

Removal of Malachite Green Dye from Wastewater Using Metal-organic Framework Biocomposite (ZIF-67) and Polymer (Carboxymethyl Cellulose)

Sahar Ayar¹, Hassan Tajik^{*1}, Niyaz Mohammad Mahmoodi², Hadi Fallah Moafi¹, Bahareh Rabeie²

1- Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, P. O. Code: 4199613776, Rasht, Iran.

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 22- 06- 2024

Accepted: 09- 09-2024

Available online: 21-12-2024

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOI: 10.30509/jscw.2024.167336.1197

Keywords:

Synthesis and characterization

Biocomposite metal-organic framework (ZIF-67)

Polymer (carboxymethyl cellulose)

Removal of organic pollutant (dye)

Wastewater

ABSTRACT

In this research, the zeolitic imidazolate framework 67 (ZIF-67) and carboxymethyl cellulose (CMC)/ZIF-67 biocomposite (CMC/ZIF-67) were synthesized. Different analyses were used to characterize the synthesized materials. Then, carboxymethyl cellulose and CMC/ZIF-67 biocomposite were used to remove the dye (Malachite Green: MG). The results showed that the dye removal capability of biocomposite (92.35%) is higher than that of carboxymethyl cellulose polymer (9.41%). As the adsorbent dose increases, the removal percentage of MG also increases. As the adsorbent dose increases, the active sites of the adsorbent surface are more accessible, and the dye removal percentage is higher. The dye removal percentage in 1, 2, 3, and 4 mg of composite adsorbent was 25, 54, 79, and 92.35%, respectively. With the increase in dye concentration, the amount of dye removal decreased. The dye removal in 20, 30, 40, and 50 mg/L concentrations with composite was 92.35, 85, 79 and 71%, respectively. The presence of imidazole rings in the structure of ZIF-67 as a ligand can be one of the main reasons for the high adsorption capacity of the biocomposite. Due to the double bonds in the imidazole rings, π - π stacking interactions occur with the aromatic rings of MG. This special interaction enables the biocomposite to adsorb the high capacity of MG. The isotherm and kinetics of dye adsorption by CMC/ZIF-67 biocomposite followed the Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetics

حذف رنگزای مالاکیت گرین از پساب با استفاده از کامپوزیت زیستی چارچوب فلز - آلی (ZIF-67) و پلیمر (کربوکسی متیل سلولز)

سحر آیار^۱، حسن تاجیک^{۲*}، نیازمحمد محمودی^۳، هادی فلاح معافی^۴، بهاره ربیعی^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، کدپستی: ۴۱۹۹۶۱۳۷۷۶

۲- دانشیار، دانشکده شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، کدپستی: ۴۱۹۹۶۱۳۷۷۶

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

۴- دانشجوی پسادکتری، گروه محیط زیست، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴

چکیده

در این تحقیق، چارچوب ایمیدازولات زئولیتی ۶۷ (ZIF-67) و کامپوزیت زیستی کربوکسی متیل سلولز (CMC/ZIF-67) سنتز شد. مواد سنتز شده با آنالیزهای مختلف شناسایی شدند. سپس از کربوکسی متیل سلولز و کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67 برای حذف رنگزای مالاکیت گرین استفاده شد. نتایج نشان داد که قابلیت حذف رنگزا با کامپوزیت زیستی (۹۲/۳۵ در صد) بیشتر از پلیمر کربوکسی متیل سلولز (۹/۴۱ در صد) است. با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف مالاکیت گرین نیز افزایش می یابد. با افزایش مقدار جاذب، مکان های فعال سطح جاذب در دسترس تر است و در صد حذف رنگزا بیشتر می شود. در صد حذف رنگزا در مقادیر ۱، ۲، ۳ و ۴ میلی گرم جاذب کامپوزیت به ترتیب ۲۵، ۵۴، ۷۹ و ۹۲/۳۵ درصد بود. با افزایش غلظت رنگزا، میزان حذف رنگزا کاهش یافت. میزان حذف رنگزا در غلظت های ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر با کامپوزیت به ترتیب ۹۲/۳۵، ۸۵، ۷۹ و ۷۱ درصد بود. وجود حلقه های ایمیدازول در ساختار ZIF-67 به عنوان لیگاند می تواند یکی از دلایل اصلی ظرفیت جذب بالای کامپوزیت زیستی باشد. با توجه به پیوندهای دوگانه در حلقه های ایمیدازول، برهم کنش های انباشتگی II-II با حلقه های آروماتیک مالاکیت گرین رخ می دهد. این برهم کنش ویژه کامپوزیت زیستی را قادر می سازد تا ظرفیت بالای مالاکیت گرین را جذب کند. جذب رنگزا توسط کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67 از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کند.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۴/۰۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۱۹

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۳/۱۰/۰۱

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOI: 10.30509/jscw.2024.167336.1197

واژه های کلیدی:

سنتز و شناسایی

کامپوزیت زیستی چارچوب فلز - آلی (ZIF-67)

پلیمر (کربوکسی متیل سلولز)

حذف آلاینده آلی (رنگزا)

پساب

۱- مقدمه

به دلیل سطح نگران کننده‌ای از آلودگی و مشکلات روزافزون ناشی از گسترش سریع شهرنشینی و افزایش جمعیت جهان، محیط‌زیست در معرض خطر بزرگی قرار دارد. برای پاسخگویی به نیازهای فراوان به محصولات مختلف، پدیده صنعتی شدن به سرعت در حال وقوع است، که در نهایت منجر به تولید مقادیر زیادی از مواد زاید خطرناک و گازهای سمی می‌شود. با ورود پساب خطرناک تولید شده از پساب‌های صنعتی و یا منابع انسانی به محیط‌زیست، آلودگی شدید آب رخ می‌دهد. بخش عظیمی از این آلاینده‌ها شامل ترکیبات آلی مانند پساب محصولات دارویی، آفت‌کش‌ها، رنگ‌ها، روغن‌ها و ترکیبات آروماتیک می‌باشند. در نتیجه، حفاظت منابع آب زمین از آلودگی شدید و حذف آلاینده‌های آلی و سمی، نیازمند روش‌های جداسازی موثر و کارآمد می‌باشند. روش‌های حذف آلاینده‌ها از پساب‌های خانگی و صنعتی را می‌توان به سه دسته کلی فیزیکی، شیمیایی و زیستی تقسیم کرد (۵-۱). روش‌های شیمیایی حذف آلاینده شامل فرایند اکسیدشدن پیشرفته، تخریب الکتروشیمیایی، حذف با واکنش فنتون، اکسیدشدن، ازون‌زنی، تابش شیمیایی و پرتو فرابنفش و نظایر آن هستند. این گروه از فناوری‌ها اغلب گران‌تر از روش‌های زیستی و فیزیکی هستند. برخی از معایب روش‌های شیمیایی، که سبب تردید در به کارگیری تجاری آنها می‌شود ضرورت وجود تجهیزات مناسب، انرژی الکتریکی بالا برای راکتورها و مصرف مقدار قابل توجهی معرف است. همچنین، آلودگی ثانویه سمی، یکی دیگر از معایب این روش است که اشکالات بعدی جهت دفع این آلودگی‌ها را به همراه دارد (۷، ۶). روش زیستی یکی دیگر از روش‌های تصفیه پساب، فرایندی کم هزینه و زیست سازگار دارد که در آن تولید لجن به مراتب کمتر است. از ویژگی‌های این روش، می‌توان به اقتصادی بودن و نیاز آن به مقدار ناچیز از معرف‌های موجود در طبیعت اشاره کرد که می‌تواند منجر به کانی‌سازی کامل آلاینده‌ها شود. در این فرایند، روش اصلی تبدیل ضایعات زیست تخریب‌پذیر به گونه‌های ساده و بی ضرر در یک فرایند زیستی است. این روش به دلیل سازگاری با ریزاندامگان مختلف در تخریب ترکیبات متعدد، کارایی قابل توجهی دارد. روش‌های فیزیکی ساده هستند و معمولاً با سازوکار انتقال جرم پیش می‌روند. روش‌های فیزیکی مرسوم جهت تصفیه پساب عبارتند از: انعقاد یا لخته شدن، اسمز معکوس، جذب، تبادل یونی، تابش، نانو صافش، فراصافش و صافش غشایی. از بین سه روش تصفیه پساب (زیستی، شیمیایی و فیزیکی) روش فیزیکی متداول‌ترین است، زیرا این روش‌ها اغلب ساده هستند و کارایی بالایی دارند و در مقایسه با روش‌های زیستی و شیمیایی، حداقل مقدار مواد شیمیایی نیاز دارند (۱۲-۸). از آنجایی که این روش با اندامگان زنده سروکار ندارد، بیش از دو روش دیگر قابل پیش بینی است. این

روش‌ها ۹۹-۸۶٪ درصد دامنه حذف آلاینده دارند، که در میان فرایندها، جذب برجسته‌ترین رتبه را دارد و حتی توانایی تخریب تقریباً هر آلاینده یا مخلوط آلاینده‌ها را به راحتی دارد. ویژگی‌های مختلف مانند ارزان بودن، عدم تأثیر توسط مواد سمی، کارایی آسان و بالا، هزینه‌های پایین باعث شده است که روش‌های جذب فرایندی غیر قابل چشم‌پوشی برای تصفیه آب‌های آلوده باشند (۱۴، ۱۳).

جاذب‌های کارا، معمولاً دارای ساختار متخلخلی هستند. این ساختار، سطح تماس را افزایش می‌دهد و به مایعات اجازه می‌دهد تا سریعتر از آن عبور کنند. این روش به عنوان یک روش کارا، ساده و مقرون‌به‌صرفه برای حذف آلاینده‌ها از پساب استفاده می‌شود. بازده بالا در تصفیه و قابلیت استفاده مجدد از ویژگی‌های سودمند این روش است. عملکرد بیشتر جاذب‌ها توسط عوامل مختلفی کنترل می‌شود که عوامل اصلی زمان تماس، غلظت اولیه آلاینده، pH محلول و مقدار جاذب هستند. با داشتن ساختار متخلخل (در نتیجه مساحت سطح بالا) و تعادل جذب کم، زمان ایجاد شده برای حذف مواد زائد در مدت زمان کوتاه‌تر فراهم می‌شود و جذب مناسب رخ می‌دهد (۱۷-۱۵). انواع مختلف جاذب‌ها با ویژگی‌های خاص برای کاربردهای متنوع استفاده می‌باشند. چهار نوع جاذب متداول وجود دارد، که شامل کربن فعال، زئولیت، ژل سیلیس و آلومینای فعال می‌شود. جاذب‌ها، معمولاً مواد متخلخل با سطح ویژه بالا هستند. از این رو حدود دو دهه پیش یک گروه جدید و جذاب از مواد جامد متخلخل بلوری به نام چارچوب‌های فلز-آلی مورد توجه قرار گرفت که قابلیت‌های متنوعی در زمینه‌های مختلف پژوهشی به ویژه در حفظ فرایندهای جذبی و جداسازی و خالص سازی از خود نشان داد (۱۸-۳۰). در مقایسه با سایر مواد متخلخل، این مواد بلوری به دلیل سطح ویژه و تخلخل بالا و قابلیت کنترل اندازه منافذ و مکان‌های باز فلزی، دارای برتری نسبی هستند (۴۴-۳۱). همچنین این چارچوب‌های فلز-آلی به دلیل قابلیت اصلاح سطح آسان و تخلخل خوب توانایی جذب انتخابی برخی از مولکول‌ها حاوی گروه‌های عاملی خاص را دارند و برای جذب سطحی انتخابی امیدبخش هستند.

چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولی (Zeolitic imidazolate frameworks: ZIFs) گروهی از چارچوب‌های فلز-آلی شامل اتصال‌دهنده‌های ایمیدازولی و مراکز فلزی ساختاری شبیه زئولیت‌ها دارند (۴۵). پایداری شیمیایی عالی، پایداری گرمایی خوب، منافذ فراوان، مساحت سطح ویژه بالا سبب طیف وسیعی از کاربردهای متنوع، برای چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولی شده است. چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولی زیر مجموعه چارچوب‌های فلز-آلی هستند که ساختار فلز-ایمیدازول-فلز دارند. ساختار متنوع این ترکیبات مشابه زئولیت‌های آلومینوسیلیکات است که دقیقاً یون‌های Zn^{+2} نقش سیلیکون و آنیون‌های

³ Ultrafiltration¹ Microorganism² Nanofiltration

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق از شرکت سیگما آلدریج خریداری شد. ساختار شیمیایی رنگزای مالاکیت گرین مورد استفاده در شکل ۱ ارائه شده است.

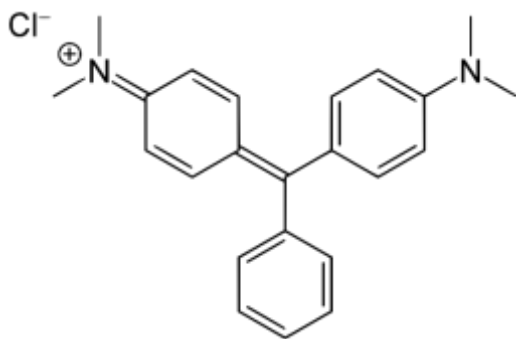
۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

جهت شناسایی ساختار و گروه‌های عاملی مواد سنتز شده، از دستگاه مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) شرکت پیرکین امر (آمریکا) در محدوده $4000-450 \text{ cm}^{-1}$ استفاده گردید. جهت تعیین ماهیت بلورینگی و ساختار مواد سنتز شده، از دستگاه X-RAY DIFFRACTOMETER (model Siemens D-5000) (کانادا) استفاده شد. گرفتن تصاویر مواد توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی LEO 1455VP (انگلیس) انجام شد. آنالیز گرما وزن سنجی نیز جهت تعیین پایداری حرارتی مواد سنتز شده توسط دستگاه TA-Q600 (آمریکا) انجام شد. نمونه‌های محلول حاوی آلایندگی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر طیف سنجی مرئی- ماورا بنفش (UV/VIS) با مدل دستگاهی LAMBDA PERKIN ELMER (آمریکا) در محدوده طول موج دوپست تا هفتصد نانومتر مورد بررسی قرار گرفت. جهت تنظیم pH محلول اولیه آلایندگی از pH متر با مدل METROHM (سوئیس) استفاده شد. جهت توزین از ترازوی چهار رقمی مدل BALANCE (SARTORIUS) (آلمان) استفاده شد. همچنین، آون برند MEMMERT (آلمان) استفاده شده است.

۲-۳- سنتز مواد

۲-۳-۱- سنتز چارچوب فلز-آلی ZIF-67

برای سنتز ZIF-67، روش سنتز ZIF-8 اصلاح و استفاده شد (۵۸). در این روش سنتز، محلول متانلی ۲- متیل ایمیدازول (۱/۲۹۸ گرم در ۴۰ میلی‌لیتر متانل به عنوان حلال) قطره‌قطره به محلول متانلی نیترات کبالت (۰/۵۸۲ گرم در ۴۰ میلی‌لیتر متانل) در دمای اتاق، با هم‌زدن اضافه شد.



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای مالاکیت گرین.

Fig. 1: Chemical structure of Malachite Green.

ایمیدازولی نقش پل‌ها را ایفا می‌کنند. چارچوب‌های ژئولیتی ایمیدازولی معمولاً تمایل به شکل‌گیری هندسی شبیه ژئولیت دارند به دلیل این حقیقت که این ترکیبات دارای ویژگی‌های ژئولیت‌ها و چارچوب‌های فلز-آلی به طور هم‌زمان هستند، با داشتن مزایای هر دو ترکیب، از جمله قابلیت تنظیم ساختار خوب، سطح ویژه بالا، بلورینگی بالا، منافذ متحدالشکل و پایداری حرارتی استثنایی و پایداری شیمیایی عالی در بسیاری از زمینه‌های کاربردی آنها، را مورد توجه و بهره‌وری قرار گرفته‌اند (۴۶-۵۸). از اصیل‌ترین سازوکار مشاهده‌شده در فرایند حذف آلایندگی از آب، می‌توان به برهم‌کنش الکترواستاتیک اشاره کرد. از آنجایی که چارچوب‌های فلز-آلی دارای بار سطحی هستند، قابلیت برهم‌کنش با جذب‌شونده‌های دارای بار مخالف را دارند. البته بار سطحی چارچوب‌های فلز-آلی یعنی بار موجود در سطح آنها با تغییر pH آب تغییر می‌کند (۵۱). پژوهشی درباره حذف مواد رنگزا با استفاده از چارچوب‌ها انجام شد. در این بررسی حذف رنگزای آنیونی متیل اورنج از محلول آبی با استفاده از دو چارچوب فلز-آلی که دارای تخلخل بالا و بر پایه کروم بودند، انجام شد. عملکرد چارچوب‌های فلز-آلی بسیار بهتر از جاذب متداول یعنی کربن فعال بود. پس از اصلاح سطح این چارچوب‌های فلز-آلی توسط اتیلن دی‌آمین و اتیلن دی‌آمین پروتونه‌شده، علی‌رغم کاهش اندازه حفره‌ها و کمتر شدن میزان تخلخل، افزایش جذب مناسبی مشاهده شد. از آنجایی که، رنگزای متیل اورنج معمولاً به صورت سولفات وجود دارد، برهم‌کنش قابل توجهی با جاذب‌های دارای بار سطحی مثبت دارد (۵۲).

در تحقیقی، جذب پیریدین توسط چارچوب‌های فلز-آلی که بر پایه زیرکونیم هستند، در دو فاز مایع و بخار برای درک بهتر برهم‌کنش بین جذب‌شونده بازی پیریدین و جاذب بازی و یا خنثی مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج حاکی از میزان ظرفیت جذب بهتر پیریدین توسط چارچوب فلز-آلی آمین‌دار نسبت به چارچوب فلز-آلی فاقد گروه عاملی آمین بود (۵۳). در یک پژوهشی، حذف جذبی اسید فتالیک از آب را توسط ZIF-8 و چندین چارچوب فلز-آلی دیگر مورد بررسی قرار دادند، نتایج نشان داد که جذب ZIF-8 نسبت به سایر جاذب‌ها در pH بالاتر بهتر است. همچنین، جاذب‌های عامل‌دارشده با آمین نسبت به جاذب‌های بدون آمین ظرفیت جذب بالاتری از اسید فتالیک به‌خصوص در pH پایین دارند (۵۶).

مرور منابع نشان داد قابلیت کامپوزیت زیستی کربوکسی متیل سلولز/ ZIF-67 (CMC/ZIF-67) برای حذف رنگزاهای از پساب با جزئیات بررسی نشده است. در این تحقیق، کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67 برای اولین بار سنتز شد و با آنالیزهای مختلف شناسایی گردید. سپس برای حذف رنگزا (مالاکیت گرین) استفاده شدند. عوامل موثر بر درصد رنگبری شامل مقدار جاذب، غلظت آلایندگی و pH محلول بررسی گردید. همچنین ایزوترم و سینتیک جذب و بازیابی جاذب مطالعه شدند.

نوارهای جذب در $2900-3430 \text{ cm}^{-1}$ به C-H آلیفاتیک و آروماتیک ZIF-67 نسبت داده می‌شود. C=N لیگاندهای ZIF دارای باند جذبی در 1588 cm^{-1} و 1571 cm^{-1} است. باندهای در محدوده 1400 cm^{-1} تا 1500 cm^{-1} ارتعاش C=C از ارتعاشات حلقه ایمیدازول را نشان می‌دهند. قله‌های حدود 650 cm^{-1} تا 800 cm^{-1} به ایمیدازول در خارج از صفحه و ارتعاش صفحه نسبت داده می‌شوند. همچنین، یک نوار وسیع در حدود 3400 cm^{-1} به دلیل وجود گروه هیدروکسیل حلال سنتز در حفره‌های ZIF است (جدول ۲ و شکل ۳) (۶۱، ۶۰). طیف مادون قرمز نمونه CMC در جدول ۲ و شکل ۳ نشان داده شده است. مشهود است که باند جذب گسترده در 3435 cm^{-1} دلیل بسامد کشش گروه OH و یک باند در 2921 cm^{-1} به ارتعاش کششی CH نسبت داده می‌شود. وجود یک نوار جذبی جدید و قوی در 1634 cm^{-1} ارتعاش کششی گروه‌های کربوکسیل (-COO) را تایید می‌کند و 1423 cm^{-1} به گروه‌های کربوکسیل به عنوان نمک اختصاص داده می‌شود. نوارهای حدود 1317 cm^{-1} و 1063 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش خمشی OH- و کشش COC اختصاص داده می‌شوند. طول موج 774 cm^{-1} ترکیب ۱، ۴ گلیکوزید سلولز را شناسایی کرد (۶۱).

جدول ۱: قله‌های مشخصه مشاهده شده XRD ترکیبات ZIF-67 و

کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67

Table 1: XRD characteristic peaks of ZIF-67 compounds and CMC/ZIF-67 biocomposite.

ZIF-67		Biocomposite	
2θ	Crystal plate	2θ	Crystal plate
7.52	011	7.37	011
10.47	002	10.40	002
12.91	112	12.74	112
14.80	022	14.74	022
16.90	013	16.45	013
18.18	222	18.03	222
22.19	114	20.00	Related to CMC
24.62	233	22.12	114
24.58	224	24.50	233
26.73	134	25.61	224
29.69	044	26.66	134
30.64	244	27.45	Related to CMC
31.70	235	29.64	044
		30.56	244
		30.80	Related to CMC
		31.74	235

مخلوط به دست آمده به مدت ۲ ساعت هم زده شد، سپس به مدت ۲۴ ساعت ساکن ماند. رسوب به دست آمده با گریزانه جمع‌آوری شد، سه بار با متانل خالص شسته شد و در نهایت به مدت یک شب، در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

۲-۳-۲- سنتز کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67

سنتز کامپوزیت زیستی برای اولین بار توسط نویسندگان این مقاله و با بهره‌گیری از روش اصلاح شده ZIF-8 (بخش ۲-۱-۳) ارائه شده است. جهت سنتز کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67، 0.582 g میلی‌مول از نیترات کبالت شش آبه به 0.1 g گرم پلیمر زیستی کربوکسی متیل سلولز افزوده شد. در مرحله بعد به صورت قطره قطره، لینکر ۲-متیل ایمیدازول ($1/298 \text{ g}$ گرم در 40 mL میلی‌لیتر محلول متانل) به محلول اولیه اضافه شد. مخلوط به دست آمده مدت ۲ ساعت هم زده شد، سپس به مدت ۲۴ ساعت ساکن ماند. رسوب به دست آمده با گریزانه جمع‌آوری شد، سه بار با متانل خالص شسته و در نهایت به مدت یک شب، در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

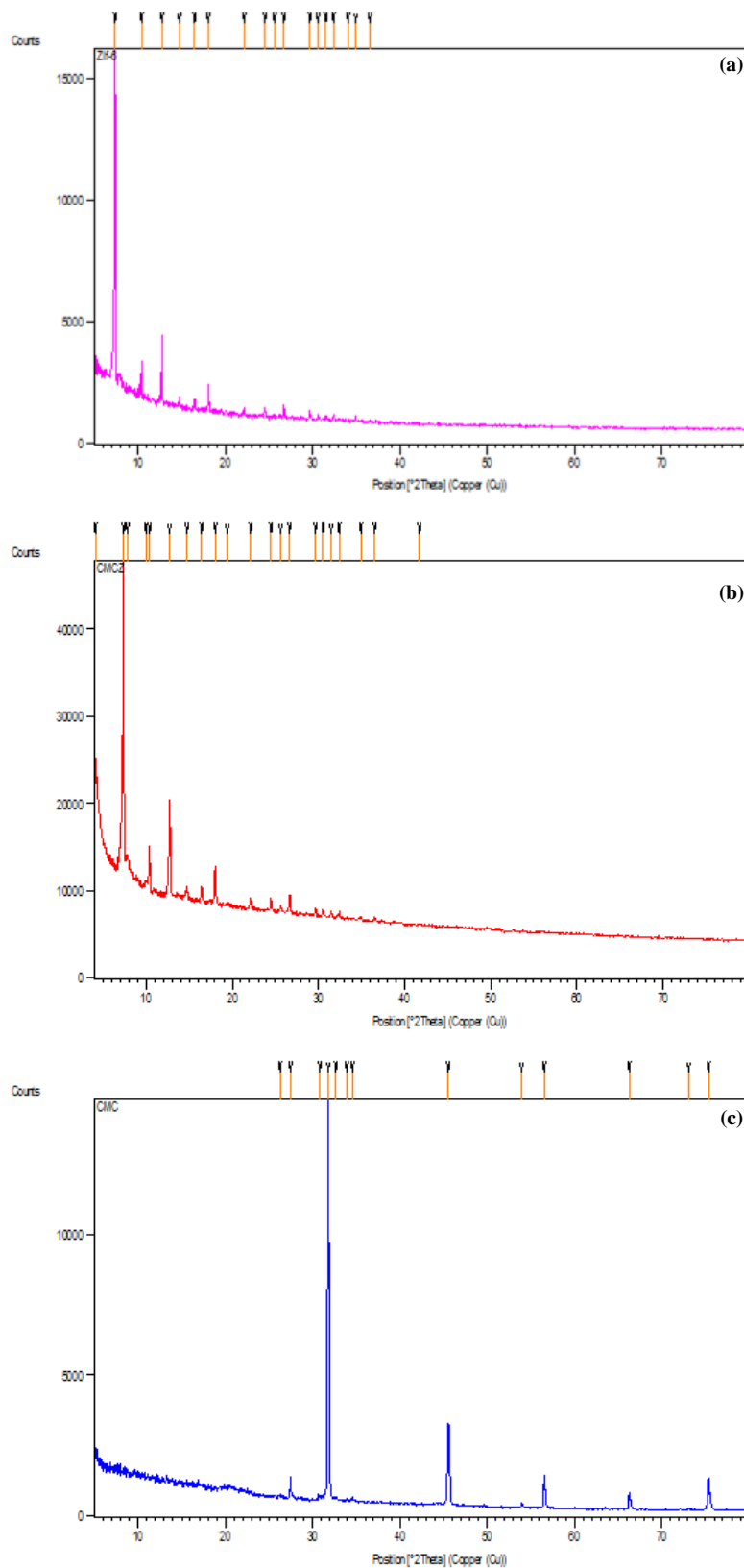
۲-۴- فرایند رنگبری

تمام نمونه‌های آزمایش جذب حاوی 100 mL میلی‌لیتر غلظت مشخص (۵۰-۲۰ میلی‌گرم در لیتر) محلول رنگزا بودند که با سرعت ثابت 700 rpm دور در دقیقه در دمای محیط هم زده شد. برای بررسی اثر pH اولیه محلول بر واکنش جذب MG، از HCl رقیق و NaOH برای محدوده (۷-۴ pH) استفاده شد. برای به دست آوردن مقدار بهینه جاذب، مقادیر مختلف جاذب در 100 mL میلی‌لیتر محلول 20 mg میلی‌گرم در لیتر رنگزای ملاکیت گرین در در دمای محیط بررسی شد. با گریزانه، ذرات جاذب حاوی رنگزای جذب شده جدا شد.

۳- نتایج تجربی و بحث

۳-۱- شناسایی مواد سنتز شده

در این تحقیق، ZIF-67 سنتز و به ساختار پلیمر زیستی کربوکسی متیل سلولز اضافه شد تا کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67 تهیه گردد. مواد سنتز شده با آنالیزهای گوناگون شناسایی شدند. آنالیز XRD چارچوب فلز-آلی ZIF-67، قله‌های قابل توجهی در محدوده ۷ تا ۳۵ نشان می‌دهد که صفحات بلوری مربوط به هر قله در جدول ۱ و شکل ۲ ارائه شده است. آنالیز XRD کامپوزیت چارچوب فلز-آلی ZIF-67/کربوکسی متیل سلولز، قله‌های شاخصی در محدوده ۷ تا ۳۵ نشان می‌دهد که صفحات بلوری مربوط به هر قله این کامپوزیت زیستی در جدول ۱ و شکل ۲ ارائه شده است. نهایتاً آنالیز XRD کربوکسی متیل سلولز (CMC) قله‌هایی در 20° برابر 20° ، $27/45^\circ$ و $30/80^\circ$ را نشان می‌دهد (شکل ۲). نتایج ارائه شده با نتایج تحقیقات قبلی هم‌خوانی دارد (۵۹).



شکل ۲: الگوی ترکیبات XRD (a) ZIF-67، (b) کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67 و (c) کربوکسی متیل سلولز.
Figure 2: XRD pattern of (a) ZIF-67, (b) CMC/ZIF-67 biocomposite, and (c) carboxymethyl cellulose.

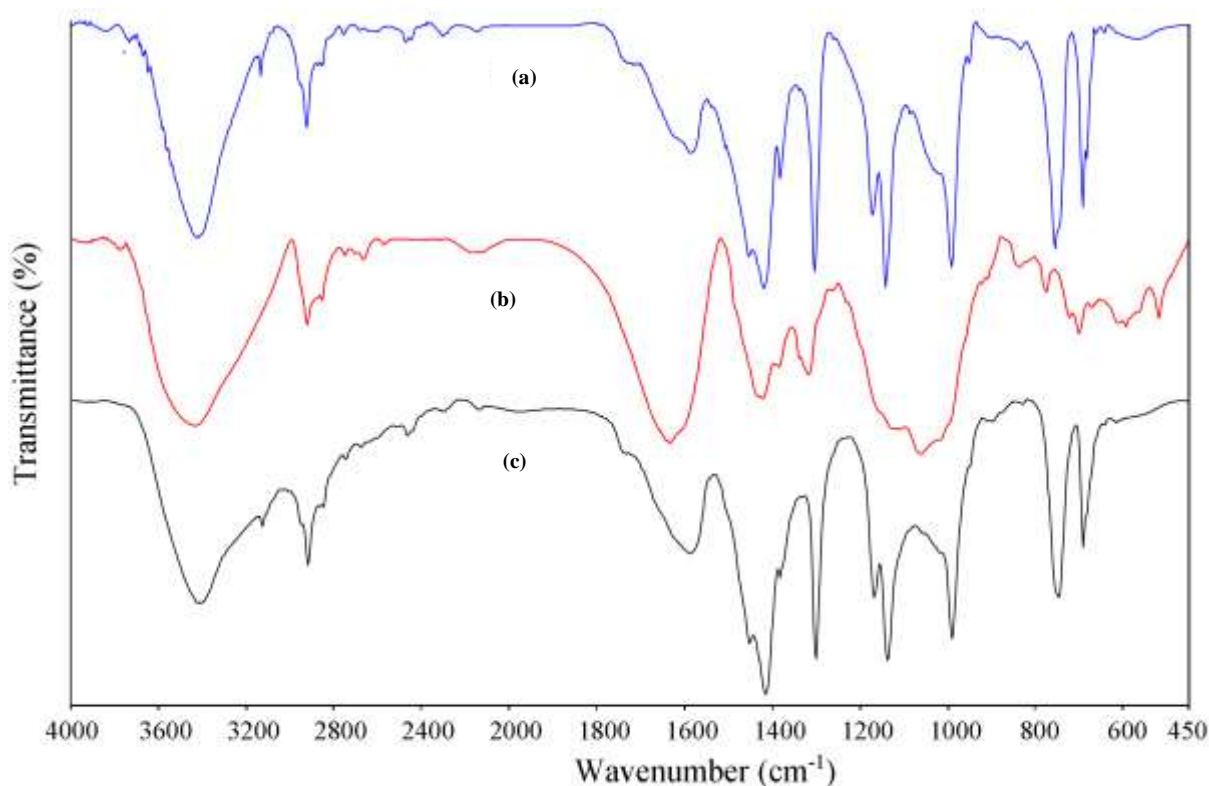
TGA و آنالیز حرارتی تفاضلی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، وزن ZIF-67 به تدریج به زیر ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده از دست رفتن آب جذب شده است. با افزایش دما از ۲۵۰ به ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، کاهش وزن قابل توجهی مشاهده شد که به دلیل تجزیه لیگاندهای آلی موجود در ZIF-67 است.

همچنین طیف FTIR کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67 در شکل ۳ و جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند هر دو ترکیب کربوکسی متیل سلولوز و چارچوب فلز-آلی ZIF-67 در کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67 وجود دارند. ترکیب ZIF-67 با مخلوط کردن هگزا هیدرات نیترات کبالت و ۲-متیل ایمیدازول در متانل تهیه شد. خواص حرارتی ZIF-67 توسط

جدول ۲: طیف FTIR چارچوب فلز-آلی ZIF-67، کربوکسی متیل سلولوز و کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67.

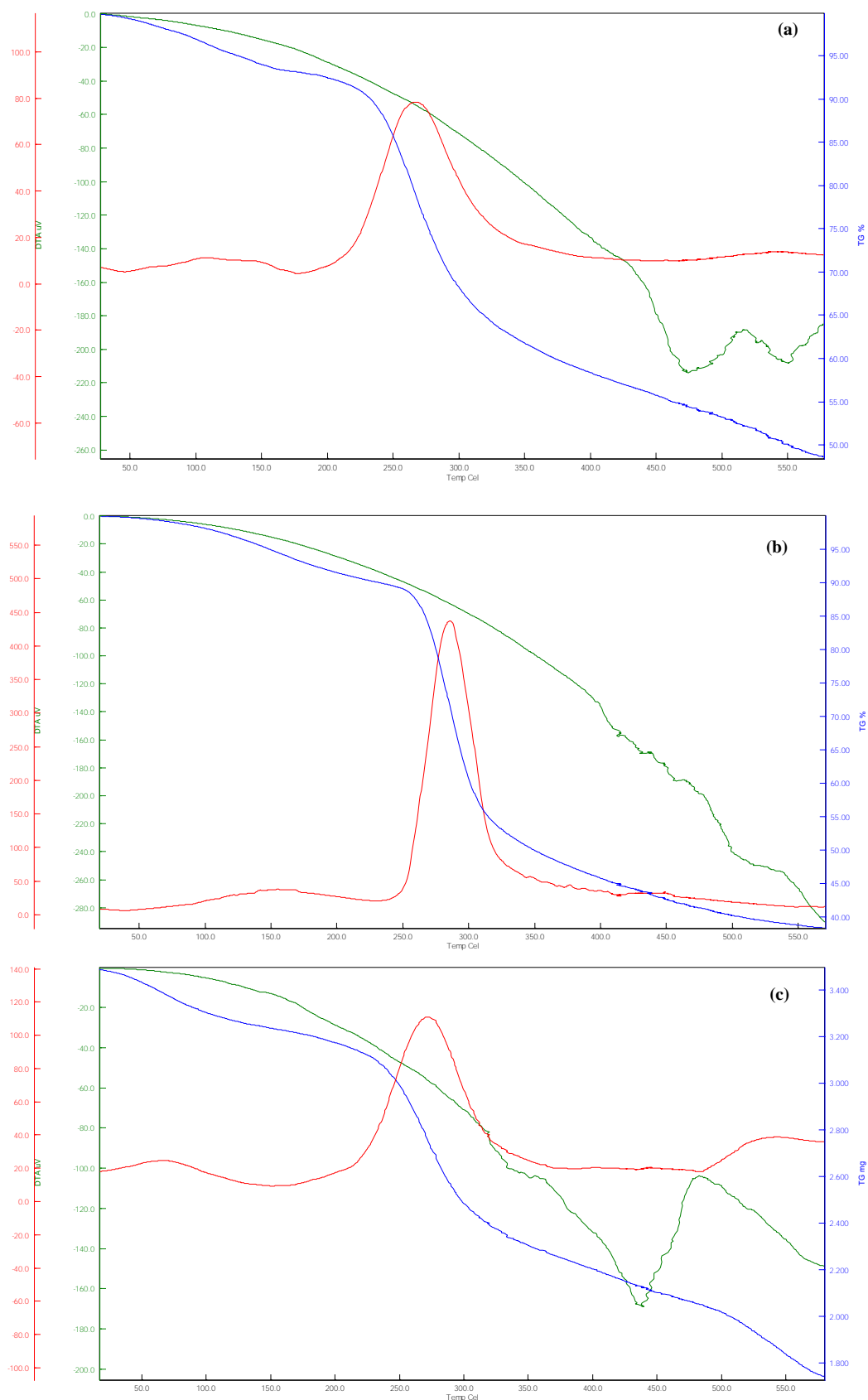
Table 2: FTIR spectrum of ZIF-67, carboxymethyl cellulose and CMC/ZIF-67 biocomposite.

Biocomposite		CMC		ZIF-67	
Functional group	cm ⁻¹	Functional group	cm ⁻¹	Functional group	cm ⁻¹
O-H (Adsorbed water)	3412	-O-H	3435	O-H (Adsorbed water)	3421
-C-H (Aromatic)	3060	-C-H (Aliphatic)	2922	-C-H (Aromatic)	3135
-C-H (Aliphatic)	2924 , 2962	Carboxyl	1634	-C-H (Aliphatic)	2926 , 2962
-C=N (Aromatic)	1590	-O-H	1317	-C=N (Aromatic)	1587
-C=C	1417	COC	1063	-C=C	1419



شکل ۳: طیف FTIR مواد (a) ZIF-67، (b) ترکیب CMC و (c) کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67.

Figure 3: FTIR spectra of (a) ZIF-67, (b) FTIR of CMC, and (c) CMC/ZIF-67 biocomposite.



شکل ۴: خواص حرارتی (a) چارچوب فلز-آلی ZIF-67، (b) کربوکسی متیل سلولوز و (c) کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67.

Figure 4: Thermal properties of (a) metal-organic mold ZIF-67, (b) carboxymethyl cellulose and (c) CMC/ZIF-67 biocomposite.

لیگاندهای ZIF-67 است. با ادامه افزایش دما، هر دو پروفایل TG و DTG پایدار هستند که نشان‌دهنده تجزیه کامل ZIF-67 است.

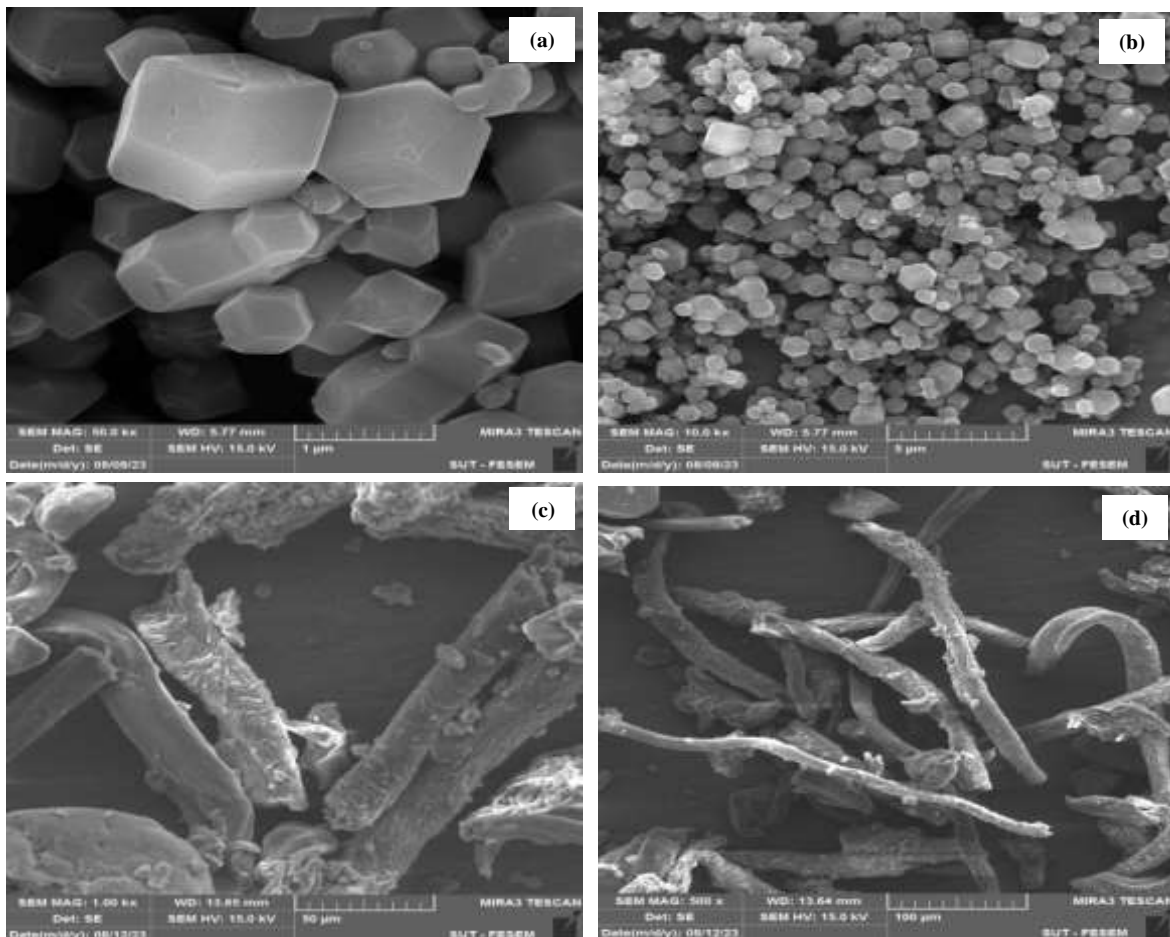
تصاویر SEM چارچوب فلز-آلی ZIF-67 (a, b) و کامپوزیت آن‌ها در شکل ۵ (c, d) مولکول زیستی پلیمری کربوکسی متیل سلولز و (e, f) کامپوزیت آن‌ها در شکل ۵ قابل مشاهده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ZIF-67 ساختاری مکعبی با اندازه نانو دارد. در حالی که پلیمر کربوکسی متیل سلولز، ماکرومولکول است و شکل رشته مانند دارد. در کامپوزیت زیستی کربوکسی متیل سلولز / ZIF-67، قرارگیری ذرات ZIF-67 بر روی رشته‌های پلیمر زیستی به خوبی قابل رویت است که می‌تواند تاییدی بر سنتز موفق کامپوزیت زیستی این تحقیق باشد.

۳-۲- قابلیت رنگبری مواد سنتز شده

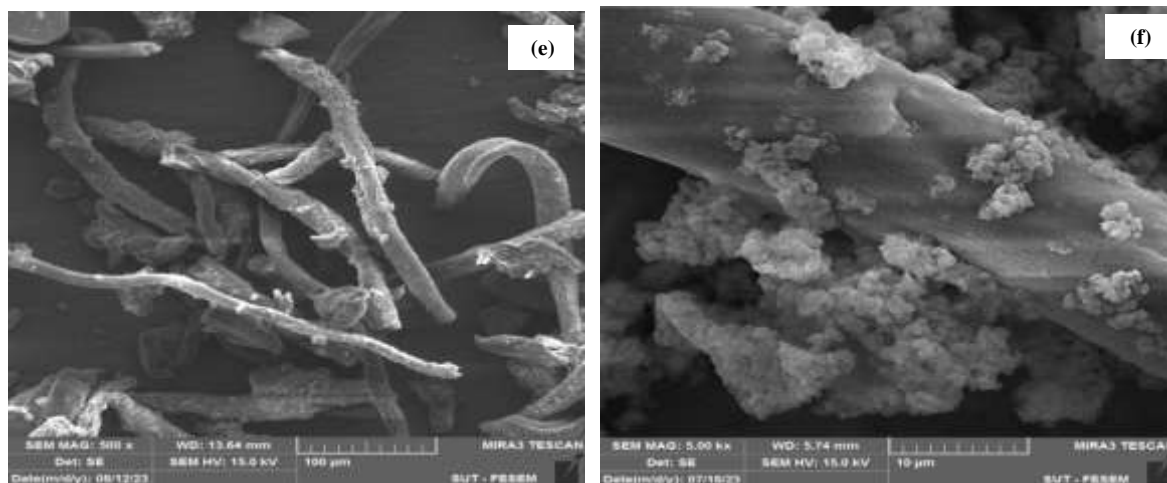
۳-۲-۱- مقایسه عملکرد کامپوزیت زیستی کربوکسی متیل سلولز / ZIF-67 با پلیمر اولیه

تحقیقات زیادی در زمینه فرایند جذب سطحی و متغیرهای مختلف آن از جمله زمان تعادل انجام شده است (۶۵-۶۲).

اوج گرمزایی شدید با قله آن که در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد، نشانه‌ای برای نشان دادن تبدیل از ZIF-67 به CO_3O_4 معدنی است. حدود ۴۰ درصد وزن ZIF-67 پس از کلسینه‌شدن باقی می‌ماند. با ادامه افزایش دما، هر دو پروفایل TG و DTG پایدار هستند که نشان‌دهنده تجزیه کامل ZIF-67 است (۶۰، ۵۱). تجزیه ترکیب در دو مرحله انجام می‌شود (شکل ۴). کاهش وزن اولیه حدود ۷ درصد تا دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد، مربوط به تیخیر رطوبت جذب‌شده و کربوکسیل‌زدایی ترکیب می‌باشد و همچنین تا دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد ناشی از پیرولیز سلولز می‌باشد. به طور کلی تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خروج رطوبت، سپس دفع مواد فرار آلی با وزن مولکولی کم انجام می‌شود. نهایتاً تخریب حرارتی بزرگ، در حدود ۲۸۸ درجه سانتی‌گراد به بالا ناشی از تخریب پلیمر موجود در کامپوزیت زیستی است. تجزیه محیط‌زیست CMC/ZIF-67 در دو مرحله انجام می‌شود (شکل ۴). کاهش وزن اولیه، تا حدود ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد که به وجود رطوبت جذب‌شده اشاره دارد و نهایتاً تخریب حرارتی بزرگ در حدود زیر ۲۵۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد ناشی از حضور عملکردهای اسید کربوکسیلیک کربوکسی متیل سلولز و شروع تجزیه

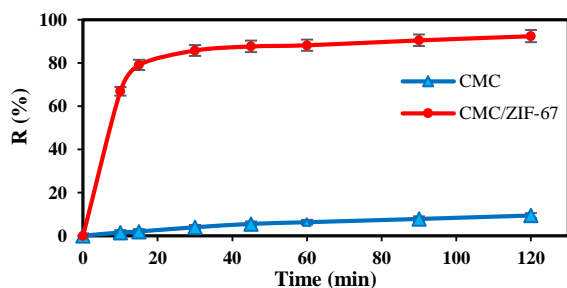


شکل ۵: تصاویر SEM ترکیبات ZIF-67 (a, b)، کربوکسی متیل سلولز (c, d)، کامپوزیت زیستی کربوکسی متیل سلولز / ZIF-67 (e, f).
Figure 5: SEM images of (a-b) ZIF-67, (c-d) carboxymethyl cellulose, and (e-f) carboxymethyl cellulose/ZIF-67 biocomposite.



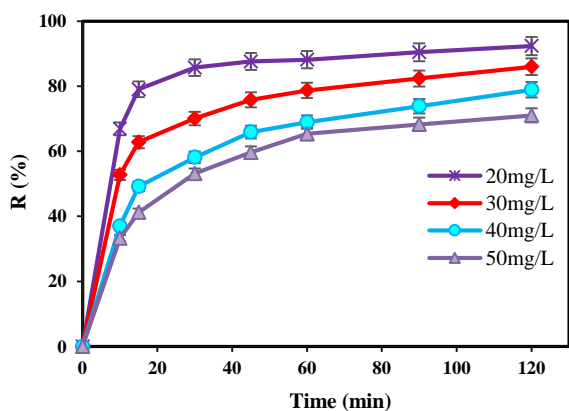
شکل ۵: (ادامه).

Figure 5: (Continued).



شکل ۶: مقایسه عملکرد کامپوزیت زیستی کربوکسی متیل سلولوز/ ZIF-67 با پلیمر اولیه در حذف مالاکیت گرین (۱۰۰ mL محلول حاوی ۲۰ mg/L مالاکیت گرین و ۴ میلی گرم کامپوزیت زیستی در pH=6).

Figure 6: Comparison of performance of carboxymethyl cellulose/ZIF-67 biocomposite with primary polymer in removing Malachite Green (100 mL solution containing 20 mg/L of MG and 4 mg of biocomposite at pH=6).



شکل ۷: تأثیر غلظت رنگزا بر مقدار حذف مالاکیت گرین (R%) توسط کامپوزیت زیستی (۱۰۰ mL محلول مالاکیت گرین و ۴ میلی گرم کامپوزیت زیستی در pH=6).

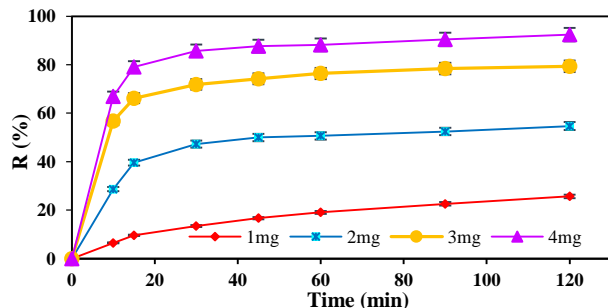
Figure 7: Effect of dye concentration on the Malachite Green removal (R%) by biocomposite (100 mL solution of MG and 4 mg of biocomposite at pH=6).

زمان تعادل فرایند جذب زمانی است که با افزایش زمان تماس، تغییر زیادی در بازده فرایند رنگبری صورت نگیرد. در این پژوهش، مقایسه عملکرد کامپوزیت زیستی کربوکسی متیل سلولوز/ ZIF-67 با پلیمر اولیه در حذف آلاینده مالاکیت گرین انجام شده است (شکل ۶). همان طور که در تصویر مشاهده می گردد قابلیت رنگبری کامپوزیت زیستی (۹۲/۳۵ درصد) از پلیمر زیستی کربوکسی متیل سلولوز (۹/۴۱ درصد) بیشتر است. علت این پدیده وجود ZIF-67 در کامپوزیت و اثر برهم کنش $\Pi-\Pi$ بخش ZIF با مولکول های آلاینده آلی می باشد. نتایج ارائه شده در نمودارهای شکل ۶ به وضوح نشان می دهد که در صد جذب تغییرات بسیار جزئی و ناچیزی دارد و جاذب در جذب آلاینده به حالت اشباع رسیده است و ادامه فرایند جذب از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست.

۳-۲-۲- تأثیر غلظت اولیه رنگزای کاتیونی مالاکیت گرین بر میزان رنگبری

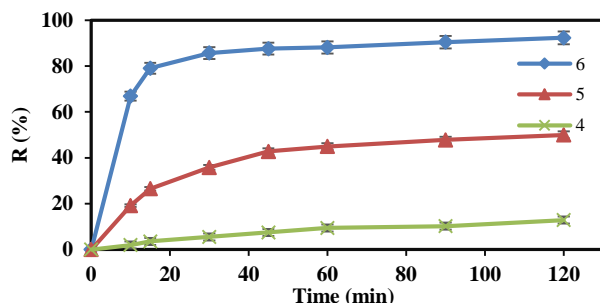
اثر غلظت محلول رنگزای کاتیونی مالاکیت گرین بر میزان جذب کامپوزیت زیستی و پلیمر اولیه کربوکسی متیل سلولوز مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، با افزایش غلظت اولیه محلول مالاکیت گرین، از ۲۰ میلی گرم بر لیتر به ۵۰ میلی گرم بر لیتر حذف رنگزا کاهش می یابد، زیرا که در غلظت رنگزای کمتر، جذب قوی رنگزا به مکان های فعال جاذبها صورت می گیرد. همچنین نسبت تعداد مولکول های آلاینده به مکان های فعال موجود در مقدار مشخص از جاذب، متعادل است که در نتیجه در غلظت های پایین تر، میزان حذف بیشتر است (۵۱، ۶۲).

غلظت رنگزا در فاز مایع مطالعه می‌شوند و توسط یک یا چند مدل ایزوترم جذب بیان می‌گردند (۶۵-۶۲).



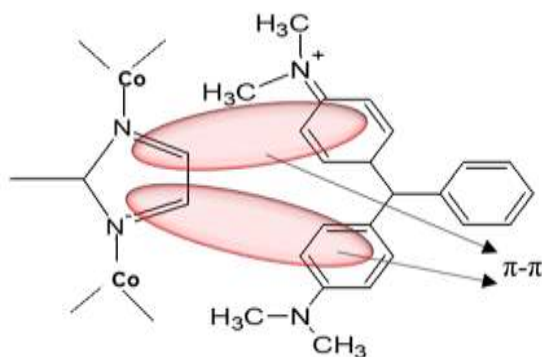
شکل ۸: بررسی تاثیر مقدار کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67 بر مقدار حذف مالاکیت گرین (۱۰۰ mL محلول حاوی ۲۰ mg/L مالاکیت گرین در pH=6).

Figure 8: The effect of CMC/ZIF-67 biocomposite dosage on the Malachite Green removal (100 mL solution containing 20 mg/L of MG at pH=6).



شکل ۹: تاثیر مقادیر pH اولیه بر میزان حذف مالاکیت گرین توسط کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67 (۱۰۰ mL محلول حاوی ۲۰ mg/L مالاکیت گرین و ۴ میلی گرم کامپوزیت زیستی).

Figure 9: The effect of initial pH on the Malachite Green removal by CMC/ZIF-67 biocomposite (100 mL solution containing 20 mg/L of MG and 4 mg of biocomposite).



شکل ۱۰: برهمکنش انباشتگی π-π کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67 با آلاینده آلی (مالاکیت گرین).

Figure 10: The π-π stacking interaction of CMC/ZIF-67 biocomposite with organic pollutant (Malachite Green).

۳-۲-۳- تاثیر مقدار جاذب بر میزان رنگبری

برای ارزیابی اثر مقدار جاذب، میزان جاذبها را از ۱ تا ۴ میلی گرم مورد بررسی قرار گرفت. ۱۰۰ میلی لیتر محلول مالاکیت گرین (۲۰ میلی گرم در لیتر) در راکتورها به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. شکل ۸ میزان حذف مالاکیت گرین (R%) در مقادیر مختلف جاذب نشان می‌دهد. با افزایش مقدار جاذب، افزایش جذب مالاکیت گرین نیز حاصل می‌شود. هر چه مقدار جاذب افزایش یابد، مکان‌های فعال سطح جاذب در دسترس تر خواهند بود (۶۵-۶۲).

۴-۲-۳- تاثیر pH محلول

برای کسب اطلاعات بیشتر در مورد تأثیر پروتونه شدن و پروتون زدایی جاذب‌های سنتز شده در فرایند جذب، میزان حذف آلاینده در چندین pH بررسی شد. مطالعات در محدوده pH=۴-۶ انجام شده است که در شکل ۹ قابل مشاهده است. این موضوع را می‌توان این گونه تفسیر کرد: از pH=۴ تا pH=۶، در شرایط اسیدی جاذب دارای چگالی بار مثبت بالایی است، بنابراین با افزایش تعداد بار مثبت جایگاه‌های فعال، دافعه الکترواستاتیکی بین سطح مولکول مالاکیت گرین و جاذب رخ می‌دهد. از سوی دیگر، H⁺ اضافی در محلول با رقابت با رنگزای کاتیونی مالاکیت گرین، جذب را کاهش می‌دهد (۶۲، ۵۱).

۵-۲-۳- سازوکارهای جذب رنگزا

برهم کنش انباشتگی π-π کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67 با آلاینده آلی (مالاکیت گرین) در شکل ۱۰ ارائه شده است. فعل و انفعالات الکترواستاتیک، آب‌گریزی، برهم کنش انباشتگی π-π و پیوند هیدروژنی سازوکارهایی هستند که برای جذب آلاینده‌های آلی توسط چارچوب‌های فلز-آلی توضیح داده شده‌اند (۲۱-۱۷). وجود حلقه‌های ایمیدازول در ساختار ZIF-67 به عنوان لیگاند می‌تواند یکی از دلایل اصلی ظرفیت جذب بالای چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولی باشد. با توجه به پیوندهای دوگانه در حلقه‌های ایمیدازول، برهم کنش‌های انباشتگی π-π با حلقه‌های آروماتیک مالاکیت گرین رخ می‌دهد. این فعل و انفعال خاص، چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولی و کامپوزیت آنها را قادر می‌سازد تا ظرفیت بالای مالاکیت گرین را جذب کنند (۵۱).

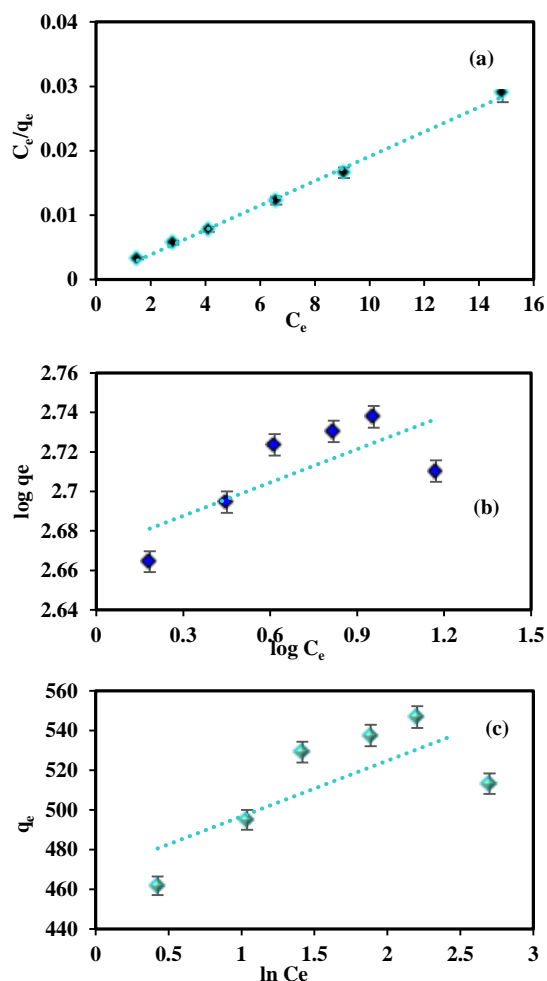
۶-۲-۳- ایزوترم جذب رنگزا

ایزوترم جذب، خواص جذبی و داده‌های تعادلی می‌باشند و نحوه واکنش آلاینده‌ها با جاذب را توصیف می‌نمایند و در بهینه‌سازی مقدار جاذب مصرفی نقش مهمی ایفا می‌کند. بررسی ظرفیت تعادلی جذب، برای یک پیش بینی قابل اطمینان در عوامل موثر بر جذب و مقایسه کمی رفتار جذبی، برای هر سیستم الزامی می‌باشد. بررسی ظرفیت تعادلی جذب، برای یک پیش‌بینی قابل اطمینان در عوامل موثر بر جذب و مقایسه کمی رفتار جذبی، برای هر سیستم الزامی می‌باشد. ایزوترم تعادلی جذب سطحی با رسم غلظت رنگزا در فاز جامد در مقابل

جدول ۳: ضرایب ایزوترم جذب آلاینده توسط کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67.

Table 3: Isotherm constants of pollutant adsorption by CMC/ZIF-67 biocomposite.

Langmuir		
Q_0	K_L	R^2
526	0.0105	0.9972
Freundlich		
$1/n$	K_F	R^2
0.0630	468	0.5476
Tempkin		
B_T	K_T	R^2
28.059	17948193	0.5385



شکل ۱۱: ایزوترم جذب رنگزا بر روی کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67 (a) لانگمویر، (b) فروندلیش و (c) تمپکین.

Figure 11: Dye adsorption isotherm on CMC/ZIF-67 biocomposite (a) Langmuir, (b) Freundlich, and (c) Tempkin.

ایزوترم جذب لانگمویر بر پایه جذب تک لایه‌ای روی مکان‌های جذب همگن و دارای انرژی‌های برابر و همسان استوار است. فرم خطی ایزوترم لانگمویر به صورت رابطه ۱ می‌باشد (۶۲).

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

که در آن q_e (mg/g) مقدار آلاینده جذب‌شده در حالت تعادل، Q_0 (mg/g) حداکثر آلاینده جذب‌شده روی جاذب تحت شرایط موجود، K_L (L/mg) ثابت لانگمویر و C_e (mg/L) غلظت آلاینده در حالت تعادل می‌باشد. منظور از Q_0 تعداد کل مکان‌های جذب است و q_e نیز براساس تعداد مکان‌هایی که در واقع توسط ماده جذب شده در غلظت C_e اشغال شده‌اند، تفسیر می‌گردد. با رسم نمودار C_e/q_e در مقابل C_e خط راستی بدست می‌آید که شیب آن $1/Q_0$ و عرض از مبدأ آن $1/K_L Q_0$ می‌باشد. ایزوترم فروندلیش^۲ بر مبنای جذب یک لایه‌ای روی مکان‌های جذب ناهمگن و دارای انرژی‌های نابرابر و غیرهمسان می‌باشد و به صورت رابطه ۲ ارائه می‌گردد:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

که در آن K_F و $1/n$ ثابت‌های فروندلیش هستند که به ترتیب مربوط به ظرفیت جذب در واحد غلظت و شدت جذب جاذب می‌باشند. رابطه ۳ ایزوترم تمپکین^۳ را بیان می‌دارد که در آن ثابت پیوند تعادلی K_T (1/mol) به حداکثر پیوند جذب و B_T به گرمای جذب مربوط می‌شود. فرم خطی معادله ایزوترم تمپکین به صورت رابطه ۳ می‌باشد.

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (3)$$

در این پژوهش، ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیش و تمپکین زمانی که مقدار جاذب در محلول فاکتور متغیر، بررسی شده است. تاثیر مقدار جاذب بر ضرایب ایزوترم‌های مختلف در جذب آلاینده با کامپوزیت CMC/ZIF-67 در جدول ۳ و به صورت نمودار در شکل ۱۱ ارائه شده است. ضرایب ایزوترم شامل Q_0 ، K_L ، $1/n$ ، K_F ، B_T ، K_T می‌باشد. نتایج نشان دادند که جذب آلاینده با کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67 از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌نماید.

۳-۲-۷- سینتیک جذب رنگزا

مطالعه سینتیک برای بدست آوردن اطلاعاتی درباره عوامل موثر بر سرعت واکنش الزامی می‌باشد.

³ Tempkin

¹ Langmuir

² Freundlich

مدل‌های مختلف سینتیک مانند سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای برای مطالعه فرآیند جذب استفاده می‌گردند (۶۲-۶۵).

معادله سینتیک مرتبه اول به طور کلی مطابق رابطه ۴ می‌باشد.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (۴)$$

که در آن q_t (mg/g) مقدار رنگزای جذب شده در زمان t (min) و k_1 (1/min) ثابت سرعت تعادلی سینتیک مرتبه اول می‌باشد. معادله سینتیک مرتبه دوم به صورت رابطه ۵ بیان می‌شود.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (۵)$$

که k_2 (g/mg.min) ثابت سرعت تعادلی معادله سینتیک مرتبه دوم است.

در مدل نفوذ درون ذره‌ای، جذب سطحی یک فرایند چندمرحله‌ای شامل انتقال مولکول‌های حل‌شونده از فاز آبی به سطح ذرات جامد و سپس نفوذ مولکول‌های حل‌شونده به داخل حفرات (مرحله کند و تعیین‌کننده سرعت) می‌باشد. مدل سینتیک نفوذ درون ذره‌ای را می‌توان با استفاده از معادله زیر بیان نمود:

$$q_t = k_p t^{1/2} + I \quad (۶)$$

از مبداء است. در این پژوهش، با تغییر مقدار جاذب ضرایب معادلات سینتیک مرتبه اول، مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای برای جذب آلاینده با کامپوزیت CMC/ZIF-67 در جدول ۴ و به صورت نمودار در شکل ۱۲ نشان داده شده است. نتایج جذب آلاینده روی کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67 نشان می‌دهد که با تغییر مقدار جاذب فرآیند جذب سطحی از سینتیک مرتبه دوم پیروی می‌کند. نتایج سینتیک جذب رنگزا نشان داد رنگبری از سینتیک مرتبه دوم پیروی کرده است (۶۲).

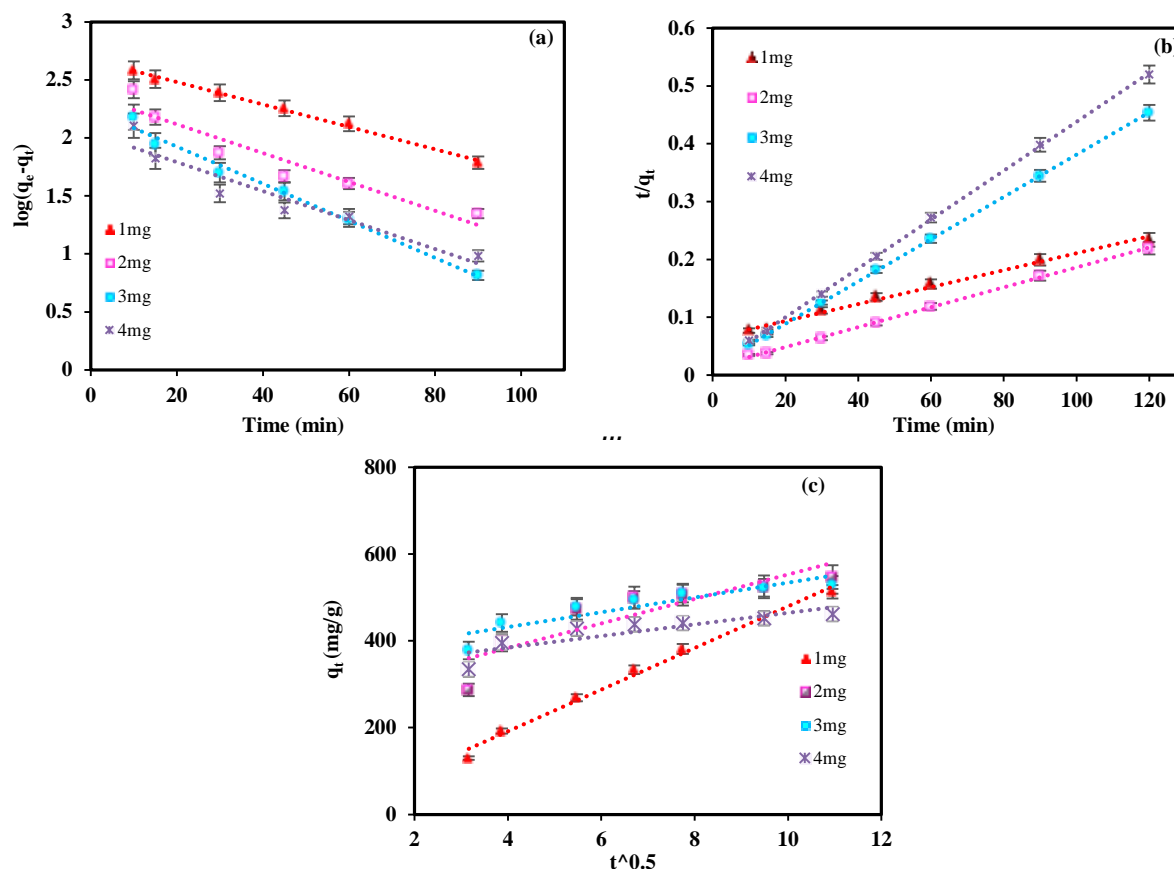
۳-۲-۸- قابلیت استفاده مجدد جاذب

کارایی اقتصادی و عملکردی یک جاذب به طور قابل توجهی به پایداری و توانایی آن در جذب مکرر آلاینده‌ها بستگی دارد. جاذب کامپوزیتی سنتز شده عملکرد جذب قابل اعتماد و کافی را در سه چرخه نشان می‌دهد و قابلیت حذف رنگزا ۹۲/۳۵، ۸۹/۳۱ و ۸۶/۷۳ در صد را در دوره‌های استفاده متوالی حفظ می‌کند. نتایج نشان داد جاذب سنتز شده قابلیت بازیابی دارد.

جدول ۴: ضرایب سینتیک جذب رنگزا توسط کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67.

Table 4: Kinetic constants of dye adsorption by CMC/ZIF-67 biocomposite.

Pseudo-first order			
Dosage	q_e	k_1	R^2
1 mg	473.8054	0.0223391	0.9957
2 mg	232.1133	0.0285572	0.9045
3 mg	110.1793	0.0287875	0.9056
4 mg	178.1148	0.0373086	0.9639
Pseudo-second order			
Dosage	q_e	k^2	R^2
1 mg	666.6667	3.5E-05	0.9914
2 mg	588.2353	0.000205	0.9989
3 mg	270.2703	0.000878	0.9999
4 mg	238.0952	0.001145	0.9998
Intraparticle diffusion			
Dosage	k_p	I	R^2
1 mg	47.991	0.6011	0.9917
2 mg	28.144	271.17	0.779
3 mg	16.973	364.19	0.8198
4 mg	13.287	331.61	0.7504



شکل ۱۲: سینتیک جذب رنگزا بر روی کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67 (الف) شبه مرتبه اول، (ب) شبه مرتبه دوم و (ج) نفوذ درون ذره‌ای.
 Figure 12. Kinetics of dye adsorption on CMC/ZIF-67 biocomposite (a) pseudo-first order, (b) pseudo-second order, and (c) intraparticle diffusion.

رنگبری در غلظت‌های ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ mg/L با کامپوزیت به ترتیب ۹۲/۳۵، ۸۵، ۷۹ و ۷۱ درصد بود. وجود حلقه‌های ایمیدازول در ساختار ZIF-67 به عنوان لیگاند می‌تواند یکی از دلایل اصلی ظرفیت جذب بالای چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولی باشد. با توجه به پیوندهای دوگانه در حلقه‌های ایمیدازول، برهم‌کنش‌های انباشتگی $\pi-\pi$ با حلقه‌های آروماتیک مالاکیت گرین رخ می‌دهد. این فعل و انفعال خاص، چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولی و کامپوزیت آنها را قادر می‌سازد تا ظرفیت بالای مالاکیت گرین را جذب کنند. ایزوترم و سینتیک جذب رنگزا با کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67 از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی کرد.

تقدیر و تشکر

این مقاله مستخرج از پایان نامه خانم سحر آیار دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه گیلان و پژوهشگاه رنگ می‌باشد. از هر دو موسسه تقدیر و تشکر می‌شود.

تعارض منافع

در این مقاله هیچگونه تعارض منافی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، چارچوب فلز-آلی ZIF-67 و کامپوزیت زیستی کربوکسی متیل سلولز/ ZIF-67 (CMC/ZIF-67) سنتز و شناسایی شد. مواد سنتز شده با آنالیزهای گوناگون تایید شدند. سپس کربوکسی متیل سلولز و کامپوزیت زیستی CMC/ZIF-67 برای حذف آلاینده آلی مالاکیت گرین استفاده شدند. مقایسه عملکرد کامپوزیت زیستی کربوکسی متیل سلولز/ ZIF-67 با پلیمر اولیه نشان داد که قابلیت رنگبری کامپوزیت زیستی (۹۲/۳۵ درصد) از پلیمر کربوکسی متیل سلولز (۹/۴۱ درصد) بیشتر است. با افزایش مقدار جاذب، افزایش جذب مالاکیت گرین نیز حاصل می‌شود. هر چه مقدار جاذب افزایش یابد، مکان‌های فعال در دسترس‌تر سطح جاذب بیشتر شد و میزان جذب افزایش یافت. بهترین میزان در $\text{pH} = 6$ مشاهده شد و با افزایش غلظت رنگزا میزان رنگبری کاهش یافت، زیرا در غلظت کمتر رنگزا، جذب قوی رنگزا به مکان‌های فعال جاذب‌ها صورت می‌گیرد و همچنین نسبت تعداد مولکول‌های آلاینده به مکان‌های فعال موجود در مقدار مشخص از جاذب، متعادل است. در نتیجه در غلظت‌های پایین‌تر، میزان جذب بهتر بود. میزان رنگبری در مقادیر ۱، ۲، ۳ و ۴ میلی گرم از جاذب کامپوزیتی به ترتیب ۲۵، ۵۴، ۷۹ و ۹۲/۳۵ درصد شد. میزان

۵- مراجع

- Hasan Z, Jung SH. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (mofs): plausible mechanisms for selective adsorptions. *J Hazard Mater.* 2015;283:329-339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.046>.
- Holkar CR, Jadhav AJ, Pinjari DV, Mahamuni NM, Pandit AB. a critical review on textile wastewater treatments: possible approaches, *J Environ Manage.* 2016;182:351-366. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>.
- Hunger K. Industrial dyes further of interest. Wiley Online Library, Dec 2002.
- Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM. Dye And Its Removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Adv. Colloid Interf Sci.* 2014;209:172-184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
- Safardastgerdi M, Ardejani FD, Mahmoodi NM, Lignocellulosic biomass functionalized with EDTA dianhydride for removing Cu (II) and dye from wastewater: Batch and fixed-bed column adsorption. *Miner Eng.* 2023;204:108423. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108423>.
- Dos Santos AB, Cervantes FJ, Van Lier JB. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresour Technol* 2007;98:2369-2385. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.013>
- Katheresan V, Kansedo J, Lau SY. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A Review, *J Environ Chem Eng.* 2018;6:4676-4697. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>
- Mahmoodi NM. Photocatalytic degradation of textile dyes using ozonation and magnetic nickel ferrite nanoparticle, *Prog Color Colorants Coat.* 2016;9:163-171. <https://doi.org/10.30509/pccc.2016.75883>
- Saleh IA, Zouari N, Al-Ghouti MA, Removal of pesticides from water and wastewater: chemical, physical and biological treatment approaches. *Environ Technol Innovat.* 2020;19:1-12. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101026>.
- 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 Interf Sci.* 2024;654:495-522. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.10.060>.
- Zeng Q, Liu Y, Xu Y, Li R, Hong H, Shen L, Lin H. Facile Synthesis of 2D TiO₂@Mxene Composite Membrane With Enhanced Separation And Antifouling Performance, *J Memb Sci.* 2021;640:1-9. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119854>.
- Huang Z, Liu J, Liu Y, Xu Y, Li R, Hong H, Shen L, Lin H, Liao BQ. Enhanced permeability and antifouling performance of polyether sulfone (PES) membrane via elevating magnetic Ni@Mxene nanoparticles to upper layer in phase inversion process. *J Memb Sci.* 2021;623:1-10. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119080>.
- Waheed A, Kazi IW, Manzar MS, Ahmad T, Mansha M, Ullah N, Blaisi NIA. Ultrahigh and efficient removal of Methyl Orange, Eriochrom Black T and Acid Blue 92 by triazine based cross-linked polyamine resin: Synthesis, isotherm and kinetic studies. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2020;607:1-12. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125472>.
- Hu H, Liang W, Zhang Y, Wu S, Yang Q, Wang Y, Zhang M, Liu Q. Multipurpose use of a corncob biomass for the production of polysaccharides and the fabrication of a biosorbents. *ACS Sustain Chem Eng.* 2018;6:3830-3839. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04179>.
- 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>.
- Aris AZ, Hir ZAM, Razak MR, Metal-organic frameworks (MOFs) for the adsorptive removal of selected endocrine disrupting compounds (EDCS) from aqueous solution: a review, *Appl. Mater. Today,* 2020;21:1-26. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100796>.
- Dutta S, Gupta B, Srivastava SK, Gupta AK, Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review, *Mater Adv.* 2021;2:4497-4531. <https://doi.org/10.1039/D1MA00354B>
- Arora R, Adsorption of heavy metals-a review, *Mater Today Proceed.* 2019;18:4745-4750. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.462>.
- Rudi NN, Muhamad MS, Chuan LT, Alipal J, Omar S, Hamidon N, Hamid NHA, Sunar NM, Ali R, Harun H, Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents, *Heliyon.* 2020;6:1-9. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05049>.
- Dhaka S, Kumar R, Deep A, Kurade MB, Ji SW, Jeon BH, Metal-organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments. *Coord Chem Rev.* 2019;380:330-352. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.003>.
- Mahmoodi NM, Synthesis of amine-functionalized magnetic ferrite nanoparticle and its dye removal ability, *J Environ Eng.* 2013;139:1382-1390. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000763](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000763).
- Bagheri A, Hoseinzadeh H, Mahmoodi NM, Hayati B, 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>.
- Ho YS, Mckay G, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Saf Environ Prot.* 1998;76:183-191. <https://doi.org/10.1205/095758298529326>.
- Sarma GK, Gupta SS, Bhattacharyya KG, Removal of hazardous basic dyes from aqueous solution by adsorption onto kaolinite and acid-treated kaolinite: kinetics, isotherm and mechanistic study. *SN Appl Sci.* 2019;1:211. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0216-y>.
- Mahmoodi NM, Oveisi M, Bakhtiari M, Hayati B, Shekarchi AA, Bagheri A, Rahimi S, Environmentally friendly ultrasound-assisted synthesis of magnetic zeolitic imidazolate framework - graphene oxide nanocomposites and pollutant removal from water, *J Mole Liq.* 2018;282:115-130. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.139>.
- Soroush S, Mahmoodi NM, Mohammadnezhad B, Karimi A, Activated carbon (AC)- Metal-organic framework (MOF) composite: Synthesis, characterization and dye removal. *Korean J Chem Eng.* 2022;39:2394-2404.

- <https://doi.org/10.1007/s11814-022-1100-9>.
27. Mahmoodi NM, Surface modification of magnetic nanoparticle and dye removal from ternary systems, *J Ind Eng Chem.* 2020;27:251-259. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.042>.
 28. Kuppler RJ, Timmons DJ, Fang QR, Li JR, Makal TA, Young MD, Yuan D, Zhao D, Zhuang W, Zhou HC, Potential applications of metal-organic frameworks. *Coord Chem Rev.* 2009;253:3042-3066. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.05.019>.
 29. Corma A, García H, Xamena FLI, Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Chem Rev.* 2010;110:4606-4655. <https://doi.org/10.1021/cr9003924>.
 30. Zhou HCJ, Kitagawa S, Metal-organic frameworks (MOFs). *Chem Soc Rev.* 2014;43:5415-5418. <https://doi.org/10.1039/C4CS90059F>.
 31. Guillerm V, Kim D, Eubank JF, Luebke R, Liu X, Adil K, Lah MS, Eddaoudi M, A supermolecular building approach for the design and construction of metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev.* 2014;43:6141-6172. <https://doi.org/10.1039/C4CS00135D>.
 32. Yekkezare H, Tajik H, Mahmoodi N.M, Green halogenation of aromatic compounds using environmentally friendly synthesized rod-like metal-organic framework (MIL-88A) catalyst. *J Mol Struc.* 2023;1285:135454. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135454>.
 33. Czaja AU, Trukhan N, Müller U, Industrial applications of metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev.* 2009;38:1284-1293. <https://doi.org/10.1039/B804680H>.
 34. Jiang J, Recent development of in silico molecular modeling for gas and liquid separations in metal-organic frameworks. *Current Opinion Chem Eng.* 2012;1:138-144. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2011.11.002>.
 35. Yaghi OM, O'Keeffe M, Ockwig NW, Chae HK, Eddaoudi M, Kim J, Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* 2003;423:705-714. <https://doi.org/10.1038/nature01650>.
 36. Gangu KK, Maddila S, Mukkamala SB, Jonnalagadda SB, A review on contemporary metal-organic framework materials. *Inorganica Chimica Acta.* 2016;446:61-74. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.02.062>.
 37. Furukawa H, Cordova KE, O'keeffe M, Yaghi OM, The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Sci.* 2013;341:1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>.
 38. Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, Millange F, Dutour J, Surblé S, Margiolaki I, A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science.* 2005;309:2040-2042. <https://doi.org/10.1126/science.1116275>.
 39. Jung SH, Lee JH, Forster PM, Férey G, Cheetham AK, Chang JS, Microwave Synthesis of hybrid inorganic-organic porous materials: phase-selective and rapid crystallization. *Chem A European J.* 2006;2:7899-7905. <https://doi.org/10.1002/chem.200600270>.
 40. Braga D, Crzzi M, Johansson A, Polito M, Rubini K, Grepioni F, Simple and Quantitative Mechanochemical Preparation of a Porous Crystalline Material Based on a 1D Coordination Network for Uptake of Small Molecules. *Angewandte Chemie.* 2006;118:148-152. <https://doi.org/10.1002/anie.200502597>.
 41. Beldon PJ, Fábíán L, Stein RS, Thirumurugan A, Cheetham AK, Frišćić T, Rapid room-temperature synthesis of zeolitic imidazolate frameworks by using mechanochemistry. *Angewandte Chemie.* 2010;122:9834-9837. <https://doi.org/10.1002/anie.201005547>.
 42. Fang QR, Zhu GS, Jin Z, Ji YY, Ye JW, Xue M, Yang H, Wang Y, Qiu SL, Mesoporous metal-organic framework with rare etb topology for hydrogen storage and dye assembly. *Angewandte Chemie.* 2007;119:6758-6762. <https://doi.org/10.1002/anie.200700537>.
 43. Zhang J, Wu T, Chen S, Feng P, Bu X, Versatile structure-directing roles of deep-eutectic solvents and their implication in the generation of porosity and open metal sites for gas storage. *Angewandte Chemie.* 2009;48:3486-3490. <https://doi.org/10.1002/anie.200900134>.
 44. Lin Z, Slawin AM, Morris RE, Chiral induction in the ionothermal synthesis of a 3-D Coordination Polymer. *J Am Chem Soc.* 2007;129:4880-4881. <https://doi.org/10.1021/ja070671y>.
 45. Cheetham AK, Férey G, Loiseau T, Open-Framework Inorganic Materials, *Angewandte Chemie.* 1999;38:3268-3292. <https://doi.org/10.1002/anie.200701404>.
 46. Moggach SA, Bennett TD, Cheetham AK, The Effect of Pressure on ZIF-8: Increasing Pore Size with Pressure and the Formation of a High-Pressure Phase at 1.47 GPa, *Angewandte Chemie.* 2009;48:7087-7089. <https://doi.org/10.1002/anie.200902643>.
 47. Gong Y, Zhou YC, Yang H, Zhang HX, Proserpio DM, Zhang J, A new approach towards tetrahedral imidazolate frameworks for high and selective CO₂ Uptake, *Chem Commun.* 2011;47:5828-5830. <https://doi.org/10.1039/C1CC10829H>.
 48. B Chen, Z Yang, Y Zhu, Y Xia, Zeolitic Imidazolate Framework Materials: Recent Progress In Synthesis And Applications, *J Mater Chem A.* 2014;2:16811-16831. <https://doi.org/10.1039/C4TA02984D>.
 49. Tranchemontagne DJ, Hunt JR, Yaghi OM, Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF0, *Tetrahedron.* 2008;64:8553-8557. <https://doi.org/10.1039/C4TA02984D>.
 50. Zhang Z, Jin H, Zhu J, Li W, Zhang C, Zhao J, Luo F, Sun Z, Mu S, 3D flower-like ZnFe-ZIF derived hierarchical Fe, N-Codoped carbon architecture for enhanced oxygen reduction in both alkaline and acidic media, and zinc-air battery performance, *Carbon.* 2020;161:502-509. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.108>.
 51. Rabeie B, Mahkam M, Mahmoodi NM, Lan CQ, Graphene quantum dot incorporation in the zeolitic imidazolate framework with sodalite (SOD) Topology: Synthesis and improving the adsorption ability in liquid phase, *J Environ Chem Eng.* 2021;9:106303. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106303>.
 52. Haque E, Lee JE, Jang IT, Hwang YK, Chang JS, Jegal J, Jung SH, Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates, *J Hazard Mater.* 2010; 181:535-542. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.047>.
 53. Hasan Z, Tong M, Jung BK, Ahmed I, Zhong C, Jung SH, Adsorption of pyridine over amino-functionalized metal-organic frameworks: attraction via hydrogen bonding versus base-base repulsion, *J Phys Chem C.* 2014;118:21049-21056. <https://doi.org/10.1021/jp507074x>.
 54. Martinez CR, Iverson BL, Rethinking the term "pi-Stacking", *Chem Sci.* 2012;3:2191-2202. <https://doi.org/10.1039/C2SC20045G>.
 55. Shahmansoori M, Yaghmaei S, Mahmoodi NM, Zeolitic imidazolate framework biocomposite as a visible light-

- assisted photocatalyst: Synthesis (in-situ and blending), regeneration, and decolorization of Malachite Green. *J Ind Eng Chem*. 2023;128:472-486. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.08.011>.
56. Khan NA, Jung BK, Hasan Z, Jhung SH, Adsorption and removal of phthalic acid and diethyl phthalate from water with zeolitic imidazolate and metal-organic frameworks, *J Hazard Mater*. 2015;282:194–200. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.047>.
 57. Mahmoodi NM, Oveisi M, Taghizadeh A, Taghizadeh M, Synthesis of pearl necklace-like ZIF-8@chitosan/PVA nanofiber with synergistic effect for recycling aqueous dye removal. *Carbohydrate Polym*. 2020;227:115364. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115364>.
 58. Rabeie B, Mahmoodi NM, Hierarchical ternary titanium dioxide decorated with graphene quantum dot/ZIF-8 nanocomposite for the photocatalytic degradation of doxycycline and dye using visible light, *J Water Process Eng*. 2023;54:103976. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103976>.
 59. Shahsavari M, Mortazavi M, Tajik S, Sheikhshoae I, Beitollahi H, Synthesis and characterization of Go/ZIF-67 nanocomposite: investigation of catalytic activity for the determination of Epinine in the presence of Dobutamine, *Micromachines* 2022;13:88. <https://doi.org/10.3390/mi13010088>.
 60. Hu Y, Song X, Zheng Q, Wang J, Pei J, Zeolitic Imidazolate Framework-67 for shape stabilization and enhanced thermal stability of paraffin-based phase change materials, *RSC Adv*. 2019;9:9962-9967. <https://doi.org/10.1039/C9RA00874H>.
 61. Mondal MIH, Yeasmin MS, Rahman MS, Preparation of food grade carboxymethyl cellulose from corn husk agrowaste, *Int J Biol Macromol*. 2015;79:144–150. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.04.061>.
 62. Crini G, Badot PM, Application of Chitosan, A Natural Aminopolysaccharide, For dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review, *Prog Polym Sci*. 2008;33:399-447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>.
 63. Rahimi Aqdam S, Otzen DE, Mahmoodi NM, Morshedi D, Adsorption of azo dyes by a novel bio-nanocomposite based on whey protein nanofibrils and nano-clay: Equilibrium isotherm and kinetic modeling. *J Colloid Interf Sci*. 2021;602:490-503. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.174>.
 64. Mokhtari-Shourijeh Z, Langari S, Montazerghaem L, Mahmoodi NM, Synthesis of porous aminated PAN/PVDF composite nanofibers by electrospinning: Characterization and Direct Red 23 removal. *J Environ Chem Eng*. 2020;8:103876. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103876>.
 65. Rabeie B, Mahmoodi NM, Mahkam M, Morphological diversity effect of graphene quantum dot/MIL88A(Fe) composites on dye and pharmaceuticals (tetracycline and doxycycline) removal. *J Environ Chem Eng*. 2022;10:108321. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108321>.

How to cite this article:

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].