ZIF-67 به دلیل پایداری محدود خود در محیط‌های آبی، به‌ویژه در شرایط اسیدی و قلیایی، با چالش‌هایی در کاربردهای تصفیه آب مواجه است. این ناپایداری می‌تواند منجر به تجزیه ساختاری و کاهش کارایی آن در فرایندهای جذب شود. بنابراین، این تحقیق بر توسعه روش‌هایی برای بهبود پایداری ZIF-67 متمرکز است تا بتوان از آن به‌عنوان یک جاذب مؤثر در حذف آلاینده‌های آبی استفاده کرد. این مقاله به بررسی سنتز ZIF-67 در حضور الک‌های مختلف به‌عنوان حلال‌های آلی و اثرات آن بر ویژگی‌های ساختاری و عملکردی این ماده در حذف آلاینده‌ها از آب (رنگزای متیلن بلو) می‌پردازد و به چالش‌ها و فرصت‌های استفاده از ZIF-67 به‌عنوان یک جاذب پیشرفته در تصفیه پساب پرداخته می‌شود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه شامل نیترات کبالت ۶ آبه $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، ۲-متیل‌ایمیدازول ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$)، ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برومید ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) بودند که از شرکت سیگما تهیه شدند. همچنین، متیلن بلو ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$) با خلوص ۹۹ درصد، متانول (CH_3OH)، اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)، ایزوپروپانول ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)، اسید کلریدریک (HCl) و هیدروکسید سدیم (NaOH) از شرکت مرک خریداری شده‌اند.

۲-۲- تجهیزات آزمایشگاهی و دستگاه‌های شناسایی

جهت سنتز نانوذرات ZIF-67، از تجهیزات آزمایشگاهی شامل مبرد، حمام روغن و گریزانه استفاده گردید. این تجهیزات برای کنترل دمای واکنش و جداسازی محصولات با راندمان بالا ضروری بودند. برای اندازه‌گیری غلظت محلول‌های متیلن بلو از طیف‌سنجی دو پرتوی UV/Vis مدل Lambda 25، ساخت شرکت PerkinElmer، ایالات متحده استفاده شد. گروه‌های عاملی موجود بر سطح مواد با استفاده از طیف‌سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه (FT-IR) و دستگاه Spectrum One، ساخت شرکت PerkinElmer ایالات متحده، شناسایی شدند. برای بررسی ساختار بلوری جاذب‌ها، از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل X'pert Pro MPD، تولید شرکت PANalytical (انگلستان)، استفاده گردید.

۲-۳- فرایند سنتز ZIF-67

سنتز ZIF-67 در حلال‌های الکلی معمولاً با اضافه کردن نمک کبالت و ۲-متیل‌ایمیدازول در الک آغاز شد. سپس، واکنش با شرایط تقطیر

روش‌های طیف‌سنجی، گزینه‌ای مناسب برای مطالعه سینتیک و ایزوترم‌های جذب محسوب می‌شود. انتخاب این رنگزا همچنین امکان بررسی تأثیر اصلاحات ساختاری ZIF-67، مانند تغییر شرایط سنتز و اصلاحات سطحی، بر عملکرد جذب را فراهم می‌کند و به بهینه‌سازی کارایی جاذب در حذف آلاینده‌های مشابه کمک می‌نماید (۲۶، ۲۵، ۲۳). در عین حال، ZIF-67 به‌عنوان یک جاذب ساده ممکن است با محدودیت‌هایی روبه‌رو شود، مانند پایداری این ماده در محیط‌های مختلف، افزایش اندازه ذرات که منجر به کاهش سطح تماس و در نتیجه کاهش توان جذب آن می‌شود (۲۷). ZIF-67 به طور کلی در آب ناپایدار است و تمایل دارد که تحت تأثیر رطوبت و دما، ساختار خود را از دست دهد. این ماده از ساختار بلوری خود در محیط‌های آبی به‌ویژه در شرایط قلیایی و اسیدی به راحتی تخریب می‌شود. دلیل اصلی این پایداری پایین در آب به نوع پیوندهای فلزی و اتصال‌دهنده‌های آلی آن مربوط می‌شود. یون‌های کبالت (Co^{2+}) که در ساختار ZIF-67 حضور دارند، تحت شرایط محیطی خاص به‌ویژه در حضور آب و یون‌های دیگر ممکن است دچار واکنش شوند و باعث شکستگی شبکه بلوری و کاهش پایداری ساختار شوند (۲۹، ۲۸). برای افزایش پایداری ZIF-67 در محیط‌های آبی، برخی راهکارها وجود دارند. در راهکار اول، کوتاه کردن زمان تماس با آب برای جلوگیری از تخریب سریع ساختار می‌باشد که می‌توان از محیط‌های خشک یا حلال‌های غیر آبی استفاده کرد. در راهکار دوم پوشش‌دهی یا اصلاح سطح با استفاده از پوشش‌های مناسب، مانند نانوذرات فلزی یا مواد پلیمری است که می‌توان پایداری ZIF-67 در محیط‌های آبی را افزایش داد. سنتز ZIF-67 معمولاً در محیط‌های آبی انجام می‌شود، اما استفاده از حلال‌های آلی مانند الک (اتانول، ایزوپروپانول و متانول) نیز می‌تواند مزایای خاص خود را داشته باشد. در واقع، استفاده از الک‌ها به‌عنوان حلال در سنتز ZIF-67 می‌تواند به‌طور قابل توجهی بر ویژگی‌های ساختاری، اندازه ذرات و پایداری آن تأثیر بگذارد (۳۱، ۳۰). برخی مزایایی استفاده از الک به‌عنوان حلال در سنتز ZIF-67 به شرح زیر است: کاهش سرعت تشکیل ساختار کریستالی، استفاده از الک به‌عنوان حلال باعث کاهش سرعت تشکیل شبکه بلوری ZIF-67 می‌شود که ممکن است به بهبود کنترل اندازه ذرات و افزایش یکنواختی محصول نهایی منجر گردد. الک‌ها به‌عنوان حلال‌های غیر آبی می‌توانند به حفظ پایداری ساختار بلوری کمک کنند و از تجزیه سریع یا تخریب بلوری در حضور آب جلوگیری کنند. سنتز در محیط غیرآبی مانند حلال‌های الکلی می‌تواند ویژگی‌های خاصی مانند بهبود خواص سطحی، تغییر در اندازه ذرات و ویژگی‌های متخلخل را به همراه داشته باشد. به‌ویژه در تولید ZIF-67 به‌صورت نانوذرات یا نانوفیبرها، حلال‌های آلی می‌توانند کمک‌کننده باشند (۳۳-۳۰). با این حال، پایداری این ماده در محیط‌های مختلف و روش‌های سنتز آن به‌ویژه در حل‌شونده‌ها و حلال‌های مختلف یک موضوع مهم در تحقیقات است. برای رفع این مشکلات، استفاده از روش‌های سنتز ZIF-67 در حل‌شونده‌ها و حلال‌های مختلف یک موضوع

دقیقه و مدت‌زمان ۱۵ دقیقه از محلول جدا شدند. غلظت متیلن بلو در محلول باقی‌مانده با استفاده از طیف‌سنجی در طول موج ۶۶۴ نانومتر اندازه‌گیری شد. این اندازه‌گیری‌ها به‌منظور تعیین دقیق ظرفیت جذب نانوذرات ZIF-67 و ارزیابی اثرات مختلف عوامل آزمایشگاهی بر عملکرد جذب صورت پذیرفت.

درصد حذف رنگ (R) مطابق با رابطه زیر محاسبه شد (۳۸):

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

C_0 غلظت اولیه و C_t غلظت آلاینده در زمان t است. غلظت پس از زمان t دو آزمایش موازی برای هر گروه انجام شد. ظرفیت جذب در هر زمان معین (q_t) و در تعادل (q_e) میلی گرم بر گرم با استفاده از معادلات ۲ و ۳ محاسبه شد (۳۹).

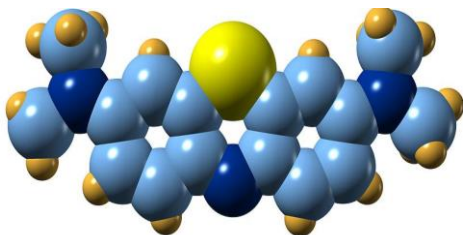
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (3)$$

در اینجا، C_0 ، C_t و C_e به ترتیب نشان‌دهنده غلظت‌های اولیه، در زمان مشخص و تعادلی متیلن بلو (میلی گرم بر لیتر) هستند؛ m جرم جاذب مورد استفاده (میلی گرم) و V حجم محلول متیلن بلو (میلی لیتر) می‌باشد. علاوه بر این، ایزوترم‌های جذب نیز برای تحلیل رفتار جذب در شرایط مختلف آزمایشگاهی تجزیه و تحلیل شدند.

۲-۵- ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب^۱ به‌عنوان ابزارهای اساسی برای درک رفتار پیچیده جاذب‌ها و نحوه تعامل آن‌ها با مواد مختلف، شناخته می‌شوند. این ایزوترم‌ها از طریق تحلیل توزیع مواد جذب‌شونده بین فازهای جامد و محلول و رسیدن به تعادل در فرایند جذب، اطلاعات ارزشمندی را ارائه می‌دهند. به‌طور خاص، ایزوترم‌های جذب سطحی، با توصیف نسبت ماده جذب‌شده به غلظت باقیمانده در محلول در دمای معین و در حالت تعادل، تغییرات تعادلی را به‌دقت نمایش داده و بینشی عمیق در مورد ظرفیت جاذب و جذب‌شونده فراهم می‌آورند (۴۰).



Methylene Blue, Formula: $C_{16}H_{18}ClN_3S$

شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای متیلن بلو.

Figure 1: Chemical structure of methylene blue.

برگشتی یا حرارت ملایم در مدت‌زمان مشخصی انجام گرفت. در این شرایط، نانوذرات در محلول تشکیل شده و در نهایت، شبکه بلوری ZIF-67 در اثر واکنش‌های شیمیایی در الکل شکل گرفت. برای سنتز ZIF-67، ابتدا ۰/۳ گرم نمک نیترات کبالت شش‌آبه $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و ۲۰ میلی لیتر از یکی از الکل‌های ایزوپروپانول، اتانول یا متانول به داخل یک بشر انتقال داده شده و به مدت ۱۵ دقیقه با هم‌زدن قرار گرفتند. در مرحله بعد، ۱/۲ گرم ۲-متیل‌ایمیدازول همراه با ۰/۰۲ گرم سستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برومید (CTAB) به داخل بالن ۱۰۰ میلی لیتری منتقل شد و ۲۰ میلی لیتر از همان الکل به آن اضافه گردید (۳۵). این مخلوط روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت و تا زمانی که کاملاً حل شد، هم‌زده شد. پس از آن، محلول حاوی نمک نیترات کبالت و الکل به محلول در بالن افزوده شد و سپس مبرد به آن متصل گردید. واکنش تحت شرایط تقطیر برگشتی و ۱۰ درجه سانتی گراد بالاتر از دمای جوش الکل مورد استفاده، به مدت ۳ ساعت در یک گرمکن-همزن مغناطیسی ادامه یافت. طی این مدت، رسوب بنفش‌رنگ به‌وضوح درون بالن مشاهده شد (۳۶، ۳۷). پس از اتمام واکنش، رسوبات با استفاده از گریزانه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۲۰ دقیقه از محلول جدا شده و سپس سه بار با الکل شستشو داده شدند. در نهایت، رسوبات جمع‌آوری‌شده در آون و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت کافی خشک شدند (۳۵). در نهایت، ZIF-67 سنتز شده با متانول، اتانول و ایزوپروپانول به ترتیب به عنوان ZIF-67-EtOH، ZIF-67-MeOH و ZIF-67-Isopropanol نام‌گذاری شدند.

۲-۴- مطالعات جذب

فرایند جذب با استفاده از ترکیبات شیمیایی دقیق و باکیفیت شامل متیلن بلو، اسید کلریدریک غلیظ (HCl) و هیدروکسید سدیم (NaOH) انجام شدند. برای ارزیابی عملکرد جذب، نانوذرات ZIF-67 سنتز شده با غلظت‌های مختلف از متیلن بلو (۷، ۸، ۹ و ۱۰ میلی گرم / لیتر) در محلول‌های آبی با شرایط آزمایشگاهی مختلف قرار گرفتند. متیلن بلو به‌عنوان یک آلاینده مدل در این آزمایش‌ها انتخاب شد، زیرا این ماده قادر است به‌راحتی در سطح وسیع مورد استفاده قرار گیرد و همچنین ویژگی‌های جذب آن به‌خوبی در آزمایش‌های مختلف قابل سنجش است. تأثیر پارامترهای مختلف شامل pH محلول (۳، ۵، ۷ و ۹)، زمان تماس (۱۸۰ دقیقه)، دما (۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد) و میزان غلظت آلاینده‌ها بر ظرفیت جذب نانوذرات بررسی شد. برای تعیین بهینه‌ترین شرایط، تغییرات میزان جذب در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری گردید. همچنین، اثر تغییرات عوامل جذب بر درصد و ظرفیت جذب مورد بررسی قرار گرفت. در فرایند جذب، اختلاط نانوذرات با محلول رنگزا استفاده از استیئر با سرعت ۵ rpm انجام شد، پس از تکمیل فرایند جذب (۱۸۰ دقیقه) نانوذرات به‌وسیله گریزانه با سرعت ۴۰۰۰ دور در

¹ Adsorption Isotherm

مشخص می‌کند که آیا فرایند جذب از نظر ترمودینامیکی مطلوب است یا خیر. در صورتی که مقدار R_L بین ۰ و ۱ باشد، فرایند جذب مطلوب تلقی می‌شود، زیرا نشان‌دهنده واکنش خودبه‌خودی و پایداری پیوندها بین ماده جاذب و آلاینده است.

مدل ایزوترم فروندلیش به بررسی رابطه میان جاذب و جذب‌شونده در طول فرایند جذب می‌پردازد. این مدل، که با معادله (۶) نمایش داده می‌شود، بیان می‌کند که بالاترین میزان جذب زمانی حاصل می‌شود که سطح جاذب به طور کامل توسط جذب‌شونده پوشیده شود. به عبارت دیگر، با افزایش تعداد مولکول‌های جذب‌شونده، این مولکول‌ها به سطح جاذب می‌چسبند و لایه‌های چندگانه‌ای را روی آن تشکیل می‌دهند، که نشان‌دهنده ظرفیت جذب سطحی ناهمگن است.

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

تعیین متغیرهای k_f و $1/n$ با تحلیل شیب و عرض از مبدأ نمودار $\log q_e$ در برابر $\log C_e$ صورت می‌گیرد. در این نمودار، q_e بیانگر مقدار ماده جذب‌شده در حالت تعادل و C_e غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده در محلول است. اگر مقدار $1/n$ در بازه ۰ تا ۱ قرار گیرد، فرایند جذب به‌عنوان یک فرایند مطلوب تلقی می‌شود، که نشان‌دهنده تمایل بالای جاذب برای جذب ماده جذب‌شونده است. این بازه نه تنها به ما کمک می‌کند که کارایی جاذب را ارزیابی کنیم، بلکه بیانگر سطح تمایل و ظرفیت جاذب برای نگهداری مولکول‌های جذب‌شونده در شرایط خاص نیز می‌باشد (۱۲).

۲-۶- سینتیک جذب^۴

مطالعه سینتیک جذب برای درک نرخ و سازوکار جذب حل‌شونده از محلول به سطح جاذب، به دلیل تأثیر آن بر میزان و زمان دستیابی به تعادل جذب، بسیار حائز اهمیت است. این نرخ مشخص می‌کند که ماده جذب‌شونده چه مدت در سطح مشترک جامد- محلول باقی می‌ماند و چطور به تعادل نزدیک می‌شود، که این عوامل بر کارایی جذب و طراحی سیستم‌های تصفیه تأثیر مستقیمی دارند (۴۳).

مدل شبه مرتبه اول^۵ فرایند سینتیکی را با در نظر گرفتن نرخ جذب به عنوان تابعی از تعداد مکان‌های جذب قابل دسترس ساده می‌کند. در مرحله اولیه جذب، سرعت واکنش بالا است زیرا تعداد زیادی مکان جذب فعال وجود دارد. این مدل به خوبی می‌تواند جذب سریع اولیه را توضیح دهد؛ با این حال، با پیشرفت فرایند جذب و کاهش تعداد مکان‌های آزاد، ممکن است انحرافات بین داده‌های آزمایشی جذب و منحنی برازش‌یافته ایجاد شود (۴۴).

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (7)$$

مدل‌های مختلف ایزوترم جذب، از جمله مدل‌های فروندلیش^۱ و لانگمویر^۲ در تحلیل تعادل جذب مواد شیمیایی در محیط‌های مایع نقش حیاتی ایفا می‌کنند. مدل لانگمویر، به‌طور خاص، فرض می‌کند که انرژی‌های جذب در سطح جاذب همگن و یکنواخت هستند و جذب به‌صورت تک‌لایه‌ای بر روی سطحی همگن و با نقاط جذب هم‌ارزش انجام می‌شود. در این مدل، تعاملات بین مولکول‌های جذب‌شده حداقل در نظر گرفته می‌شود. در مقابل، مدل فروندلیش که به‌عنوان یک معادله تجربی شناخته می‌شود، سطحی ناهمگن را در نظر می‌گیرد و بیان می‌کند که در ابتدا نقاط با تمایل جذب قوی‌تر اشغال می‌شوند و با افزایش پوشش سطح، قدرت جذب کاهش می‌یابد (۴۱، ۱۶).

مدل ایزوترم لانگمویر بر اساس این فرض استوار است که تعاملات بین مولکول‌های جذب‌شونده در مکان‌های مجاور ناچیز بوده و هر مولکول به‌صورت مستقل در جایگاه خود قرار می‌گیرد. این مدل همچنین فرض می‌کند که فرایند جذب به‌صورت تک‌لایه‌ای و بر روی سطحی کاملاً همگن انجام می‌شود، به‌نحوی که تمامی مکان‌های جذب انرژی یکسانی دارند و مولکول‌های جذب‌شونده سطح جاذب را به‌طور یکنواخت می‌پوشانند. طبق این چارچوب نظری، حداکثر ظرفیت جذب زمانی حاصل می‌شود که سطح جاذب به‌طور کامل توسط یک لایه منفرد از مولکول‌های جذب‌شونده پوشانده شود (۴۲). رابطه (۴)، که معادله تجربی لانگمویر را ارائه می‌دهد، به محاسبه عوامل جذب کمک کرده و اطلاعات دقیقی از رفتار جذب تک‌لایه‌ای بر روی سطح همگن فراهم می‌آورد. این مدل در شرایطی کاربرد ویژه دارد که فرایند جذب تحت تأثیر پوشش تک‌لایه‌ای با ظرفیت مشخصی بر روی سطح جاذب باشد. از این‌رو، ایزوترم لانگمویر برای پیش‌بینی عملکرد سیستم‌های جذب در شرایطی مناسب است که سطح همگن و یکنواخت در نظر گرفته شود و پس از اشغال هر جایگاه، مولکول‌های جذب‌شونده اجازه جذب بیشتر در همان نقطه را ندارند (۱۲).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (4)$$

عوامل ایزوترم لانگمویر، Q_0 و b ، از شیب و عرض از مبدأ نمودار C_e/q_e بر حسب C_e بدست می‌آید. برای ارزیابی میزان عملی بودن ایزوترم لانگمویر، از رابطه ۵ استفاده می‌شود که ایزوترم لانگمویر را از طریق عامل تعادلی R_L بیان می‌کند.

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (5)$$

یکی از شاخص‌های مهم در بررسی جذب مقدار R_L یا "فاکتور جداسازی" که براساس مدل لانگمویر تعیین می‌شود. این مقدار به مقادیر اولیه غلظت ماده آلاینده و عوامل ثابت لانگمویر وابسته است و

⁴ Adsorption kinetics

⁵ Pseudo First Order (PFO)

¹ Freundlich

² Langmuir

³ Favorable

۲-۷- ترمودینامیک فرایند^۲

برای ارزیابی جامع فرایند جذب، عوامل ترمودینامیکی شامل: انرژی آزاد گیبس^۳ (ΔG_0 , kJ/mol)، آنتالپی^۴ (ΔH^0 , kJ/mol)، آنتروپی^۵ (ΔS^0 , kJ/mol)، مورد بررسی دقیق قرار گرفتند. این تحلیل به طور کمی نشان‌دهنده خودبه‌خودی و امکان‌پذیری فرایند جذب است و بینش‌های عمیقی در مورد سازوکارهای بنیادی آن فراهم می‌آورد. انرژی آزاد گیبس به کمک رابطه ۹ شده است که به‌عنوان شاخصی از خودبه‌خودی فرایند در نظر گرفته می‌شود. مقادیر منفی ΔG^0 نشان می‌دهد که فرایند جذب به طور خودبه‌خودی انجام می‌شود (۴۵). برای استخراج پارامترهای ΔH^0 و ΔS^0 ، از نمودار وانت‌هوف استفاده شد. داده‌های به‌دست‌آمده در معادله ۱۰ برازش یافتند؛ در این حالت، شیب نمودار نمایانگر $\Delta H^0/R$ و عرض از مبدأ معادل $\Delta S^0/R$ است. این تحلیل ترمودینامیکی جامع دیدگاه‌های مهمی درباره انرژی‌های دخیل در فرایند حذف رنگ فراهم می‌کند و امکان ارزیابی نقش آنتالپی و آنتروپی در هر مرحله از جذب را فراهم می‌سازد.

$$\Delta G_0 = -RT \ln(k_L) \quad (9)$$

$$\frac{\Delta G_0}{RT} = \frac{\Delta H_0}{RT} - \frac{\Delta S_0}{R} \quad (10)$$

در روابط ۹ و ۱۰، R ثابت جهانی گاز با مقدار 8.314 ژول بر مول بر کلوین، T دمای مطلق بر حسب کلوین (K) و K_L ثابت لانگمویر است که از طریق بهترین ایزوترم برازش‌یافته با داده‌های تجربی به‌دست آمده است.

تحلیل تغییرات آنتالپی (ΔH^0) و آنتروپی (ΔS^0) در فرایند جذب به درک عمیق‌تری از نوع و طبیعت این فرایند کمک می‌کند. مقدار آنتالپی (ΔH^0) مشخص می‌کند که آیا فرایند جذب به انرژی گرمایی نیاز دارد یا آن را آزاد می‌کند. مقادیر آنتالپی (ΔH^0) و آنتروپی (ΔS^0) از شیب و عرض از مبدأ نمودار $\ln K_L$ در برابر $1/T$ محاسبه و مقادیر انرژی آزاد گیبس (ΔG^0) از این نمودار استخراج می‌شوند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی و مشخصه یابی نانوذرات ZIF-67

شکل ۲ تصاویر SEM از نمونه‌های ZIF-67 سنتز شده در حلال‌های الکلی (متانول، ایزوپروپانول و اتانول) را نشان می‌دهد. بلورهای دوازده‌وجهی یکنواخت که در تصاویر SEM (شکل‌های a، b، c، d، e و f) مشاهده می‌شوند، نمایانگر سنتز موفق ZIF-67 در این حلال‌ها هستند. همچنین، توزیع اندازه ذرات در این نمونه‌ها به‌طور چشمگیری یکنواخت بوده و ذرات با پراکندگی حداقلی تولید شده‌اند که این ویژگی‌ها نشان‌دهنده کیفیت بالا و پایداری ساختاری نانوذرات ZIF-67 است.

در رابطه ۷، q_e (mg/g) ظرفیت جذب در حالت تعادل، q_t (mg/g) ظرفیت جذب در زمان t (min)، k_1 (min⁻¹) ثابت سرعت تعادل می‌باشد.

مدل شبه مرتبه اول به ویژه برای توصیف فرایندهایی که در آنها جذب از طریق پیوندهای فیزیکی و با سرعت بالا صورت می‌گیرد، مناسب است. با این وجود، در مواردی که فرایندهای شیمیایی پیچیده‌تر درگیر باشند، ممکن است مدل‌های دیگری نیاز باشد تا به طور دقیق‌تری رفتار سینتیکی جذب را توصیف کنند.

مدل شبه مرتبه دوم^۱ برای توصیف سینتیک فرایندهای جذب و بررسی رفتار جذب در طول زمان به کار می‌رود. این مدل بر اساس این فرضیه است که مرحله محدودکننده در فرایند جذب، برهم‌کنش شیمیایی بین ماده جذب‌شونده و سطح جاذب است، به طوری که پیوندهای شیمیایی قوی بین این دو شکل می‌گیرد. معادله سینتیکی مدل به شکل رابطه ۸ بیان می‌شود (۴۴).

$$q_t = k_p t^{\frac{1}{2}} + 1 \quad (8)$$

در رابطه ۸، q_t (mg/g) مقدار جذب‌شده در زمان t (min)، q_e (mg/g) ظرفیت جذب در حالت تعادل و t (min) زمان می‌باشد.

ثابت سرعت تعادل مدل شبه مرتبه دوم (k_2 (g mmol⁻¹ min⁻¹)) این مدل با معرفی ثابت k_2 ، که نشان‌دهنده سرعت شیمی جذب است، فرایند جذب را به عنوان واکنشی شیمیایی کنترل‌شده توسط پیوندهای شیمیایی توصیف می‌کند. این ویژگی‌ها نشان می‌دهد که فرایند جذب به واسطه شیمی جذب و تشکیل پیوندهای شیمیایی در سطح جاذب هدایت می‌شود. در نتیجه، نرخ جذب در مراحل اولیه بالاتر است، زیرا تعداد مکان‌های جذب آزاد بیشتر است. با پیشرفت زمان و پر شدن تدریجی مکان‌های فعال، نرخ جذب کاهش یافته و در نهایت به حالت تعادل می‌رسد. در مقایسه با مدل شبه مرتبه اول، مدل شبه مرتبه دوم برای فرایندهایی که در آن‌ها پیوندهای شیمیایی نقش کلیدی دارند، دقت بالاتری دارد. در مدل شبه مرتبه دوم، جذب نه تنها به غلظت ماده جذب‌شونده بلکه به میزان مکان‌های جذب فعال نیز وابسته است. به همین دلیل، این مدل برای سیستم‌های محیطی و صنعتی که هدف حذف آلاینده‌ها از محیط است، به ویژه زمانی که پیوندهای قوی بین جاذب و ماده جذب‌شونده تشکیل می‌شود، کاربرد و سیعی دارد. این مدل می‌تواند بهینه‌سازی شرایط عملیاتی را تسهیل کند، زیرا که با درک بهتر سازوکار شیمی جذب، می‌توان کارایی جاذب‌ها را در کاربردهای زیست‌محیطی مانند تصفیه آب و پساب افزایش داد (۱۲).

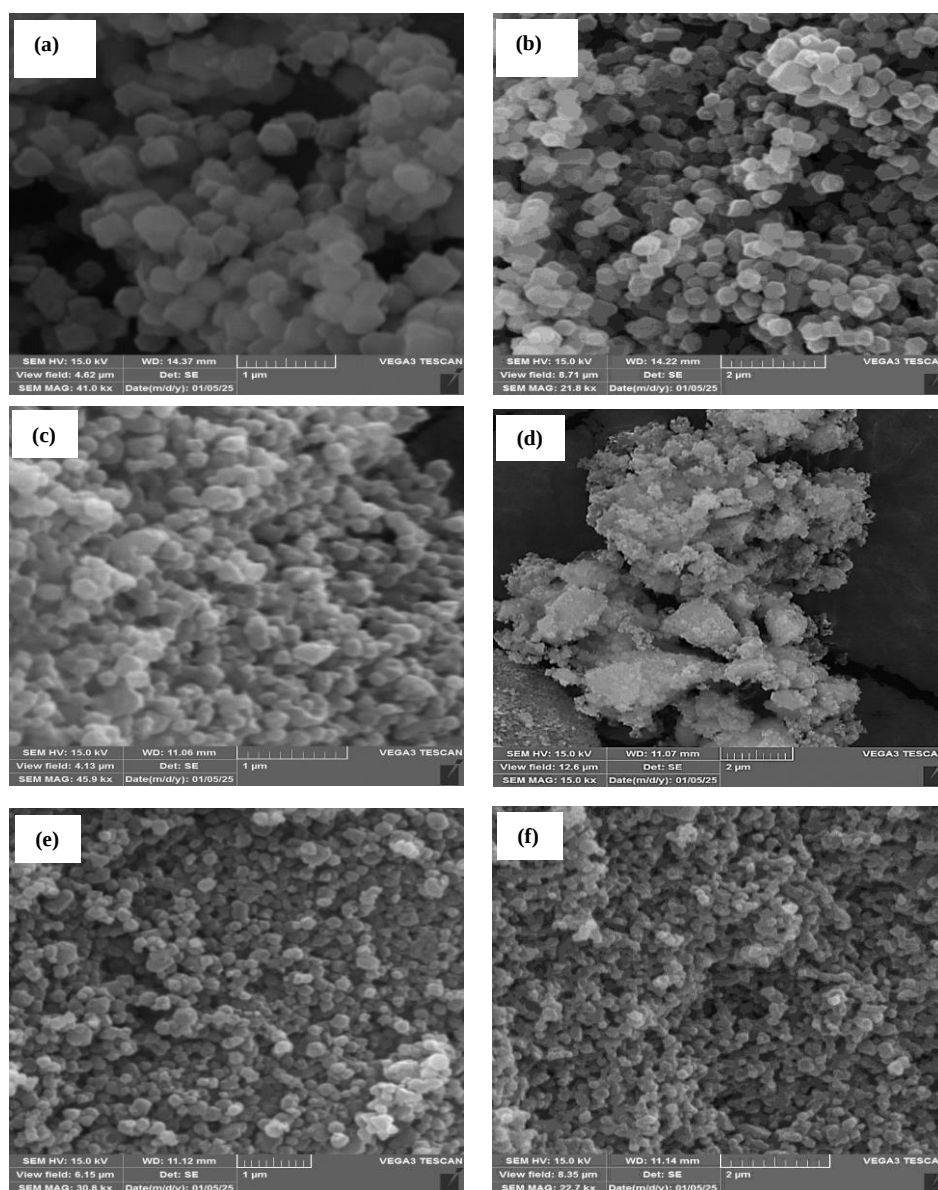
⁴ Enthalpy

⁵ Entropy

¹ Pseudo Second Order (PSO)

² Adsorption thermodynamics

³ Gibbs free energy



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سنتز ZIF-67 با استفاده از (a, b) متانول، (c, d) ایزوپروپانول و (e, f) اتانول به‌عنوان حلال.

Figure 2: SEM images of ZIF-67 synthesized using (a, and b) methanol, (b, and c) isopropanol, and (c, and d) ethanol as solvents.

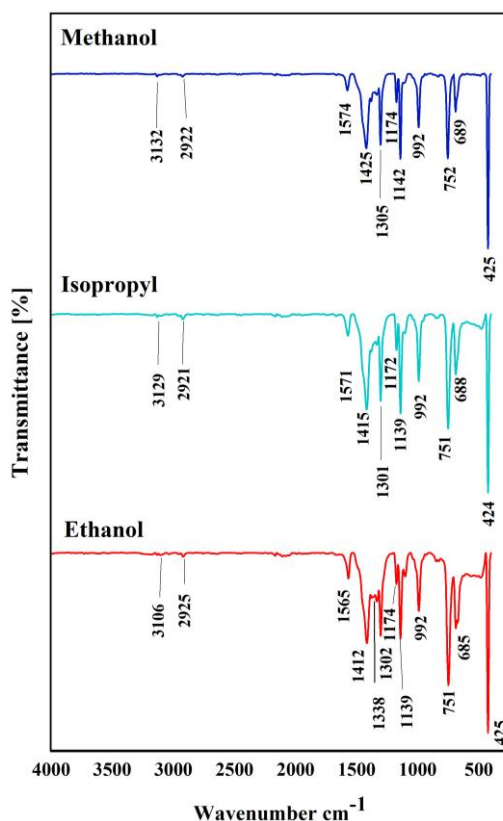
تغییرات عمدتاً به‌دلیل قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی مولکول‌های حلال است که بر سرعت‌های بلورسازی تأثیر گذاشته و منجر به تشکیل ساختارهایی با ویژگی‌های کمتر برجسته می‌شود. علاوه بر این، حلال‌های مختلف با توجه به ویژگی‌های فیزیکی خود، نظیر ثابت‌های دی‌الکتریک، گشتاور دوقطبی و حجم واندروالس، توانایی‌های متفاوتی در حل کردن و حل‌سازی یون‌های کبالت (Co^{2+}) و اتصال‌دهنده آلی دارند (۴۶). برای بررسی ارتباط بین ریخت‌ها و ساختارهای مختلف ZIF-67-Isopropanol، ZIF-67-EtOH و ZIF-67-MeOH با حلال‌های مختلف و درصد حذف آلاینده‌ها، می‌توان گفت که نوع حلال تأثیر قابل توجهی بر ویژگی‌های ساختاری و ریخت ZIF-67 دارد. انتخاب حلال می‌تواند منجر به تغییرات زیادی در ابعاد ذرات،

ZIF-67 سنتز شده در متانول دارای بلورهایی با اندازه تقریبی ۱۰۰ نانومتر بود. با افزایش قطبیت حلال‌ها، تعامل بین اتصال‌دهنده‌های آلی و نمک‌های فلزی در مرز آب-الکل‌های قطبی بهبود یافت. این تغییر در تعامل منجر به تغییراتی در سرعت‌های تکامل بلور و به‌دنبال آن، ایجاد ریخت‌های مختلف شد. در حلال‌های با قطبیت بالا مانند متانول، ZIF-67 به‌صورت دوازده‌وجهی‌های لوزی‌شکل با سطوح تیز و برجسته شکل گرفت. در حالی که استفاده از اتانول به‌عنوان حلال، منجر به شکل‌گیری ریخت‌هایی شامل دوازده‌وجهی‌های لوزی‌شکل و ورقه‌های نازک‌تر دوازده‌وجهی گردید. در حلال‌های کم‌قطبیت مانند ایزوپروپانول، ریخت از دوازده‌وجهی‌های نازک‌تر به ساختارهای شبیه به قرص تغییر کرد که فاقد ویژگی‌های ساختاری برجسته بودند. این

بیشتری با محلول آلایند ایجاد کرده و به افزایش ظرفیت جذب کمک می‌کند. همچنین، ایزوپروپانول موجب تشکیل شبکه‌های بلوری متخلخل‌تری می‌شود که مکان‌های فعال بیشتری برای جذب متیلن بلو فراهم می‌آورد و این شبکه‌ها مولکول‌های متیلن بلو را به طور مؤثری در خود جای می‌دهند. تغییرات شیمیایی سطح ZIF-67 ناشی از استفاده ایزوپروپانول می‌تواند گروه‌های عاملی خاصی را بر سطح ماده ایجاد کند که تعاملات شیمیایی با متیلن بلو را تقویت می‌کند. به طور کلی، این عوامل باعث می‌شوند که ZIF-67-Isopropanol بهترین عملکرد را در جذب متیلن بلو داشته باشد (۴۹).

شکل ۳ طیف‌های FTIR نمونه‌های ZIF-67 سنتز شده در حلال‌های الکلی مختلف، شامل متانول، ایزوپروپانول و اتانول را نشان می‌دهد. در این طیف‌ها، در بازه $500-1500 \text{ cm}^{-1}$ ، نوارهای ارتعاشی ویژه‌ای از حالت‌های کششی و خمشی حلقه‌ای ایمیدازول مشاهده می‌شود که مربوط به نانوذرات ZIF-67 است. نوارهای جذبی در 1574 و 1571 cm^{-1} برای نمونه ZIF-67 سنتز شده در متانول، 1574 و 1571 cm^{-1} و 1574 و 1571 cm^{-1} برای نمونه ZIF-67 سنتز شده در ایزوپروپانول، 1574 و 1571 cm^{-1} و 1574 و 1571 cm^{-1} برای نمونه ZIF-67 سنتز شده در اتانول، به طور مشخص به ارتعاشات کششی N-C و H-C آلیفاتیک گروه‌های ایمیدازول نسبت داده می‌شوند.

شکل‌های بلوری و میزان تخلخل ZIF-67 شود که به نوبه خود بر ظرفیت جذب و درصد حذف آلاینده‌ها تأثیر می‌گذارد. در خصوص ZIF-67-EtOH (اتانول)، استفاده از این حلال می‌تواند ساختارهایی با دانه‌بندی یکنواخت و مساحت ویژه بالاتر ایجاد کند که ظرفیت جذب بهتری برای حذف آلاینده‌ها از جمله رنگ‌زها فراهم می‌آورد. در مقابل، استفاده از متانول به عنوان حلال در ZIF-67-MeOH منجر به تشکیل ساختارهایی با تخلخل بیشتر و ابعاد نانوذرات متفاوتی شود که این امر به طور غیرمستقیم بر عملکرد جذب آن تأثیر می‌گذارد (۳۴، ۴۷، ۴۸). از سوی دیگر، ایزوپروپانول در ZIF-67-Isopropanol موجب تشکیل ساختارهایی با توزیع ذرات متفاوت و میزان تخلخل بیشتری می‌شود که بر کارایی جذب و درصد حذف تأثیرگذار است. این تغییرات می‌تواند باعث افزایش یا کاهش کارایی فرایند جذب شود که بسته به نوع آلایند و ویژگی‌های سطحی ZIF-67 متفاوت خواهد بود. ریخت ZIF-67-Isopropanol به دلیل ویژگی‌های ساختاری خاص ناشی از استفاده ایزوپروپانول به عنوان حلال، تأثیر زیادی بر جذب متیلن بلو دارد. ایزوپروپانول باعث ایجاد ساختارهایی با تخلخل بیشتر و سطح ویژه بالاتر می‌شود که فضای بیشتری را برای جذب مولکول‌های متیلن بلو فراهم می‌کند. علاوه بر این، ایزوپروپانول موجب تشکیل ذرات کوچک‌تر با توزیع یکنواخت‌تر می‌شود، که این امر سطح تماس



شکل ۳: طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، ZIF-67 سنتز شده با استفاده از متانول، ایزوپروپانول و اتانول به عنوان حلال.

Figure 3: Fourier-transform infrared (FTIR) spectra of ZIF-67 synthesized using methanol, isopropanol, and ethanol as solvents.

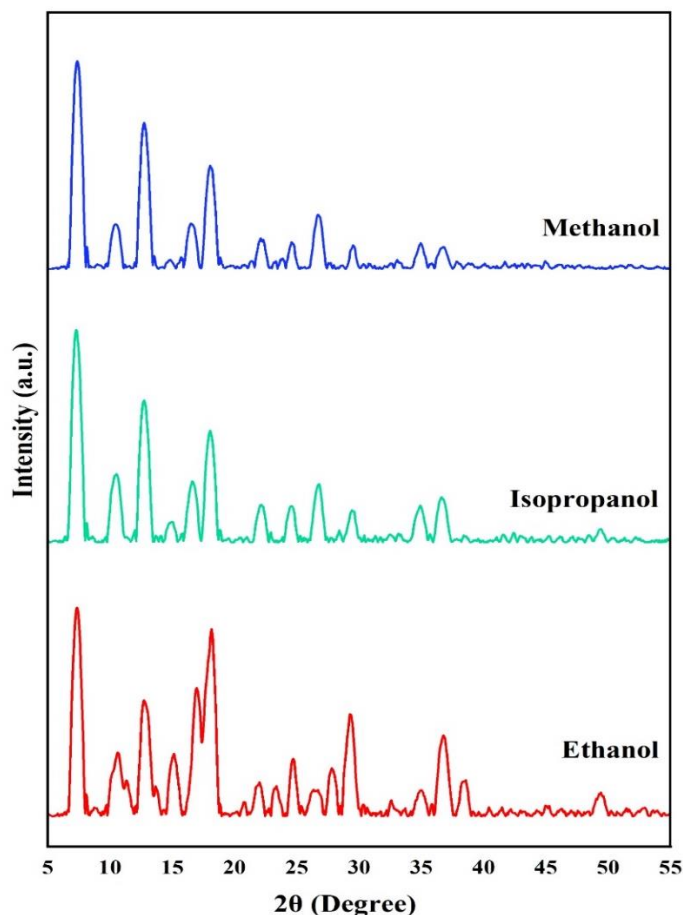
نشان‌دهنده تولید فاز خالص ZIF-67 در تمامی نمونه‌ها هستند و با داده‌های منتشرشده در تحقیقات قبلی همخوانی دارند. به‌طور خاص، نمونه سنتز شده در متانول دارای طیف XRD مشابهی است که نشان‌دهنده فاز خالص ZIF-67 و عدم وجود فازهای اضافی است. در نمونه‌های سنتز شده در ایزوپروپانول و اتانول نیز، همان قله‌های پراش مشاهده می‌شوند که تأیید می‌کنند این نمونه‌ها نیز به‌طور کامل از ساختار ZIF-67 تشکیل شده‌اند و هیچ گونه فاز اضافی در آن‌ها وجود ندارد. نتایج XRD برای هر سه حلال مورد استفاده، از جمله متانول، ایزوپروپانول و اتانول، نشان‌دهنده خلوص بالای ZIF-67 در تمام نمونه‌ها بوده و تطابق کامل با داده‌های تجربی قبلی دارند (۵۵-۵۳).

۳-۲- فرایند جذب

در این تحقیق، جذب رنگزای متیلن بلو توسط نمونه‌های ZIF-67 سنتز شده در حلال‌های الکلی مختلف (متانول، ایزوپروپانول و اتانول) مورد ارزیابی قرار گرفت.

این نوارها نشان‌دهنده پیوند و تعامل میان گروه‌های ایمیدازول و تأیید حضور آن‌ها در ساختار ZIF-۶۷ هستند. علاوه بر این، نوار جذبی در محدوده $2900-3200\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی هیدروژن-کربن (H-C) مربوط است که به‌طور مستقیم به ساختار مولکولی ZIF-۶۷ وابسته می‌باشد. از سوی دیگر، شباهت کامل و ثابت بودن قله‌های FTIR در تمام نمونه‌های سنتز شده، حاکی از آن است که اندازه و مورفولوژی نانوذرات تأثیر قابل توجهی بر وضعیت شیمیایی ترکیب نداشته و ویژگی‌های شیمیایی ساختار ZIF-۶۷ تحت تأثیر تغییرات ساختاری نانوذرات باقی می‌ماند. این امر نشان‌دهنده پایداری شیمیایی و ساختاری ZIF-۶۷ است (۵۰، ۴۱).

طیف XRD نمونه‌های ZIF-67 سنتز شده در حلال‌های الکلی مختلف، شامل متانول، ایزوپروپانول و اتانول، در شکل ۴ نشان داده شده است. براساس این طیف‌ها، قله‌های پراش مربوط به صفحات ۰۰۱، ۰۰۲، ۱۱۲، ۰۰۲، ۰۱۳، ۰۲۲، ۱۱۴، ۲۳۳، ۲۲۴، ۱۳۴، ۰۴۴ و ۲۳۵ به‌طور واضح ساختار دوازده‌وجهی ZIF-67 با الگوی شبیه‌سازی شده ZIF-67 (CCDC: 671074) را تأیید می‌کنند (۵۲، ۵۱). این قله‌ها



شکل ۴: الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD)، ZIF-67 سنتز شده با استفاده از متانول، ایزوپروپانول و اتانول به‌عنوان حلال.
Figure 4: X-ray diffraction (XRD) patterns of ZIF-67 synthesized using methanol, isopropanol, and ethanol as solvents.

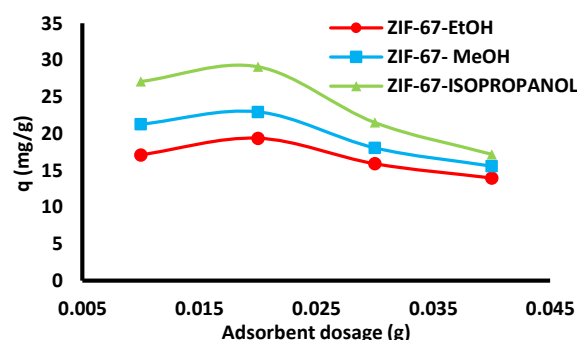
با این حال، این افزایش در کارایی حذف با کاهش ظرفیت جذب (qe) همراه بوده است. کاهش ظرفیت جذب در مقدارهای بالاتر به تجمع ذرات، هم‌پوشانی و کلوخه‌سازی مرتبط است که موجب کاهش تعاملات جاذب-جذب‌شونده می‌شود. از سوی دیگر، افزایش مقدار جاذب با فراهم آوردن سایت‌های فعال بیشتر، کارایی جذب را بهبود بخشیده و امکان جذب مقادیر بیشتری از متیلن بلو نسبت به مقادیر اولیه را فراهم می‌آورد. شکل a ۶ نشان می‌دهد که حداکثر حذف متیلن بلو در مقدار جاذب ۰/۰۲ گرم به دست آمده و پس از آن هیچ بهبود قابل توجهی مشاهده نمی‌شود (۵۶، ۵۷).

شکل b ۶ تأثیر غلظت‌های اولیه متیلن بلو بر سینتیک جذب ZIF-67 را به تصویر می‌کشد. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش غلظت اولیه متیلن بلو از ۷ به ۱۰ میلی گرم بر لیتر، ظرفیت جذب به ترتیب از ۱۹/۳۷ به ۲۲/۴۱ میلی گرم بر گرم توسط ZIF-67-EtOH، از ۲۲/۹۴ به ۲۷/۱۵ میلی گرم بر گرم توسط ZIF-67-MeOH و از ۲۹/۱۱ به ۳۵/۱۶ میلی گرم بر گرم توسط ZIF-67-Isopropanol افزایش می‌یابد. در مقابل، بازده حذف ZIF-67 با افزایش غلظت اولیه کاهش یافته و از ۵۵/۳۷ درصد به ۴۴/۸۳ درصد برای ZIF-67-EtOH، از ۶۵/۵۵ درصد به ۵۴/۱۳ درصد برای ZIF-67-MeOH و از ۸۳/۱۴ درصد به ۷۰/۳۲ درصد برای ZIF-67-Isopropanol کاهش می‌یابد. این کاهش در بازده جذب را می‌توان به اشباع مکان‌های فعال موجود بر سطح نانوذرات نسبت داد که در نتیجه باعث کاهش کارایی جاذب در حذف متیلن بلو می‌شود. علاوه بر این، افزایش بار سطحی نانوذرات ZIF-67 منجر به ایجاد تعاملات الکترواستاتیک قوی‌تر با مولکول‌های متیلن بلو می‌گردد که به اشباع سریع‌تر مکان‌های جذب کمک کرده و در نهایت بازده حذف را کاهش می‌دهد (۵۸).

ظرفیت جذب یک جاذب به‌طور قابل توجهی تحت تأثیر pH اولیه محلول قرار می‌گیرد، زیرا این عامل ویژگی‌های بار سطحی و دسترسی به گروه‌های عاملی جاذب را تعیین می‌کند. همان‌طور که در شکل C ۶ نشان داده شده است، نانوذرات ZIF-67 عملکرد جذب قابل توجهی را در یک بازه گسترده pH نشان داده‌اند و بالاترین کارایی جذب در محدوده pH بین ۷ تا ۸ ثبت شده است. افزایش ظرفیت جذب در شرایط بسیار اسیدی (pH = ۲/۵) و جذب قابل توجه در شرایط خنثی (pH = ۷) به‌ویژه برای متیلن بلو مشاهده شد. این تغییرات به احتمال زیاد به تغییرات در بار سطحی جاذب و تشکیل یا تغییر وضعیت گروه‌های عاملی سطحی مربوط می‌شود. در شرایط اسیدی، بار سطحی نانوذرات ZIF-67 ممکن است تغییر کرده و موجب بهبود تعاملات الکترواستاتیک با مولکول‌های متیلن بلو شود، در حالی که در شرایط خنثی، دسترسی به گروه‌های عاملی خاص سطحی ممکن است موجب جذب بهینه این مولکول‌ها گردد.

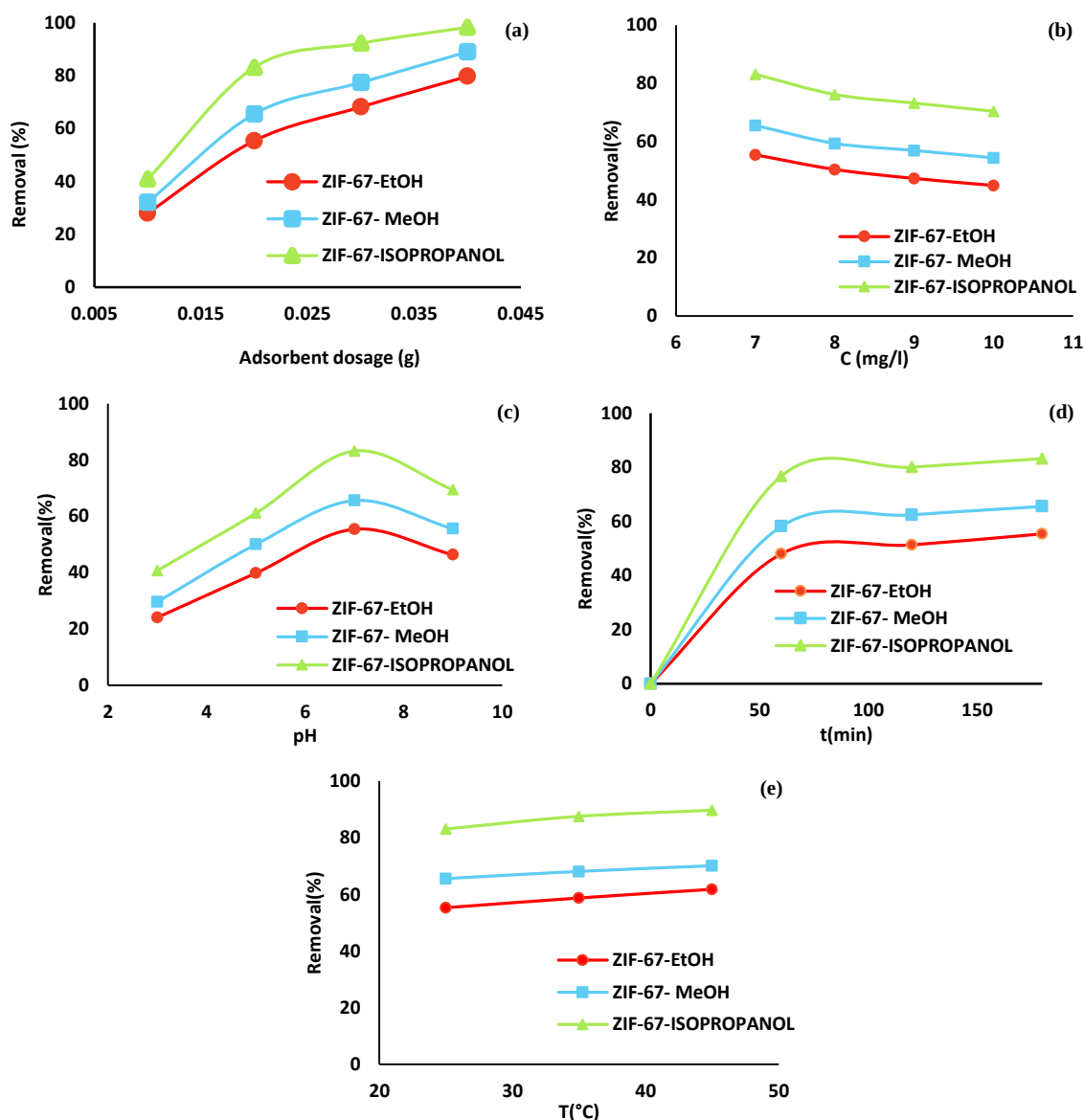
آزمایش‌های جذب با استفاده از ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو با غلظت ۷ میلی گرم بر لیتر و ۰/۰۲ گرم نانوذره انجام شد. فرایند جذب متیلن بلو توسط ZIF-67 از طریق تعاملات سطحی و نفوذ مولکول‌های رنگزا به داخل حفره‌های شبکه‌ای این چارچوب صورت می‌گیرد. ابتدا، یون‌های متیلن بلو از طریق جذب فیزیکی (وان‌دروالس) یا پیوندهای شیمیایی به سطح ZIF-67 متصل می‌شوند. سپس، به دلیل اندازه کوچک و ساختار متخلخل شبکه ZIF-67، یون‌ها به داخل حفره‌ها نفوذ کرده و در آنجا تثبیت می‌شوند. نتایج آزمایش نشان داد که ظرفیت جذب نانو ذرات ZIF-67-EtOH، ZIF-67-MeOH و ZIF-67-Isopropanol برای متیلن بلو به ترتیب برابر با ۲۹/۱۱، ۲۲/۹۴ و ۲۷/۱۵ میلی گرم بر گرم بود (۵۲) (شکل ۵).

تأثیر مقدارهای مختلف جاذب بر جذب متیلن بلو در غلظت اولیه ۷ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان تماس ۱۸۰ دقیقه در شکل a ۶ به‌وضوح نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است که در مراحل اولیه فرایند جذب، با افزایش دوز جاذب، نرخ جذب متیلن بلو به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. این افزایش به دلیل گسترش سطح جاذب و فراهم شدن مکان‌های جذب اضافی برای مولکول‌های متیلن بلو است. با این حال، در مقدارهای بالاتر جاذب، افزایش قابل توجهی در درصد حذف متیلن بلو مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده تکمیل فرایند جذب توسط نانوذرات ZIF-67 از محلول است. علی‌رغم افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۱ به ۰/۰۲ گرم، کارایی حذف بهبود قابل توجهی نداشته است. به‌طوری‌که میزان حذف متیلن بلو از ۲۸/۰۱ به ۵۵/۳۷ درصد برای ZIF-67-EtOH، از ۳۲/۱۳ به ۶۵/۵۵ درصد برای ZIF-67-MeOH و از ۴۰/۹۲ به ۸۳/۱۴ درصد برای ZIF-67-Isopropanol افزایش یافته است.



شکل ۵: مقایسه ظرفیت‌های جذب متیلن بلو توسط ZIF-67-EtOH، ZIF-67-MeOH و ZIF-67-Isopropanol در شرایط آزمایش غلظت متیلن بلو = ۷ میلی گرم بر لیتر، حجم = ۱۰۰ میلی لیتر، زمان = ۱۸۰ دقیقه و دما = ۲۵ درجه سانتی گراد.

Figure 5: Comparison of Methylene blue adsorption capacities by ZIF-67-EtOH, ZIF-67-MeOH, and ZIF-67-Isopropanol, in a experimental conditions of Methylene blue concentration = 7 mg/L, volume = 100 mL, time = 180 min, and temperature = 25°C.



شکل ۶: تأثیر عوامل عملیاتی بر جذب متیلن بلو توسط ZIF-67-EtOH، ZIF-67-MeOH و ZIF-67-Isopropanol. (a) مقدار جاذب، (b) غلظت اولیه، (c) pH، (d) زمان جذب، (e) دما.

Figure 6. Effect of operational parameters on Methylene blue adsorption by ZIF-67-EtOH, ZIF-67-MeOH, and ZIF-67-Isopropanol, (a) adsorbent dosage, (b) Initial concentration, (c) pH, (d) adsorption time, and (e) temperature.

تأثیر دما بر فرایند جذب متیلن بلو در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۶ e نشان داده شده است، ظرفیت جذب با افزایش دما به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. این پدیده به بهبود نرخ نفوذ مولکول‌های جذب‌شونده از طریق لایه مرزی خارجی و حفرات داخلی جاذب نسبت داده می‌شود که ناشی از کاهش گرانشی محلول در سوسپانسیون‌های غلیظ است. علاوه بر این، ظرفیت تعادلی جاذب برای مولکول‌های خاص با تغییر دما متغیر است. افزایش بازده ZIF-67 در حذف متیلن بلو در دماهای بالاتر، بیانگر این است که فرایند جذب از نوع گرماگیر می‌باشد (۶۰، ۶۱).

به‌طور کلی، این نتایج نشان‌دهنده تأثیر قابل‌توجه pH بر کارایی جذب نانوذرات ZIF-67 برای حذف متیلن بلو است (۵۹، ۵۲). مطابق با شکل ۶ d، میزان جذب متیلن بلو با افزایش زمان تماس روند افزایشی پیوسته‌ای را نشان می‌دهد که این امر به تعاملات قوی میان این ترکیبات و سطح جاذب اشاره دارد. نمودارها منحنی‌های صاف و یکنواختی را ارائه می‌دهند که احتمال تشکیل یک لایه تک‌مولکولی از متیلن بلو بر سطح جاذب را تقویت می‌کند. این نتایج حاکی از آن است که فرایند جذب از نظر سینتیکی کارآمد بوده و تحت تأثیر تعاملات سطحی انجام می‌شود (۶۰).

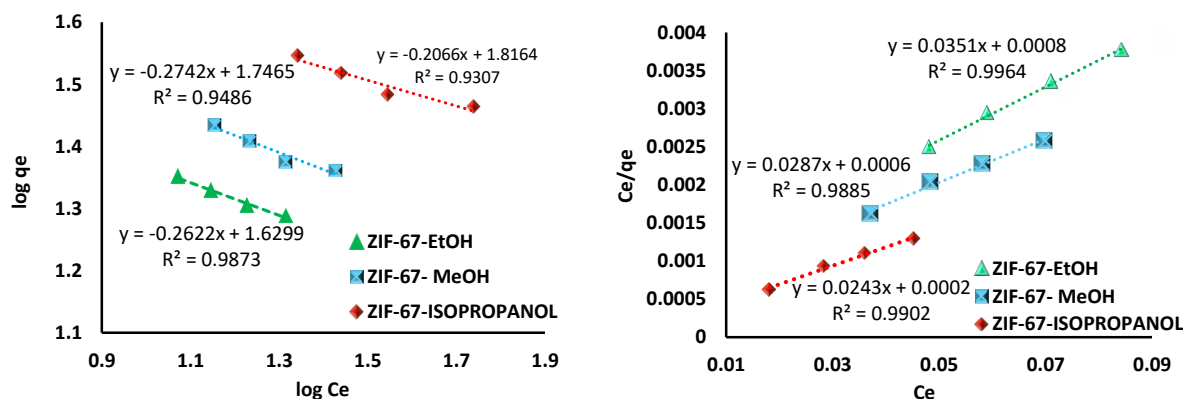
۳-۳- بررسی ایزوترم‌های جذب

مدل ایزوترم لانگمویر به‌عنوان مناسب‌ترین چارچوب برای توصیف ایزوترم جذب رنگزای متیلن بلو بر روی نانوذرات ZIF-67 شناسایی شد. این مدل نشان داد که تطابق بسیار خوبی با داده‌های تجربی دارد، در حالی که انحرافات میان نقاط داده تجربی و خطوط مدل فروندلیش در فرایند برازش ایزوترم مشاهده گردید. به‌منظور تحلیل دقیق‌تر، عوامل ثابت به‌دست آمده از نمودارهای خطی با استفاده از معادلات غیرخطی مورد ارزیابی قرار گرفتند. برازش ایزوترم با این عوامل ضرایب تعیین‌کننده قابل‌توجهی ($R^2=0.99$) را برای جذب متیلن بلو بر روی جاذب ZIF-67 نشان داد، که این امر کارایی مدل لانگمویر را تأیید می‌کند. علاوه بر این، ظرفیت جذب حداکثر (q_m) محاسبه شده با استفاده از ایزوترم لانگمویر با مقدار q_{max} تجربی تطابق نزدیکی داشت، که این تطابق، اعتبار و دقت مدل را در پیش‌بینی ظرفیت جذب متیلن بلو توسط نانوذرات ZIF-67 تقویت می‌کند. در یک تحلیل جامع‌تر، مقادیر ضریب همبستگی برای مدل‌های مختلف ایزوترم، از جمله لانگمویر و فروندلیش، مقایسه شدند (جدول ۱ را مشاهده فرمایید). این مقایسه به‌طور واضح برتری مدل لانگمویر را

نشان داد، زیرا این مدل ضرایب همبستگی قابل‌توجه‌تری نسبت به دیگر مدل‌ها از خود به‌جا گذاشت. بنابراین، مدل لانگمویر به‌طور مداوم نمای دقیقی از داده‌های تجربی جذب متیلن بلو بر روی نانوذرات ZIF-67 ارائه می‌دهد و به‌عنوان ابزاری معتبر برای پیش‌بینی رفتار جذب در این سیستم شناخته می‌شود. این نتایج نشان‌دهنده مکانیزم غالب جذب یک‌لایه‌ای بر روی سطح همگن جاذب است که به‌طور یکنواخت می‌تواند برای جذب متیلن بلو و یون‌های آن صورت گیرد (۶۲، ۶۳). این مشاهدات فرصتی برای تحقیقات بیشتر در زمینه شناسایی مکانیزم‌های جذب خاص و تعاملات مولکولی در سطح جاذب فراهم می‌آورد. به‌منظور تأیید این فرضیه، انجام آزمایش‌های اضافی و مشاهدات دقیق‌تر ضروری است. مطالعات پیشرفته با استفاده از تکنیک‌های شناسایی سطح و آنالیزهای طیفی می‌تواند بینش‌های ارزشمندی در خصوص ماهیت فرایند جذب ارائه دهد و فرضیه جذب یک‌لایه‌ای را تأیید نماید (۶۳، ۶۴). یکپارچگی سطح همچنین با حضور گروه‌های عملکرد مشابه در جاذب تقویت شده و به‌طور مستقیم با توزیع همگن انرژی سطحی در نانوذرات ZIF-67 ارتباط دارد که این ویژگی پایداری و کارایی آن را در طول فرایند جذب حفظ می‌کند (شکل ۷) (۶۳، ۶۴).

جدول ۱: مقادیر ثابت‌های ایزوترم جذب رنگزای متیلن بلو توسط ZIF-67-EtOH، ZIF-67-MeOH و ZIF-67-Isopropanol.
Table 1: Isotherm constants for methylene blue adsorption by ZIF-67-EtOH, ZIF-67-MeOH, and ZIF-67-Isopropanol.

Adsorbents	Langmuir			Freundlich		
	$q_{max} (mg \cdot g^{-1})$	$K_L (L \cdot mg^{-1})$	R^2	$K_F (L \cdot mg^{-1})$	$1/n$	R^2
ZIF-67-EtOH	28.49	43.88	0.99	42.56	0.262	0.98
ZIF-67-MeOH	34.84	47.83	0.98	55.71	0.274	0.94
ZIF-67-Isopropanol	41.15	121.5	0.99	65.46	0.206	0.93



شکل ۷: ایزوترم جذب رنگزای متیلن بلو توسط ZIF-67-EtOH، ZIF-67-MeOH و ZIF-67-Isopropanol، (a) ایزوترم فروندلیش و (b) ایزوترم لانگمویر.
Figure 7: Adsorption isotherms of methylene blue onto ZIF-67-EtOH, ZIF-67-MeOH, and ZIF-67-Isopropanol, (a) Freundlich isotherm, and (b) Langmuir isotherm.

۳-۴- بررسی سینتیک جذب

نتایج این مطالعه نشان داد که جذب رنگزای متیلن بلو توسط جاذب‌های ZIF-67-EtOH، ZIF-67-MeOH و ZIF-67-Isopropanol تحت تأثیر عوامل متعددی قرار دارد (۱۸). جدول ۲ عوامل کلیدی شامل ضرایب سرعت شبه‌مرتبه اول (k_1)، ظرفیت‌های تعادلی محاسبه شده $((q_e)_{cal})$ ، و ضرایب همبستگی (R^2) مربوط به این مدل سینتیکی را ارائه می‌دهد. اگرچه مقادیر R^2 برای جذب متیلن بلو به‌طور قابل توجهی بالا گزارش شده‌اند، این مدل نتوانست به‌طور دقیق رفتار سینتیکی جذب را توصیف کند. تغییر محدود مقادیر $\ln(q_e - q_t)$ پس از ۱۸۰ دقیقه، دلیلی بر ناکارآمدی این مدل در پیش‌بینی دقیق فرایند جذب است. برای درک بهتر دینامیک جذب، مدل سینتیکی شبه‌مرتبه دوم مورد ارزیابی قرار گرفت. با ترسیم نمودارهای t/q_t برحسب t ، رابطه میان غلظت اولیه آلاینده و نرخ جذب مورد بررسی قرار گرفت. این تحلیل، امکان محاسبه ضرایب سرعت شبه‌مرتبه دوم (k_2) و ظرفیت‌های تعادلی محاسبه شده $((q_e)_{cal})$ را فراهم کرد. همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، مدل شبه‌مرتبه دوم رابطه‌ای معکوس میان k_2 و غلظت اولیه رنگزا را نشان می‌دهد. این روند احتمالاً ناشی از تجمع آلاینده‌ها در غلظت‌های بالاتر است که به‌واسطه کاهش نفوذپذیری، نرخ جذب را محدود می‌سازد (۵۲).

مدل شبه‌مرتبه دوم در مقایسه با مدل شبه‌مرتبه اول، همخوانی بسیار بالاتری با داده‌های تجربی نشان داد. ضرایب همبستگی (R^2) بالاتر از ۰/۹۹ برای جاذب‌های ZIF-67-EtOH، ZIF-67-MeOH و ZIF-67-Isopropanol نشان‌دهنده تطابق بهتر این مدل با فرایند جذب است. علاوه بر این، ظرفیت‌های تعادلی محاسبه شده $((q_e)_{cal})$ مطابقت نزدیکی با مقادیر تجربی (q_e) داشتند که اعتبار این مدل را تقویت می‌کند. با این حال، هیچ‌یک از مدل‌های شبه‌مرتبه اول یا دوم قادر به توصیف جامع سازوکارهای جذب نبوده و برای تحلیل عمیق‌تر، نیاز به استفاده از مدل‌های دیگر احساس می‌شود (۵۲).

۳-۵- بررسی ترمودینامیکی فرایند

نتایج نشان می‌دهند که مقادیر منفی ΔG° برای جذب متیلن به‌وسیله ZIF-67-EtOH، ZIF-67-MeOH و ZIF-67-Isopropanol، فرایند جذب را به‌عنوان یک واکنش خودبه‌خود و از نظر ترمودینامیکی مطلوب معرفی می‌کنند. همچنین، مقدار مثبت ΔH° نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب است که به انرژی ورودی نیاز دارد، در حالی که مقدار مثبت ΔS° افزایش بی‌نظمی یا اختلال در سیستم را نشان می‌دهد که این بی‌نظمی در سطح تماس جاذب و محلول مشاهده می‌شود. این عوامل به‌طور کلی نشان می‌دهند که جذب متیلن بلو در ZIF-67-EtOH، ZIF-67-MeOH و ZIF-67-Isopropanol هم از نظر ترمودینامیکی و هم از لحاظ عملی به‌طور مؤثر و مطلوب است (نتایج در جدول ۳ ارائه شده است) (۶۰، ۵۹).

۳-۶- سازوکار جذب متیلن بلو توسط ZIF-67

سازوکار جذب متیلن بلو (MB) توسط ZIF-67 شامل فرایندهای فیزیکی و شیمیایی پیچیده‌ای هستند که به‌طور مشترک در جذب این رنگزا تأثیر می‌گذارند. یکی از سازوکارهای اصلی، جذب فیزیکی است که تحت تأثیر نیروهای واندروالسی و پراکندگی دوقطبی-دوقطبی قرار دارد. جاذب دارای ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی با حفره‌ها و کانال‌های منظم است که مولکول‌های متیلن بلو به دلیل اندازه و بارهای قطبی خود می‌توانند به سطح ZIF-67 جذب شوند. این حفره‌ها به عنوان محل‌های جذب مولکول‌های متیلن بلو عمل کرده و موجب تقویت فرایند جذب می‌شوند. علاوه بر جذب فیزیکی، جذب شیمیایی نیز نقش مهمی در فرایند جذب ایفا می‌کند. گروه‌های آمینه در ساختار ZIF-67 قادر به ایجاد پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های آمینی موجود در مولکول‌های متیلن بلو هستند. این پیوندهای هیدروژنی می‌توانند باعث تقویت جذب شوند. همچنین، جذب الکترواستاتیکی در این فرایند تأثیرگذار است.

جدول ۲: ثابت‌های سینتیکی مرتبط با رنگزای متیلن بلو (۱۰ mg/l) در جاذب‌های ZIF-67-EtOH، ZIF-67-MeOH و ZIF-67-Isopropanol.

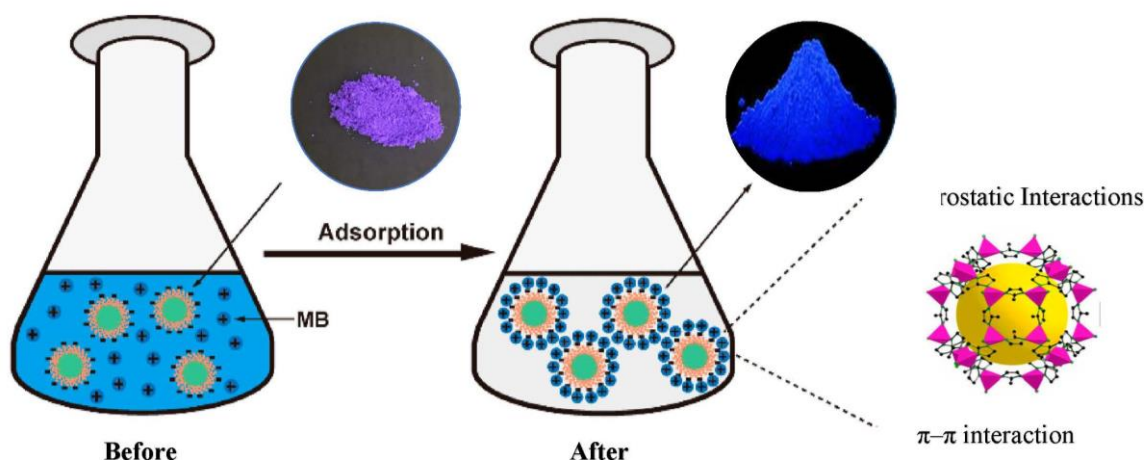
Table 2: Kinetic constants related to methylene blue dye (10 mg/L) on ZIF-67-EtOH, ZIF-67-MeOH, and ZIF-67-Isopropanol adsorbents.

Adsorbents	q_e (exp) (mg·g ⁻¹)	Langmuir			Freundlich		
		q_e (cal) (mg·g ⁻¹)	K_L (L·mg ⁻¹)	R^2	K_e (cal) (L·mg ⁻¹)	K_2 (L·mg ⁻¹)	R^2
ZIF-67-EtOH	19.38	11.88	0.053	0.77	19.53	0.027	0.99
ZIF-67-MeOH	22.94	13.91	0.062	0.82	23.09	0.031	0.99
ZIF-67-Isopropanol	29.1	15.56	0.064	0.76	29.23	0.035	0.99

¹ Endothermic

جدول ۳: پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به جذب متیلن بلو توسط جاذب‌های ZIF-67-MeOH، ZIF-67-EtOH و ZIF-67-Isopropanol.
Table 3: Thermodynamic parameters related to the adsorption of methylene blue onto ZIF-67-EtOH, ZIF-67-MeOH, and ZIF-67-Isopropanol adsorbents.

Adsorbent	ΔH° (KJmol ⁻¹)	ΔS° (KJmol ⁻¹)	ΔG° (KJmol ⁻¹)		
			829	308	318
ZIF-67-EtOH	19.38	0.011	-4.3	-5.9	-6.9
ZIF-67-MeOH	22.94	0.009	-3.4	-3.5	-3.7
ZIF-67-Isopropanol	29.1	0.014	-3.77	-4.08	-4.1



شکل ۸: مکانیسم جذب متیلن بلو توسط ZIF-67.
Figure 8: Adsorption Mechanism of Methylene Blue by ZIF-67.

جذب (q_{max}) برای حذف آلودگی‌های آب با استفاده از ZIF-67-Isopropanol و ZIF-67-MeOH، EtOH مشاهده کنید. به عنوان نمونه، این جدول حداکثر ظرفیت‌های جذب (q_{max}) برای حذف مالاکیت سبز توسط نانو ذرات ZIF-8@Fe/Ni را نشان می‌دهد که ظرفیت قابل توجهی معادل ۵۲/۱۵۰ میلی گرم بر گرم را داراست. این قابلیت جذب برجسته، کارایی نانو ذرات و همچنین کامپوزیت‌های حاوی ZIF را در جداسازی آلاینده‌ها از محلول‌های آبی نشان می‌دهد (۶۵). بررسی دقیق داده‌های موجود در جدول ۴ قابلیت‌های جذب متنوع چارچوب‌های فلز-آلی زئولیتی را نمایان می‌کند. علاوه بر رنگزها، این نانو ذرات توانایی جذب فلزات سنگین و آنتی‌بیوتیک‌ها از آب را نیز دارند. این رفتار جذب چندوجهی بر پتانسیل کاربرد چارچوب‌های فلز-آلی زئولیتی در حل چالش‌های پیچیده آلودگی آب در صنایع و زمینه‌های زیست‌محیطی مختلف تأکید می‌کند. با تحلیل توانایی‌های متنوع حذف آلودگی این مواد جاذب پیشرفته، این تحقیق بینش‌های ارزشمندی در زمینه کاربرد آلاینده این مواد در تصفیه آب و ترمیم آلودگی‌های زیست‌محیطی فراهم می‌آورد.

سازوکار جذب سطحی نیز یکی از فرایندهای مهم است که در آن مولکول‌های متیلن بلو از طریق جذب فیزیکی یا شیمیایی به سطح خارجی ذرات ZIF-67 می‌چسبند. این جذب می‌تواند به واسطه نیروهای واندروالسی، پیوندهای هیدروژنی یا نیروی‌های الکترواستاتیکی صورت گیرد. در برخی شرایط، جذب متیلن بلو ممکن است موجب تغییرات جزئی در ساختار بلوری ZIF-67 شود که می‌تواند به بهبود قابلیت جذب کمک کند. در نهایت، فرایند جذب ممکن است شامل ترکیبی از سازوکارهای فیزیکی و شیمیایی باشد. به عنوان مثال، مولکول‌های متیلن بلو ممکن است ابتدا از طریق نیروهای واندروالسی به سطح ZIF-67 جذب شوند و سپس از طریق پیوندهای هیدروژنی یا الکترواستاتیکی تثبیت شوند (۶۳، ۲۴).

۳-۷- مقایسه عملکرد جاذب‌های ZIF-67-EtOH و ZIF-67-Isopropanol و MeOH با سایر نانو ذرات ZIF-67

در بخش پایانی این تحقیق، نتایج به دست آمده با ظرفیت‌های جذب جاذب‌های مختلف که در منابع علمی موجود ثبت شده‌اند، به طور سامانمند مقایسه شد. در جدول ۴ می‌توان حداکثر ظرفیت‌های

جدول ۴: حذف آلاینده‌های آلی با استفاده از چارچوب های فلز-آلی.

Table 4: Removal of aqueous pollutants using Metal-Organic Frameworks.

Adsorbent	Pollutant	pH	q max(mg/g)	Ref.
ZIF-67-EtOH			19.38	This work
ZIF-67-MeOH	Methylene Blue	7	22.94	
ZIF-67-Isopropanol			29.1	
ZIF-67-MIP	diclofenac sodium		79.78	(66)
	flunixin meglumine		19.24	
ZIF-8 based composites	Chromium (VI)	7	2.34	(67)
ZIF-8@Fe/Ni	malachite green (MG)	4.5	150.52	(65)
ZIF-8/PAN	Cobalt (Co ²⁺)		33	(68)
	Nickle (Ni ²⁺)		52.8	
UiO-66-Lys/PAN	Cobalt Ions		41.4	(69)
nano-Ag ₂ O/ZIF-8@polyacrylonitrile (PAN)	Thiophene.		batch adsorption: 37.142	(70)
			fixed-bed breakthrough adsorption: 35.423	
ZIF-8@ZIF-8/PAN	Cr (VI)	2	39.68	(71)

قابلیت بازیابی آن فراهم شود. جاذب تحت سه چرخه متوالی بازیابی در شرایط بهینه قرار گرفت که کاهش تدریجی در کارایی حذف مشاهده شد. به‌طور خاص، کارایی حذف متیلن بلو از ۵۵/۳۷ درصد در چرخه اول به ۵۰/۱۱ درصد در چرخه سوم برای ZIF-67-EtOH، از ۶۵/۵۶ درصد در چرخه سوم به ۵۹/۸ درصد برای ZIF-67-MeOH و از ۸۳/۱۵ درصد در چرخه اول به ۷۹/۳ درصد برای ZIF-67-Isopropanol کاهش یافت. این کاهش عملکرد به دلیل اشباع تدریجی مکان‌های فعال جاذب و کاهش دسترسی به این مکان‌ها برای جذب بیشتر آلاینده‌ها می‌باشد. علاوه بر این، این کاهش ظرفیت جذب عمدتاً به ناپایداری جزئی برخی از تعاملات جاذب-آلاینده و تغییرات احتمالی در پایداری ساختاری نانوکامپوزیت پس از استفاده‌های مکرر نسبت داده می‌شود (۵۲).

۴- نتیجه‌گیری

این مطالعه به بررسی سنتز ZIF-67 مبتنی بر کبالت با استفاده از حلال‌های الکلی متانول، اتانول و ایزوپروپانول پرداخته است. نتایج نشان می‌دهد که انتخاب حلال تأثیر قابل توجهی بر ویژگی‌های ریخت و شکل، اندازه ذرات و ویژگی‌های ساختاری ZIF-67 دارد. حلال‌های الکلی در فرایند هسته‌زایی و رشد بلورها تأثیر مستقیمی دارند و باعث تشکیل ساختارهایی با توزیع یکنواخت‌تر ذرات می‌شوند. ایزوپروپانول به‌ویژه به‌عنوان حلال، موجب تولید ZIF-67 با تخلخل

۳-۸- قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از جاذب

ترکیبات زیادی در تصفیه پساب استفاده شده است (۸۹-۷۲). برای تضمین توجیه اقتصادی و پایداری محیطی فرایند جذب، بازیابی و استفاده مجدد بهینه از جاذب‌ها ضروری است. آزمایش‌های دقیق دفع برای متیلن بلو طبق یک پروتکل استاندارد انجام گردید. در این آزمایش‌ها، ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه و ۰.۰۲ گرم جاذب استفاده شد. فرایند دفع در مدت ۱۸۰ دقیقه و در شرایط pH کنترل‌شده ۱۲ انجام شد که این شرایط برای بهینه‌سازی تعاملات میان جاذب و محیط آبی انتخاب گردید. کنترل دقیق pH برای حداکثر کردن کارایی فرایند دفع و تضمین حذف کامل مواد جذب‌شده امری ضروری بود. این روش‌شناسی علاوه بر تأیید قابلیت استفاده مجدد از جاذب، اطلاعات ارزشمندی در خصوص عوامل عملیاتی مورد نیاز برای دستیابی به عملکرد بهینه فراهم می‌آورد. بازیابی نیز به مدت ۱۸۰ دقیقه در pH کنترل‌شده ۱۲ انجام شد که این شرایط به منظور بهینه‌سازی تبادل یونی میان جاذب و محلول طراحی شده بود. دما در ۲۵ درجه سلسیوس ثابت نگه‌داشته شده و تغییرات pH با استفاده از محلول ۰.۱۵ مولار NaOH تنظیم گردید. پس از اتمام فرایند بازیابی، غلظت‌های متیلن بلو با استفاده از طیف‌سنجی UV-VIS اندازه‌گیری شد تا اطلاعات حیاتی در خصوص کارایی فرایند بازیابی و تعاملات جاذب-آلاینده به‌دست آید. در مرحله بعد، جاذب به مدت ۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک گردید تا امکان ارزیابی مجدد

سازوکار جذب تک‌لایه است. این امر نشان‌دهنده این است که سطح جاذب در شرایط مورد آزمایش، ظرفیت محدود و مشخصی برای جذب مولکول‌های آلاینده دارد. در نهایت، این مطالعه نشان می‌دهد که انتخاب حلال در فرایند سنتز ZIF-67 می‌تواند بر ویژگی‌های ساختاری، ریخت و ظرفیت جذب تأثیر بگذارد. استفاده از حلال‌های الکلی غیرسمی مانند ایزوپروپانول به دلیل ویژگی‌های ساختاری بهبود یافته، می‌تواند منجر به افزایش کارایی جذب و پایداری ZIF-67 شود. این ویژگی‌ها، ZIF-67 سنتز شده با ایزوپروپانول را به‌عنوان یک جاذب مؤثر برای حذف آلاینده‌ها، به ویژه متیلن بلو، از محلول‌های آبی معرفی می‌کند. همچنین، این نتایج نشان می‌دهند که استفاده از الک‌های غیرسمی می‌تواند در بهینه‌سازی پایداری و کارایی جذب ZIF-67 مؤثر باشد، که این امر قابلیت استفاده از آن را در کاربردهای محیطی و صنعتی به‌ویژه در فرایندهای تصفیه آب و حذف آلاینده‌ها افزایش می‌دهد.

تشکر و قدردانی

مقاله حاضر حاصل از پایان‌نامه دانشجویی دکتری نویسنده اول است. از حمایت و پشتیبانی پژوهشگاه رنگ و دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب برای انجام این مطالعه تشکر و قدردانی می‌گردد.

تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

بیشتر، سطح ویژه بالاتر و ذرات کوچک‌تر می‌شود. این ویژگی‌ها فضای بیشتری برای جذب مولکول‌های آلاینده فراهم می‌آورد و موجب افزایش ظرفیت جذب آن می‌شود. با توجه به نتایج، ZIF-67 سنتز شده با ایزوپروپانول بالاترین ظرفیت جذب متیلن بلو را با مقدار ۲۹/۱ میلی‌گرم بر گرم نشان داد. در حالی که ZIF-67 سنتز شده با اتانول و متانول به ترتیب ظرفیت‌های جذب ۲۲/۹۴ و ۱۹/۳۷ میلی‌گرم بر گرم داشتند. این اختلاف‌ها به‌وضوح نشان‌دهنده تأثیر ریخت ذرات بر عملکرد جذب است. استفاده از ایزوپروپانول به دلیل ویژگی‌های ساختاری خاصی که ایجاد می‌کند، میزان تخلخل و سطح تماس بیشتری را در اختیار مولکول‌های متیلن بلو قرار می‌دهد، که باعث افزایش کارایی جذب می‌شود. همچنین، درصد حذف متیلن بلو توسط ZIF-67 سنتز شده در حلال‌های مختلف به ترتیب برای ZIF-67-EtOH، ZIF-67-MeOH و ZIF-67-Isopropanol به ترتیب برابر با ۵۵/۳۷، ۶۵/۵۵ و ۸۳/۱۴ درصد بود که این مقادیر نشان‌دهنده کارایی بالاتر ایزوپروپانول در حذف متیلن بلو است. شرایط بهینه برای جذب متیلن بلو در این مطالعه در pH برابر با ۷، مقدار جاذب ۰.۰۲ گرم، غلظت اولیه متیلن بلو ۷ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس ۱۸۰ دقیقه به‌دست آمد. این شرایط نشان‌دهنده عملکرد بهینه جذب در شرایط آزمایشگاهی و نشان‌دهنده این است که ZIF-67 سنتز شده با ایزوپروپانول تحت این شرایط بیشترین ظرفیت جذب را از خود نشان می‌دهد. تحلیل ایزوترم لانگمویر نیز نشان داد که فرایند جذب متیلن بلو توسط ZIF-67 سنتز شده گرماگیر، خودبه‌خودی و پیرو

۵- مراجع

- Nazir MS, Mirza HH, Shaukat A, Liaquat A. Testing for temperature anomaly in capital markets of Pakistan and India. MEJM. 2020;7(1):1-16. <https://doi.org/10.1504/MEJM.2020.105223>.
- Al-Qadri AA, Drmash Q, Onaizi SA. Enhancement of bisphenol a removal from wastewater via the covalent functionalization of graphene oxide with short amine molecules. CSCEE. 2022;6:100233. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100233>.
- Nazir MA, Ullah S, Shahid MU, Hossain I, Najam T, Abdelmotalieb MA, et al. Zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8 & ZIF-67): synthesis and application for wastewater treatment. Sep Purif Technol. 2024;129828. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129828>.
- Al-Nowaiser WK, Vohra MS, Onaizi SA. Hybrid electrocoagulation/adsorption system using aluminum electrodes and novel GO@ ZIF-7 nanocomposite for the effective removal of Pb (II) from wastewater. Sep Purif Technol. 2024;350:127828. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127828>.
- Hosseini Naeini A, Kalaei MR, Moradi O, Mahmoodi NM. Investigating factors affecting the removal of dyestuff from wastewater using different nanocomposites: A review study. J Stud Color World. 2023;12(4):343-386. <https://doi.org/10.1001.1.22517278.1401.12.4.4.5>.
- Kumar OP, Shahzad K, Nazir MA, Farooq N, Malik M, Shah SSA, et al. Photo-Fenton activated C3N4x/AgOy@Co1-xBiO. 1-yO7 dual s-scheme heterojunction towards degradation of organic pollutants. Opt Mater. 2022;126:112199. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112199>.
- Eleryan A, Hassaan M, Nazir MA, Shah SS, Ragab S, El Nemr A. Isothermal and kinetic screening of methyl red and methyl orange dyes adsorption from water by Delonix regia biochar-sulfur oxide (DRB-SO). Sci Rep. 2024;14(1):13585. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-63510-0>.
- Abdi J, Mahmoodi NM, Vossoughi M, Alemzadeh I. Synthesis of magnetic metal-organic framework nanocomposite (ZIF-8@ SiO2@ MnFe2O4) as a novel adsorbent for selective dye removal from multicomponent systems. Microporous Mesoporous Mater. 2019;273:177-88. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.040>.
- Alshabib M, Onaizi SA. A review on phenolic wastewater remediation using homogeneous and heterogeneous

- enzymatic processes: Current status and potential challenges. *Sep Purif Technol.* 2019;219:186-207. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.028>.
10. Shah SSA, Sohail M, Murtza G, Waseem A, ur Rehman A, Hussain I, et al. Recent trends in wastewater treatment by using metal-organic frameworks (MOFs) and their composites: a critical view-point. *Chemosphere.* 2024;349:140729. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140729>.
 11. Li J, Wang X, Zhao G, Chen C, Chai Z, Alsaedi A, et al. Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions. *Appl Surf Sci.* 2018;47(7):2322-56. <https://doi.org/10.1039/C7CS00543A>.
 12. Mahmoodi NM, Taghizadeh M, Taghizadeh A, Abdi J, Hayati B, Shekarchi AA. Bio-based magnetic metal-organic framework nanocomposite: Ultrasound-assisted synthesis and pollutant (heavy metal and dye) removal from aqueous media. *Appl Surf Sci.* 2019;480:288-99. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.211>.
 13. Ganiyu SA, Suleiman MA, Al-Amrani WA, Usman AK, Onaizi SA. Adsorptive removal of organic pollutants from contaminated waters using zeolitic imidazolate framework Composites: A comprehensive and Up-to-date review. *Sep Purif Technol.* 2023;318:123765. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123765>.
 14. Zango ZU, Jumbri K, Sambudi NS, Ramli A, Abu Bakar NHH, Saad B, et al. A critical review on metal-organic frameworks and their composites as advanced materials for adsorption and photocatalytic degradation of emerging organic pollutants from wastewater. *Polymers.* 2020;12(11):2648. <https://doi.org/10.3390/polym12112648>.
 15. Silina A, El Achari A, Salaün F. Metal-organic framework electrospun nanofibers in application to dye removal from textile wastewaters: A review. *J Environ Chem Eng.* 2024;114819. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114819>.
 16. Ayar S, Tajik H, Mahmoodi NM, Fallah Moafi H, Rabeie B. Removal of malachite green dye from wastewater using metal-organic framework biocomposite (zif-67) and polymer (carboxymethyl cellulose). *J Stud Color World.* 14, 4(2024), 285-301. <https://doi.org/10.30509/JSCW.2024.167336.1197>.
 17. Andres-Garcia E, Oar-Arteta L, Gascon J, Kapteijn F. ZIF-67 as silver-bullet in adsorptive propane/propylene separation. *Chem Eng J.* 2019;360:10-4. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.118>.
 18. Dong Y, Duan C, Sheng Q, Zheng J. Preparation of Ag@ zeolitic imidazolate framework-67 at room temperature for electrochemical sensing of hydrogen peroxide. *Analyst.* 2019;144(2):521-9. <https://doi.org/10.1039/C8AN01641K>.
 19. Kumar OP, Ahmad M, Nazir MA, Anum A, Jamshaid M, Shah SSA, et al. Strategic combination of metal-organic frameworks and C3N4 for expeditious photocatalytic degradation of dye pollutants. *ESPR.* 2022;29(23):35300-13. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17366-w>.
 20. Deng S, Zhang J, Yue X, Li P, Li A, Huang Z, et al. Preparation of electrospun ZIF-67/PVP/PVDF composite nanofiber membranes for efficient tetracycline removal from water. *J Environ Chem Eng.* 2025;115772. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.115772>.
 21. Xu S, Tang Q, Li S, Liao T, Cheng H, Lu T, et al. Preparation of underwater superoleophobic ZIF-67 composite membrane with high antibacterial activity and emulsion separation efficiency. *J Environ Chem Eng.* 2023;11(3):110078. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110078>.
 22. Abdellatif ABA, El-Bery HM, Abdelhamid HN, El-Gyar SA. ZIF-67 and Cobalt-based@ heteroatom-doped carbon nanomaterials for hydrogen production and dyes removal via adsorption and catalytic degradation. *J Environ Chem Eng.* 2022;10(6): 108848. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108848>.
 23. Ahmadipouya S, Molavi H. Simultaneous removal of cationic and anionic dyes by highly efficient and recyclable ZIF-67/expanded vermiculite (ZIF-67/EV) composites. *WER.* 2025;97(2):e70027. <https://doi.org/10.1002/wer.70027>.
 24. Liu X, Xu B, Wang J. Facile sponge-like chitosan capsules as efficient adsorbent for anionic Congo red, Reactive brilliant blue KNR, and Methyl blue dyes: Performance and mechanism. *J Environ Chem Eng.* 2024;12(6):114367. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114367>.
 25. Zou J, He L, Jin W, Mei F, Tang X, Cai G, et al. In-situ immobilization of ZIF-67/ZIF-8 on wood biomass for degradation of methylene blue and formaldehyde. *Ind Crops Prod.* 2024;221:119327. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119327>.
 26. Nazir MA, Khan NA, Cheng C, Shah SSA, Najam T, Arshad M, et al. Surface induced growth of ZIF-67 at Co-layered double hydroxide: Removal of methylene blue and methyl orange from water. *Appl Clay Sci.* 2020;190:105564. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105564>.
 27. Dicker MP, Duckworth PF, Baker AB, Francois G, Hazzard MK, Weaver PM. Green composites: A review of material attributes and complementary applications. *COMPOS PART A APPL SCI MANUF.* 2014;56:280-9. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.10.014>.
 28. Qian X, Ren Q, Wu X, Sun J, Wu H, Lei J. Enhanced water stability in Zn-doped zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) for CO2 capture applications. *ChemistrySelect.* 2018;3(2):657-61. <https://doi.org/10.1002/slct.201702114>.
 29. Nazir MA, Najam T, Shahzad K, Wattoo MA, Hussain T, Tufail MK, et al. Heterointerface engineering of water stable ZIF-8@ ZIF-67: Adsorption of rhodamine B from water. *Surf Interfaces.* 2022;34:102324. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102324>.
 30. Varasteh M, Mazloom G, Ghani M, Bani Sharif Farhad. Adsorptive Removal of Azithromycin from Wastewater Using ZIF-67 Synthesized with Different Solvents: Solvent Optimization. 6th Conference on Applied Chemistry, Iranian Chemical Society, Malayer;2022.
 31. Li X, Li Z, Lu L, Huang L, Xiang L, Shen J, et al. The solvent induced inter-dimensional phase transformations of cobalt zeolitic-imidazolate frameworks. *Chem Eur J.* 2017;23(44):10638-43. <https://doi.org/10.1002/chem.201701721>.
 32. Saghir S, Zhang S, Wang Y, Fu E, Xiao Z, Zahid AH, et al. Review, recent advancements in zeolitic imidazole frameworks-67 (ZIF-67) and its derivatives for the adsorption of antibiotics. *J Environ Chem Eng.* 2024;12(4):113166. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113166>.
 33. Melgar VMA, Kim J, Othman MR. Zeolitic imidazolate framework membranes for gas separation: A review of synthesis methods and gas separation performance. *J Ind Eng Chem.* 2015;28:1-15. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.006>.

34. Lewis A, Butt FS, Wei X, Mazlan NA, Chen Z, Yang Y, et al. Crystallization and phase selection of zeolitic imidazolate frameworks in aqueous cosolvent systems: The role and impacts of organic solvents. *Rineng*. 2023;17:100751. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100751>.
35. Chen J, Bao X, Meng T, Sun J, Yang X. Zeolitic imidazolate framework-67 accelerates infected diabetic chronic wound healing. *Chem Eng J*. 2022;430:133091. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133091>.
36. Deacon A, Briquet L, Malankowska M, Massingberd-Mundy F, Rudić S, Hyde TL, et al. Understanding the ZIF-L to ZIF-8 transformation from fundamentals to fully costed kilogram-scale production. *Commun Chem*. 2022;5(1):18. <https://doi.org/10.1038/s42004-021-00613-z>.
37. Pérez-Miana M, Reséndiz-Ordóñez JU, Coronas J. Solventless synthesis of ZIF-L and ZIF-8 with hydraulic press and high temperature. *Microporous Mesoporous Mater*. 2021;328:111487. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111487>.
38. Ahmadijokani F, Molavi H, Amini M, Bahi A, Wuttke S, Aminabhavi TM, et al. Waste organic dye removal using MOF-based electrospun nanofibers of high amine density. *Chem Eng J*. 2023;466:143119. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143119>.
39. Su H, Qiu W, Deng T, Zheng X, Wang H, Wen P. Fabrication of physically multi-crosslinked sodium alginate/carboxylated-chitosan/montmorillonite-base aerogel modified by polyethyleneimine for the efficient adsorption of organic dye and Cu (II) contaminants. *Sep Purif Technol*. 2024;330:125321. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125321>.
40. Sadeghpour M, Homayoonfal M, Davar F. Synergistic effects of ZIF-8 and ZIF-67 in bilayer membranes on separation tuning of pH-sensitive antitumor drug. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp*. 2023;678:132455. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132455>.
41. Abbas MQ, Javeria H, Shuhuan C, Khan J, Nazir A, Ibrahim S, et al. High-performance novel ZIF-67 and ZIF-67@MWNTs composite adsorbents for efficient removal of pharmaceutical contaminant from water: Exceptional capacity and excellent reusability. *Sep Purif Technol*. 2025;355:129645. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129645>.
42. Wu Q, Yu W, Wu Y, Gan F, Zeng X, Fan L, et al. Magnetic porous cobalt-embedded nitrogen-doped biochar derived from natural loofah cellulose for efficient adsorption of tetracycline from water. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp*. 2025;706:135772. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135772>.
43. Wang J, Guo X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *J Hazard Mater*. 2020;390:122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.
44. Wang J, Guo X. Adsorption kinetics and isotherm models of heavy metals by various adsorbents: An overview. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2023;53(21):1837-65.
45. Mussa ZH, Al-Ameer LR, Al-Qaim FF, Deyab IF, Kamyab H, Chelliapan S. A comprehensive review on adsorption of methylene blue dye using leaf waste as a bio-sorbent: isotherm adsorption, kinetics, and thermodynamics studies. *Environ Monit Assess*. 2023;195(8):940. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11432-1>.
46. Chen W, Liu Z, Xie Y, Guo X, Xie H, Chen J, et al. Synthesis of ZIF-67 composite lignin hydrogel and its catalytic degradation of naphthalene by PMS in wastewater. *Int J Biol Macromol*. 2025;139700. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.139700>.
47. Bustamante EL, Fernández JL, Zamaro JM. Influence of the solvent in the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals at room temperature. *JCIS*. 2014;424:37-43. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.03.014>.
48. Zhou F, Chen Y, Zhang Z, Gu Z, Sun Y, Tong M, et al. The effect of different solvents on the formation of large-area MOF membranes. *AIChE J*. 2024;70(8):e18455. <https://doi.org/10.1002/aic.18455>.
49. Sarker T, Tahmid I, Sarker RK, Dey SC, Islam MT, Sarker M. ZIF-67-based materials as adsorbent for liquid phase adsorption-a review. *Polyhedron*. 2024;117069. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2024.117069>.
50. Saeed S, Bashir R, Rehman SU, Nazir MT, ALOthman ZA, Muteb Aljuwayid A, et al. Synthesis and characterization of ZIF-67 mixed matrix nanobiocatalysis for CO₂ adsorption performance. *Front bioeng biotechnol*. 2022;10:891549. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.891549>.
51. Zhong G, Liu D, Zhang J. The application of ZIF-67 and its derivatives: adsorption, separation, electrochemistry and catalysts. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(5):1887-99.
52. Mokhtari-Shourijeh Z, Ardjmand M, Mahmoodi NM, Gholipour-Kanani A, Nosratinia F. Seed-assisted two-step ZIF-67 growth on CS/PVA nanofibers for high-efficiency cadmium and tetracycline adsorption. *J Mol Struct*. 2025;1321:139835. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.139835>.
53. Gupta N, Murthy Z. Synthesis and application of ZIF-67 on the performance of polysulfone blend membranes. *Mater Today Chem*. 2022;23:100685. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100685>.
54. Misran H, Mahadi N, Othman SZ, Lockman Z, Amin N, Matsumoto A, editors. Room temperature synthesis and characterizations of ZIF-8 formation at water-fatty alcohols interface. *J Phys Conf Ser*; 2018: IOP Publishing.
55. Wang T, Liu L-a, Wu H, Zhang J, Feng Z, Yan X, et al. Fabrication of a ZIF-on-lamella-zeolite architecture as a highly efficient catalyst for aldol condensation. *Dalton Trans*. 2024;53(11):5212-21. DOI: 10.1039/D4DT00288A.
56. Duan C, Yu Y, Hu H. Recent progress on synthesis of ZIF-67-based materials and their application to heterogeneous catalysis. *GEE*. 2022;7(1):3-15. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.12.023>.
57. Li Y, Zhao X, Fan L, Zhu X, Cui Z. Morphology control of polylactic acid/ZIF-8 composite fiber membranes and adsorption performances for dye and antibiotic. *Mater Sci*. 2024;59(4):1621-34. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-09307-4>.
58. Das S, Paul SR, Debnath A. Enhanced performance of Lagerstroemia speciosa seed biochar and polypyrrole composite for the sequestration of emerging contaminant from wastewater sample: case study of ofloxacin drug. *JWPE*. 2024;64:105699. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105699>.
59. Mahmoodi NM, Mokhtari-Shourijeh Z. Preparation of PVA-chitosan blend nanofiber and its dye removal ability from colored wastewater. *Fibers Polym*. 2015;16:1861-9. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-5371-1>.

60. Mahmoodi NM, Mokhtari-Shourijeh Z, Langari S, Naeimi A, Hayati B, Jalili M, et al. Silica aerogel/polyacrylonitrile/polyvinylidene fluoride nanofiber and its ability for treatment of colored wastewater. *J Mol Struct.* 2021;1227:129418. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129418>
61. Dai W, Dai Y, Fang C, Xu L, Wang Y, Zhou H, et al. Electrospun gelatin nanofibers in situ composite with ZIF-67 for eco-friendly and efficient uranium removal. *J Radioanal Nucl Chem.* 2024;1-15.<https://doi.org/10.1007/s10967-024-09516-4>.
62. Jiang S, Liang S, Hu C, Fan Y, Su Z, Geng Z, et al. High performance bimetallic ZIF-CoZn@ PVDF-HFP composite nanofiber membrane for membrane distillation based on coaxial electrospinning technology. *Sep Purif Technol.* 2024;344:127280.<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127280>.
63. Awang Chee D, Kamaludin N, Soffian M, Abdul Halim F, Mohamed Amin M. Revolutionizing dye adsorption: amino functionalized Zeolitic Imidazole Framework-8 for effective methyl blue removal. *IJEST.* 2025;1-18.<https://doi.org/10.1007/s13762-024-06250-y>.
64. Cai F, Li C, Yang C, Wang Y, Zhou H, Yang S, et al. Preparation of nitrogen-doped bagasse-derived biochar with outstanding methylene blue adsorption performance. *Ind Crops Prod.* 2025;224:120415. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.120415>
65. Zhang T, Jin X, Owens G, Chen Z. Remediation of malachite green in wastewater by ZIF-8@ Fe/Ni nanoparticles based on adsorption and reduction. *JCIS.* 2021;594:398-408. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.03.065>.
66. Liu Y, Li W, Gao Y, Wang J, Cheng G, Chen J, et al. Highly efficient and rapid removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from environmental samples based on an eco-friendly ZIF-67-molecularly imprinted composite. *Chem Eng J.* 2022;443:136396. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136396>.
67. Begum J, Hussain Z, Noor T. Adsorption and kinetic study of Cr (VI) on ZIF-8 based composites. *Mater Res Express.* 2020;7(1):015083. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ab6b66>.
68. Zhao Y, Pan Y, Liu W, Zhang L. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by adsorption onto ZIF-8 nanocrystals. *Chemistry Letters.* 2015;44(6):758-60.
69. Li Y, Pan T, Feng J, Yu B, Xiong W, Yuan G. Facile preparation of UiO-66-Lys/PAN nanofiber membrane by electrospinning for the removal of Co (II) from simulated radioactive wastewater. *Sci Total Environ.* 2024 ;914:169725. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169725>.
70. Le Q, Cheng Z. Microwave-assisted rapid growth of corn-cob-like nano-Ag2O/ZIF-8 on PAN electrospinning nanofibers enabled highly efficient selective adsorption desulfurization. *Appl Surf Sci.* 2023;623:157109. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157109>.
71. Yang X, Zhou Y, Sun Z, Yang C, Tang D. Effective strategy to fabricate ZIF-8@ ZIF-8/polyacrylonitrile nanofibers with high loading efficiency and improved removing of Cr (VI). *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp.* 2020;603:125292. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125292>
72. Rabeie B, Mahmoodi NM, Dargahi A, Hayati B, Moghaddam HR, Magnetic COF/MOF hybrid: An efficient Z-scheme photocatalyst for the visible light-assisted degradation of tetracycline and malachite green. *J. Mol. Liq.* 2025;421:126869. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.126869>.
73. Mazarji M, Mahmoodi NM, Bidhendi GN, Li A, Li M, James A, Mahmoodi B, Pan J, Synthesis, Characterization, and Enhanced Photocatalytic Dye Degradation: Optimizing Graphene-Based ZnO-CdSe Nanocomposites via Response Surface Methodology. *J. Alloys Compd.* 2025;1010:177999. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177999>.
74. Ayar S, Tajik H, Mahmoodi NM, Fallah Moafi H, Rabeie B. Removal of malachite green dye from wastewater using metal-organic mold biocomposite (ZIF-67) and polymer (carboxymethyl cellulose). *J Stud Color World.* 2024;14(4):285-301. <https://doi.org/10.30509/jscw.2024.167336.1197> [In Persian].
75. Hosseiniabadi-Farahani Z, Hosseini-Monfared H, Mahmoodi NM, Graphene oxide nanosheet: preparation and dye removal from binary system colored wastewater. *Desalin Water Treat.* 2015;56: 2382-2394. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.960462>
76. Mahmoodi NM, Mokhtari-Shourijeh Z, Modified poly (vinyl alcohol)-triethylenetetramine nanofiber by glutaraldehyde: preparation and dye removal ability from wastewater. *Desalin Water Treat.* 2016;57:20076-20083. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1109562>
77. Bagheri A, Hoseinzadeh H, Hayati B, Mahmoodi NM, Mehraeen E, Post-synthetic functionalization of the metal-organic framework: Clean synthesis, pollutant removal, and antibacterial activity. *J Environ Chem Eng* 2021;9:104590. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104590>.
78. Rabeie B, Mahmoodi NM. Heterogeneous MIL-88A on MIL-88B hybrid: A promising eco-friendly hybrid from green synthesis to dual application (Adsorption and photocatalysis) in tetracycline and dyes removal. *J Colloid Interface Sci.* 2024;654:495-522. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.10.060>.
79. Mahmoodi NM, Hosseiniabadi-Farahani Z, Chamani H, Dye adsorption from single and binary systems using NiO-MnO₂ nanocomposite and artificial neural network modeling. *Environ Prog Sustain.* 2017;36:111-119. <https://doi.org/10.1002/ep.12452>
80. Mahmoodi NM, Ghadirli MM, Hayati B, Mahmoodi B, Rabeie B, Synthesis of ZIF-8 composite (g-C₃N₄@ ZIF-8/Ag₃PO₄) as a catalyst for the malachite green and tetracycline degradation. *Inorg Chem Commun.* 2025;177:114345. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.114345>.
81. Dousti S, Mahmoodi B, Bijari M, Shahbazi A, Investigating the Effect of Various Precursors in the Synthesis and Improvement of the Photocatalytic Performance of Graphite Carbon Nitride in the Degradation of Rhodamine B Dye Under Visible Light. *J Color Sci Tech.* 2024;18(2):135-150. <https://doi.org/10.30509/JCST.2024.167291.1224>. [In Persian].
82. Rabeie B, MXenes: From introduction of structure and synthesis to photocatalytic ability to degrade dyes and organic pollutants in water. *J Stud Color World.* 2025;15(1):91-114. <https://doi.org.10.30509/jscw.2025.167478.1222> [In Persian].
83. Mahmoodi NM, Maghsoodi A, Kinetics and isotherm of cationic dye removal from multicomponent system using the synthesized silica nanoparticle. *Desalin Water Treat.* 2015;54:562-571. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.880158>.

84. Oshani F, Kargari A, Norouzbeigi R, Mahmoodi NM, Role of Fabrication Parameters on Microstructure and Permeability of Geopolymer Microfilters. *Chem Eng Res Des.* 2024;210:190-201. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.08.009>.
85. Mahmoodi NM, Mokhtari-Shourijeh Z, Preparation of aminated nanoporous nanofiber by solvent casting/porogen leaching technique and dye adsorption modeling. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2016;65:378-389. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.05.042>.
86. Foroughifar N, Mobinikhaledi A, Rabeie B, Jalili L, DABCO as a mild and efficient catalyst for the synthesis of tetrahydropyrimidines. *Rev Roum Chim* 2013;58:491-495.
87. Mahmoodi NM, Bakhtiari M, Oveisi M, Mahmoodi B, Hayati B, Green synthesis of eco-friendly magnetic metal-organic framework nanocomposites (AlFum-graphene oxide) and pollutants (dye and pharmaceuticals) removal capacity from water. *Mater Chem Phys.* 2023; 302:127720. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127720>.
88. Shokrgozar A, Seifpanahi-Shabani K, Mahmoodi B, Mahmoodi NM, Khorasheh F, Baghalha M, Synthesis of Ni-Co-CNT nanocomposite and evaluation of its photocatalytic dye (Reactive Red 120) degradation ability using response surface methodology. *Desalin Water Treat* 2021;216:389-400. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26804>.
89. Ahmadi S, Mahmoodi B, Kazemini M, Mahmoodi NM, Photocatalytic degradation of dye (Reactive Red 198) and pharmaceutical (tetracycline) using MIL-53 (Fe) and MIL-100 (Fe): catalyst synthesis and pollutant degradation. *Pigm Resin Technol.* 2023;52:357-368. <https://doi.org/10.1108/PRT-05-2022-0067>.

How to cite this article:

Mokhtari-Shourijeh Z, Arjmand M, Mahmoodi NM, Gholipour-Kanani A, Synthesis of ZIF-67 in alcoholic solvents: morphology and adsorption properties for methylene blue. *J Stud Color World.* 2025;15(2):169-189. <https://doi.org/10.30509/jscw.2025.167461.1219> [In Persian].