

"بهبود خواص ساختاری و عملکرد جذب ZIF-67 از طریق سنتز در متانول و دمای محیط برای حذف رودامین B"

زهرا مختاری شور یجه، مهدی اردجمند^{*}، نیاز محمد محمودی، عادلہ قلی پور کنعانی، فریال نصر تی نیا

(الف) دانشکده مهندسی شیمی، واحد جنوب تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

(ب) پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران

(ج) دانشکده مهندسی نساجی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

نویسنده مسئول

دکتر مهدی اردجمند (ایمیل: m_arjmand@azad.ac.ir)

چکیده:

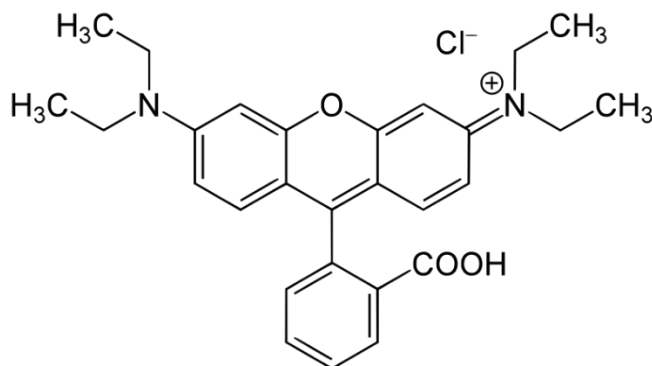
در این پژوهش، چارچوب فلزی-آلی مبتنی بر کبالت (ZIF-67) با استفاده از متانول به عنوان حلال، از طریق یک روش سنتز در دمای محیط تهیه شد. انتخاب متانول به عنوان حلال نقش کلیدی در کنترل مورفولوژی، اندازه ذرات و یکنواختی توزیع آن‌ها ایفا کرد. حضور متانول در فرآیند سنتز با بهبود فرآیندهای هسته‌زایی و رشد بلورها، منجر به کاهش اندازه ذرات و بهبود پراکندگی آن‌ها شد. ویژگی‌های ساختاری و مورفولوژیکی ZIF-67 سنتز شده با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که استفاده از متانول تأثیر قابل توجهی بر کاهش اندازه و افزایش یکنواختی ذرات دارد. کارایی ZIF-67 در جذب رودامین B مورد ارزیابی قرار گرفت و ظرفیت جذب 11.31 میلی گرم بر گرم و درصد حذف 90.56٪ تحت شرایط بهینه به دست آمد. این آزمایش‌ها در pH برابر 7، دوز جاذب 0.02 گرم، غلظت اولیه رودامین B معادل 5 میلی گرم بر لیتر و زمان تماس 180 دقیقه انجام شد. بررسی فرآیند جذب نشان داد با افزایش دما افزایش می یابد میزان حذف رودامین بی افزایش می یابد، که بیانگر ماهیت گرماگیر فرآیند جذب می باشد. این امر نشان می دهد که افزایش دما، کارایی جذب را بهبود بخشیده و فرآیند به طور ذاتی به جذب انرژی از محیط نیاز دارد

. **کلمات کلیدی:** ZIF-67، چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs)، متانول، سنتز در دمای محیط، جذب رودامین B، فرآیند گرماگیر

1. مقدمه:

در دهه‌های اخیر، آلودگی آب به یکی از مهم‌ترین چالش‌های محیط‌زیستی جهان تبدیل شده است، که ایجاد نگرانی‌های گسترده‌ای در سطح بین‌المللی دارد. پیش‌بینی‌ها نشان می‌دهد که تا سال 2030، تقریباً نیمی از جمعیت جهان با محدودیت‌هایی در دسترسی به آب تمیز مواجه خواهند شد. تخلیه نامنظم فاضلاب‌های صنعتی و خانگی به منابع آب جهانی، به بحران آبی نزدیک شده است. به‌طور عمده، رنگ‌های مصنوعی و فلزات سنگین به دلیل خصوصیات غیرقابل تجزیه و ذخیره‌سازی بیولوژیکی، به‌عنوان آلاینده‌های صنعتی گسترده شناخته می‌شوند که نگرانی‌های عمیقی در زمینه محیط زیست و بهداشت عمومی ایجاد کرده‌اند [1]. صنایع نساجی با دفع حجم قابل توجهی از پساب‌های سمی حاوی رنگ، به کاهش نفوذ نورافکن در آب و تأثیرات مخربی بر روی اکوسیستم‌های آبی که شامل افتراق فتوتاکتیک فوتوسنتزی اکوسیستم‌های آبی و نباتات آبزیان در آب است، منجر شده است [1, 2]. این آلاینده‌ها همچنین اثرات مخربی بر روی سلامتی انسان دارند، حدود 20٪ از بیماری‌های درمان ناپذیر مرتبط با یون‌های فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی است. استفاده انسان از رنگ‌های نساجی معمولاً از طریق بلع یا تنفس ذرات گرد و غبار رخ می‌دهد. رنگ‌های مصنوعی آزو که بیشتر رنگ‌های نساجی مصنوعی را تشکیل می‌دهند، به دلیل افزایش سمیت محیطی، سرطان‌زا و جهش‌زا شناخته می‌شوند. تحقیقات علمی به طور قاطع نشان می‌دهد که برخی از رنگ‌ها با ایجاد شرایط مختلف، به بروز برخی از بیماری‌های انسانی، از جمله سرطان مثانه، سرطان در ناحیه طحال و کبد در حیوانات مرتبط است. قرار گرفتن در معرض رنگ‌های منجر به بروز برخی از بیماری‌هایی مانند عفونت مثانه، اگزما، ناتوانی کلیه، تحریک و التهاب بینی، آسم و یا واکنش‌های آلرژیک دیگر می‌گردد. در سال‌های اخیر، تلاش‌های بسیار زیادی برای کاهش یا از بین بردن استفاده و تولید مواد خطرناک انجام شده است [3]. رنگ‌ها اولین آلاینده‌های شناخته‌شده در فاضلاب‌ها و به ویژه انواع صنعتی آن‌ها به شمار می‌آیند. بیشتر از صد هزار نوع رنگ‌ها در جهان وجود دارد، به طوری که 105 تن از این رنگ‌ها هر سال توسط صنایع نساجی تولید می‌شود [1-3]. رودامین B یک رنگ شیمیایی است و رنگ‌های رودامین خاصیت فلوئورسانس دارند. رنگ‌های رودامین به شدت در کاربردهای بیوتکنولوژی از قبیل میکروسکوپ فلوئورسانس و یاخته‌شناسی مورد استفاده قرار می‌گیرند و رودامین B در بیولوژی به عنوان لکه‌ی رنگی فلوئورسانس نیز استفاده می‌شود. حلالیت رودامین B در محلول اسید استیک (30 درصد حجمی) حدود 400 لیتر بر گرم است. محلول رودامین B پلاستیک را به خود جذب می‌کند و بایستی در ظروف شیشه‌ای نگهداری شود [4]. سایر خواص و مشخصات آن در جدول شماره 1 نشان داده شده است. رودامین B یک رنگ زرد تا قرمز است که به طور معمول از یک محلول 1٪ در

اتانول یا اتیل استات تهیه می‌شود. این رنگ در pH های پایین‌تر از 5.2 به رنگ زرد و در pH های بالاتر از 6.8 به رنگ قرمز تبدیل می‌شود. رودامین B حساس به نور است و باید در محلول تاریک نگهداری شود. این رنگ دارای وزن مولکولی 479.01 g/mol است و دمای ذوب آن حدود 223-225 درجه سانتیگراد است [5-7].



شکل 1: ساختار مولکولی رنگزای رودامین بی

چارچوب‌های فلز-آلی از اتصال بین یون‌ها و کالسترهای فلزی و لیگاندهای آلی ساخته می‌شوند. این چارچوب‌ها از پیوندهای کوئوردیناسیونی استفاده می‌کنند که نسبت به پیوندهای کووالانسی ضعیف‌تر هستند. این ویژگی باعث می‌شود که چارچوب‌های فلز-آلی نسبت به مواد متخلخل معمولی، مانند زئولیت‌ها یا مواد برپایه کربن، پایداری کمتری داشته باشند. اما به دلیل مزایایی از جمله ساختارهای کریستالی منحصر به فرد، تخلخل، اندازه حفره‌های قابل تنظیم و شیمی متناسب با آن، توجه بیشتری به خود جلب کرده‌اند. چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیتی (ZIFs) یک دسته از چارچوب‌های فلزی-آلی (MOF) هستند که از نظر توپولوژی با زئولیت‌های یکدست متفاوتند. این چارچوب‌ها از یون‌های فلز واسطه با تتراهدرال کوردینه تشکیل شده‌اند (مانند Zn, Cu, Co, Fe) که توسط پیوندهای ایمیدازولات به هم متصل شده‌اند [8]. با توجه به اینکه زاویه فلز-ایمیدازول-فلز در زئولیت‌ها با زاویه ۱۴۵ درجه Si-O-Si مشابه است، ZIFها دارای توپولوژی‌های زئولیت مانند هستند و یک ساختار کریستالی را نشان می‌دهند. تاکنون، بیش از ۱۵۰ ساختار ZIF با موفقیت سنتز شده‌اند که بسیاری از آن‌ها مقاوم در برابر تغییرات حرارتی و پایداری شیمیایی و تخلخل بالایی دارند [9, 10]. ZIF-67 که یک نوع چارچوب فلزی-آلی (MOF) است، از ایمیدازول‌های ۲-متیلی مشتق شده و یون‌های فلزی کبالت تشکیل می‌شود. این ماده به دلیل ویژگی‌های برجسته‌اش مانند ساختار میکرومتخلخل، سطح فعال بالا و انتخاب‌پذیری، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. ZIF-67 به دلیل

ساختار منظم و متخلخل خود، به‌طور گسترده در کاربردهای مختلفی استفاده می‌شود. این کاربردها شامل جذب گازها، جداسازی مولکولی، الکتروشیمی، کاتالیز و همچنین جذب آلاینده‌های آب از محیط‌های آلوده است [11, 12]. از آنجا که ZIF-67 دارای سطح فعال بالایی است، این ویژگی آن را به یک ماده موثر در فرآیندهای حذف آلاینده‌های آلی و فلزی از آب و فاضلاب تبدیل می‌کند. علاوه بر این، ساختار متخلخل این ماده امکان تبادل یون‌ها و مولکول‌ها را در مقیاس میکروسکوپی فراهم می‌آورد که برای واکنش‌های شیمیایی و فرایندهای جذب بسیار کارآمد است. استفاده از ZIF-67 در بهبود فرآیندهای تصفیه آب، کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و همچنین بهینه‌سازی فرآیندهای کاتالیزوری در صنعت شیمیایی و انرژی، پتانسیل بالایی را نشان می‌دهد [12, 13]. در این راستا، تحقیقات بسیاری برای بهبود خصوصیات ZIF-67 از جمله افزایش پایداری حرارتی و شیمیایی آن در شرایط محیطی مختلف و همچنین توسعه کاربردهای جدید در زمینه‌های نانوکاتالیست‌ها، ذخیره‌سازی گازها و تصفیه آب در حال انجام است [12, 13]. در این مطالعه پس از سنتز نانوذرات ZIF-67، مشخصات فیزیکی و ساختاری جاذب سنتز شده را با استفاده از تکنیک‌های XRD، SEM و FTIR بررسی شد. سپس نانوذره‌های ZIF-67 جهت حذف رنگ رودامین بی از آب و پساب مورد بررسی قرار گرفت. هدف از انجام این تحقیق را می‌توان در موارد زیر خلاصه کرد: ساخت نانوذره‌های ZIF-67، تعیین مشخصات و مورفولوژی سطحی نانوذرات، ارزیابی عملکرد جاذب در حذف آلاینده‌ها بویژه رنگ، بررسی پارامترهای محیطی مانند غلظت اولیه محلول رنگ، زمان تعادل، pH محلول بر مقدار رنگبری.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

نیتрат کبالت 6 آبه $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ، 2-متیل‌ایمیدازول $(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)$ ، ستیل تری متیل آمونیوم برمید $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br})$ از شرکت سیگما تهیه شده‌اند. رودامین بی خلوص 99٪ و متانول (CH_3OH) از شرکت مرک خریداری شده.

جدول ۱- مشخصات رنگ‌های مورد استفاده

Name	Molecular Structure	Molecular Formula	Molecular Weight (g/mol)	λ_{max}
Rhodamine B	Azo class	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$	479.02	556-557



2-2- تجهیزات آزمایشگاهی و دستگاه‌های شناسایی

جهت سنتز نانوذرات ZIF-67، از تجهیزات آزمایشگاهی شامل هیتر و استیرر و سانتریفیوژ استفاده گردید. برای اندازه‌گیری غلظت محلول‌های رودامین بی از طیف‌سنجی دو پرتوی UV/Vis مدل Lambda 25، ساخت شرکت PerkinElmer، ایالات متحده استفاده شد. گروه‌های موجود بر سطح نانوذرات با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FT-IR) و دستگاه Spectrum One، ساخت شرکت PerkinElmer (ایالات متحده)، شناسایی شدند. برای بررسی ساختار کریستالی جاذب‌ها، از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل X'pert Pro MPD، تولید شرکت PANalytical (انگلستان)، استفاده گردید.

3-2- سنتز ZIF-67

جهت سنتز ZIF-67 مقدار 0.35 گرم نمک نیترات کبالت 6 آبه و 20 میلی لیتر متانول به داخل بشر انتقال داده و به مدت 15 دقیقه بهم زده می شود. سپس 1.2 گرم 2-متیل‌ایمیدازول به همراه 0.02 گرم ستیل تری متیل آمونیوم برومید را به داخل بالن 100 میلی لیتری انتقال داده و مقدار 20 میلی متانول مقطر را به مواد داخل بالن اضافه کرده و بر روی استیرر قرار داده تا کاملاً مواد حل شوند، سپس مواد بشری را که حاوی نمک نیترات کبالت و متانول است را به مواد داخل بالن اضافه کرده و به مدت 24 ساعت در دمای محیط بر روی استیرر قرار داده می شوند. با گذشت زمان رسوب بنفش رنگ داخل بالن به وضوح دیده شده و سپس از 24 ساعت این رسوبات بوسیله سانتریفیوژ (4000 دور و 20 دقیقه) جدا کرده و رسوبات جمع آوری شده 3 بار با متانول شستشو داده شده و آون در دمای 60 درجه سانتیگراد خشک می شوند [14].

2-4- مطالعات جذب

فرآیند جذب با استفاده از ترکیبات شیمیایی دقیق و باکیفیت شامل رودامین بی، اسید کلریدریک غلیظ (HCl) و هیدروکسید سدیم (NaOH) انجام شدند. برای ارزیابی عملکرد جذب، نانوذرات ZIF-67 سنتز شده با غلظت‌های مختلف از رودامین بی (5، 6، 7 و 8 میلی گرم / لیتر) در محلول‌های آبی تحت شرایط آزمایشگاهی مختلف قرار گرفتند. تأثیر پارامترهای مختلف شامل pH محلول (3، 5،

7 و 9)، زمان تماس (180 دقیقه)، دما (25، 35 و 45 درجه سانتی گراد) 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 پارامترهای جذب بر درصد و ظرفیت جذب مورد بررسی قرار گرفت [15, 16].

پارامترهای مورد مطالعه قرار گرفته مقدار نانو ذره ZIF-67، غلظت رنگزا، pH، زمان تماس، ایزوترم و سنتیک می‌باشد. از اسپکتروفتومتر UV تک پرتویی (CE-CIT CE 2021) برای اندازه‌گیری جذب با استفاده از سل به طول یک سانتی متر بهره برده شد. میزان رنگبری (Removal %) بعنوان تابعی از زمان بر اساس معادله 1 تعریف می‌شود که C_0 و C به ترتیب غلظت ماده رنگزا در $t=0$ و $t=t$ است [17]:

$$Removal\% = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

. ظرفیت جذب در هر زمان معین (q_t) و در تعادل (q_e) میلی گرم بر گرم با استفاده از معادلات زیر محاسبه شد [17]:

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

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

در اینجا، C_0 ، C_t و C_e به ترتیب نشان‌دهنده غلظت‌های اولیه، در زمان مشخص و تعادلی رودامین بی (میلی گرم بر لیتر) هستند؛ m جرم جاذب مورد استفاده (میلی گرم) و V حجم محلول رودامین بی (میلی لیتر) می‌باشد.

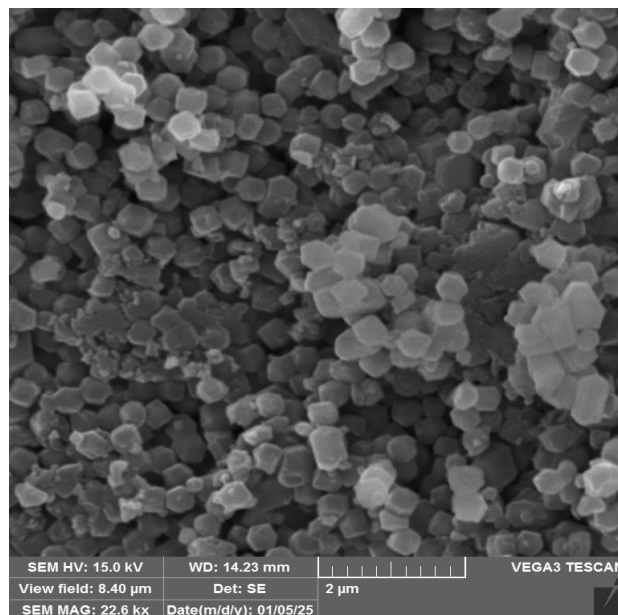
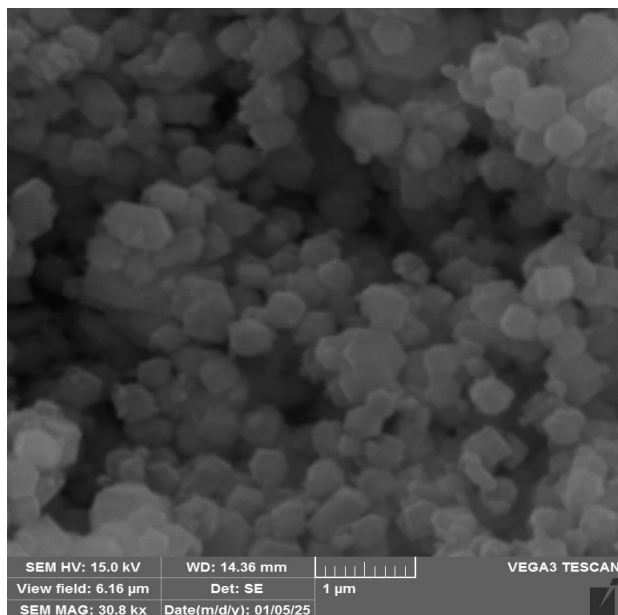
3- نتایج و بحث

3-1- بررسی ویژگی های نانوذرات ZIF-67

خصوصیات مورفولوژی نانوذرات ZIF-67 به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. در تصاویر SEM، مشاهده می‌شود که ذرات ZIF-67 دارای ساختار مکعبی شکل هستند که این نشان‌دهنده ترتیب و یکنواختی در ساختار آنها است. همچنین،

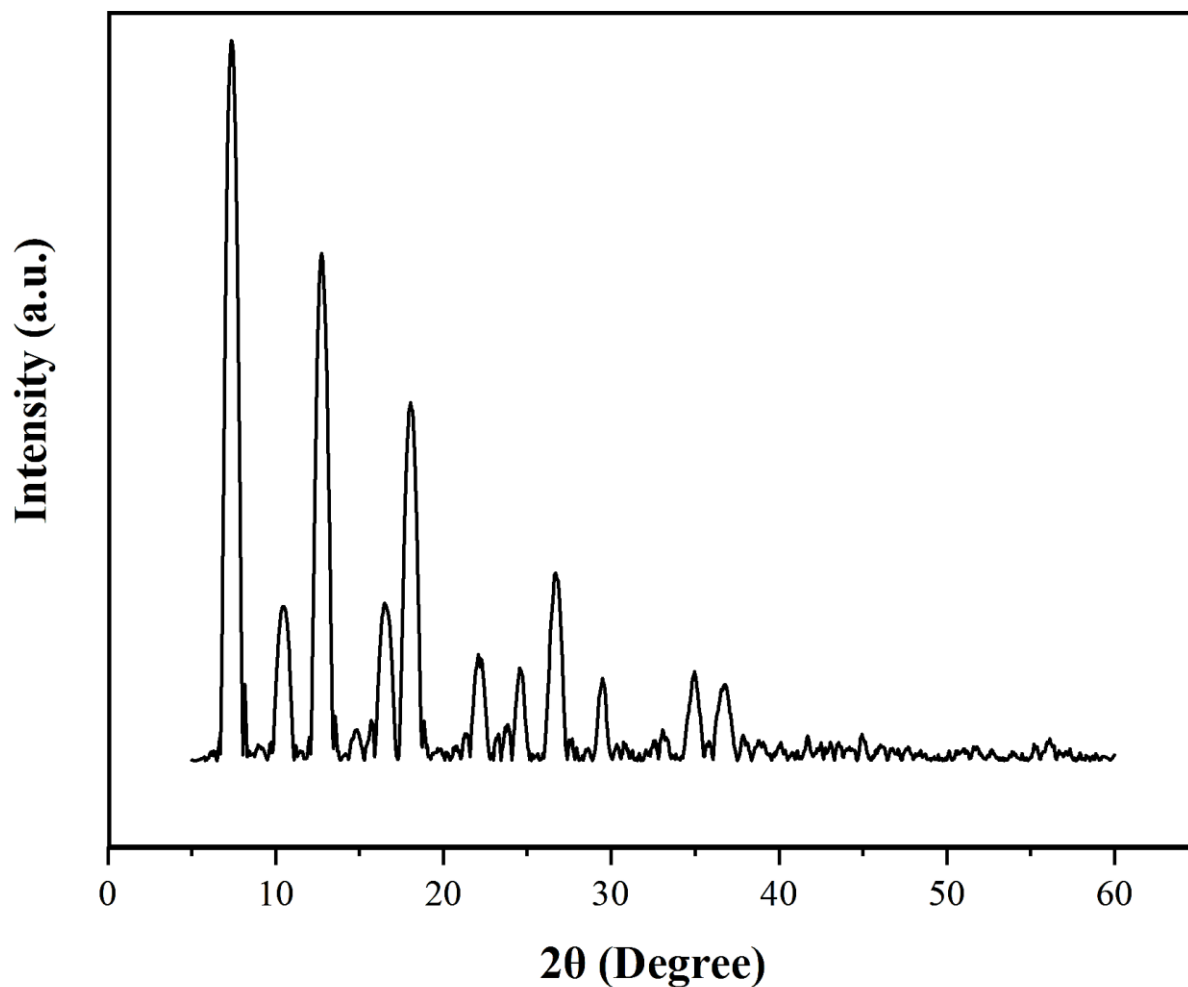
توزیع اندازه ذرات نیز به نظر می‌رسد که بسیار یکنواخت و مناسب است، به این معنا که اندازه ذرات با پراکندگی کمتری تولید شده‌اند.

این ویژگی‌ها نشان‌دهنده کیفیت بالا و پایداری ساختاری نانوذرات ZIF-67 است (شکل 2) [16, 18].



شکل 2- تصاویر SEM نمونه سنتز شده ZIF-67

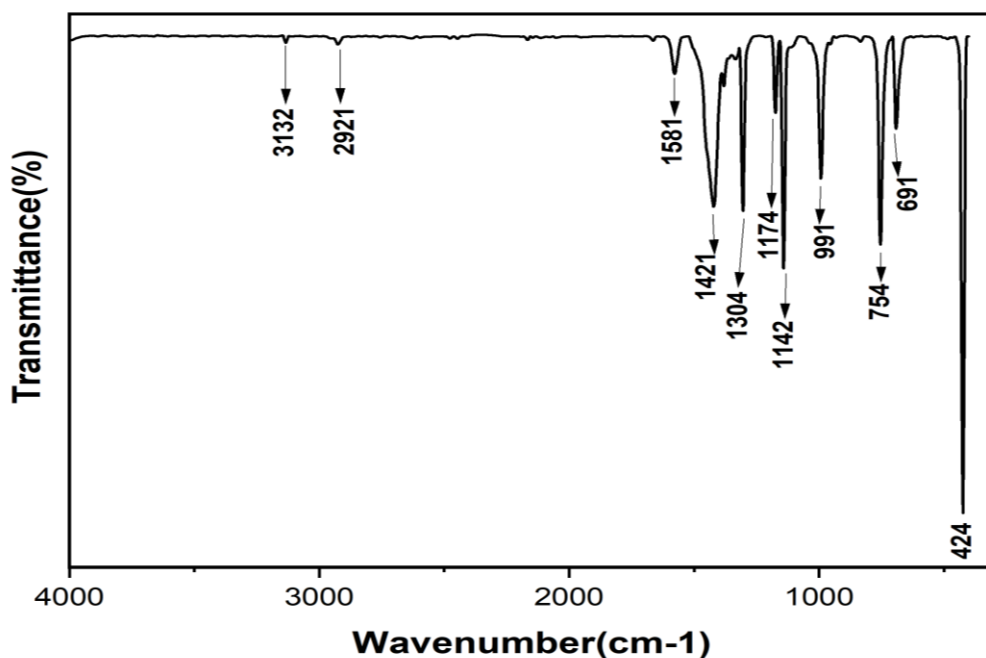
طیف XRD نمونه سنتز شده ZIF-67 در شکل 3 نشان داده شده است. براساس این طیف، قله‌های پراش مربوط به صفحات 001، 002، 012، 022، 013، 222، 114، 233، 224، 134، 044 و 235 ساختار ZIF-67 را منعکس می‌کند. این قله‌ها نشان‌دهنده تولید فاز خالص ZIF-67 است و با تحقیقات قبلی همخوانی دارد. به عبارت دیگر، نتایج طیف XRD تأیید می‌کنند که نمونه مورد مطالعه، به‌طور خالص از ساختار ZIF-67 تشکیل شده است و هیچ فاز دیگری در آن تشخیص داده نمی‌شود [19, 20].



شکل 3- نمودار XRD نمونه ZIF-67 سنتز شده

در شکل 4، طیف‌های بدست آمده از دستگاه طیف‌سنجی FTIR بر روی نمونه سنتز شده ZIF-67 نشان داده شده است. در محدوده طیفی 1500-600 سانتی‌متر مربع، نوارهای ارتعاشی متمایز حالت‌های کششی و خمشی حلقه‌ای ایمیدازول را در نانوذرات ZIF-67 نشان می‌دهند. با توجه به نوار جذبی در 1581 و 2921 سانتی‌متر می‌توان به ترتیب آن‌ها را به کشش N-C و کشش H-C آلیفاتیک از گروه ایمیدازول نسبت داد. این نوارها نشان می‌دهند که ایمیدازول‌ها به یکدیگر متصل شده‌اند و در ساختار ZIF-67 حضور دارند.

همچنین، نوار جذبی در بازه 2900-3200 سانتی‌متر نشان دهنده ارتعاشات کششی هیدروژن-کربن (H-C) است که نیز به ساختار مولکولی ZIF-67 مرتبط است. ماهیت ثابت تمام قله‌های ZIF-67 نشان می‌دهد که اندازه و شکل نانوذرات به طور قابل توجهی بر وضعیت شیمیایی ترکیب تأثیر نمی‌گذارد به این معنا که ویژگی‌های شیمیایی ترکیب ZIF-67 توسط ویژگی‌های ساختاری نانوذرات تعیین نمی‌شود و همچنان پایدار باقی می‌ماند [16, 21].

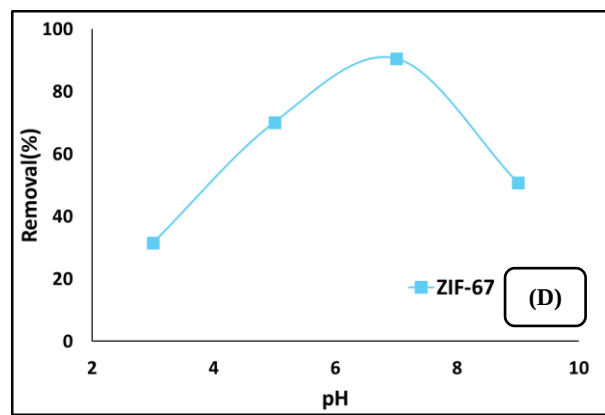
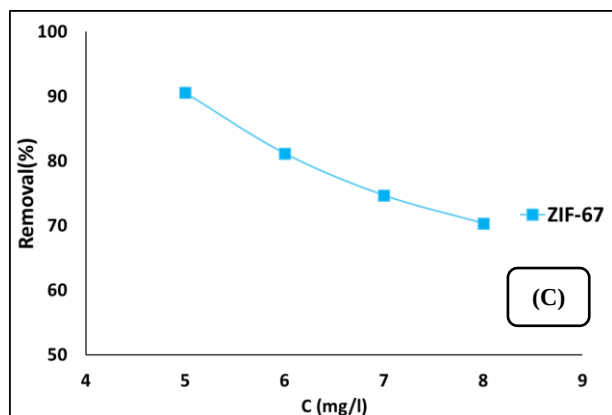
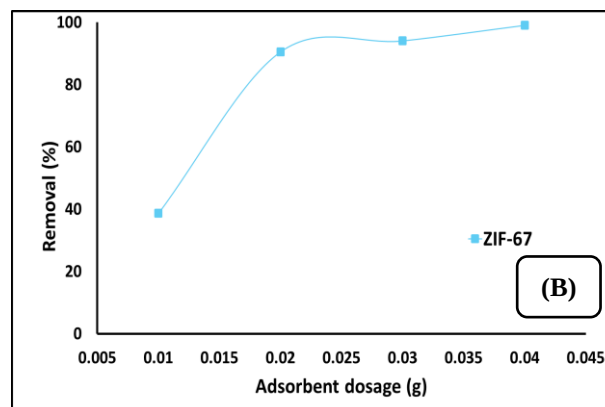
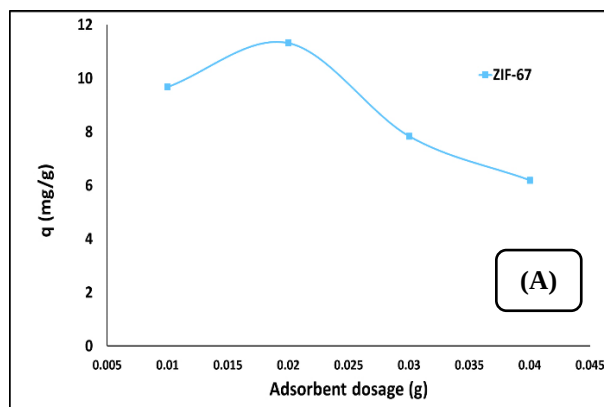


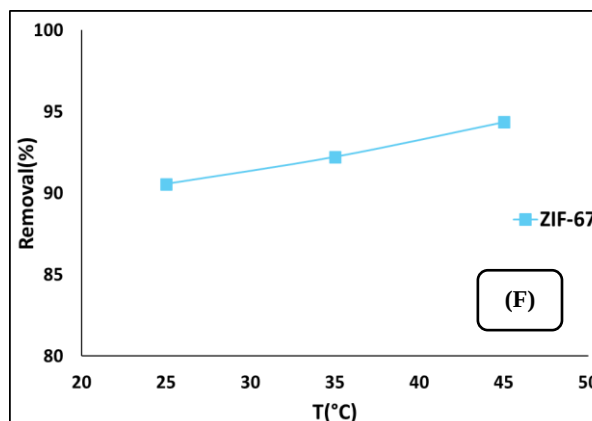
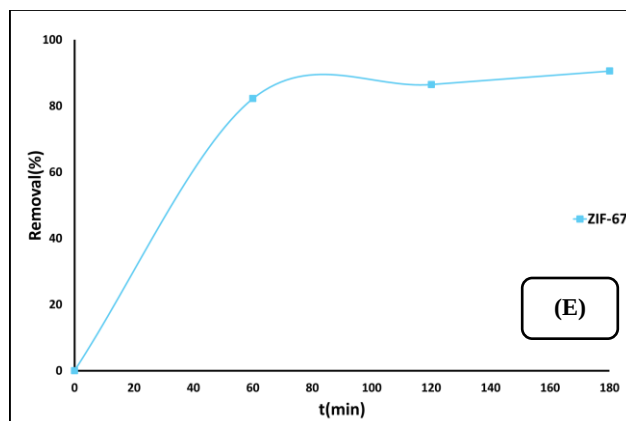
شکل 4- طیف‌سنجی FTIR نمونه سنتز شده ZIF-67

4- بررسی فرآیند جذب

در این تحقیق، جذب رنگزای رودامین بی توسط نمونه‌های ZIF-67 سنتز متانول مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمایش‌های جذب با استفاده از 50 میلی‌لیتر محلول رودامین بی با غلظت 5 میلی‌گرم بر لیتر و 0.02 گرم نانوذره انجام شد. فرآیند جذب رودامین بی توسط ZIF-67

از طریق تعاملات سطحی و نفوذ مولکول‌های رنگزا به داخل حفره‌های شبکه‌ای نانوذرات صورت می‌گیرد. ابتدا، یون‌های رودامین بی 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 نانوذرات ZIF-67 برای رودامین بی برابر 11.32 میلی‌گرم بر گرم و درصد حذف برابر با 90.56٪ می‌باشد (36) (شکل 5).





شکل 5. تأثیر پارامترهای عملیاتی بر جذب رودامین بی توسط ZIF-67 (A, B) دوز جاذب، (CB) غلظت اولیه، (D) pH، (E) زمان جذب، (F) دما.

تأثیر دوزهای مختلف جاذب بر حذف رودامین بی در غلظت اولیه 5 میلی گرم بر لیتر و مدت زمان تماس 180 دقیقه در شکل 5 (A&B) و به وضوح نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است که در مراحل اولیه فرآیند جذب، با افزایش دوز جاذب، نرخ حذف رودامین بی به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. این افزایش به دلیل گسترش سطح جاذب و فراهم شدن سایت‌های جذب اضافی برای مولکول‌های رودامین بی است. با این حال، در دوزهای بالاتر جاذب، افزایش قابل توجهی در درصد حذف رودامین بی مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده تکمیل فرآیند جذب توسط نانوذرات ZIF-67 از محلول است. علی‌رغم افزایش دوز جاذب از 0.02 به 0.03 گرم، میزان حذف رودامین بی از 90.56٪ به 94.07٪ ZIF-67 افزایش یافته است. با این حال، این افزایش در کارایی حذف با کاهش ظرفیت جذب (q_e) از 11.31 به 7.84 میلی گرم بر گرم همراه بوده است. کاهش ظرفیت جذب در دوزهای بالاتر به تجمع ذرات، هم‌پوشانی و کلوخه‌سازی مرتبط است که موجب کاهش تعاملات جاذب-جذب‌شونده می‌شود. از سوی دیگر، افزایش دوز جاذب با فراهم آوردن سایت‌های فعال بیشتر، کارایی جذب را بهبود بخشیده و امکان جذب مقادیر بیشتری از رودامین بی نسبت به مقادیر اولیه را فراهم می‌آورد. شکل 5 (A&B) نشان می‌دهد که حداکثر حذف رودامین بی در دوز جاذب 0.02 گرم به دست آمده و پس از آن هیچ بهبود قابل توجهی مشاهده نمی‌شود [22, 23]

شکل 5 (C) غلظت‌های اولیه رودامین بی بر فرآیند جذب ZIF-67 را به تصویر می‌کشد. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش غلظت اولیه رودامین بی از 5 به 6 میلی گرم بر لیتر، ظرفیت جذب به ترتیب از 11.31 به 12.17 میلی گرم بر گرم توسط ZIF-67 افزایش می‌یابد. در مقابل، بازده حذف ZIF-67 با افزایش غلظت اولیه کاهش یافته و از 90.55 درصد به 81.17 درصد برای ZIF-67 کاهش می‌یابد.

این کاهش در بازده جذب را می‌توان به اشباع سایت‌های فعال موجود بر سطح نانوذرات نسبت داد که در نتیجه باعث کاهش کارایی جاذب در حذف رودامین بی می‌شود. علاوه بر این، افزایش بار سطحی نانوذرات ZIF-67 منجر به ایجاد تعاملات الکترواستاتیک قوی‌تر با مولکول‌های رودامین بی می‌گردد که به اشباع سریع‌تر سایت‌های جذب کمک کرده و در نهایت بازده حذف را کاهش می‌دهد [24, 25]

ظرفیت جذب یک جاذب به‌طور قابل‌توجهی تحت تأثیر pH اولیه محلول قرار می‌گیرد، زیرا این پارامتر ویژگی‌های بار سطحی و دسترسی به گروه‌های عاملی جاذب را تعیین می‌کند. همان‌طور که در شکل 5 (D) نشان داده شده است، نانوذرات ZIF-67 عملکرد جذب قابل‌توجهی را در یک بازه گسترده pH نشان داده‌اند و بالاترین کارایی جذب در محدوده pH بین 5 تا 7 ثبت شده است. این تغییرات به‌احتمال 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 رودامین بی شود، در حالی که در شرایط خنثی، دسترسی به گروه‌های عاملی خاص سطحی ممکن است موجب جذب بهینه این مولکول‌ها گردد. به‌طور کلی، این نتایج نشان‌دهنده تأثیر قابل‌توجه pH بر کارایی جذب نانوذرات ZIF-67 برای حذف رودامین بی است [26, 27]

مطابق با شکل 5 (E)، میزان حذف رودامین بی 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 رودامین بی بر سطح جاذب را تقویت می‌کند. این نتایج حاکی از آن است که فرآیند جذب از نظر سینتیکی کارآمد بوده و تحت تأثیر تعاملات سطحی انجام می‌شود [16, 22, 28]

تأثیر دما بر فرآیند جذب رودامین بی در دماهای 25، 35 و 45 درجه سانتی‌گراد مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل 5 (F) 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 ویسکوزیته 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 رودامین بی در دماهای بالاتر، بیانگر این است که فرآیند جذب از نوع گرماگیر می‌باشد [16, 29, 30]

5- نتیجه گیری

در فرآیند حذف رودامین بی از نمونه‌های زیست‌محیطی، به دلیل سمی بودن، اثرات ماندگار و خاصیت تجمع‌ی آن در محیط زیست و همچنین ورود به بدن موجودات زنده، اهمیت ویژه‌ای دارد. هدف از این تحقیق، بررسی جذب رودامین بی از محلول آبی به‌وسیله چارچوب فلزی-آلی ZIF-67 بود. در این مطالعه، ZIF-67 با استفاده از متانول به‌عنوان حلال و از طریق یک روش سنتز در دمای محیط تهیه گردید. انتخاب متانول به‌عنوان حلال، نقش مؤثری در کنترل مورفولوژی، اندازه ذرات و یکنواختی توزیع آن‌ها ایفا کرد. حضور متانول در فرآیند سنتز باعث بهبود فرآیندهای هسته‌زایی و رشد بلورها گردید، که نتیجه آن کاهش اندازه ذرات و بهبود پراکندگی آن‌ها بود. ویژگی‌های ساختاری و مورفولوژیکی ZIF-67 سنتز شده با استفاده از روش‌های مختلفی از جمله پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج این ارزیابی‌ها نشان‌دهنده تأثیر قابل‌توجه متانول در کاهش اندازه ذرات و افزایش یکنواختی آن‌ها بود. کارایی ZIF-67 در جذب رودامین بی در شرایط بهینه مورد ارزیابی قرار گرفت. تحت شرایط بهینه (pH برابر 7، دوز جاذب 0.02 گرم، غلظت اولیه رودامین بی 5 میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس 180 دقیقه)، ظرفیت جذب 11.31 میلی‌گرم بر گرم و درصد حذف 90.56٪ به‌دست آمد. بررسی فرآیند جذب نشان داد که با افزایش دما، میزان حذف رودامین بی افزایش می‌یابد، که این امر حاکی از ماهیت گرماگیر بودن فرآیند جذب است. این مشاهده بیانگر آن است که افزایش دما موجب بهبود کارایی جذب می‌شود و فرآیند جذب به‌طور ذاتی به جذب انرژی از محیط نیاز دارد. در مجموع، نتایج این تحقیق نشان‌دهنده اثربخشی ZIF-67 به‌عنوان یک جاذب مؤثر برای حذف رودامین بی از محیط‌های آبی است. این مطالعه همچنین پتانسیل بالای استفاده از ZIF-67 در کاربردهای تصفیه آب و حفاظت از محیط زیست را تأکید می‌کند.

6- مراجع

1. Akter, T., et al., The impact of textile dyes on the environment, in *Nanohybrid Materials for Treatment of Textiles Dyes*. 431-401, Springer. p. 2023.
2. Saini, R. and K. Choudhary, *Toxic potential of azo dyes: A broader understanding*, in *Hazardous Chemicals*. 481-469, Elsevier. p. 2025.
3. Panhwar, A., et al., *Water resources contamination and health hazards by textile industry effluent and glance at treatment techniques: A review*. Waste Management Bulletin, 163-158): p. 4(1. 2024.

- 4 : 8@ zif-403al., *Efficient adsorption of Rhodamine B using a composite of Fe Al-Hazmi, G.H., et*
Synthesis, characterization, modeling analysis, statistical physics and mechanism of interaction.
229–211): p. 1(37. 2023Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia,
- 5 + 3Golshan, M., et al., *Rhodamine B-Modified Nanocrystalline Cellulose as Fluorescent Sensor for Fe*
2400285: p. 2024Ion Detection. Macromolecular Materials and Engineering,
- 6 Bucevičius, J., et al., *A general highly efficient synthesis of biocompatible rhodamine dyes and probes*
1306): p. 1(14. 2023for live-cell multicolor nanoscopy. Nature Communications,
- 7 Lesniewicz, A. and A. Lewandowska-Andralojc, *Probing mechanism of Rhodamine B decolorization*
under homogeneous conditions via pH-controlled photocatalysis with anionic porphyrin. Scientific
22600): p. 1(14. 2024Reports,
- 8 @ 2@ SiO8Abdi, J., et al., *Synthesis of magnetic metal-organic framework nanocomposite (ZIF-*
) as a novel adsorbent for selective dye removal from multicomponent systems. 402MnFe
188–177: p. 273. 2019Microporous and Mesoporous Materials,
- 9 Shah, S.S.A., et al., *Recent trends in wastewater treatment by using metal-organic frameworks*
140729: p. 349. 2024(MOFs) and their composites: a critical view-point. Chemosphere,
- 10 7Al-Nowaiser, W.K., S.A. Onaizi, and M.S. Vohra, *Synthesis and application of novel GO@ ZIF-*
): p. 3(7. 2024nanocomposite for the removal of lead from aqueous solutions. Emergent Materials,
1055–1043
- 11 +. Frontiers in 2for rapid adsorption of Cu 67Lei, Y., et al., *Synthesis of strong magnetic response ZIF-*
1135193: p. 11. 2023Chemistry,
- 12 : 67Ethiraj, J., S. Palla, and H. Reinsch, *Insights into high pressure gas adsorption properties of ZIF-*
109867: p. 294. 2020Experimental and theoretical studies. microporous and mesoporous materials,
- 13): synthesis and application for 67& ZIF- 8Nazir, M.A., et al., *Zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-*
129828: p. 2024wastewater treatment. Separation and Purification Technology,
- 14 accelerates infected diabetic chronic wound 67framework- Chen, J., et al., *Zeolitic imidazolate*
133091: p. 430. 2022healing. Chemical Engineering Journal,
- 15 Mokhtari-Shourijeh, Z., et al., *Synthesis of porous aminated PAN/PVDF composite nanofibers by*
removal. Journal of Environmental Chemical 23Direct Red electrospinning: Characterization and
103876): p. 4(8. 2020Engineering,
- 16 growth on CS/PVA nanofibers for high- 67Mokhtari-Shourijeh, Z., et al., *Seed-assisted two-step ZIF-*
: p. 1321. 2025Molecular Structure, efficiency cadmium and tetracycline adsorption. Journal of
139835
- 17 Su, H., et al., *Fabrication of physically multi-crosslinked sodium alginate/carboxylated-*
chitosan/montmorillonite-base aerogel modified by polyethyleneimine for the efficient adsorption of
125321: p. 330. 2024(II) contaminants. Separation and Purification Technology, organic dye and Cu

- and its derivatives: adsorption, separation, 67Zhong, G., D. Liu, and J. Zhang, *The application of ZIF-1899-1887p. 6*. 2018, *electrochemistry and catalysts*. Journal of Materials Chemistry A
- /chitosan beads with high surface area and 67Hammi, N., et al., *Hierarchically porous ZIF-19storage. Materials Today Sustainability, 2strengthened mechanical properties: Application to CO100394: p. 22. 2023*
- @ MWNTs composite adsorbents for 67and ZIF- 67et al., *High-performance novel ZIF- 20efficient removal of pharmaceutical contaminant from water: Exceptional capacity and excellent129645: p. 355. 2025reusability. Separation and Purification Technology,*
- Wang, T., et al., *Fabrication of a ZIF-on-lamella-zeolite architecture as a highly efficient catalyst for 215221-5212): p. 11(53. 2024aldol condensation. Dalton Transactions,*
- Mahmoodi, N.M., et al., *Silica aerogel/polyacrylonitrile/polyvinylidene fluoride nanofiber and its 22129418: p. 1227. 2021ability for treatment of colored wastewater. Journal of Molecular Structure,*
- composite fiber membranes and adsorption 8Li, Y., et al., *Morphology control of polylactic acid/ZIF- 231634-1621): p. 4(59. 2024performances for dye and antibiotic. Journal of Materials Science,*
- Mahmoodi, N.M. and Z. Mokhtari-Shourijeh, *Modified poly (vinyl alcohol)-triethylenetetramine 24nanofiber by glutaraldehyde: preparation and dye removal ability from wastewater. Desalination and20083-20076): p. 42(57. 2016Water Treatment,*
- Mazarji, M., et al., *Synthesis, characterization, and enhanced photocatalytic dye degradation: 25Optimizing graphene-based ZnO-CdSe nanocomposites via response surface methodology. Journal of177999: p. 1010. 2025and Compounds, Alloys*
- Rabeie, B., et al., *Magnetic COF/MOF hybrid: An efficient Z-scheme photocatalyst for the visible light- 26: p. 421. 2025assisted degradation of tetracycline and malachite green. Journal of Molecular Liquids,126869*
- Derived N-Doped 67Zhang, L., et al., *Molecularly Imprinted Electrochemical Sensor Based on Zif- 27Carbon Composite Interconnected by Mwcnts for Rhb Detection. Zuju and Li, Zhongbo, MolecularlyDoped Carbon Composite --Derived N67Imprinted Electrochemical Sensor Based on Zif-Interconnected by Mwcnts for Rhb Detection*
- Nguyen, T.H.A., et al., *Plasmonic Ag-AgCl nanostructures decorated polyvinyl alcohol-boehmite@ ZIF- 28granules with enhanced photocatalytic activities toward textile dye and Cr (VI). Colloids and 67136296: p. 2025Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,*
- composite embedded with magnetic nanoparticles and 67Shahzaib, A., et al., *Green synthesis of ZIF- 29ZnO decoration for efficient catalytic reduction of rhodamine B and methylene blue. Chemistry of100037: p. 2. 2024Inorganic Materials,*
- composite non-homogeneous catalysts with 4O3derived Co 67Tong, L., et al., *Preparation of ZIF- 30cerium oxide for the efficient degradation of Rhodamine B. Inorganic Chemistry Communications,113132: p. 170. 2024*



"Enhancement of Structural Properties and Adsorption Performance of ZIF-67 via Synthesis in Methanol at Ambient Temperature for Rhodamine B Removal"

Zahra Mokhtari-Shourijeh ^a, Mehdi Arjmand ^{a*}, Niyaz Mohammad Mahmoodi ^b,

Adeleh Gholipour-Kanani ^c, Ferial Nosratinia ^a

^a Department of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

^b Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran.

^c Department of Textile Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

* Corresponding Author,

E-mail: m_arjmand@azad.ac.ir (Prof. Dr. M. Arjmand)

Abstract

In this study, a cobalt-based metal-organic framework (ZIF-67) was synthesized using methanol as a solvent through an ambient temperature synthesis method. The choice of methanol as the solvent played a crucial role in controlling the morphology, particle size, and uniformity of their distribution. The presence of methanol in the synthesis process enhanced nucleation and crystal growth, resulting in a reduction in particle size and improved dispersion. The structural and morphological characteristics of the synthesized ZIF-67 were investigated using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the use of methanol significantly affected the reduction in particle size and the improvement of particle uniformity. The adsorption performance of ZIF-67 was evaluated for the removal of rhodamine B, achieving an adsorption capacity of 11.31 mg/g and a removal efficiency of 90.56% under optimal conditions. These experiments were conducted at a pH of 7, with an adsorbent dose of 0.02 g, an initial rhodamine B concentration of 5 mg/L, and a contact time of 180 minutes. The adsorption process analysis showed that increasing temperature led to an increase in the removal efficiency of rhodamine B, indicating the endothermic nature of the adsorption process. This suggests that higher temperatures improve adsorption efficiency, and the process inherently requires the absorption of energy from the environment.

Keywords: ZIF-67, Metal-Organic Frameworks (MOFs), Methanol, Ambient Temperature Synthesis, Rhodamine B Adsorption, Endothermic Process