

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده مهندسی عمران

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست

حذف آلاینده دارویی از محلول آبی با استفاده از جاذب چارچوب فلز-آلی

نگارنده: تینا کلهری زاده

اساتید راهنما

دکتر بهناز دهرآزما

دکتر رضا ضرغامی

استاد مشاور

دکتر رضا اباذری

تیر ۱۳۹۹

شماره: ۳۹۷، ۹۹
تاریخ: ۹۹، ۷، ۱۵

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای تینا کلهری زاده
با شماره دانشجویی ۹۶۱۲۶۶۴ رشته مهندسی عمران گرایش مهندسی محیط زیست
تحت عنوان حذف آلاینده دارویی از محلول آبی با استفاده از جاذب چارچوب فلز-آلی
که در تاریخ ۹۹/۰۴/۲۵ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل
اعلام می گردد:

☒ الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰	☐ ب) درجه خیلی خوب: نمره ۱۸/۹۹-۱۸
☐ ج) درجه خوب: نمره ۱۶-۱۷/۹۹	☐ د) درجه متوسط: نمره ۱۴-۱۵/۹۹
☐ ه) کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد	
نوع تحقیق: ☐ نظری ☒ عملی	

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد اهنمای اول	دکتر بهناز دهرآزما	دانشیار	
۲- استاد اهنمای دوم	دکتر رضا ضرغامی	استاد	
۳- استاد مشاور	دکتر رضا ابابذری	پست دکتری	
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر مهدی گلی	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر سید فضل الله ساغروانی	دانشیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر محسن کرامتی	استادیار	



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر وصال نادری

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تقدیم نامہ

باسپاس و تقدیر از ایند منان، یگانہ یکتائی کہ بہ من جان و خرد بخشد
و در گذر گاہ زندگی ہرگز مرارہا نکرد....

تقدیم بہ والدینی بی ہمتا، عاشقانی بی مدعا، آموزگارانی پر تلاش و دوستانی صمیمی.....
با این آرزو کہ در جہت خشنودی شما گامی موثر برداشتہ باشم.

تشکر و قدردانی

با تقدیر و تشکر از استاد ارجمند سرکار خانم دکتر بهناز دهر آزما

نخستین بانو استاد در رشته مهندسی محیط زیست دانشگاه صنعتی شاهرود که با برخوردی صمیمانه در هنگام آموزش و معرفی رشته به من انگیزه برای ادامه تحصیل در رشته مهندسی محیط زیست را داد و در تمام مدت تحصیل از حمایت بی دریغ ایشان برخوردار بودم...

فرزانی، توانمندی، مسئولیت پذیری و تعهد مثال زدنی ایشان در برابر حرفه خود به همراه درک متقابل دانشجو همواره ستودنی است.

با تقدیر و تشکر از استاد ارجمند جناب آقای دکتر رضا ضرغامی

استاد بزرگوار فرزانه و فرهیخته‌ای که با فراهم نمودن شرایط پذیرش من در آزمایشگاه داروسازی دانشکده فنی دانشگاه تهران و استفاده از تمامی امکانات موجود همراه با حمایتی مسئولانه و متعهدانه مرا در پیشبرد اهدافم یاری رسانید.

با تقدیر و تشکر از استاد ارجمند دکتر رضا اباذری

استاد ارجمند و فرزانه‌ای که امکان استفاده از آزمایشگاه شیمی دانشگاه تربیت مدرس را برای من فراهم نمود و همچنین در نهایت دقت نظارت کامل بر تحقیقات من داشت. از اینکه موفق شدم از علم و تجربیات این استاد گران قدر بهره‌مند گردم بسیار مفتخرم.

همچنین از دکتر رضا صابری عضو هیات علمی دانشگاه انرژی اتمی،

دکتر ایمان آقایان عضو هیات علمی دانشگاه صنعتی شاهرود،

دکتر علی ابراهیمی در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی شاهرود،

آقایان مهندس محمد خیابانی، سهیل میرزابابایی در آزمایشگاه دانشگاه تهران،

خانم بهناز رمضانخانی و آقای علیرضا قدکچی به منظور کمک‌های بی دریغشان کمال تشکر را دارم.

تعمدنامه

اینجانب **تینا کلهری زاده** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی عمران - مهندسی محیط زیست دانشکده مهندسی عمران دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه حذف آلاینده دارویی از محلول آبی با استفاده از جاذب چارچوب فلز-آلی تحت راهنمایی دکتر بهناز دهرآزما و دکتر رضا ضرغامی متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « **Shahrood University of Technology** » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود . استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

امروزه افزایش غلظت داروها در محیط زیست به یک بحران جهانی تبدیل شده است. با مصرف داروها، ترکیبات فعال دارویی بدون تغییر شکل و یا به شکل ترکیبات متابولیزه از بدن دفع می شوند و در سیستم های فاضلاب شهری پدیدار گشته و در نهایت وارد محیط زیست می شوند. جذب سطحی یکی از روش های حذف داروها به ویژه آنتی بیوتیک ها است. یکی از انواع جاذب های پرکاربرد چارچوب های فلز-آلی هستند. این جاذب ها به دلیل خصوصیتی مانند سطح ویژه بالا، حجم حفرات بسیار زیاد، پایداری مناسب و قابلیت طراحی به روش های متفاوت، بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. هدف از این پژوهش سنتز دو ساختار چارچوب فلز-آلی HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe) و بررسی عملکرد آن ها در حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول از محلول آبی بوده است. در این بررسی به منظور اندازه گیری مقدار داروی جذب شده توسط جاذب ها از دستگاه Hach DR-6000 استفاده شد. هر دو جاذب با روش سولووترمال سنتز شد. ساختار، اندازه ذرات و سایر ویژگی های جاذب ها با استفاده از آنالیزهای FT-IR، XRD، SEM، EDS و BET مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیزها تشکیل جاذب های نام برده را تایید نمودند. سطح ویژه HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe) به ترتیب برابر با ۵۶۹ m²/g و ۳۸۷۴ m²/g اندازه گیری گردید. تاثیر پارامترهای pH، دوز جاذب، مقدار اولیه آنتی بیوتیک و زمان تماس بر فرآیند حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که درصد جذب آنتی بیوتیک، با افزایش مقدار اولیه جاذب ابتدا روند صعودی داشته و سپس به مقدار ثابتی می رسد که بیانگر کاهش مکان های فعال بر سطح جاذب است. وجود گروه های C-N₂ و C-H و C=C در نتایج آنالیز FT-IR جاذب ها پس از جذب، وقوع جذب مترونیدازول توسط هر دو جاذب را به اثبات رساند. بررسی سینتیک جذب نشان داد که جذب سطحی مترونیدازول برای هر دو جاذب با مدل شبه مرتبه دوم مطابقت دارد. ایزوترم جذب سطحی مترونیدازول نیز برای هر دو جاذب از مدل لانگمویر تبعیت دارد. در pH=7 برای جاذب HKUST-1 مقدار بیشینه ظرفیت جذب برابر با ۳۰/۱۴ mg/g در ۲۰ دقیقه و برای جاذب NH₂-MIL-101-(Fe) برابر با ۴۲/۹۲ mg/g در ۱۰ دقیقه بدست آمد. به طور کلی می توان بیان کرد که جاذب های HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe) جاذب هایی با کارایی بالا برای حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول از محیط آبی هستند.

کلمات کلیدی: جذب سطحی، چارچوب فلز-آلی، HKUST-1، NH₂-MIL-101-(Fe)، مترونیدازول

فهرست مطالب

فصل ۱: کلیات	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- بیان مسئله	۳
۳-۱- ضرورت و اهداف پژوهش	۴
۴-۱- روش انجام پژوهش	۴
۵-۱- سازمان‌بندی پایان‌نامه	۵
فصل ۲: مطالعات نظری و مروری بر مطالعات پیشین	۷
۱-۲- مقدمه	۸
۲-۲- اهمیت جداسازی و حذف آلاینده	۸
۳-۲- روش‌های حذف آلودگی از محیط آبی	۹
۴-۲- فرایند جذب	۱۰
۱-۴-۲- جذب سطحی	۱۱
جذب سطحی فیزیکی	۱۲
جذب سطحی شیمیایی	۱۲
۵-۲- سرعت جذب	۱۳
۶-۲- ایزوترم‌های جذب	۱۴
۱-۶-۲- ایزوترم لانگمویر	۱۴
۲-۶-۲- ایزوترم فروندلیچ	۱۶
۳-۶-۲- ایزوترم تمکین	۱۷
۷-۲- سینتیک‌های جذب	۱۸
۱-۷-۲- سینتیک مرتبه صفر (معادله الویچ)	۱۸
۲-۷-۲- سینتیک شبه مرتبه اول	۱۹
۳-۷-۲- سینتیک شبه مرتبه دوم	۱۹
۸-۲- طبیعت جاذب‌ها	۲۰
۹-۲- عوامل موثر بر عملکرد جذب سطحی	۲۰
۱-۹-۲- pH	۲۱
۲-۹-۲- غلظت جاذب	۲۲
۳-۹-۲- غلظت اولیه آلاینده	۲۲
۴-۹-۲- زمان تماس	۲۳
۱۰-۲- چارچوب‌های فلز-آلی	۲۴
۱-۱۰-۲- کاربردهای چارچوب‌های فلز-آلی	۲۶

۲۷	۱۱-۲- روش‌های سنتز چارچوب فلز-آلی
۲۷	۱۱-۲-۱- روش سولوترمال
۲۷	۱۱-۲-۲- روش تبخیر آهسته
۲۸	۱۱-۲-۳- روش سنتز با استفاده از ماکروویو
۲۹	۱۱-۲-۴- روش الکتروشیمیایی
۲۹	۱۱-۲-۵- روش مکانیکی-شیمیایی
۳۰	۱۱-۲-۶- روش سنتز در دمای محیط
۳۰	۱۲-۱- جاذب HKUST-1
۳۱	۱۲-۲-۱- استفاده از جاذب HKUST-1 در حذف آلاینده‌ها
۳۲	۱۲-۲-۲- استفاده از جاذب HKUST-1 در حذف آلاینده‌های دارویی
۳۳	۱۳-۲- جاذب NH ₂ -MIL-101-(Fe)
۳۴	۱۳-۲-۱- استفاده از جاذب MIL-101-(Fe) در حذف آلاینده‌ها
۳۵	۱۳-۲-۲- استفاده از جاذب MIL در حذف آلاینده‌های دارویی
۳۸	۱۴-۲- فراورده‌های دارویی و مراقبت شخصی
۳۸	۱۵-۲- آنتی‌بیوتیک‌ها
۳۹	۱۵-۲-۱- ورود آنتی‌بیوتیک‌ها به محیط زیست
۴۰	۱۵-۲-۲- تصفیه آنتی‌بیوتیک‌ها از فاضلاب
۴۰	۱۵-۲-۳- آنتی‌بیوتیک مترونیدازول
۴۲	۱۵-۲-۴- روش‌های حذف مترونیدازول
۴۵	فصل ۳: مواد و روش‌ها
۴۶	۳-۱- مقدمه
۴۶	۳-۲- مواد
۴۷	۳-۳- دستگاه‌های مورد استفاده
۴۸	۳-۴- روش‌های ساخت جاذب
۴۸	۳-۴-۱- مبنای انتخاب جاذب
۴۸	۳-۴-۲- انواع روش‌های سنتز چارچوب فلز-آلی HKUST-1
۵۴	۳-۴-۳- سنتز چارچوب فلز-آلی NH ₂ -MIL-101(Fe)
۵۴	۳-۵- مشخصه یابی جاذب‌ها
۵۴	۳-۵-۱- طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)
۵۵	۳-۵-۲- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)
۵۶	۳-۵-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۵۷	۳-۵-۴- آنالیز تعیین سطح ویژه (BET)
۵۸	۳-۵-۵- آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)
۵۹	۳-۶- طراحی آزمایش‌های جذب و مراحل بهینه‌سازی

۶۰	۳-۶-۱- بررسی تاثیر pH و زمان برخورد بر میزان جذب مترونیدازول
۶۰	۳-۶-۲- بررسی تاثیر دوز جاذب و زمان برخورد بر میزان جذب مترونیدازول
۶۱	۳-۶-۳- بررسی تاثیر غلظت اولیه آلاینده و زمان برخورد بر میزان جذب مترونیدازول
۶۱	۳-۷- محاسبه درصد حذف مترونیدازول و ظرفیت جذب جاذبها
۶۲	۳-۸- محاسبه ایزوترمها و سینتیک جذب
۶۳	فصل ۴: نتایج، بررسی و تحلیل داده‌ها
۶۴	۴-۱- مقدمه
۶۴	۴-۲- آنالیز و بررسی خصوصیات جاذب‌های سنتز شده
۶۴	۴-۲-۱- آنالیز طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)
۶۴	HKUST-1
۶۵	NH ₂ -MIL-101-(Fe)
۶۷	۴-۲-۲- آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)
۶۷	HKUST-1
۶۸	NH ₂ -MIL-101-(Fe)
۶۹	۴-۲-۳- آنالیز با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۶۹	HKUST-1
۷۲	NH ₂ -MIL-101-(Fe)
۷۳	۴-۲-۴- آنالیز BET
۷۳	HKUST-1
۷۴	NH ₂ -MIL-101-(Fe)
۷۴	۴-۳- بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر فرایند جذب
۷۴	۴-۳-۱- تاثیر pH
۷۹	۴-۳-۲- تاثیر دوز جاذب
۸۲	۴-۳-۳- تاثیر غلظت اولیه مترونیدازول
۸۶	۴-۴- بررسی مدل‌های ایزوترم جذب
۹۰	۴-۵- بررسی مدل‌های سینتیک جذب
۹۳	۴-۶- بررسی مکانیزم جذب مترونیدازول توسط جاذبها
۹۳	۴-۶-۱- آنالیز طیف FT-IR
۹۵	۴-۶-۲- آنالیز SEM
۹۶	۴-۶-۳- آنالیز EDS
۹۹	فصل ۵: نتیجه گیری و پیشنهادات
۱۰۰	۵-۱- مقدمه
۱۰۰	۵-۲- جمع‌بندی نتایج سنتز جاذبها
۱۰۲	۵-۳- جمع‌بندی نتایج فرایند جذب مترونیدازول توسط جاذبها

۱۰۲-----	۵-۳-۱- بهینه‌سازی فرایند جذب-----
۱۰۴-----	۵-۴- جمع‌بندی نتایج مدل‌های ایزوترم جذب-----
۱۰۴-----	۵-۵- بررسی مدل‌های سینتیک جذب-----
۱۰۵-----	۵-۶- جمع‌بندی نتایج بررسی مکانیزم جذب مترونی‌دازول توسط جاذب‌ها-----
۱۰۵-----	آنالیز FT-IR-----
۱۰۵-----	آنالیز EDS-----
۱۰۶-----	۵-۷- پیشنهادها برای پژوهش‌های آتی-----
۱۰۷-----	فصل ۶: مراجع-----

فهرست جداول

جدول ۱-۲ خصوصیات مترونیدازول	۴۱
جدول ۱-۳ مواد مورد استفاده در پژوهش حاضر	۴۶
جدول ۲-۳ لیست دستگاه‌های استفاده شده در سنتز جاذب‌ها و آزمایش‌های جذب	۴۷
جدول ۱-۴-۱ آزمون‌های BET برای نمونه‌های HKUST-1	۷۴
جدول ۲-۴-۲ مقادیر ثابت ایزوترم‌های جذب محاسبه شده برای جاذب‌های HKUST-1 و NH ₂ -MIL-101	
(Fe)	۸۸
جدول ۳-۴-۳ مقادیر ثابت مدل‌های سینتیک جذب محاسبه شده برای جاذب HKUST-1 و NH ₂ -MIL-101	
(Fe)	۹۲

فهرست اشکال

شکل ۱-۲ مکانیزم‌های متفاوت جذب انواع ترکیبات خطرناک و گازها توسط چارچوب‌های فلز-آلی در نمونه‌های واقعی فاضلاب	۲۶
شکل ۲-۲ ساختار HKUST-1	۳۱
شکل ۳-۲ ساختار مولکول $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$	۳۴
شکل ۱-۳ اتوکلاو تفلون	۴۹
شکل ۲-۳ سانتریفیوژ HKUST-1، الف) قبل ب) بعد	۵۰
شکل ۳-۳ HKUST-1 قبل از خشک شدن	۵۰
شکل ۴-۳ سنتز در دمای اتاق	۵۱
شکل ۵-۳ سونیکه شدن نمونه	۵۲
شکل ۶-۳ شرایط آزمایشگاهی سنتز HKUST-1 (سیستم رفلاکس)	۵۳
شکل ۷-۳ ذرات کریستالی HKUST-1	۵۳
شکل ۸-۳ نمای سنتز $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$	۵۴
شکل ۱-۴ طیف FT-IR جاذب HKUST-1	۶۵
شکل ۲-۴ طیف FT-IR جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$	۶۶
شکل ۳-۴ تاثیر سنتز بر طیف XRD جاذب HKUST-1	۶۸
شکل ۴-۴ طیف XRD جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$	۶۹
شکل ۵-۴ تصویر SEM برای نمونه‌های HKUST-1	۷۲
شکل ۶-۴ تصویر SEM برای نمونه جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ با بزرگنمایی 500nm	۷۳
شکل ۷-۴ تاثیر pH بر حذف مترونیدازول با استفاده از HKUST-1	۷۶
شکل ۸-۴ تاثیر pH بر حذف مترونیدازول با استفاده از $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$	۷۷
شکل ۹-۴ تاثیر دوز جاذب بر حذف مترونیدازول با استفاده از HKUST-1	۸۱
شکل ۱۰-۴ تاثیر دوز جاذب بر حذف مترونیدازول با استفاده از $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$	۸۲
شکل ۱۱-۴ تاثیر غلظت اولیه بر حذف مترونیدازول با استفاده از HKUST-1	۸۴
شکل ۱۲-۴ تاثیر غلظت اولیه بر حذف مترونیدازول با استفاده از $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$	۸۵
شکل ۱۳-۴ تغییرات Ce/qe بر حسب Ce به منظور بررسی ایزوترم جذب لانگمویر برای جاذب‌های HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$	۸۶
شکل ۱۴-۴ تغییرات $\ln q_e$ بر حسب $\ln \text{Ce}$ به منظور بررسی ایزوترم جذب فروندلیچ برای جاذب‌های HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$	۸۷
شکل ۱۵-۴ تغییرات q_e بر حسب $\ln \text{Ce}$ به منظور بررسی ایزوترم جذب تمکین برای جاذب‌های HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$	۸۷
شکل ۱۶-۴ مدل سینتیک مرتبه صفر برای HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$	۹۱

- شکل ۴-۱۷- مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ ----- ۹۱
- شکل ۴-۱۸- مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ ----- ۹۲
- شکل ۴-۱۹- طیف FT-IR جاذب HKUST-1 (الف) قبل جذب، (ب) مترونیدازول، (ج) بعد از جذب ----- ۹۴
- شکل ۴-۲۰- طیف FT-IR جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ (الف) قبل جذب، (ب) مترونیدازول، (ج) بعد جذب ۹۴
- شکل ۴-۲۱- تصاویر SEM از جاذب HKUST-1 با بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر، (الف) قبل جذب، (ب) بعد جذب ----- ۹۶
- شکل ۴-۲۲- تصاویر SEM از جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ با بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر، (الف) قبل جذب، (ب) بعد جذب ----- ۹۶
- شکل ۴-۲۳- نتایج EDS برای جاذب HKUST-1 قبل جذب، (الف) نمودار توزیع عناصر، (ب) آنالیز صفحه‌ای عناصر ----- ۹۷
- شکل ۴-۲۴- نتایج EDS جاذب HKUST-1 بعد جذب، (الف) نمودار توزیع عناصر، (ب) آنالیز صفحه‌ای عناصر ----- ۹۷
- شکل ۴-۲۵- نتایج EDS جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ قبل جذب، (الف) نمودار توزیع عناصر، (ب) آنالیز صفحه‌ای عناصر ----- ۹۸
- شکل ۴-۲۶- نتایج EDS جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ بعد جذب، (الف) نمودار توزیع عناصر، (ب) آنالیز صفحه‌ای عناصر ----- ۹۸

فصل ۱: کلیات

۱-۱- مقدمه

در این فصل کلیاتی در خصوص پژوهش انجام شده از جمله تعریف مساله، ضرورت انجام پژوهش، اهداف پژوهش و ساختار کلی پایان نامه ارائه گردیده است.

در سال های اخیر وجود آلاینده های دارویی در آب به یکی از مهم ترین نگرانی های زیست محیطی تبدیل شده است به طوری که در دهه گذشته وجود آنتی بیوتیک ها در فاضلاب توجه عموم را به خود جلب کرده است (Daughton and Ternes, 1999). در واقع تشخیص آنتی بیوتیک ها در آب در مناطق مختلف باعث شد تا مطالعات جامعی مربوط به آن ها به عنوان ریز آلاینده ای مهم صورت پذیرد (Michael et al., 2013). با توجه به مصرف روزافزون آنتی بیوتیک ها و تخلیه آن ها به فاضلاب، عمل تصفیه فاضلاب بسیار مهم است (Kang et al., 2016).

فرایند جذب به عنوان یک روش کارا، موثر و اقتصادی برای حذف بسیاری از آلاینده ها بدون ایجاد آلاینده ثانویه شناخته شده است. فرایند جذب وابسته به نوع جاذب، نوع ماده جذب شونده و شرایط محیطی است. جاذب های بسیار زیادی برای جذب آنتی بیوتیک ها معرفی شده اند، از جمله نانولوله های کربنی چند دیواره ای (Yang et al., 2015)، کربن فعال (Tonucci et al., 2015)، ژئولیت (Braschi et al., 2016)، رس (Gao and Pedersen, 2005) و چارچوب فلز-آلی^۱ (Azhar et al., 2016).

چارچوب های فلز-آلی گروه جدیدی از مواد هستند که خصوصیات منحصر به فرد آنها، از جمله سطح ویژه بالا و سایز قابل تنظیم حفرات، باعث گردیده تا در فرایندهای مختلف از جمله ذخیره سازی هیدروژن، به دام انداختن دی اکسید کربن و ذخیره گاز متان و در دارورسانی و استفاده به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار گیرند (Azhar et al., 2016). استفاده از چارچوب های فلز-آلی در مراحل تصفیه فاضلاب تقریباً از سال ۲۰۱۰ شروع شد، از آن زمان تا کنون تحقیق بر این مواد به سرعت در حال افزایش است، اگرچه هنوز مطالعات اندکی در حذف آلاینده های دارویی توسط این جاذب ها در دسترس است (Haque et al., 2010).

¹ Metal organic framework (MOF)

HKUST-1، یک چارچوب فلز-آلی بر پایه فلز مس است، که از نظر ترمودینامیکی بسیار پایدار و به علت داشتن سطح ویژه و حجم حفرات بالا و مکان‌های غیر فلزی اشباع، بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

NH₂-MIL-101-(Fe) نیز یک چارچوب فلز-آلی با پایه فلز آهن است، که به دلیل اینکه فلز آهن، جزء عناصر فراوان بر کره زمین است، ساخت این جاذب دوست‌دار محیط زیست می‌باشد و با هزینه پایین تهیه می‌شود و دارای خصوصیتی چون سطح ویژه بسیار بالا و حجم زیاد حفرات در دسترس است.

تحقیق حاضر با هدف حذف آلاینده‌های دارویی با استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe) و همچنین ارزیابی تاثیر پارامترهای فیزیکی و شیمیایی بر روند فرایند، صورت گرفته است.

۱-۲- بیان مسئله

آلودگی آب‌های سطحی و حتی آب‌های زیرزمینی به یک مشکل اساسی در حال رشد تبدیل شده‌است که به دلیل رشد جمعیت و استفاده گسترده از مواد شیمیایی و دارویی رخ داده‌است. آلاینده‌های دارویی اکوسیستم آبی را به طور زیان‌آوری تغییر می‌دهند و حذف آن‌ها از آب برای اطمینان از حصول یک محیط آبی سالم بسیار حائز اهمیت است، تا از آسیب به اکولوژی آبزیان، حیوانات و حتی انسان، جلوگیری به عمل آید. چارچوب‌های فلز-آلی خام و اصلاح شده هر دو جاذب‌های بسیار موثری هستند، که به سبب ویژگی‌های خاص خود برای حذف مواد آلی خطرناک از آب، بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند (Yaghi et al., 2003).

با توجه به موارد ذکر شده، حذف آلاینده‌های دارویی از جمله آنتی‌بیوتیک‌ها با استفاده از روش‌های ارزان و دوست‌دار محیط زیست از جمله فرایند جذب از مسائل مطرح در تحقیقات زیست‌محیطی عصر حاضر می‌باشد.

۱-۳- ضرورت و اهداف پژوهش

با توجه به ایجاد آلودگی گسترده توسط آلاینده‌های دارویی و آسیب‌های جدی آن به سلامتی موجودات زنده و افزایش روز افزون این مواد در منابع آبی، یافتن روشی جدید، ارزان و کارا برای حذف این آلاینده‌ها ضروری به نظر می‌رسد، لذا تحقیق حاضر با هدف حذف آلاینده‌های دارویی از محلول‌های آبی توسط جاذب‌هایی با چارچوب فلز-آلی، پایه‌گذاری شده‌است.

به منظور رسیدن به این هدف کلی، اهداف جزئی زیر دنبال گردیده است:

۱- ساخت جاذب HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ و به‌دست آوردن بیشترین سطح ویژه ممکن در این جاذب‌ها

۲- بررسی تاثیر پارامترهای موثر در جذب آلاینده‌های دارویی توسط HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$

- تاثیر pH

- تاثیر غلظت اولیه آلاینده دارویی

- تاثیر مقدار جاذب

- تاثیر مدت زمان برخورد بین جاذب و محلول

۳- مطالعه سینتیک‌های جذب

۴- مطالعه ایزوترم‌های جذب

۱-۴- روش انجام پژوهش

مراحل انجام پژوهش حاضر به قرار زیر می‌باشد:

۱- مطالعه در رابطه با موضوع مورد نظر و جمع‌آوری اطلاعات در زمینه پژوهش‌های مشابه انجام‌شده

پیشین

۲- انتخاب و ساخت جاذب‌های مناسب

۳- آماده‌سازی و تهیه مواد مورد استفاده در تحقیق

۴- انتخاب پارامترهای مناسب جهت بررسی با توجه به تحقیقات مشابه انجام‌شده، به منظور بررسی

تأثیرات محیطی و آزمایشگاهی متفاوت بر فرایند مورد نظر و انجام آزمایش‌های بهینه‌سازی جذب

۵- آنالیز نتایج حاصل از آزمایش‌های صورت گرفته و ترسیم گراف‌ها و تدوین جداول مورد نیاز و

تفسیر آن‌ها

۱-۵- سازمان‌بندی پایان‌نامه

پژوهش حاضر به قرار زیر سازمان‌بندی گردیده‌است:

فصل اول: کلیات

این بخش بر مرور تعاریف اولیه استوار است و در آن برخی از مفاهیم ابتدایی موضوع مورد

مطالعه، اهداف پژوهش و ضرورت انجام پژوهش آورده شده‌است.

فصل دوم: مطالعات پیشین

در این فصل به بررسی مطالعات صورت گرفته توسط محققین پیشین، پیرامون موضوع مورد نظر و

علوم مرتبط با آن پرداخته شده‌است.

فصل سوم: مواد و روش‌ها

در این فصل مواد، روش‌ها و دستگاه‌های مورد استفاده در این تحقیق ذکر گردیده، همچنین چگونگی و روش‌های انجام آزمایش‌ها و مراحل آن نیز بیان گردیده‌است.

فصل چهارم: نتایج و بحث

این فصل به بررسی نتایج بدست آمده از آزمایش‌های مختلف، ترسیم گراف‌ها و نمودارها و تجزیه و تحلیل فرایند جذب در محیط آبی توسط جاذب HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ و تفسیر آن‌ها اختصاص یافته‌است.

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

در این بخش نتیجه‌گیری کلی از پژوهش حاضر و همچنین پیشنهاداتی در ارتباط با انجام مطالعات تکمیلی در آینده، ارائه گردیده‌است.

فصل ۲: مطالعات نظری و مروری بر

مطالعات پیشین

۲-۱- مقدمه

رشد اقتصادی، سبب بهبود شرایط زندگی انسان شده است، که این خود دلیلی بر افزایش سطح امید به زندگی و در نهایت باعث افزایش جمعیت، خصوصا افراد مسن گردیده است، که این رشد جمعیت سبب افزایش تقاضا برای مواد دارویی گردیده است. با اینکه در بیشتر تاسیسات تصفیه فاضلاب، تمامی مراحل و جنبه های قانونی رعایت می شود، اما با این وجود، مقدار زیادی از مواد دارویی به خصوص آنتی بیوتیک ها به طور کامل حذف نمی شوند و در نهایت، وارد محیط زیست می شوند. این آلاینده ها به دلیل پایداری و تاثیرات زیان بارشان بر سلامتی انواع موجودات زنده و محیط زیست و همچنین استفاده روزافروزشان بسیار حائز اهمیت هستند. در این فصل به اختصار، به معرفی آنتی بیوتیک ها و منابع ورودشان به محیط زیست پرداخته شده است. روش های حذف آنتی بیوتیک ها از محیط آبی و فرایند جذب و عوامل تاثیرگذار بر آن فرایند مطالعه شده است. سپس آنتی بیوتیک مترونیدازول، به عنوان آلاینده، HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ به عنوان جاذب، زمینه های کاربردی آن ها و مطالعات پیشین صورت گرفته درباره جاذب ها، برای حذف سایر آلاینده ها بیان گردیده است.

۲-۲- اهمیت جداسازی و حذف آلاینده

در علوم و صنایع مختلف، فرایندهای جداسازی از اهمیت ویژه ای برخوردار است. مواد طبیعی معمولا از اجزای متفاوتی تشکیل شده اند که برای استفاده در فرایندهای صنعتی، اغلب باید آن ها را از یکدیگر تفکیک نمود. علاوه بر این، فراورده به دست آمده از فرایندهای صنعتی اغلب نیازمند تخلیص و تفکیک است. به عنوان مثال در بسیاری از صنایع، هوا و آب مورد استفاده، حین فرایند تولید آلوده می گردد و در صورتی که به محیط زیست بازگردانده شود به تدریج مشکلات غیر قابل حلی ایجاد می کند. در سال های اخیر جداسازی ناخالصی ها از آب و هوا اهمیت فراوانی یافته است. به دلیل افزایش جمعیت

جهان، شهرنشینی سریع و گسترش صنعت، افزایش آلودگی زیست‌محیطی به مساله‌ای بحرانی تبدیل شده‌است. به دنبال رفع نیازهای روزافزون و صنعتی شدن جوامع، تولید مقدار زیادی ضایعات خطرناک و گازهای سمی (علاوه بر تولید محصولات مورد نظر)، افزایش یافته‌است. هنگامی که فاضلاب‌های خطرناک، ناشی از پساب‌های صنعتی یا منابع آلودگی انسانی بدون هیچ‌گونه تصفیه‌ای در محیط زیست آزاد می‌شوند آلودگی شدید آب به وجود می‌آید. اخیراً آلاینده‌های متفاوتی مانند محصولات دارویی و مراقبت شخصی^۲ (PPCPs)، آلودگی‌های نفتی، رنگ‌ها، علف‌کش‌ها، آفت‌کش‌ها و ترکیبات آلی و آروماتیک، در منابع آب طبیعی شناسایی شده‌اند. در نتیجه برای محافظت از منابع آبی، روش‌های جداسازی یا تصفیه مؤثر، بسیار ضروری است (Hasan and Jhung, 2015).

۲-۳- روش‌های حذف آلودگی از محیط آبی

در واقع آلودگی آب، ایجاد هرگونه تغییری که باعث ایجاد تأثیرات سوء بر موجودات زنده و محیط زیست گردد تعریف می‌شود. دو منبع اصلی آلودگی به منابع نقطه‌ای و غیرنقطه‌ای تقسیم می‌شوند، که اولی مربوط به آلاینده‌هایی است که متعلق به یک منبع واحد هستند، مانند انتشار آلاینده از صنایع به آب و آلودگی غیر نقطه‌ای مربوط به آلاینده‌هایی است که از چند منبع به بیرون ریخته می‌شوند. هر فعالیتی مانند فعالیت‌های صنعتی، کشاورزی و حتی خانگی، جریان آبی که شامل آلاینده‌های مضر را تولید می‌کند. با توجه به این شرایط، تلاش دائمی برای حفاظت از منابع آب باید صورت گیرد. در سی سال گذشته تکنولوژی‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی بسیاری مانند شناورسازی^۳، رسوب‌گذاری^۴، اکسیداسیون^۵، استخراج حلال^۶، تبخیر، تبادل یونی، فیلتر غشایی،

^۲ Pharmaceutical and personal care products

^۳ flotation

^۴ precipitation

^۵ oxidation

الکتروشیمیایی^۷، تخریب زیستی^۸، گیاه‌پالایی^۹ و جذب برای حذف آلاینده‌ها گزارش شده‌است. هر روش، مزایا و معایب مخصوص به خود را داراست، که نه تنها به هزینه بلکه به کارایی، کیفیت بالا، سهولت انجام و تأثیرات آن بر محیط زیست وابسته است (Crini and Lichtfouse, 2019). روش جذب اغلب، روش مورد مطالعه برای تصفیه آب است (Miao et al., 2016). از جمله مزیت‌های روش جذب می‌توان هزینه کم، سادگی طراحی و انجام عملیات، عدم تشکیل لجن و محصولات جانبی مضر را نام برد، که این ویژگی‌ها سبب شده‌است که فرایند جذب به عنوان یکی از روش‌های تصفیه با بازده بالا از سوی آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده آمریکا معرفی گردد (Albadarin et al., 2017).

۲-۴- فرایند جذب

جذب فرایندی است که طی آن مواد، در مرز بین دو فاز تجمع می‌یابند، این فازها ممکن است مایع-مایع، مایع-جامد، گاز-مایع و گاز-جامد باشند. فاز جذب کننده، جاذب نامیده می‌شود و هر ماده‌ای که جذب شود، ماده جذب‌شونده نام دارد (Dąbrowski 2001). روش جذب دوست‌دار محیط زیست است (Zhu et al., 2017) و جذب با استفاده از جاذب‌های جامد، به دلیل حذف مؤثر آلاینده‌ها از جریان‌های آبی و گازی، تأثیرات زیست‌محیطی بسیار مناسبی دارد (Dąbrowski 2001). جذب به دلیل شرایط اجرایی مناسب، هزینه پایین، مصرف انرژی کم و عدم تولید مواد جانبی، روشی است که برای حذف محصولات دارویی و مراقبت شخصی از محیط‌های آبی نیز بسیار مفید است (Song and Jhung, 2017). در سال‌های اخیر مواد متعددی برای حذف آلاینده‌های گوناگون به کار رفته‌است،

⁶ solvent extraction

⁷ electrochemistry

⁸ biodegradation

⁹ phytoremediation

مانند کربن فعال پودر شده، رزین تبادل یونی، نانولوله‌های کربنی، کیتوزان، خاکستر رزین و رزین آلی که به سبب دشواری استفاده از این جاذب‌ها به دلیل جذب پایین یا هزینه بالا، یافتن جاذبی با ظرفیت جذب بالا و هزینه پایین همواره مورد نیاز است (Zhu et al., 2017).

برای مثال، کربن فعال به عنوان یک جاذب با سطح ویژه بالا، تعداد حفرات زیادی که دارای پایداری گرمایی بالا و واکنش بسیار کم با اسیدها و بازها است، از گذشته تا به امروز بسیار مورد توجه بوده است. در واقع کارایی این جاذب برای حذف انواع آلاینده آلی و غیر آلی حل شده در محیط آبی و حتی گازی، بسیار بالا است اما برخلاف استفاده فراوان از کربن فعال در فرایندهای جذب، موانع بزرگی از جمله هزینه بالا و احیای دشوار این جاذب در استفاده از آن در صنعت وجود دارد. تلاش برای کشف جاذب‌های بدیع و دستیابی به سیستم جذب ایده‌آل، یافتن رابطه تعادلی جذب برای پیش‌بینی قابل اعتماد پارامترهای جذب و مقایسه کمی رفتار جاذب‌های متفاوت، بسیار ضروری است. روابط تعادل به عنوان ایزوترم جذب شناخته می‌شوند که برای توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب، بهینه‌سازی مکانیزم جذب، توصیف خصوصیات سطح و ظرفیت جاذب‌ها و همچنین طراحی مؤثر سیستم‌های جذب به کار می‌روند (Foo and Hameed, 2010).

۲-۴-۱- جذب سطحی

جذب سطحی، یک فرایند جداسازی است که در آن مقداری از اجزای فاز سیال، به سطح یک جاذب جامد منتقل می‌شود. معمولاً ذرات کوچک جاذب برای زمان معینی در برخورد با ماده جذب‌شونده قرار می‌گیرد تا زمانی که جاذب تقریباً به حد اشباع برسد و دیگر قادر به جداسازی بیشتر نباشد، که در این صورت می‌توان جاذب اشباع شده را احیا یا جایگزین نمود. جداسازی جزء جذب‌شونده از سیال و تجمع آن بر سطح جاذب تا زمانی که هر دو فاز از نظر غلظت جزء جذب‌شونده به تعادل برسند،

ادامه پیدا می‌کند و سپس فرایند جذب به اتمام می‌رسد. البته عوامل موثری از جمله ظرفیت جاذب در این پدیده، موثر است (Foo and Hameed, 2010).

جذب سطحی فیزیکی

در جذب فیزیکی به علت وجود نیروهای واندروالسی، هیچ نوع انتقال الکترونی وجود ندارد (Hill 1952). در این جذب، زمانی که نیروهای بین مولکولی بین محلول و جاذب، بیشتر از نیروهای بین محلول و ماده حل‌شونده باشد، در این صورت ماده حل شده بر سطح جاذب، جذب می‌شود و واکنش اغلب، برگشت‌پذیر است (Foo and Hameed, 2010) و معمولاً مقدار انرژی کمتر از ۵۰ کیلوژول بر مول است. این نوع جذب، سریع صورت می‌گیرد به این دلیل که انرژی فعال‌سازی در آن نزدیک به صفر است و مقدار گرمای حاصل از آن، بسیار کم است و معمولاً این فرایند در دماهای پایین رخ می‌دهد. با توجه به تمامی این خصوصیات، جذب فیزیکی کاربرد فراوانی در صنعت دارد (Bajpai and Rajpoot, 1999) و برخلاف جذب شیمیایی که به ندرت در مهندسی محیط زیست اتفاق می‌افتد جذب فیزیکی، بسیار مورد استفاده است (Foo and Hameed, 2010).

جذب سطحی شیمیایی

در جذب شیمیایی یک واکنش شیمیایی بین جامد و ماده حل شده اتفاق می‌افتد و واکنش معمولاً برگشت‌پذیر نیست (Foo and Hameed, 2010). مولکول‌هایی که به صورت شیمیایی جذب شده‌اند، در حین تشکیل پیوند با ماده جاذب، دچار تغییر آرایش الکترونی درونی می‌شوند. بنابراین در این جذب، انتقال الکترون بین ذره و سطح جاذب صورت می‌گیرد. انرژی فعال‌سازی در این جذب بالاست و سرعت جذب، کم است و به علت تشکیل پیوند شیمیایی، گرمای جذب زیاد است، افزایش فشار نیز

به صورت محدود، مقدار جذب را تغییر می‌دهد (Bajpai and Rajpoot, 1999).

۲-۵- سرعت جذب

سرعت در فرایند جذب برای حذف آلاینده‌ها از آب، بسیار حائز اهمیت است. سرعت جذب به عنوان سرعت ورود موادی که از فاز مایع داخل فاز جامد می‌شوند تعریف می‌گردد. سه فرایند اصلی در کنترل سرعت جذب وجود دارد: انتشار ماده حل‌شونده از تمامی لایه‌های سیال پیرامون جاذب، انتشار ماده حل‌شونده در میان سطح جاذب، جذب ماده حل‌شده به سطوح داخلی حفره‌های جاذب. در بیشتر موارد، جذب مولکول‌های حل‌شونده بر سطح داخلی جاذب بسیار سریع رخ می‌دهد. بنابراین به طور کلی تاثیر کمی بر سرعت واکنش دارد. انتقال ماده حل‌شونده از مایع به لایه سطحی سیال، پیرامون یک ذره به کندی اتفاق می‌افتد، اما در بیشتر سیستم‌های تصفیه، این فرایند با جنبش سیال، در مکان‌هایی دور از سطح، تقویت می‌گردد. انتشار ماده حل‌شونده از سراسر یا از میان سطح جاذب، ممکن است به کندی انجام شود و اغلب این انتشار، سرعت جذب را محدود می‌کند. به دلیل محدود شدن سرعت جذب با انتشار، متغیرهای موثر بر انتشار، تاثیر ویژه‌ای بر سرعت جذب دارند. در واقع اولین متغیر جاذب که بر سرعت جذب موثر است اندازه ذره جاذب است. ذرات کوچکتر، دارای نسبت سطح به حجم بزرگتری هستند و به همین خاطر برای انتشار در محلول مناسب‌ترند. اغلب ترکیبات آلی راست‌زنجیر قابلیت جذب کمتری، نسبت به ترکیبات با شاخه فرعی دارند. در ترکیبات با شاخه فرعی، نوع گروه عاملی، بر فرایند جذب موثر است. این پدیده به تاثیر ساختار مولکولی بر قطبیت و حلالیت ترکیب، نسبت داده می‌شود (Erbil 2006).

۲-۶- ایزوترم‌های جذب

به طور کلی ایزوترم جذب، یک شاخص بسیار مهم برای توصیف پدیده‌های حاکم بر جذب یا واجذب یک ماده از محیط آبی به یک فاز جامد در دما و pH ثابت است. تعادل جذب (نسبت بین مقدار جذب‌شده و باقی‌مانده در محلول) زمانی که یک ماده حل‌شده در معرض یک جاذب برای مدت زمان کافی قرار گیرد، بدست می‌آید. معمولاً روابط ریاضی برای آنالیزهای مدل‌سازی، طراحی اجرایی از سیستم‌های جذب به صورت نمودار فاز جامد در مقابل غلظت باقی‌مانده‌اش توصیف می‌شوند. در پژوهش حاضر تطابق فرایند جذب با ایزوترم‌های لانگمویر^{۱۰}، فروندلیچ^{۱۱} و تمکین^{۱۲} مورد بررسی قرار گرفت که در ادامه به معرفی آن‌ها پرداخته می‌شود (Foo and Hameed, 2010).

۲-۶-۱- ایزوترم لانگمویر

ایزوترم جذب لانگمویر برای توصیف جذب از فاز گاز و جامد بر روی کربن فعال گسترش یافته‌است، که از گذشته برای تعیین کمیت و اختلاف در عملکرد جاذب‌های زیستی به کاربرده می‌شد. در فرمول این مدل تجربی، فرض بر تک لایه بودن فرایند جذب (لایه جذب شده به صورت یک مولکول است) است و فرایند جذب تنها در تعداد مشخصی از مکان‌های جذب، با سطحی یکسان و برابر اتفاق می‌افتد. در این حالت هیچ واکنش جانبی و تداخلی میان مولکول‌های جذب‌شده، حتی در مکان‌های نزدیک به هم نیز وجود ندارد. ایزوترم لانگمویر، جذب همگن را توصیف می‌کند که در آن هر مولکول انرژی آنتالپی و فعال‌سازی جذب مساوی دارد (تمام مکان‌های جذب، کشش و تمایل یکسانی برای جذب دارند) و ماده جذب‌شده در سطح جاذب جابه‌جایی ندارد، مانند در نظر گرفتن یک سطح با حد

¹⁰ Langmuir

¹¹ Freundlich

¹² Tempkin

تعادلی اشباع، که در آن هر مولکول، یک مکان سطحی را اشغال می‌کند و جذب بیشتری در آن اتفاق نمی‌افتد. عبارات ریاضی ایزوترم لانگمویر در ادامه آورده شده‌است.

ابتدا یک ضریب بدون بعد که به عنوان ضریب جداسازی توسط چاکرواتی تعریف شده است، به کمک رابطه ۱-۲ به دست می‌آید:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{رابطه ۱-۲}$$

در این رابطه K_L (L/mg) ثابت لانگمویر و C_0 (mg/L) غلظت اولیه ماده جذب‌شونده است. R_L یک پارامتر بدون بعد است، که برای نمایش بهتر پیشرفت یک واکنش، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این رابطه هرچه مقدار R_L کمتر باشد فرایند جذب، مطلوب‌تر است. مقدار R_L بیان‌کننده، ($R_L > 1$) نامطلوب، ($0 < R_L < 1$) مطلوب، ($R_L = 1$) خطی و ($R_L = 0$) غیر قابل برگشت بودن واکنش جذب می‌باشد (Stromer et al., 2018).

شکل خطی معادله لانگمویر (رابطه ۲-۲)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{رابطه ۲-۲}$$

شکل غیر خطی معادله لانگمویر (رابطه ۳-۲)

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{رابطه ۳-۲}$$

در این روابط C_e (mg/L) غلظت تعادلی، q_e (mg/g) ظرفیت جذب تعادلی، q_m (mg/g) حداکثر جذب می‌باشد (Inyinbor et al., 2016).

۲-۶-۲- ایزوترم فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ قدیمی‌ترین رابطه شناخته‌شده است، که جذب غیرخطی و برگشت‌پذیر را توصیف می‌کند و محدود به ایجاد جذب تک‌لایه نیست. این مدل تجربی در جذب چندلایه‌ای با توزیع غیریکنواخت حرارت جذب و میل ترکیبی بر سطح غیرهمگن مورد استفاده قرار می‌گیرد. در گذشته این مدل برای توصیف جذب ذغال چوب ایجاد شد که نشان‌دهنده این است که نسبت ماده جذب-شونده بر جرم مشخصی از جاذب در غلظت‌های مختلف محلول، متفاوت است. در این صورت مقدار ماده جذب‌شده برابر مجموع ماده جذب‌شده بر تمام مکان‌های جذب (که هرکدام انرژی پیوند معینی دارند) است، به‌طوری‌که مکان‌های با انرژی پیوند قوی‌تر، در ابتدا اشغال می‌گردند. امروزه ایزوترم فروندلیچ به‌صورت گسترده در سیستم‌های غیرهمگن، خصوصاً برای ترکیبات آلی و یا گونه‌های به شدت فعال، روی کربن فعال استفاده می‌شود. بازه شیب بین ۱ و ۱۰ نشان‌دهنده مقدار قدرت جذب و ناهمگنی سطح است. هرچه سطح همگن‌تر باشد، این مقدار به صفر نزدیک‌تر خواهد بود. مقادیر کمتر از ۱ نشان‌دهنده جذب شیمیایی هستند و اگر این مقدار بیشتر از ۱ باشد، بیانگر جذب مشارکتی است. روابط خطی و غیرخطی به ترتیب در رابطه‌های ۲-۴ و ۲-۵ از ایزوترم فروندلیچ در ادامه آمده است.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{رابطه ۲-۴}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{رابطه ۲-۵}$$

در این روابط K_F (L/mg) بیانگر ظرفیت جذب جاذب است و به انرژی پیوند وابسته است و ثابت n شدت جذب جاذب می‌باشد. C_e (mg/L)، غلظت تعادلی و q_e (mg/g) ظرفیت جذب تعادلی است (Gimbert et al., 2008).

۲-۶-۳- ایزوترم تمکین

ایزوترم تمکین یک مدل قدیمی برای توصیف جذب هیدروژن بر الکترودهای پلاتینیوم در داخل محلول‌های اسیدی است، که دارای یک فاکتور است که پیوند جاذب و ماده جذب شونده را به وضوح مشخص می‌کند. با در نظر نگرفتن غلظت‌های بسیار کم یا بسیار زیاد، در این مدل فرض می‌شود که حرارت جذب (تابعی از دما) از همه مولکول‌های موجود در یک لایه به صورت خطی کاهش می‌یابد. طبق معادله مربوط به این ایزوترم، مشتق این رابطه بیانگر توزیع یکنواخت انرژی‌های پیوند خواهد بود. معادله تمکین برای پیش‌بینی تعادل در فاز گازی بسیار مؤثر است و برعکس برای سیستم‌های پیچیده مثل جذب در فاز مایع مناسب نخواهد بود. رابطه خطی و غیر خطی این ایزوترم به ترتیب در رابطه‌های ۲-۶ و ۲-۷ در ادامه آمده‌است.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln C_e \quad \text{رابطه ۲-۶}$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad \text{رابطه ۲-۷}$$

در این روابط C_e (mg/L) غلظت تعادلی و q_e (mg/g) ظرفیت جذب تعادلی است. b_T (J/mol) ثابت تمکین، T (K) دمای مطلق، R (8.314 J/mol.K) ثابت جهانی گازها، A_T (L/g) ثابت ایزوترم تمکین می‌باشد (Inyinbor et al., 2016).

۷-۲- سینتیک‌های جذب

سینتیک جذب توسط یک نمودار زمان در مقابل میزان ماده جذب‌شده نشان داده می‌شود. این نمودار به عنوان ایزوترم سینتیک شناخته می‌شود زیرا تصویر آن بیانگر اصول و طبیعت سینتیک فرایند است. سینتیک جذب، به مواد که شامل نوع جاذب و ماده جذب‌شونده و همچنین شرایط آزمایشگاهی مانند دما و pH وابسته است. معمولاً از آزمایش در سیستم ناپیوسته برای جمع‌آوری اطلاعات سینتیکی استفاده می‌شود. در این حالت اطمینان از شرایط یکسان آزمایشگاهی، بسیار مهم است. در ادامه سینتیک‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌است (Tan and Hameed, 2017).

۷-۲-۱- سینتیک مرتبه صفر (معادله الویچ)

معادله الویچ^{۱۳} در ابتدا توسط روگینسکی و زلدوویچ^{۱۴} برای توصیف جذب کربن مونواکسید بر منگزدی اکسید مطرح گردید. شکل خطی این معادله به صورت رابطه ۷-۲ می باشد.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \text{رابطه ۷-۲}$$

در این رابطه q_t مقدار ماده جذب‌شده در واحد جرم جاذب (mg/g) در لحظه t است، α نرخ اولیه جذب (mg/g.min) و β ثابت واجذبی است که مربوط به وسعت پوشش سطح و انرژی فعال‌سازی جذب شیمیایی است. شیب این خط برابر با $1/\beta$ و عرض از مبدا آن برابر با $[\ln(\alpha\beta)]/\beta$ است. اگر سینتیک واکنش مطابق با معادله الویچ باشد و q_t بر حسب $\ln t$ رسم شود، یک خط مستقیم بدست می‌آید. معادله الویچ، واجذب را در نظر نمی‌گیرد و به توصیف مناسب جذب شیمیایی معروف است. این معادله مقدار q را در زمان‌های طولانی، برابر با بی‌نهایت پیش‌بینی می‌کند که از لحاظ فیزیکی

¹³ Elovich

¹⁴ Roginsky and Zeldovich

صحیح به نظر نمی‌رسد. به همین دلیل تنها برای سینتیک‌هایی صحیح است که با تعادل فاصله زیادی دارند و به دلیل پوشش اندک سطح، واجذب در آن‌ها رخ نمی‌دهد.

۲-۷-۲- سینتیک شبه مرتبه اول

معادله شبه مرتبه اول^{۱۵} توسط لاگرگرن^{۱۶} در سال ۱۸۹۸ برای توصیف جذب اکزالیک‌اسید و مانولیک‌اسید بر ذغال چوب مطرح گردید. مرسوم‌ترین شکل خطی این معادله در رابطه ۹-۲ آورده شده‌است.

$$\log(q_m - q_t) = \log(q_m) - \frac{k}{2.303} t \quad \text{رابطه ۹-۲}$$

در این رابطه q_e مقدار ماده جذب‌شده در واحد جذب جاذب (mg/g) و q_t نیز مقدار ماده جذب‌شده در واحد جرم جاذب (mg/g) در لحظه t است. برای سیستم‌هایی که از این مدل پیروی می‌کنند، ترسیم $\text{Log}(q_m - q_t)$ بر حسب t باعث ایجاد یک خط مستقیم با شیب K می‌گردد. در این رابطه K ثابت سرعت تعادل جذب بر حسب (min^{-1}) است که تابعی از شرایط فرایند است و براساس گزارشات با افزایش غلظت اولیه، کاهش می‌یابد.

۲-۷-۳- سینتیک شبه مرتبه دوم

مدل سینتیک شبه مرتبه دوم^{۱۷} بر این اصل استوار است که با در نظر گرفتن مکان‌های سطحی در دسترس، سرعت جذب از درجه ۲ است. شکل خطی معادله شبه مرتبه دوم به صورت رابطه ۱۰-۲ نشان داده شده‌است.

¹⁵ Pseudo-first-order

¹⁶ Lagergren

¹⁷ Pseudo-second-order

رابطه ۲-۱۰

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

در این رابطه q_e مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب (mg/g) در لحظه تعادل است و q_t مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب (mg/g) در لحظه t و k_2 ثابت سرعت تعادل جذب (g/mg.min) است. سرعت اولیه جذب برابر با $k_2 q_e^2$ و شیب و عرض از مبدا به ترتیب برابر با $1/q_e$ و $1/k_2 q_e^2$ است. برای سیستم‌هایی که از این مدل پیروی می‌کنند، رسم t/q_t بر حسب t باعث ایجاد یک خط مستقیم خواهد شد.

۲-۸- طبیعت جاذب‌ها

جاذب‌ها اغلب بسیار متخلخل هستند و جذب سطحی، بیشتر بر دیواره حفره‌ها یا مکان‌های مشخصی در داخل ذرات رخ می‌دهد. به دلیل اینکه اندازه حفره‌ها معمولاً بسیار کوچک است، مساحت سطح داخلی ذرات، چندین مرتبه بزرگتر از مساحت خارجی آن است. تفاوت در جرم مولکولی، قطبیت و یا شکل هندسی ذرات، سبب می‌شود بعضی از مولکول‌ها محکم‌تر از بقیه بر روی سطح، حفظ شوند و یا ممکن است که حفره‌ها کوچکتر از آن باشند که مولکول‌های درشت‌تر را در خود جای دهند و در نهایت، مواد از هم جدا می‌شوند. در موارد بسیاری، اجزای ماده جذب‌شونده به اندازه کافی محکم نگه‌داشته می‌شوند و آنگاه می‌توان جاذب را احیا نمود تا ماده جذب شده به صورت غلیظ یا تقریباً خالص بدست آید (McCabe et al., 1993).

۲-۹- عوامل موثر بر عملکرد جذب سطحی

عوامل متعددی بر عملکرد و کارایی فرایند جذب موثر است که بعضی از آن‌ها قابل تغییر و برخی دیگر به خصوصیات جاذب یا ماده جذب‌شونده بستگی دارند. به طور کلی پارامترهای ثابت، شرایط

جذب را مشخص می‌کند و با تغییر پارامترهای متغیر می‌توان، شرایط بهینه آزمایش را شناسایی کرده و تا حد ممکن به شرایط ایده‌آل نزدیک شد. از پارامترهای ثابت می‌توان اندازه ساختار مولکول ماده جذب‌شونده، اندازه حفره‌های جاذب، آب‌دوست یا آب‌گریز بودن ماده جذب‌شونده و جاذب، نقطه ایزوالکتریک ¹⁸IEP و به دنبال آن پتانسیل زتا برای ماده جذب‌شونده و جاذب، ثابت جداسازی اسیدی جاذب، توانایی ایجاد پیوند هیدروژنی و انرژی فعال‌سازی فرایند جذب را نام برد (Shrivastava et al., 2009; Bisht et al., 2015). در ادامه بررسی پارامترهای متغیر و تاثیر آنها بر فرایند جذب آورده شده‌است.

۲-۹-۱- pH

تاثیر pH بر عملکرد جذب، به نقطه ایزوالکتریک جاذب و ماده جذب‌شونده وابسته است. در صورتی که نقطه ایزوالکتریک ذرات، در محدوده بازی قرار بگیرد به این معنی است که تمایل ذرات موجود در محلول، جذب یون‌های مثبت بر لایه نفوذی خود است و در صورتی که IEP در محدوده اسیدی قرار بگیرد تمایل ذرات موجود در محلول این است که، یون‌های منفی را جذب کند. IEP همچنین علامت پتانسیل زتای ذرات در محلول را تعیین می‌کند، به‌طوری‌که اگر pH محلول از pH نقطه IEP بیشتر باشد پتانسیل زتای ذرات در محلول، منفی خواهد بود (Bhattacharjee, 2016) و تمایل دارد یون‌های دارای بار مثبت و ذراتی با پتانسیل زتای مثبت را به خود جذب کند. در صورتی که pH محلول، کمتر از pH نقطه IEP باشد، پتانسیل زتا مثبت خواهد بود و تمایل دارد ذرات با پتانسیل زتای منفی و یون‌های دارای بار منفی را بر لایه نفوذی خود جذب کند (Samarghandi et al., 2015; Estrada et al., 2012).

¹⁸ Isoelectric point

۲-۹-۲- غلظت جاذب

مقدار دوز جاذب به پارامترهای مستقل دیگری نیز بستگی دارد که یکی از آن‌ها مقدار غلظت آلاینده در محلول تصفیه شده است. پارامتر تاثیر گذار دیگر، میزان ظرفیت جذب جاذب است که هر قدر ظرفیت کمتری داشته باشد به ناچار باید از جاذب بیشتری برای رسیدن به غلظت‌های پایین استفاده کرد. پارامتر بعدی برای تعیین نمودن مقدار جاذب، هزینه تهیه جاذب است که ممکن است مقدار استفاده از جاذب را محدود کند و در نهایت آخرین پارامتری که بر مقدار جاذب موثر است، قابلیت کلوخه شدن^{۱۹} ذرات جاذب در محلول است که در این صورت، اگر غلظت جاذب از حد مشخصی بیشتر شود ذرات آن در کنار یکدیگر جمع شده و مکان‌های فعال آن‌ها کاهش می‌یابد و عملاً از کارایی جاذب کاسته می‌شود (Mohseni-Bandpi et al., 2016; Samarghandi et al., 2015).

۲-۹-۳- غلظت اولیه آلاینده

در اکثر مواقع غلظت ماده آلاینده، از جمله پارامترهای موثر در انتخاب نوع فرایند جداسازی و نوع جاذب است، که معمولاً در طرح‌ها و پروژه‌های صنعتی از پارامترهای غیر قابل تغییر است و اگر لازم باشد تغییراتی ایجاد شود، به فرایندهای جانبی جداسازی و اعمال هزینه بیشتر نیاز است. به طور کلی این پارامتر ممکن است محدودیت‌هایی را برای فرایند ایجاد کند، به عنوان مثال ممکن است در غلظت‌های خاصی از یک آلاینده، مولکول‌های آن بتوانند کلوخه شوند و با تشکیل توده‌های بزرگ‌تر از قطر حفره‌های درونی و سطحی جاذب، باعث کاهش کارایی جاذب و در نهایت کاهش درصد حذف گردند (Nezamzadeh-Ejhieh and Tavakoli-Ghinani, 2014).

¹⁹ Agglomeration

۲-۹-۴- زمان تماس

زمان تماس میان جاذب و ماده جذب‌شونده که اغلب با هم‌زدن ترکیب این دو (به منظور همگن شدن محلول) صورت می‌گیرد در اکثر موارد به صورت نموداری بر حسب مقدار جذب و زمان، نشان داده می‌شود. بیشتر نمودارهایی که در مقالات ارائه می‌شوند دارای سه ناحیه هستند. در ناحیه اول، مقدار جذب بر اساس زمان، به سرعت افزایش می‌یابد. در واقع شیب نمودار مقدار جذب بر حسب زمان در زمان‌های اولیه زیاد است که علت آن را می‌توان به وجود تعداد زیاد مکان‌های فعال سطح جاذب برای جذب آلاینده نسبت داد. علاوه بر این در ابتدای فرایند جذب، غلظت آلاینده زیاد است (پتانسیل شیمیایی آلاینده در محلول بالاست) و غلظت آلاینده در سطح جاذب، کم است (پتانسیل شیمیایی در سطح جاذب کم است)، پس نیروی محرکه برای انتقال جرم در ابتدای فرایند، زیاد است که باعث می‌شود در این ناحیه، سرعت انتقال جرم، زیاد باشد. ناحیه دوم در نمودار مقدار جذب بر حسب زمان دارای شیب کمتری نسبت به ناحیه اول است که می‌توان به کاهش مکان‌های فعال انتقال جرم در سطح جاذب و کاهش نیروی محرکه برای انتقال جرم (به علت کاهش اختلاف پتانسیل شیمیایی آلاینده در سطح جاذب و محلول) مربوط دانست. در ناحیه سوم نمودار، به نقطه تعادل بین محلول و جاذب، نزدیک می‌شود در نتیجه مقدار انتقال جرم بر اساس زمان، کاهش می‌یابد و شیب نمودار به صفر نزدیک می‌شود که دلیل آن کاهش شدید نیروی محرکه انتقال جرم در فرایند است (Bangari and Sinha, 2019).

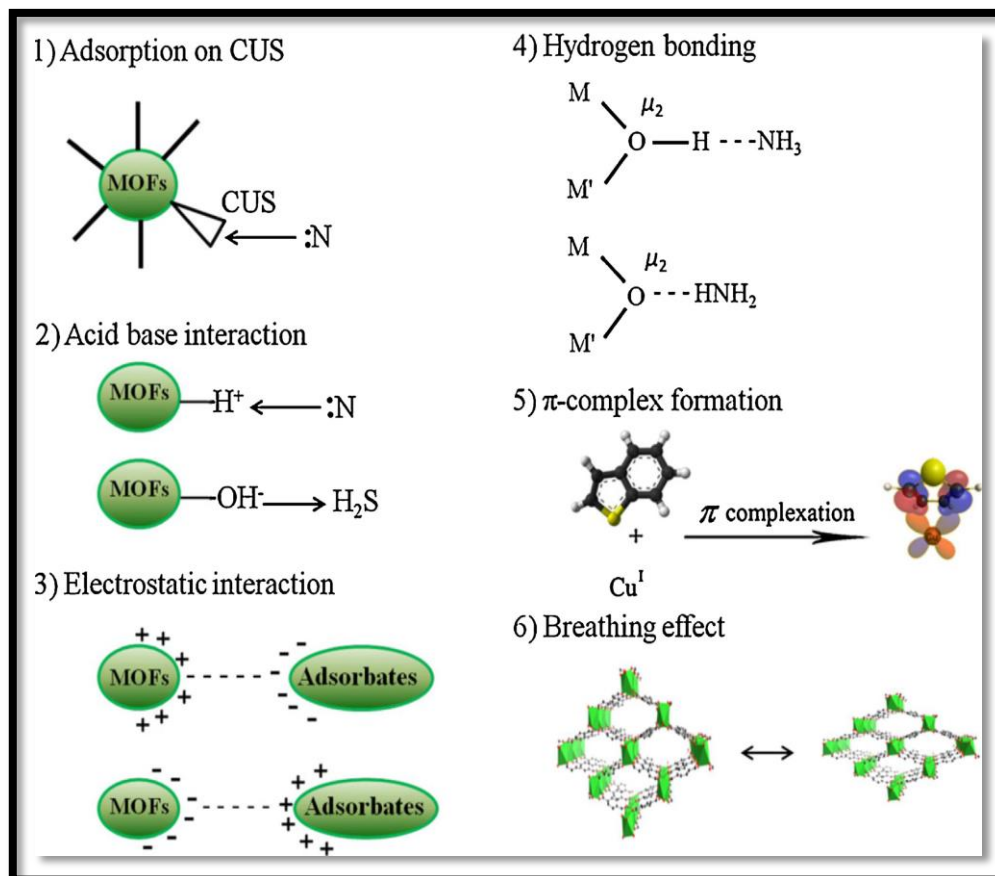
۲-۱۰- چارچوب‌های فلز-آلی

در حالیکه تلاش برای ساخت جاذب‌های نوین برای بهبود خاصیت جذب در حال افزایش است، پیشرفت‌های بسیاری در زمینه ساخت مواد متخلخل صورت گرفته‌است. در این میان جاذب‌های خاصی به نام چارچوب فلز-آلی، در حیطه جداسازی بسیار موفق بوده‌اند (Czaja et al., 2009). ساختارهای چارچوب فلز-آلی که با نام پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل نیز شناخته می‌شوند، از یک بخش معدنی (یون‌های فلزی) و یک بخش اتصال‌دهنده آلی (انواع مواد آلی) تشکیل شده‌اند، که در آن یون‌های فلزی در یک، دو و یا سه بعد به یکدیگر متصل می‌شوند. در واقع چارچوب‌های فلز-آلی به‌عنوان جامدهای کریستالی از طریق واکنش محلول نمک یون‌های فلزی با رابط‌های آلی تهیه می‌شوند (Nobar, 2018). این دسته از مواد که از نظر ترمودینامیکی بسیار پایدار هستند، برای اولین بار توسط تامیک^{۲۰} معرفی شدند که برای تشکیل این پلیمرها از سه لیگاند (۵و۱-N-۶و۲) (PMA) و (NT) و یون‌های فلزهای نیکل، آهن و روی استفاده کرد (Tomic, 1965). پس از آن تحقیق در زمینه چارچوب‌های فلز-آلی توسط یاقی و همکارانش ادامه یافت و آنها برای اولین بار طراحی و ساخت چارچوب فلز-آلی بسیار متخلخل و پایدار را با نام MOF-5 گزارش کردند (Li et al., 1999). این ساختارها ماهیت هیبریدی (آلی-معدنی) دارند و در واقع خواص هر دو بخش آلی و معدنی را به طور هم‌زمان دارند (نورپور و همکاران، ۱۳۹۶). چارچوب‌های فلز-آلی با تنوع گسترده‌ای از یون‌های فلزی و رابط‌های آلی ساخته می‌شوند، بنابراین تعداد چارچوب‌های فلز-آلی جدید هر ساله با سرعت زیادی رو به افزایش است. بیش از ۱۲۰۰۰ نوع، ساختار چارچوب فلز-آلی، در پایگاه داده‌های ساختاری کمبریج^{۲۱} گزارش شده‌است (Nobar, 2018). در واقع این چارچوب‌ها قابلیت طراحی ویژه‌ای دارند و به سادگی با تغییر فلز مرکزی یا تغییر لیگاند در آنها می‌توان به خواص فیزیکی، شیمیایی و حفراتی

²⁰ Tomic

²¹ Cambridge Structural Database (CSD)

با اندازه‌های متفاوت دست یافت. علاوه بر این، چارچوب‌های فلز-آلی پایداری حرارتی و شیمیایی بالایی نیز دارند (نورپور و همکاران، ۱۳۹۶). چارچوب‌های فلز-آلی اغلب با ترتیب زمانی ساخت، نام-گذاری می‌شوند، به صورت MOF-n که n عدد صحیحی است. به سبب وجود علایق تحقیقاتی فراوان پیرامون طراحی و ساخت چارچوب‌های فلز-آلی، پیشرفت‌های چشمگیری در این زمینه به وجود آمده‌است. خصوصیات شیمیایی ویژه چارچوب‌های فلز-آلی، که گروهی وسیع از مواد کریستالی با پایداری بالا، تخلخل و سطح ویژه بسیار زیاد، و تنظیم پذیری اندازه حفرات هستند، سبب می‌شود تا این مواد در جایگاه ویژه‌ای به خصوص برای جداسازی و جذب قرار بگیرند در شکل ۱-۲ انواع مکانیزم‌های جذب توسط چارچوب‌های فلز-آلی نشان داده شده‌است. قابلیت کنترل ساختار حفرات در چارچوب‌های فلز-آلی، آن‌ها را نسبت به سایر مواد میکرو و ماکرو حفره مثل زئولیت‌ها و کربن‌های میکرو حفره، کاربردی‌تر می‌سازد (Nobar, 2018). این ساختارها دارای حفرات منظم و یکنواختی هستند، چون از تکرار واحدهای یکسانی به وجود آمده‌اند (نورپور و همکاران، ۱۳۹۶).



شکل ۱-۲ مکانیزم‌های متفاوت جذب انواع ترکیبات خطرناک و گازها توسط چارچوب‌های فلز-آلی در نمونه‌های واقعی فاضلاب (Kumar et al., 2018).

۲-۱۰-۱- کاربردهای چارچوب‌های فلز-آلی

کاربردهای متعددی از چارچوب‌های فلز-آلی در زمینه‌های تحقیقاتی گوناگونی گزارش شده‌است. از جمله آن‌ها می‌توان به دارورسانی، جذب و ذخیره‌سازی در فازهای مایع و گاز، جداسازی مواد شیمیایی، پلیمریزاسیون، حسگرهای شیمیایی، مغناطیس و کاتالیست اشاره نمود. اخیراً از چارچوب‌های فلز-آلی به شکل چشمگیری برای جذب مواد خطرناک گوناگون در فاز مایع، از محیط‌های آبی و غیرآبی استفاده می‌شود (Ahmed and Jhung, 2017).

۲-۱۱- روش‌های سنتز چارچوب فلز-آلی

۲-۱۱-۱- روش سولوترمال^{۲۲}

واکنش‌های سولوترمال تحت فشار خودبه‌خودی بالاتر از نقطه جوش حلال و در محفظه‌هایی بسته انجام می‌شود. معروف‌ترین حلال‌های آلی برای این روش، اتانول، متانول، استون، دی‌متیل فرمامید و دی‌اتیل فرمامید هستند (Dey et al., 2014). استفاده از این روش به علت سهولت حل شدن رابط-های آلی با استفاده از حلال‌های آلی، سبب ساده‌تر شدن ساخت چارچوب‌های فلز-آلی بلوری می‌گردد. به طور کلی، حرارت دادن ترکیبی از نمک‌های غیرآلی و رابط‌های آلی در حلال‌های آلی، در محدوده دمایی ۶۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، برای چندین ساعت تا دو روز، سبب تشکیل چارچوب‌های فلز-آلی می‌گردد (Chen and Qian, 2014). اساس این روش، تجمع فراورده‌ها از محلول شامل مواد تشکیل دهنده است و در این روش، سرعت سرد شدن در پایان واکنش بسیار مهم است (Qiu and Zhu, 2009). از ویژگی‌های این روش می‌توان کنترل اندازه ذرات، شکل و ساختار فراورده و تولید تک بلور برای شناسایی ترکیب را نام برد (Kim et al., 2012).

۲-۱۱-۲- روش تبخیر آهسته^{۲۳}

روش تبخیر آهسته روشی متداول برای تهیه چارچوب‌های فلز-آلی است، که اغلب نیاز به اعمال انرژی خارجی ندارد. با اینکه این روش به این علت که در دمای اتاق صورت می‌گیرد بسیار مطلوب است، اما مشکل اساسی آن زمان طولانی برای انجام واکنش، نسبت به سایر روش‌هاست. در این روش محلولی از مواد اولیه، به وسیله تبخیر آهسته حلال در دمایی ثابت (اغلب دمای اتاق) تغلیظ می‌شود. در این

²² Solvothermal

²³ Slow evaporation method

روش گاهی اوقات از ترکیبی از حلال‌ها استفاده می‌شود که قادر به افزایش حلالیت مواد است و می‌توان از طریق تبخیر سریع‌تر حلال‌های با نقطه جوش پایین، سرعت فرایند را افزایش داد (Dey et al., 2014).

۲-۱۱-۳- روش سنتز با استفاده از ماکروویو^{۲۴}

سنتز به کمک ماکروویو روشی بسیار سریع برای سنتز چارچوب‌های فلز-آلی است. این روش به عنوان سنتز سولووترمال به کمک ماکروویو، نام‌گذاری شده‌است. کیفیت چارچوب‌های فلز-آلی ساخته شده با این روش معمولاً بسیار مشابه با روش سولووترمال است، با این تفاوت که سنتز با استفاده از ماکروویو، بسیار سریع‌تر صورت می‌گیرد (Dey et al., 2014). اساس این روش، واکنش امواج الکترومغناطیسی و بارهای الکتریکی متحرک است. این بارها ممکن است، مولکول‌های حلال قطبی، یون‌های موجود در یک محلول، الکترون‌ها و یا یون‌های یک ماده جامد باشند. در محلول‌ها، مولکول‌های قطبی تلاش می‌کنند تا در یک میدان مغناطیسی هم جهت شوند، به‌طوری‌که مولکول‌ها جهت‌گیری شان را دائماً تغییر می‌دهند. سپس با اعمال یک فرکانس مناسب، برخورد بین مولکول‌ها صورت می‌گیرد که باعث افزایش انرژی سینتیکی (دمای سیستم) می‌گردد. به دلیل واکنش مستقیم امواج با محلول و واکنش‌دهنده‌ها این روش، روش حرارتی موثری خواهد بود. در این روش، نرخ بالای حرارت و حرارت همگن در کل نمونه امکان‌پذیر است. سنتز به کمک ماکروویو در دماهای بیش از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و با مدت زمان کمتر از ۱ ساعت صورت می‌گیرد (Stock and Biswas, 2012).

²⁴ Microwave

۲-۱۱-۴- روش الکتروشیمیایی^{۲۵}

با وجود اینکه ساخت کریستال‌های بزرگ چارچوب فلز-آلی با شرایط معمولی و تغییر حلال و pH در دمای اتاق ممکن است، اما برای بعضی از کاربردهای خاص و همچنین برای آماده‌سازی سریع مقادیر زیادی از چارچوب‌های فلز-آلی، توسعه روش‌های سنتزی سریع، مورد نیاز است. سنتز الکتروشیمیایی یکی از این روش‌هاست که نیاز به نمک‌های فلزی ندارد و امکان تولید پیوسته کریستال‌های چارچوب فلز-آلی، که در یک فرایند صنعتی بسیار حائز اهمیت است را فراهم می‌کند. پایه این روش بر مبنای ایجاد یون‌های فلزی از طریق انحلال آندی به داخل مخلوط سنتز است، که خود شامل رابط‌های آلی و الکترولیت‌هاست (Stock and Biswas, 2012).

۲-۱۱-۵- روش مکانیکی-شیمیایی

روش مکانیکی-شیمیایی، یک روش بدون نیاز به حلال برای ساخت چارچوب‌های فلز-آلی است. این روش شامل فرایندی است که در آن با اعمال نیروی مکانیکی، یک واکنش شیمیایی رخ می‌دهد (Dey et al., 2014). مزایای استفاده از این روش شامل موارد زیر است: ابتدا مسائل زیست‌محیطی: در این روش، واکنش‌ها در دمای اتاق و بدون نیاز به حلال صورت می‌گیرند که عدم استفاده از حلال، مزیت بسیار مهمی است. مزیت دیگر، زمان کوتاه واکنش است، که در محدوده ۱۰ تا ۶۰ دقیقه است و مزیت بعدی این است که در بعضی موارد، نمک فلزی را می‌توان با اکسید فلزی جایگزین کرد که در این صورت، محصول جانبی این واکنش، آب است (Stock and Biswas, 2012).

²⁵ Electro-chemical

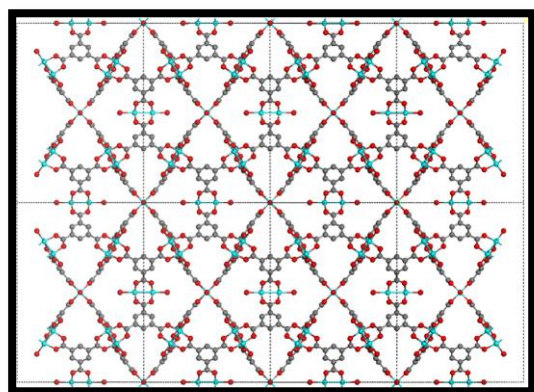
۲-۱۱-۶- روش سنتز در دمای محیط

روش سنتز در دمای محیط، یکی از روش‌هایی است که برای ساخت بعضی از چارچوب‌های فلز-آلی مورد استفاده است. در این روش، محلول نمک فلزی و رابط آلی، هرکدام در حلال مناسب تهیه شده و از طریق هم زدن با یکدیگر مخلوط می‌شوند. از خصوصیات این روش، نسبت به سایر روش‌های ساخت چارچوب‌های فلز-آلی، می‌توان سادگی عملیات و شرایط واکنش، هزینه پایین و عدم نیاز به تجهیزات پیشرفته را نام برد، اما محدودیت این روش، تعداد کم چارچوب‌های فلز-آلی است که در دمای محیط قابلیت سنتز دارند (Li et al., 2015).

۲-۱۲- جاذب HKUST-1

از میان اعضای خانواده چارچوب‌های فلز-آلی، MOF-199 یا Cu-BTC که به HKUST-1 نیز معروف است از اعضای بسیار پایدار است، که به راحتی سنتز می‌گردد. این چارچوب فلز-آلی دارای ساختاری سه‌بعدی است و دارای سطح ویژه بالا، مکان‌های فلزی باز و حجم حفرات بالا است شکل (۲-۲). تهیه HKUST-1 اولین بار توسط چو^{۲۶} و همکاران در سال ۱۹۹۹ گزارش شد (Chui et al., 1999). HKUST-1 از پلیمرهای کئوردیناسیونی فلزی تشکیل شده است که Cu^{2+} کاتیون مرکزی و لیگاند BTC به عنوان رابط است. این جاذب پایداری حرارتی بالایی دارد و برگشت‌پذیر بودن آن در عملیات جذب-واجذب، بدون وجود نشانه‌ای از تخریب ساختار کریستالی از مزایای آن می‌باشد (Nobar, 2018). از این ماده در جذب و جداسازی گازها و همچنین به عنوان کاتالیست و در دارورسانی استفاده‌های فراوانی شده است. سنتز این ساختار به‌طور گسترده در سیستم‌های انحلال گرمایی، میکروویو، الکترولیز شیمیایی و روش‌های کاهشی اتانول، صورت پذیرفته است (Kim et al., 2012).

²⁶ Chu



شکل ۲-۲ ساختار HKUST-1 (Kim et al., 2012)

۲-۱۲-۱- استفاده از جاذب HKUST-1 در حذف آلاینده‌ها

تا کنون از HKUST-1 برای حذف آلاینده‌های مختلف استفاده شده‌است. در پژوهشی از HKUST-1 به علت پایداری بالایش در آب، برای حذف پی‌نیتروفنول^{۲۷}، که آلاینده‌ای بسیار سمی است استفاده شد. این جاذب ظرفیت جذب تقریباً برابر با ۴۰۰ میلی‌گرم بر گرم داشت و فرایند جذب به علت واکنش‌های شیمیایی متعددی از جمله واکنش π - π بین پی‌نیتروفنول و HKUST-1 صورت گرفت (Lin and Hsieh, 2015).

در پژوهشی دیگر از HKUST-1 برای جذب نانو ذرات نقره، در محدوده غلظت اولیه کمتر از ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر که جذبی سریع و قوی است نیز استفاده شده‌است (Conde-González et al., 2016).

لین^{۲۸} و همکاران از این جاذب، به علت سطح ویژه بالا و حجم زیاد حفرات که برای فرایند جذب بسیار موثر است، برای حذف متیلن بلو استفاده کردند، که بیشترین جذب در pH برابر ۷ صورت گرفته‌است (Lin et al., 2014).

²⁷ P-Nitrophenol

²⁸ Lin

از HKUST-1 در حذف اورانیوم در دمای ۳۱۸ درجه کلوین و در pH=۶ و با غلظت اولیه ۸۰۰ میلی-گرم بر لیتر نیز صورت گرفته است (Feng et al., 2013).

۲-۱۲-۲- استفاده از جاذب HKUST-1 در حذف آلاینده‌های دارویی

جاذب HKUST-1 توانایی جذب آلاینده‌های دارویی را در تحقیقات پیشین نشان داده است. از جاذب HKUST-1 به علت سطح ویژه بالا و مکان‌های فلزی غیر اشباع، به عنوان جاذبی با بیشترین مقدار جذب آنتی‌بیوتیک سولفونامید در پانزده دقیقه استفاده شد. این جاذب در دمای ۲۹۸ درجه کلوین، ظرفیت جذب ۳۸۴ میلی‌گرم بر گرم داشت، که این جذب بالا به علت واکنش‌های $\pi-\pi$ پیوند هیدروژنی و واکنش‌های الکترواستاتیکی صورت گرفت (Azhar et al., 2016).

در پژوهشی دیگر از $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ به عنوان جاذبی موثر و قابل بازیافت برای حذف آنتی‌بیوتیک‌های پرمصرف سیپروفلوکساسین^{۲۹} و نورفلوکساسین^{۳۰} استفاده شد. نتایج نشان داد که این جاذب با توجه به ظرفیت جذب بالا می‌تواند جاذبی امید بخش برای حذف آنتی‌بیوتیک‌های نام برده در زمان ۳۰ دقیقه باشد و سینتیک سریع، جداسازی راحت از آب و بازیافت عالی آن از جمله دیگر ویژگی‌های این جاذب است (Wu et al., 2018).

در تحقیقی از HKUST-1 برای حذف آنتی‌بیوتیک ریفامپیسین^{۳۱} استفاده شد. طی آزمایشات، پس از قرار گرفتن جاذب در محلول ریفامپیسین که به رنگ قرمز تیره بود، رنگ محلول به آرامی از بین رفت (بی‌رنگ شد) در حالیکه رنگ HKUST-1 پررنگ‌تر می‌شد. ظرفیت جذب HKUST-1 نیز با افزایش زمان تماس، افزایش داشت (Abbasi and Rizvandi, 2018).

²⁹ Ciprofloxacin

³⁰ Norfloxacin

³¹ Rifampicin

۱۳-۲- جاذب NH₂-MIL-101-(Fe)

طراحی ساختارهای جدید به عنوان جاذب، با صرف هزینه پایین مانند چارچوب‌های فلز-آلی با پایه فلز آهن، بسیار مطلوب است. چارچوب‌های فلز-آلی ساخته شده با فلز آهن به این علت، که آهن دوست‌دار محیط زیست است و جزء فلزات فراوان در پوسته زمین است، به عنوان جاذب بسیار مورد توجه است (Xie et al., 2017). MIL (مواد انستیتوی لاوازیه)^{۳۲}، جامدی هیبریدی است که از بخش‌های فوق چهاربخشی که توسط لیگاندهای ترفتالیت^{۳۳} و فلزات سه ظرفیتی (کروم، آهن و آلومینیوم) با خوشه‌های هشت‌وجهی، شکل می‌گیرند ساخته شده‌است. این سلول‌ها از نظر شیمیایی و حرارتی بسیار پایدار هستند و دارای مکان‌های فلزی غیر اشباع و حفرات کاملاً در دسترس هستند.

وجود مکان‌های فلزی اشباع نشده و هماهنگ در MIL-101 سبب می‌شود که از این ماده به عنوان اسید لوئیس ملایم نیز استفاده گردد. حفرات زئولیت‌شکل^{۳۴} کاملاً در دسترس و پایداری حرارتی و شیمیایی بسیار بالای MIL-101، این ماده را به عنوان گزینه‌ای فوق‌العاده برای جداسازی و اهداف کاتالیستی تبدیل می‌کند (Liu et al., 2019; Serra-Crespo et al., 2011). به منظور افزایش کارایی و اصلاح چارچوب‌های فلز-آلی می‌توان گروه‌های عملکردی مانند OH، NH₂، SO₃ را به آن‌ها افزود (Gecgel et al., 2019). در چند سال گذشته، مطالعات فراوانی برای افزودن گروه عملکردی آمین به چارچوب‌های فلز-آلی صورت گرفته‌است (Liu et al., 2019)، زیرا مکان‌های آمینی پایه، ارتباط زیادی با مولکول‌های گازی اسیدی و همچنین مکان‌هایی برای استفاده به عنوان کاتالیست دارند.

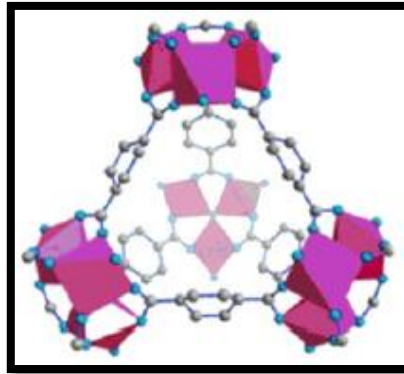
چارچوب‌های فلز-آلی که با گروه آمینی اصلاح شده‌اند، سبب چسبیدن مولکول‌های ماده مورد تجزیه از طریق پیوند هیدروژنی و انتقال الکترون بین چارچوب‌های فلز-آلی و ماده مورد تجزیه می‌شوند. در

³² Matériaux de Institut Lavoisier

³³ terephthalate

³⁴ Zeotype

واقع مکان‌های فلزی چارچوب‌های فلز-آلی می‌توانند از طریق انتقال از لیگاند به خوشه فلزی، فعال شوند (Gecgel et al., 2019). شکل ۳-۲ مولکول $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۲ ساختار مولکول $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ (Rajab Asadi et al., 2018)

۲-۱۳-۱- استفاده از جاذب MIL-101-(Fe) در حذف آلاینده‌ها

تا کنون از جاذب MIL-101-(Fe) در حذف آلاینده‌های مختلف استفاده شده‌است. جاذب‌های MIL-101-(Fe) و $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ ، هردو حذف موثری از فسفات در محلول‌های آبی داشتند و سبب کاهش شدید غلظت فسفات شده‌اند. به طوری‌که تنها در زمان ۳۰ دقیقه، غلظت اولیه فسفات در محلول از ۰/۶ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب به ۰/۴۵ و ۰/۳۲ میلی‌گرم بر لیتر رسید. سینتیک‌های جذب و ایزوترم‌های جذب، نشان دادند که $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ ، ظرفیت جذب بالاتری نسبت به MIL-101-(Fe) دارد که احتمالاً مربوط به گروه‌های آمینی است. به‌طور ویژه، مواد MIL-101 با پایه فلز آهن، توانایی جذب فسفات در نمونه‌های آب بیرونی را نیز دارند و جذب بهتری را نشان می‌دهند (Xie et al., 2017).

از $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ به‌عنوان فوتوکاتالیست برای تخریب نوری یک حشره‌کش به نام ایمیداکلوپرید^{۳۵} نیز استفاده شد که در مدت ۳۰ دقیقه به حذف ۱۰۰ درصدی رسید (Gecgel et al., 2019).

³⁵ Imidacloprid

همچنین در پژوهشی مشخص گردید که $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ قابلیت تخریب تولوئن، تحت تخریب نور مرئی را نیز دارد (Zhang et al., 2016).

۲-۱۳-۲- استفاده از جاذب MIL در حذف آلاینده‌های دارویی

حذف آلاینده‌های دارویی توسط جاذب MIL، هدف بسیاری از تحقیقات پیشین بوده‌است. شیونگ^{۳۶} و همکاران، یک کامپوزیت جدید به عنوان جاذب با ترکیب $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Fe)}$ با نانولوله‌های کربنی چند دیواره MWCNT ^{۳۷}، با استفاده از روش سولوترمال سنتز نمودند و از آن برای جذب هیدروکلراید تتراسایکلین^{۳۸} (TCN) و کلرتتراسایکلین^{۳۹} (CTC) استفاده کردند. در این آزمایش، بیشترین ظرفیت جذب TCN و CTC با استفاده از این جاذب‌ها، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، به ترتیب برابر ۳۶۸/۴۹ و ۲۵۴/۰۴ میلی‌گرم بر گرم بود که ۱/۷۹ و ۸/۳۷ برابر، از کربن فعال بیشتر بود. تخلخل $\text{MWCNT/NH}_2\text{-MIL-53(Fe)}$ با افزودن MWCNT به $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Fe)}$ افزایش قابل-توجهی داشت، که برای ایجاد مکان‌های جذب فعال، بسیار مطلوب است. همچنین افزایش ظرفیت جذب را می‌توان به پیوند هیدروژنی، بین گروه‌های عاملی آمین در $\text{MWCNT/NH}_2\text{-MIL-53(Fe)}$ و گروه‌های عاملی هیدروکسیل در TCN یا CTC نسبت داد. در این تحقیق عوامل جذب، پیوند هیدروژن، بین OH- از TCN یا CTC و NH_2 از $\text{MWCNT/NH}_2\text{-MIL-53(Fe)}$ ، واکنش $\pi\text{-}\pi$ و تاثیر پرشدن منافذ، معرفی شدند و فرایند جذب، بهترین هم‌خوانی را با مدل ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم نشان داد. چارچوب‌های فلز-آلی قابلیت این را دارند که با تغییر لیگاند آلی به سادگی، کاربردی‌تر شوند و تعداد بسیار بیشتری از جاذب‌های کامپوزیتی بر مبنای چارچوب فلز-

³⁶ Xiong

³⁷ Multi-walled carbon nanotubes

³⁸ Tetracycline hydrochloride

³⁹ Chlortetracycline hydrochloride

آلی با گروه‌های یک یا چند عاملی برای برنامه‌های محیط زیستی که با تصفیه آب سروکار دارند، پیش‌بینی می‌گردد (Xiong et al., 2018).

در پژوهشی دیگر ژائو^{۴۰} و همکاران از چارچوب‌های فلز-آلی متخلخل MIL-101، MIL-101-SO₃H و MIL-101-NH₂ برای حذف داروی خطرناک روسفین^{۴۱} از آب از طریق فرایند جذب، استفاده نمودند. مطالعات سینتیکی نشان داد که جذب بر هر سه چارچوب فلز-آلی، از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و نتایج ایزوترم‌های جذب بیانگر این است که جذب بر MIL-101 و MIL-101-NH₂ با مدل لانگمویر، به خوبی تطبیق دارد و ظرفیت جذب حداکثر دو جاذب به ترتیب برابر ۲۰۴/۰۸ و ۲۷۷/۷۸ میلی‌گرم بر گرم بود. در صورتی که جذب بر MIL-101-SO₃H تطابق مناسبی با مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ نداشته و ظرفیت جذب حداکثر آن در آزمایشات برابر ۲۵ میلی‌گرم بر گرم بوده است. طی بررسی سیستماتیک اثر pH و مکانیسم جذب، مشخص شد که اثر متقابل الکترواستاتیک و واکنش پیوند هیدروژنی، نقش به سزایی در جذب روسفین دارد. MIL-101-NH₂ با داشتن گروه‌های آمینی فراوان، ظرفیت جذب بهتر و درصد حذف بالاتری نسبت به MIL-101 و MIL-101-SO₃H دارد و بررسی‌ها همچنین نشان داد که بعد از چهار چرخه جذب، ظرفیت جذب این ماده، همواره می‌تواند به ۸۵ درصد داده‌های اصلی جذب برسد، که نسبت به سایر چارچوب‌های فلز-آلی و جاذب‌های غیر چارچوب فلز-آلی، بیشتر است. در نهایت نتایج نشان داد که از MIL-101-NH₂ می‌توان به عنوان جاذب قابل بازیافت، برای حذف روسفین استفاده کرد (Zhao et al., 2018).

در پژوهشی که توسط ترن^{۴۲} و همکاران برای جذب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین (CFX)^{۴۳} با استفاده از جاذب (MPCs)^{۴۴} که از ترکیب MIL-53(Fe) با کربن‌های مزوحفره ساخته شده است،

⁴⁰ Zhao

⁴¹ Rocephin

⁴² Tran

⁴³ ciprofloxacin

⁴⁴ MIL-53 (Fe) into the porous carbons

استفاده گردید و مشخص شد که این جاذب تحت شرایط بهینه غلظت اولیه برابر ۵ میلی گرم بر لیتر، دوز جاذب برابر با ۰/۱ گرم بر لیتر و در $\text{pH}=4$ عمل می کند. در واقع ظرفیت جذب CFX در ابتدا با افزایش pH به بالاترین حد ظرفیت رسیده است اما زمانی که محلول، قلیایی می شود ظرفیت جذب به سرعت، کاهش می یابد و در نتیجه $\text{pH}=4$ ، به عنوان pH بهینه انتخاب گردید. معادله لانگمویر به عنوان بهترین مدل برای توصیف جذب تک لایه بر سطح جاذب، شناخته شد. با داشتن ظرفیت جذب حداکثر ۹۰ میلی گرم بر گرم، پایداری شیمیایی نسبی (که توسط تست شستشو تایید شده است) و قابلیت استفاده مجدد بسیار خوب (حداقل ۵ بار)، این ماده به عنوان جاذبی کارآمد و قابل بازیافت برای تصفیه CFX در آب، قابل استفاده است (Van Tran et al., 2019).

یو^{۴۵} و همکاران، چارچوب های فلز-آلی MIL-53(Fe) ، $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Fe)}$ ، $\text{NO}_2\text{-MIL-53(Fe)}$ و Br-MIL-53(Fe) را به منظور حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین سنتز نمودند. نتایج نشان داد که MIL-53(Fe) اصلاح شده به همراه گروه های عاملی، جذب بالاتری نسبت به MIL-53(Fe) خالص، نشان داده است. در میان انواع سری های MIL-53(Fe) ، چارچوب فلز-آلی Br-MIL-53(Fe) دارای بیشترین ظرفیت جذب به میزان ۳۰۹/۶ میلی گرم بر گرم بود. تاثیرات pH اولیه، یون های مشترک و هیومیک اسید بر عملکرد جذب MIL-53(Fe) به همراه گروه های عاملی بررسی شد. سینتیک جذب به خوبی با مدل شبه مرتبه دوم منطبق شد و ایزوترم جذب با مدل لانگمویر، به خوبی تطبیق یافت، که نشان می دهد در فرایند جذب، جذب شیمیایی غالب است و سطح جذب، همگن بوده است. علاوه بر این، ترمودینامیک های جذب نشان داد که مراحل جذب تتراسایکلین با انواع MIL-53(Fe) ، به طور خود به خودی و گرماگیر بوده است. مهم تر اینکه MIL-53(Fe) اصلاح شده به همراه گروه های عاملی، قابلیت بازیافت فوق العاده ای از خود نشان داده است و به عنوان جاذبی موثر برای حذف آنتی بیوتیک از

⁴⁵ Yu

۲-۱۴- فرآورده‌های دارویی و مراقبت شخصی

فرآورده‌های دارویی و مراقبت شخصی شامل داروهای مسکن، آنتی‌بیوتیک‌ها، داروهای ضدبارداری، داروهای تنظیم‌کننده چربی و هم‌چنین اجزای صابون‌ها، مواد شوینده، عطرها و محصولات مراقبت از پوست، مو و دندان است. در سال‌های اخیر مصرف روزافزون و تاثیرات منفی آن‌ها بر محیط زیست و بدن انسان، توجهات گسترده‌ای را به خود معطوف داشته‌است، انتشار چنین آلاینده‌هایی در محیط‌های آبی سبب پدید آمدن مشکلات زیست‌محیطی می‌گردد و سیستم مدیریت فاضلاب قادر به حذف مؤثر این ترکیبات نیست. بنابراین حذف مؤثر این نوع از آلودگی‌ها امروزه به یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های زیست‌محیطی تبدیل شده است (Zhu et al., 2017).

۲-۱۵- آنتی‌بیوتیک‌ها

آنتی‌بیوتیک‌ها ترکیباتی هستند که به صورت بیولوژیکی فعال بوده و برای کشتن میکروب‌ها یا کاهش رشد آن‌ها استفاده می‌گردند (Blackwell et al., 2007)، با این حال واژه آنتی‌بیوتیک برای ترکیبات آنتی‌باکتریال، ضد ویروس، ضد قارچ و ضد تومور تعمیم داده شده‌است (Homem and Santos, 2011). آنتی‌بیوتیک‌ها با فرمول شیمیایی یا مکانیزم عملکردشان طبقه‌بندی می‌شوند. آن‌ها گروه وسیعی از مواد شیمیایی هستند که به زیر گروه‌های متفاوتی از جمله بتالاکتام‌ها، کیولون‌ها، سولفونامیدها، ماکرولیدها، تتراسایکلین‌ها و ... تقسیم‌بندی می‌گردند. این ترکیبات اغلب ساختار مولکولی پیچیده‌ای دارند و حتی ممکن است در یک مولکول از آن‌ها، چند گروه عاملی متفاوت وجود داشته باشد. به این دلیل در شرایط pH های متفاوت، ممکن است این مواد، آنیونی، کاتیونی و یا

خنثی باشند (Kümmerer 2009). از اواسط دهه ۱۹۹۰ میلادی که استفاده از این ترکیبات، بسیار شایع شده و تکنولوژی‌های آنالیزی نوین نیز گسترش یافته، حضور این مواد در محیط زیست به یکی از مشکلات اساسی تبدیل شده است (Homem and Santos, 2011).

۲-۱۵-۱- ورود آنتی‌بیوتیک‌ها به محیط زیست

اولین مورد گزارش آلودگی آب توسط آنتی‌بیوتیک‌ها در سال ۱۹۸۲ در انگلیس بود، زمانی که وات^{۴۶} همکارانش، ماکرولیدها، تتراسایکلین‌ها و سولفونامیدها را با غلظت یک میکروگرم بر لیتر در یک رودخانه پیدا کردند. پس از این، تحقیقات گسترده‌ای پیرامون حضور پسماند آنتی‌بیوتیک‌ها در اکوسیستم‌های آبی صورت گرفت. البته آنتی‌بیوتیک‌ها معمولاً در غلظت‌هایی بیش از میکروگرم بر لیتر در فاضلاب‌های بیمارستانی و غلظتی کمتر از حدود میکروگرم بر لیتر در فاضلاب شهری و غلظت‌هایی در حد نانوگرم بر لیتر در آب‌های سطحی، زیرزمینی و آب دریاها یافت می‌شوند (Homem and Santos, 2011). استفاده از این مواد در انسان‌ها و حیوانات رو به افزایش است و نقش اساسی در صنایع مربوط به دام‌ها و کشاورزی نوین ایفا می‌کند. در پرورشگاه‌های ماهی به عنوان افزودنی به مواد غذایی ماهی‌ها و همچنین برای جلوگیری از آسیب رسیدن به محصولات کشاورزی استفاده می‌شود (González-Pleiter et al., 2013). به دلیل اینکه بیشتر آنتی‌بیوتیک‌ها جذب کمی در بدن انسان‌ها و حیوانات تحت درمان دارند، مقدار زیادی از آن‌ها از طریق ادرار و مدفوع خارج می‌شوند و پسماند آن‌ها که در رواناب کشاورزی و فاضلاب شهری تخلیه می‌شوند به سرعت در خاک، آب‌های سطحی و زیرزمینی و دریاها و حتی در آب آشامیدنی، نمایان می‌گردند. بنابراین استفاده گسترده از آنتی‌بیوتیک‌ها تبدیل به یک مشکل اساسی شده است که شامل آثار مضر گوناگونی مانند

⁴⁶ Waa

مسمومیت حاد، تاثیر بر ارگان‌های آبی و قطع جمعیت میکروبی بومی است (Gao et al., 2012).

۲-۱۵-۲- تصفیه آنتی‌بیوتیک‌ها از فاضلاب

پیش از تخلیه فاضلاب در محیط، بسیار مهم است که پسماندهای آنتی‌بیوتیک‌ها از بین بروند (Albadarin et al., 2017). اما معمولاً حذف موثر آنتی‌بیوتیک‌ها از طریق تصفیه فاضلاب به روش‌های متداول، کافی نیست (Yang et al., 2012). آنتی‌بیوتیک‌ها ممکن است از طریق تصفیه بیولوژیکی نیز از بین نروند و وارد محیط زیست بشوند (Carrales-Alvarado et al., 2014). از بین بردن آن‌ها نیاز به هزینه زیادی دارد، مانند فرایند اکسیداسیون پیشرفته، که در آن مولکول‌های آنتی‌بیوتیک‌ها به ترکیبات ساده تبدیل می‌گردند یا حتی به طور کامل، به مواد معدنی تبدیل می‌شوند، اما این فرایند بسیار پرهزینه بوده و استفاده از آن در مقیاس صنعتی، مقرون به صرفه نیست. بنابراین تکنولوژی‌های فیزیکی و شیمیایی نشان می‌دهند، که فرایند جذب گزینه بسیار مناسبی برای رفع آلاینده‌های آلی است (Albadarin et al., 2017).

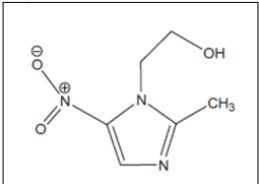
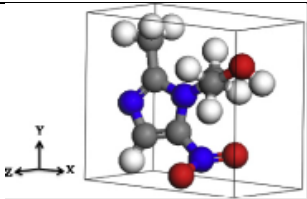
۲-۱۵-۳- آنتی‌بیوتیک مترونیدازول

مترونیدازول، اولین نسل از گروه آنتی‌بیوتیک‌های نیترومیدازول است که مصرف فراوانی برای درمان عفونت‌های ناشی از باکتری‌های بی‌هوازی و پروتوزون‌ها (Ahmed and Theydan, 2013) از جمله ژiardیالامبلیا^{۴۷} و تریکوموناس واژینالیس^{۴۸} دارد (Fang et al., 2011) و در لیست داروهای ضروری سازمان بهداشت جهانی قرار گرفته است (Bendesky et al., 2002). خصوصیات مترونیدازول در جدول ۱-۲ آورده شده است.

⁴⁷ Giardia lamblia

⁴⁸ Trichomonas vaginalis

جدول ۱-۲ خصوصیات مترونیدازول (Fang et al., 2011; Carrales-Alvarado et al., 2014)

جرم مولکولی (گرم بر مول)	۱۷۱/۱۵
فرمول شیمیایی	C ₆ H ₉ N ₃ O ₃
ساختار مولکولی	
ساختار مولکولی سه بعدی	
اندازه مولکولی (نانومتر)	X=۰/۶۶۸ Y=۰/۶۲۷ Z=۰/۲۶۲
حلالیت در آب (گرم بر لیتر)	۹-۱۰
PK _{ow} ^{۴۹}	۰/۰۲
PK _{a1}	۲/۵۸
PK _{a2}	۱۴/۴۴
نقطه جوش	۱۵۹-۱۶۳

از مترونیدازول به عنوان افزودنی در تغذیه مرغ و ماهی، به منظور حذف انگل‌ها نیز استفاده می‌شود (Fang et al., 2011). این آنتی‌بیوتیک اولین بار در سال ۱۹۵۹ توسط کوثر^{۵۰} و جولو^{۵۱} در اروپا معرفی شد و از آن زمان، مورد استفاده پزشکی قرار گرفت (Bendesky et al., 2002). این آنتی‌بیوتیک تاثیرات گوناگونی بر انسان‌ها دارد و در صورتی که مقدار آن از حد مشخصی در بدن انسان

⁴⁹ Octanol–water partition coefficient

⁵⁰ Cosar

⁵¹ Julou

افزایش یابد سبب جهش‌زایی، سرطان و هم‌چنین تخریب مولکول DNA در لنفوسیت انسان می‌گردد (Fang et al., 2011).

۲-۱۵-۴- روش‌های حذف مترونی‌دازول

در پژوهشی از کربن فعال و میکرواورگانیسیم‌ها به‌منظور حذف مترونی‌دازول با استفاده از روش جذب استفاده‌شد. نتایج نشان داد که جذب مترونی‌دازول، با توجه به خصوصیات شیمیایی کربن فعال، بسیار واضح است. رابطه لانگمویر ایزوترم جذب را توجیه نمود. pH محلول و غلظت الکترولیتی، تاثیر اساسی بر جذب، توسط کربن فعال نداشت. واکنش‌های اصلی در جذب این ترکیبات، الکترواستاتیکی نبود. مترونی‌دازول توسط میکرواورگانیسیم‌های استفاده شده در مراحل بیولوژیکی تصفیه فاضلاب، تخریب نشد، اما وجود میکرواورگانیسیم‌ها در حین فرایند جذب سبب افزایش جذب بر کربن فعال شد (Rivera-Utrilla et al., 2009).

در پژوهشی از سپیولیت و انواع اصلاح‌شده آن برای جذب مترونی‌دازول استفاده‌شد. تاثیر pH، زمان برخورد و غلظت اولیه مترونی‌دازول و دما در مراحل جذب، اندازه‌گیری شد. مشخص شد که سپیولیت اصلاح‌شده با آهن، دارای ظرفیت جذب بیشتری نسبت به بقیه انواع آن داشته‌است. جذب مترونی‌دازول با استفاده از سپیولیت اصلاح‌شده با آهن، سریع بود و با سینتیک شبه مرتبه دوم، هماهنگ بود و داده‌های تعادل جذب، با ایزوترم فروندلیچ هماهنگی بیشتری داشت (Ding and Bian, 2015).

در پژوهش دیگری نرخ تخریب و کارایی حذف مترونی‌دازول با استفاده از UV، UV/H_2O_2 ، H_2O_2/Fe^{2+} و $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ در آب دیونیزه بررسی شد. مشخص شد که حذف مترونی‌دازول با استفاده از UV و UV/H_2O_2 از سینتیک شبه مرتبه اول، تبعیت می‌کند. با به‌کار بردن H_2O_2/Fe^{2+} و $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ ، سینتیک جذب از شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند و افزودن یون‌های آهن بیشتر،

سرعت اکسیداسیون برای $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ و $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ را بهبود بخشید (Shemer et al., 2006).
با توجه به کتابخوانی و بررسی تحقیقات پیشین انجام شده در حذف مترونیدازول از محیط آبی، معلوم گردید که تاکنون تحقیقی جهت حذف این آنتی‌بیوتیک از محیط آبی توسط دو جاذب HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ انجام نشده است.

فصل ۳: مواد و روش ها

۳-۱- مقدمه

انتخاب جاذب مناسب و به کارگیری روند صحیح آزمایش‌ها به منظور دستیابی به اهداف پژوهش، مساله مهمی است. در این بخش به معرفی مواد مورد استفاده، روند کلی ساخت جاذب‌ها، آنالیزهای کیفیت‌سنجی مورد استفاده در این پژوهش و علت استفاده از آن‌ها به صورت مختصر توضیح داده می‌شود. همچنین روند انجام آزمایشات جذب و مراحل بهینه‌سازی، محاسبات صورت گرفته برای بدست آوردن نتایج حاصل از آزمایش، آنالیزهای صورت گرفته بر جاذب، قبل و پس از انجام آزمایش جذب بیان می‌گردد.

۳-۲- مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۳-۱ آورده شده است.

جدول ۳-۱ مواد مورد استفاده در پژوهش حاضر

نام ماده	شرکت سازنده
نیتрат مس سه آبه	Merck
بنزن تری کریوکسیلیک اسید	Merck
بی کربنات سدیم	Merck
P123 پلورونیک ^{۵۲}	Merck
اتانول	Merck
متانول	Merck
کلروفرم	Merck
آهن سه کلرید شش آبه	Merck
۲-آمینوترتالیک اسید	Merck
دی متیل فرمامید	Merck
پودر مترونیدازول	Acharya
آب دیونیزه ۳ بار تقطیر	طب شیمی

⁵² Pluronic

۳-۳- دستگاه‌های مورد استفاده

دستگاه‌های مورد استفاده در سنتز HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe) و انجام آزمایش‌های جذب در جدول ۲-۳ بیان شده‌است.

جدول ۲-۳ لیست دستگاه‌های استفاده شده در سنتز جاذب‌ها و آزمایش‌های جذب

دستگاه	مدل	شرکت سازنده	کشور سازنده
هم‌زن مغناطیسی	MR Hei-Standard	Heidolph	آلمان
ترازو	Quintix	Sartorius	آلمان
سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm	D.G.T 16B	پارس آزما	ایران
سانتریفیوژ ۶۰۰۰ rpm	K240	MedWrench	آمریکا
آون	WOF-50	WiseVen	آلمان
آون خلا	AL5086	درسا	ایران
pH متر	P25	ISTEK	کره جنوبی
دستگاه دیونیزاسیون آب	DWB	تجهیز گستر آزما	ایران
اتوکلاو تفلون	SS316	Biotech Tefic	چین
میکروسمپلر	DRAGON-MED	DRAGON	چین
حمام اولتراسونیک	3200 ETH-S3	SONICA	ایتالیا

۳-۴- روش‌های ساخت جاذب

۳-۴-۱- مبنای انتخاب جاذب

انتخاب جاذب با در نظر گرفتن رویکرد زیست‌محیطی، برمبنای استفاده از موادی به منظور حذف آلودگی از محیط آبی بوده‌است. از شرایط مهم انتخاب جاذب، در دسترس بودن، اقتصادی بودن و داشتن خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مناسب را می‌توان نام برد. باتوجه به مطالعات صورت‌گرفته مشخص گردید که تا کنون از چارچوب‌های فلز-آلی HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ برای جذب آنتی‌بیوتیک مترونیدازول استفاده نشده‌است.

۳-۴-۲- انواع روش‌های سنتز چارچوب فلز-آلی HKUST-1

هدف از این پژوهش استفاده از جاذب HKUST-1 برای حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول در شرایط مختلف موثر بر فرایند جذب است، به نحوی که بیشترین قابلیت حذف با استفاده از کم‌ترین مقدار جاذب حاصل شود. به همین منظور HKUST-1 در این پژوهش به سه روش متفاوت ساخته شد تا جاذبی با خواص فیزیکی و شیمیایی بهتر برای انجام آزمایشات جذب حاصل گردد.

۳-۴-۲-۱- روش اول سنتز چارچوب فلز-آلی HKUST-1

ابتدا ۵۲۵/۰ گرم بنزن‌تری‌کربوکسیلیک اسید در ۱۵ میلی‌لیتر اتانول خالص در ظرف اتوکلاو تفلون حل شد. سپس در یک بشر، ۱/۰۷۸ گرم از نیترات مس سه آبه در ۱۵ میلی‌لیتر اتانول حل گردید و در هر ظرف همزن مغناطیسی قرار داده شد و هر ظرف به مدت نیم ساعت روی یک استیرر قرار گرفت. بعد محلول حاوی نیترات مس سه آبه داخل محلول بنزن‌تری‌کربوکسیلیک اسید ریخته شد و

درب اتوکلاو تفلون که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است به طور کامل و محکم بسته گردید و به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. ترکیب بدست آمده با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ از حلال جدا شد مطابق شکل ۲-۳ و ۳ بار با اتانول شستشو داده شد و هر بار سانتریفیوژ گردید. کریستال های بلوری بدست آمده با مقدار کمی اتانول رقیق شد و در ظرف شیشه ساعتی ریخته شد (شکل ۳-۳) و داخل آون با درجه حرارت ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. سپس به منظور فعال سازی، HKUST-1 به مدت ۲ روز در متانول قرار گرفت. طبق مطالعات این کار باعث افزایش سطح ویژه HKUST-1 می گردد و پس از سانتریفیوژ نهایی، HKUST-1 به مدت ۱۲ ساعت با درجه حرارت ۱۲۰ درجه سانتی گراد داخل آون قرار گرفت تا خشک شود (Azhar et al., 2016).



شکل ۱-۳ اتوکلاو تفلون



شکل ۳-۲- سانتریفیوژ HKUST-1، الف) قبل ب) بعد

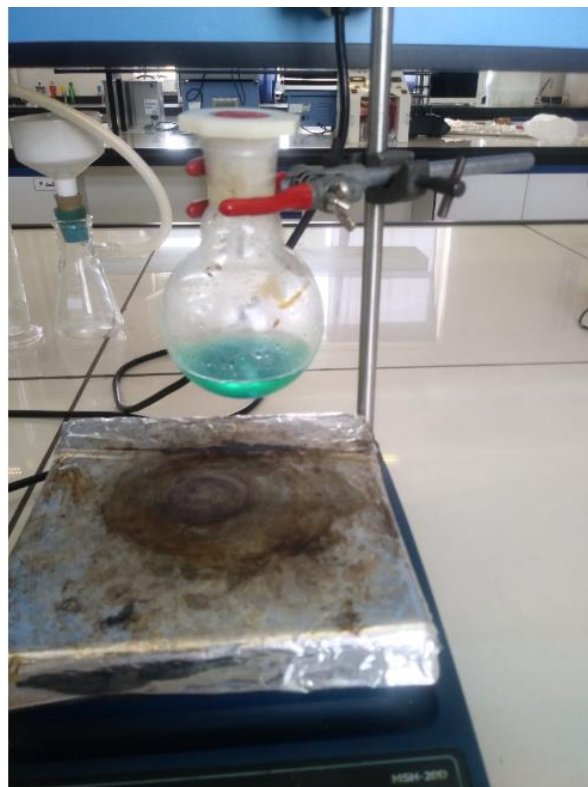


شکل ۳-۳- HKUST-1 قبل از خشک شدن

۳-۴-۲-۲- روش دوم سنتز چارچوب فلز-آلی HKUST-1 در دمای اتاق

دو محلول مجزا ساخته می‌شود. محلول الف از حل کردن ۲/۳۸ میلی‌مول بنزن تری‌کربوکسیلیک‌اسید و ۷/۱۴ میلی‌مول بی‌کربنات سدیم در ۱۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه و محلول ب از حل کردن ۳/۵۷ میلی‌مول نیترات مس سه آبه در ۴۰ میلی‌لیتر اتانول حاصل می‌شود. در حالی که محلول الف روی استیر قرار دارد، محلول ب قطره قطره به محلول الف افزوده گردید و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق روی استیر قرار داده شد که در شکل ۳-۴ نشان داده شده‌است. ترکیب بدست آمده سانتریفیوژ شد و با آب و اتانول شستشو گردید. در نهایت در دمای ۶۰ درجه در آون خلا قرار گرفت

(Serna et al., 2013).



شکل ۳-۴ سنتز در دمای اتاق

۳-۴-۲-۳- روش سوم سنتز چارچوب فلز-آلی HKUST-1

ابتدا ۲ گرم از سورفکتانت P123 در ۴۰ میلی لیتر دی‌متیل‌فرمامید، در دمای اتاق حل شد و محلول روی استیرر قرار گرفت تا هم بخورد، سپس برای ۱۵ دقیقه (شکل ۳-۵) سونیکه گردید.



شکل ۳-۵- سونیکه شدن نمونه

سپس ۶ میلی مول (۱/۴ گرم) از از نیترات مس سه آبه و ۳/۳۶ میلی مول (۰/۷۱ گرم) از بنزن‌تری-کربوکسیلیک اسید به تدریج اضافه شد و ترکیب در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت روی استیرر قرار گرفت. سپس در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد بدون هم زدن، در طول شب روی هیت‌ر قرار گرفت. سپس ترکیب به مدت ۲۰ دقیقه با ۳۲۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد و ۴۰ میلی لیتر، دی‌متیل‌فرمامید به آن افزوده گردید و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در سیستم رفلاکس (شکل ۳-۶) قرار گرفت، بعد به مدت ۲۰ دقیقه با ۳۲۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد و برای ۵ روز در محلول کلروفرم قرار گرفت تا سورفکتانت تبخیر شود، پس از آخرین سانتریفیوژ ترکیب در شیشه ساعتی ریخته شد و داخل آون به مدت ۱۵ ساعت با دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد، قرار گرفت و در نهایت ذرات جامد آبی رنگ HKUST-1 (شکل ۳-۷) بدست آمد (Abedi and Morsali, 2014).



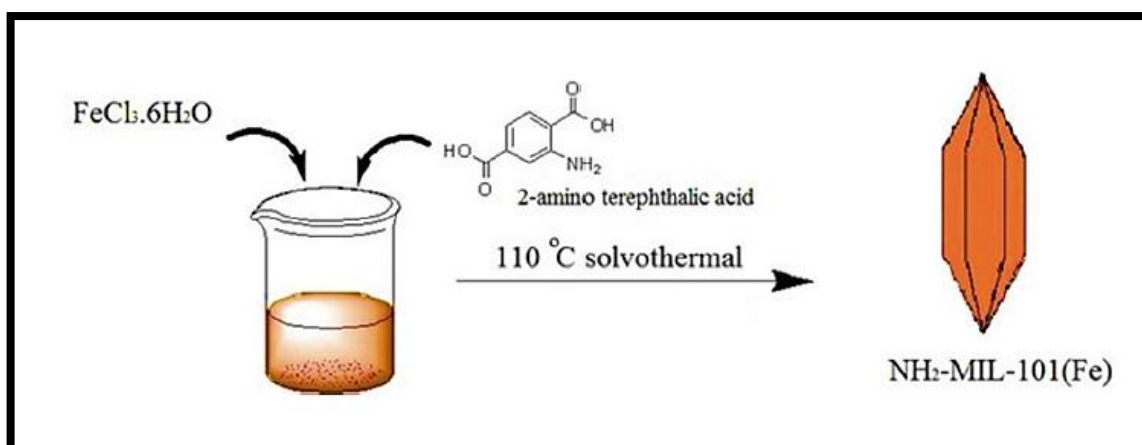
شکل ۳-۶- شرایط آزمایشگاهی سنتز HKUST-1 (سیستم رفلکس)



شکل ۳-۷- ذرات کریستالی HKUST-1

۳-۴-۳- سنتز چارچوب فلز-آلی NH₂-MIL-101(Fe)

جهت سنتز چارچوب فلز-آلی NH₂-MIL-101(Fe)، ۰/۶۷۵ گرم از آهن کلرید شش آبه در ۷/۵ میلی لیتر دی متیل فرمامید حل شد و محلول دیگری که از انحلال ۰/۲۲۵ گرم از ۲-آمینوترفتالیک اسید در ۷/۵ میلی لیتر دی متیل فرمامید بدست آمده بود، به محلول اولی افزوده گردید (شکل ۳-۸). سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد در آون قرار گرفت و ماده بدست آمده چندین بار با متانول و دی متیل فرمامید شستشو شد و به مدت یک شبانه روز در دمای ۶۰ درجه- سانتی گراد در آون خشک گردید (Rajab Asadi et al., 2018).



شکل ۳-۸- نمای سنتز NH₂-MIL-101(Fe) (Gecgel et al., 2019)

۳-۵-۳- مشخصه یابی جاذبها

۳-۵-۱- طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)

امروزه یکی از مهم ترین روش های آنالیز، طیف سنجی مادون قرمز^{۵۳} است، که بر مبنای ارتعاشات یک مولکول طرح ریزی شده است (Guo et al., 2019). طیف سنجی مادون قرمز بر اساس جذب تابش و

⁵³ Fourier transform infrared spectroscopy

بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. این روش به عنوان روشی موثر برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی کاربرد دارد که اغلب برای شناسایی ترکیبات آلی به کار می‌رود که علت آن، وجود طیف‌های پیچیده این ترکیبات و تعداد زیاد پیک‌های بیشینه و کمینه که برای اهداف مقایسه‌ای کاربرد دارد، است. در طیف سنجی معمولی، طیف الکترومغناطیسی در ناحیه مرئی تا مادون قرمز گسترده می‌گردد، سپس قسمت کوچکی از آن بر حسب طول موج یا فرکانس، به آشکارساز می‌رسد و ثبت می‌گردد. مزیت FT-IR این است که تمامی طول موج‌های ناحیه طیفی مورد نظر، در یک زمان به نمونه تابیده می‌شود. این در حالی است که در روش‌های پاشنده، تنها بخش کوچکی از طول موج‌ها در یک زمان به نمونه می‌رسند. سرعت، قدرت تفکیک و نسبت سیگنال به آشفستگی در روش تبدیل فوریه، نسبت به روش IR از برتری ویژه‌ای برخوردار است (Skoog et al., 2007). در این پژوهش الگوهای FTIR توسط دستگاه مدل Spectrum two ساخت شرکت PerkinElmer کشور آمریکا در آزمایشگاه آنالیز دانشکده مهندسی شیمی دانشکده فنی دانشگاه تهران تهیه شد.

۳-۵-۲- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

از گذشته پراش پرتو ایکس، به عنوان روشی برای بررسی خصوصیت بلورها استفاده می‌شده است. در این روش پس از برخورد پرتو ایکس به الکترون‌های ماده مورد نظر، آن‌ها را وادار به نوسان می‌کند و سپس این الکترون‌ها باعث تابش پرتو ایکس در فضای اطراف خود با همان بسامد پرتو اولیه می‌شوند. پرتوهای بازتابش شده در زاویه‌های مشخصی، بیشینه خود بود و در بقیه زوایا، شدت پرتو پراش شده، مقدار قابل توجهی ندارد. منظور از پراش همان رفتار پرتو ایکس است. با تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس، می‌توان به اطلاعاتی نظیر هندسه شبکه، تعیین فاز بلوری، جهت‌گیری تک بلور، توزیع اندازه

دانه و تنش و عیوب شبکه پی برد. باید دقت شود که اندازه‌هایی که از تحلیل ساختارهای پراش اشعه ایکس بدست می‌آید، اغلب کوچکتر از اندازه‌های به‌دست آمده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری است. دلیل این تفاوت در اختلاف فیزیکی مقادیر اندازه گرفته شده است. در دستگاه پراش پرتو ایکس، پرتو به حدود یک سانتی‌متر مربع از سطح، تابیده می‌شود. اگر نمونه، پودری باشد، مقدار مورد نیاز، حدود چند گرم است و در شرایطی ویژه، حداقل $0/01$ گرم از نمونه، مورد نیاز است. در نمونه‌های آلیاژی، قطعه مورد نظر به هر شکلی می‌تواند باشد ولی نکته مهم این است که اندازه بلندترین طول نقطه نباید از 35 میلی‌متر بیشتر شود و ضخامت آن نباید از 4 میلی‌متر کمتر شود. سطح نمونه نیز باید کاملاً صاف باشد (Kamminga and Seijbel, 2004). در این پژوهش الگوهای XRD توسط دستگاه مدل Ultima IV ساخت شرکت Rigka ژاپن در آزمایشگاه آنالیز دانشکده مهندسی متالورژی دانشکده فنی دانشگاه تهران انجام شد.

۳-۵-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

SEM یکی از دستگاه‌های مخصوص بزرگ‌نمایی است که با استفاده از پرتو الکترون‌های پرانرژی، اطلاعاتی پیرامون بلورشناسی، توپوگرافی و ساختار سطح نمونه در اختیار قرار می‌دهد. در این تکنیک، بمباران نمونه با پرتوی الکترونی باعث خروج الکترون‌ها و فوتون‌ها و رها شدن آن‌ها به سمت آشکارسازها می‌شود که در آن قسمت تبدیل به سیگنال می‌شوند. سیگنال‌های مختلف با شدت‌های متفاوتی ایجاد و اندازه‌گیری می‌شوند که با توجه به آن، میکروسکوپ می‌تواند تصویر متقابل از سطح نمونه را به صورت لحظه به لحظه بر روی صفحه نمایش دهد و در حافظه کامپیوتر ذخیره می‌گردد. مقادیر ذخیره شده به صورت تابعی از روشنایی تصویر می‌گردد (Li et al., 2016). سیگنال‌های

الکترون ثانویه^{۵۴} بیشترین سیگنال مورد استفاده است. این سیگنال‌ها با توجه به توپوگرافی سطح نمونه، تغییر می‌کند. تورفتگی‌ها تاریک و لبه‌ها روشن هستند. نسبت اندازه عکس نمایش داده شده به اندازه منطقه اسکن شده بر روی نمونه، بزرگ‌نمایی را تعیین می‌کند (FEI Company, 2012). برای تصویربرداری با استفاده از تکنیک SEM، نمونه باید خشک و رسانا باشد. در صورتی که نمونه غیر هادی باشد، معمولاً با لایه نازکی از طلا پوشش داده می‌شود. باید بین نمونه و پایه، اتصال الکتریکی برقرار شود و نمونه‌های ریز، مانند پودرها باید بر روی یک فیلم هادی مانند آلومینیوم، پخش شده و کاملاً خشک شوند. نمونه‌ها باید عاری از محلول‌های پاک‌کننده آلی، مایعاتی با فشار بخار بالا مانند آب و فیلم‌های روغنی باقی‌مانده باشند. در این پژوهش برای نشان دادن ساختار جاذب‌ها از تصاویر SEM که توسط دستگاه FESEM مدل FESEM 450 FEI NOVA ساخته کشور هلند در دانشکده مهندسی نفت دانشکده فنی دانشگاه تهران تهیه شده، استفاده گردیده است.

۳-۵-۴- آنالیز تعیین سطح ویژه (BET)

در بررسی بسیاری از مواد شیمیایی مانند کاتالیست‌ها، پلیمرها، مواد متخلخل، سرامیک‌ها و رنگ‌ها، پوشش‌ها و نانولوله‌ها اندازه‌گیری مساحت سطح، حجم و توزیع منافذ، بسیار پرکاربرد است. در نمونه‌هایی با ساختار متخلخل، به‌منظور تعیین میزان تخلخل و مساحت سطح، دشواری‌هایی وجود دارد، یکی از روش‌های متداول برای اندازه‌گیری دقیق مساحت سطح کل، روش BET^{۵۵} است. BET برگرفته از حرف اول نام سه دانشمند به نام‌های برونر، امت و تالر است. تئوری BET از قانون جذب فیزیکی مولکول‌های گاز روی سطح جامد بدست آمده است که مفهوم آن بر اساس توسعه تئوری لانگمویر است (Brunauer et al., 1938). سیستم BET بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و

⁵⁴ Secondary Electron

⁵⁵ Brunauer-Emmett-Teller

واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) کار می‌کند. پس از قرار گرفتن سلول حاوی نمونه در مخزن نیتروژن مایع، با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله، میزان حجم گاز جذب‌شده توسط ماده محاسبه می‌گردد، سپس با کاهش تدریجی فشار گاز، میزان واجذب گاز اندازه‌گیری می‌شود و در نهایت نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط ماده در دمای ثابت، رسم می‌شود. در این روش اندازه‌گیری، هیچ آسیبی به ماده وارد نمی‌شود و برای نمونه‌های پودری بسیار مطلوب است. آنالیزهای BET در این پژوهش با استفاده از دستگاه مدل Belsorp mini II ساخت شرکت Bell در آزمایشگاه بیم گستر تابان انجام شد.

۳-۵-۵- آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)

از این آنالیز به منظور تجزیه و تشخیص عناصر شیمیایی یک ماده استفاده می‌شود که اساس آن، مطالعه اشعه ایکس ایجادشده در اثر واکنش، میان پرتو الکترونی و نمونه ماده مورد آزمایش است. در واقع در این آنالیز هر عنصر، دارای ساختار اتمی مخصوص است که مجموعه مشخصی از پیک‌ها را در طیف پرتو ایکس آن تولید می‌کند. اتم‌های حاضر در نمونه، دارای الکترون‌هایی هستند که برانگیخته نشده‌اند و در ترازهای گسسته انرژی یا لایه‌های الکترونی متصل به هسته قرار دارند. پرتو ایکسی که به نمونه تابیده شده، قادر به تحریک یک الکترون در تراز داخلی است و سبب پرتاب آن از اتم به بیرون می‌گردد که در نهایت باعث ایجاد یک حفره الکترونی در ساختار اتمی می‌شود، سپس اتم برای کم کردن سطح انرژی خود، یک الکترون را از لایه‌ای خارجی‌تر به لایه‌ای درونی‌تر (که الکترون آن به بیرون پرتاب شده‌است)، ارسال می‌کند تا با حفره تشکیل‌شده، جایگزین شود. اختلاف انرژی بین این دو لایه به صورت اشعه ایکس آزاد می‌گردد. تعداد و انرژی اشعه‌های ایکس بازتابیده‌شده از نمونه را می‌توان با استفاده از طیف‌سنج پراش انرژی محاسبه کرد و چون انرژی اشعه‌های ایکس، بیانگر تفاوت انرژی میان دو لایه است و این تفاوت برای هر عنصر، منحصر به فرد است، پس هر انرژی اشعه ایکس

ایجادشده مربوط به ساختار اتمی عنصر مورد نظر است و با تعیین و تفکیک انرژی اشعه ایکس‌های خروجی از نمونه، امکان تشخیص نوع عناصر نمونه، ممکن می‌شود و با تعیین انرژی پرتو اشعه ایکس و شدت آن، نوع و مقدار عنصر مورد نظر در نمونه را می‌توان تشخیص داد (Goldstein et al., 2017).
آنالیز EDS در این پژوهش، توسط دستگاه Bruker X Flash6l10 ساخت کشور آمریکا دردانشکده مهندسی نفت دانشکده فنی دانشگاه تهران تهیه شده‌است.

۳-۶- طراحی آزمایش‌های جذب و مراحل بهینه‌سازی

به طور کلی، برای جذب آلاینده‌های دارویی به این صورت عمل می‌شود که مقدار معینی از جاذب، به حجم معینی از محلول دارو در فالكون اضافه می‌شود. پس از تنظیم pH، دما و دور دستگاه شیکر، به مدت زمان معین، با هم‌خوردن جاذب و محلول دارو در فالكون، فرایند جذب مترونیدازول صورت می‌گیرد. سپس فالكون‌ها به داخل سانتریفیوژ منتقل می‌شوند و عمل جداسازی صورت می‌گیرد. سانتریفیوژ با ۶۰۰۰ دور بر دقیقه، برای مدت ۲۰ دقیقه، محلول داروی حاوی جاذب را دوران داده تا بر اثر نیروی مرکزگرا، جاذب ته‌نشین شود. سپس سوپرناتانت از نمونه جداشده و غلظت مترونیدازول در محلول نهایی به منظور محاسبه میزان مترونیدازول حذف‌شده، با استفاده از دستگاه DR-6000 Hach ساخت کشور آمریکا اندازه‌گیری گردید. تمامی آزمایش‌ها با حداقل ۲ بار تکرار و با خطای کمتر از ۵٪ صورت گرفت.

طی فرایند جذب مواد جذب‌شونده بر روی جاذب در محلول‌های آبی، شرایط آزمایش از جمله مقدار جرم جاذب، مدت زمان برخورد و ... دارای تاثیر بسیاری بر میزان جذب هستند. بنابراین لازم است پس از انتخاب جاذبی که در شرایط اولیه قابلیت جذب مطلوبی را از خود نشان می‌دهد، بررسی و بهینه‌سازی عوامل موثر بر فرایند جذب صورت گیرد تا جاذب مورد نظر قادر باشد به بیشترین ظرفیت

جذب خود دستیابد. در این پژوهش ۴ فاکتور اصلی مدت زمان برخورد، pH، مقدار جاذب و غلظت اولیه مترونیدازول مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه به تفصیل، روند انجام هرکدام از مراحل بهینه سازی تشریح شده است.

۳-۶-۱- بررسی تاثیر pH و زمان برخورد بر میزان جذب مترونیدازول

عامل pH از عوامل مهم اندازه گیری در فرایند جذب است. در این آزمایش، میزان ظرفیت جذب در محدوده pH بین ۳-۹ اندازه گیری شده است. تنظیم pH توسط محلول اسیدسولفوریک و سدیم هیدروکسید انجام گردید. غلظت اولیه مترونیدازول برابر با ۱۰ ppm بوده است. دوز جاذب ۰/۲ g/L به محلول حاوی دارو در زمان های برخورد ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه افزوده گردید و با سرعت لرزاننده ۴۰۰ دور بر دقیقه فرایند جذب انجام شد. پس از اتمام آزمایش، غلظت مترونیدازول در محلول اندازه گیری گردید.

۳-۶-۲- بررسی تاثیر دوز جاذب و زمان برخورد بر میزان جذب

مترونیدازول

پس از انتخاب pH اولیه مطلوب، در مرحله پیش برای جاذب های HKUST-1 و NH₂-MIL-101(Fe)، در این مرحله تاثیر مقدار دوز جاذب بر میزان جذب، مورد بررسی قرار می گیرد. دوز جاذب از مهم ترین پارامترهای موثر بر فرایند جذب است که تاثیر مستقیمی در میزان ظرفیت جذب دارد. برای بررسی این پارامتر، تمامی آزمایش ها با غلظت اولیه مترونیدازول برابر ۱۰ ppm، pH تعیین شده از مرحله قبل، و سرعت لرزاننده ۴۰۰ دور بر دقیقه صورت گرفت. آزمایش ها در دوزهای جاذب ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۴ گرم بر لیتر و در زمان های ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ دقیقه انجام گردید. پس از اتمام

آزمایش، غلظت مترونیدازول در محلول اندازه‌گیری شد.

۳-۶-۳- بررسی تاثیر غلظت اولیه آلاینده و زمان برخورد بر میزان

جذب مترونیدازول

در این آزمایش، ظرفیت جذب HKUST-1 و NH₂-MIL-101(Fe) در ۵ غلظت اولیه متفاوت از مترونیدازول مورد مطالعه قرار گرفته‌است. بدین منظور دوز جاذب‌های HKUST-1 و NH₂-MIL-101(Fe) و pH مطلوب از مراحل پیشین انتخاب شد. در این مرحله آزمایشات در غلظت‌های اولیه ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم در لیتر مترونیدازول، زمان‌های برخورد ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه و سرعت لرزاننده ۴۰۰ دور بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت پس از اتمام آزمایش غلظت مترونیدازول در محلول، اندازه‌گیری گردید.

۳-۷- محاسبه درصد حذف مترونیدازول و ظرفیت جذب جاذب‌ها

ظرفیت جذب جاذب‌ها برای جذب مترونیدازول از محلول آبی از رابطه ۳-۱ بدست آمد:

$$q = \frac{(C_i - C_f) \times V_{\text{Solution}}}{m_{\text{Adsorbent}}} \quad \text{رابطه ۳-۱}$$

در این رابطه q ظرفیت جذب جاذب (mg/g)، V حجم نمونه (L)، C_i غلظت اولیه مترونیدازول در محلول (mg/L)، C_f غلظت باقی‌مانده مترونیدازول در محلول (mg/L) پس از فرایند جذب و m جرم جاذب به کار رفته در فرایند جذب (mg) می‌باشد.

درصد حذف مترونیدازول از محلول آبی نیز از رابطه ۳-۲ محاسبه گردید:

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

رابطه ۲-۳

در این رابطه R درصد حذف مترونیدازول، C_i غلظت اولیه مترونیدازول در محلول (mg/L) و C_f غلظت باقی مانده مترونیدازول در محلول (mg/L) پس از انجام فرایند جذب است.

۳-۸- محاسبه ایزوترم‌ها و سینتیک جذب

پس از انجام آزمایشات مربوط به بررسی پارامترهای موثر در فرایند جذب، انطباق فرایند جذب با سه ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جاذب مورد نظر بررسی گردید و ثابت‌های هرکدام از ایزوترم‌ها محاسبه شد. همچنین سازگاری فرایند جذب با سه مدل سینتیکی مرتبه صفر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر ثابت مربوط به هرکدام محاسبه شد. لازم به ذکر است که با محاسبه ضریب همبستگی برای هرکدام از ایزوترم‌ها و مدل‌های سینتیکی، مشخص شد که جاذب مورد نظر با کدام ایزوترم و مدل سینتیکی تطابق بیشتری دارد.

فصل ۴: نتایج، بررسی و تحلیل داده‌ها

۴-۱- مقدمه

در این فصل به بررسی و تحلیل نتایج بدست آمده پرداخته شده است. ابتدا نتایج مربوط به مشخصه-یابی جاذب‌های سنتز شده ارائه گردیده، سپس نتایج بدست آمده از حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محیط آبی با استفاده از جاذب‌های ساخته شده، مورد بررسی قرار گرفته و شرایط بهینه برای حذف این آنتی‌بیوتیک بدست آمده است.

۴-۲- آنالیز و بررسی خصوصیات جاذب‌های سنتز شده

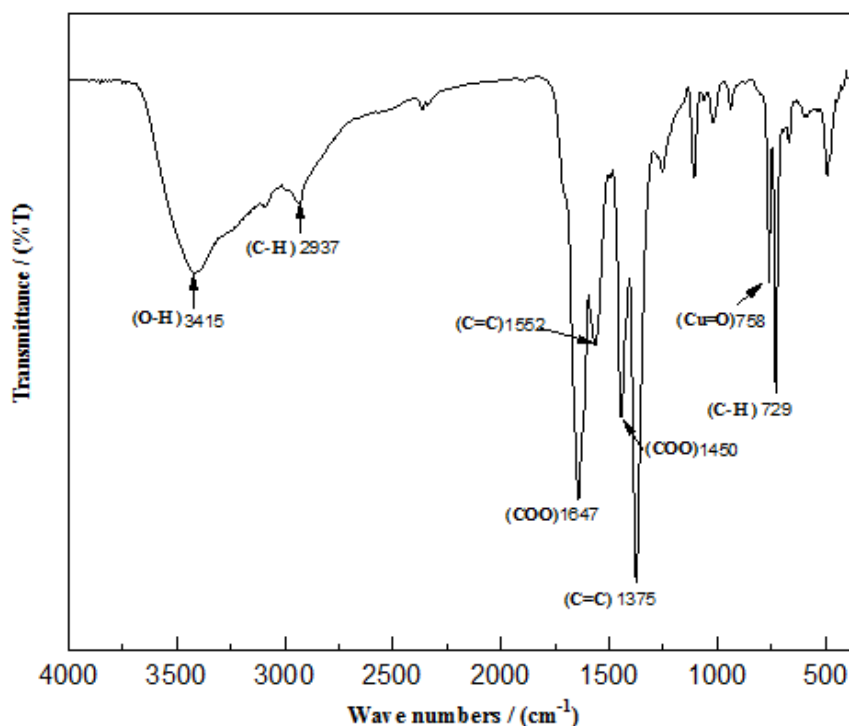
در تحقیقات آزمایشگاهی هنگامی که ماده‌ای در آزمایشگاه ساخته می‌شود قبل از اینکه به بررسی کاربرد آن پرداخته شود شناسایی آن در مرحله اول، بسیار مهم است. برای بررسی صحت روش سنتز و خصوصیات ماده سنتز شده می‌بایست از آزمون‌های مشخصه‌یابی استفاده شود. در ادامه، تمامی آزمون‌های انجام شده جهت مشخصه‌یابی جاذب‌های سنتز شده در این تحقیق تحلیل و بررسی شده است.

۴-۲-۱- آنالیز طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)

HKUST-1

نتایج شناسایی و بررسی HKUST-1 به وسیله طیف‌سنجی مادون قرمز در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. نتایج بیانگر کئوردینه شدن یون‌های مس و بنزن تری کربوکسیلیک اسید است. پیک‌های موجود در باندهای فرکانسی 1450 و 1647 cm^{-1} نشان‌دهنده وجود پیوند $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ هستند. همچنین وجود پیک در باندهای فرکانسی 1375 و 1552 cm^{-1} ، حضور پیوند $\text{C}=\text{C}$ کششی بنزن، که نشان‌دهنده وجود بنزن تری کربوکسیلیک اسید در HKUST-1 است را نشان می‌دهد. پیک جذبی در باند

فرکانسی 2937 cm^{-1} نشان‌دهنده وجود پیوند C-H کششی و پیک حاضر در 2937 cm^{-1} بیانگر وجود پیوند O-H است و در نهایت وجود پیک در باند فرکانسی 758 cm^{-1} وجود پیوند Cu-O را معلوم می‌سازد (Azhar et al., 2016).

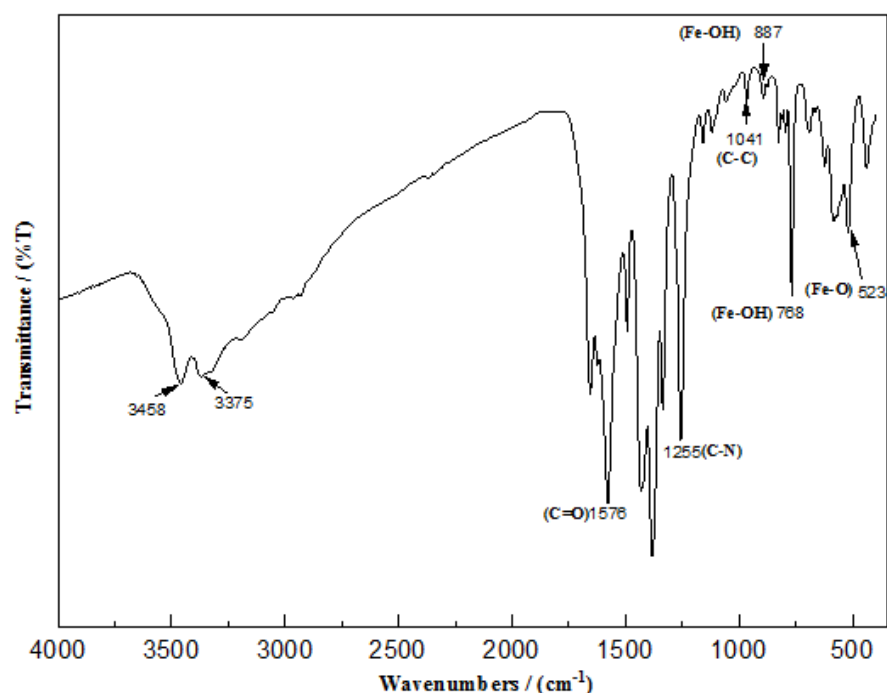


شکل ۴-۱- طیف FT-IR جاذب HKUST-1

NH₂-MIL-101-(Fe)

شکل ۴-۲ آنالیز FT-IR جاذب NH₂-MIL-101-(Fe) را نشان می‌دهد. شناسایی طیف FT-IR بنزن-کربوکسیلیت و گروه آمینی در باند فرکانسی 1576 cm^{-1} که مربوط به پیوند C=O در هر کربوکسیلیت است را نشان می‌دهد. باند حاضر در 1041 cm^{-1} نیز مربوط به کربن آروماتیک C-C در حالت خمشی است. با توجه به جایگزینی حلقه بنزنی با گروه آمینی، پیک موجود در 1255 cm^{-1} به عنوان کربن آروماتیک C-N در حالت کششی در نظر گرفته می‌شود. علاوه بر این حضور پیک‌های دوتایی در 3375 cm^{-1} و 3458 cm^{-1} به ترتیب کشش غیر متقارن و متقارن گروه‌های آمینی را

متناظر با موقعیت آمین‌ها در قسمت پنجره‌ها و چهارضلعی این جاذب مشخص می‌کنند. حالت کششی-آمین که به خوبی در طیف این جاذب پخش شده‌است خاصیت کریستالی بالای گروه آمینی را نشان می‌دهد که سبب پایداری Fe در این چارچوب فلز-آلی می‌گردد.



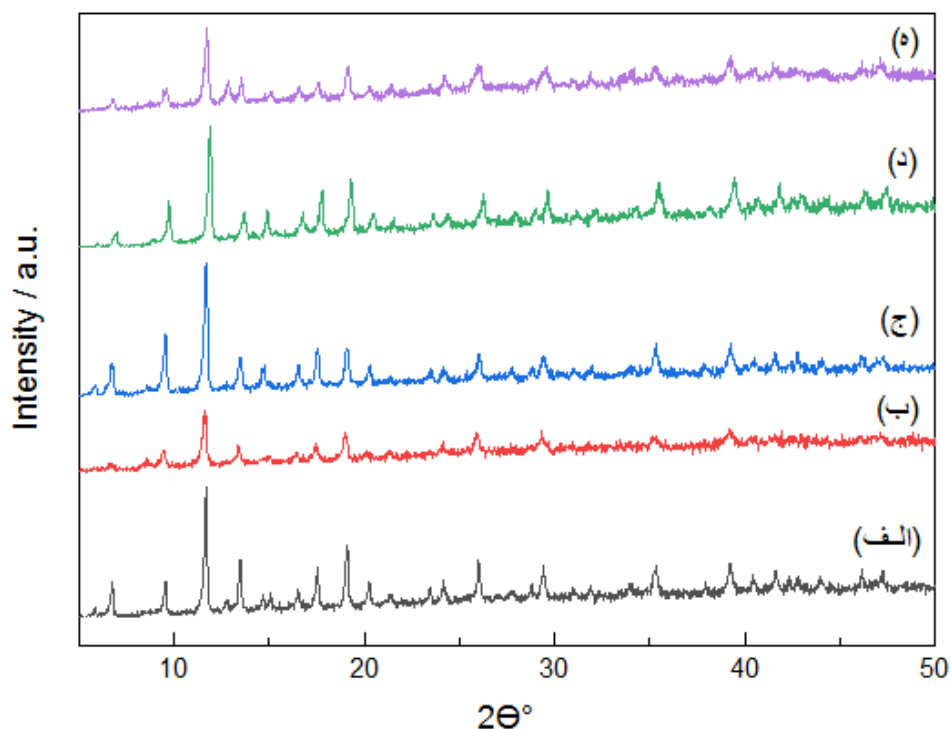
شکل ۴-۲ طیف FT-IR جاذب NH₂-MIL-101-(Fe)

پیک‌های جذبی در محدوده $2973/66 - 3460/08$ cm^{-1} مربوط به لرزش‌های کششی از بخش هیدروکسیل از آب جذب‌شده‌است. پیک حاضر در باند فرکانسی 768 cm^{-1} می‌تواند مربوط به گروه Fe-OH باشد که نشان دهنده مکان‌های فعال فراوان بر سطح این جاذب است (Liu et al., 2019). در نهایت می‌توان گفت این نتایج حاصل از طیف FT-IR، تشکیل چارچوب فلز-آلی با پایه فلز آهن و ۲-آمینوترتالیک اسید به عنوان لیگاند را اثبات می‌کند و هیچ پیکی در ارتباط با وجود Fe_2O_3 دیده نشد که نشان دهنده خلوص این جاذب است (Liu et al., 2019).

۴-۲-۲- آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

HKUST-1

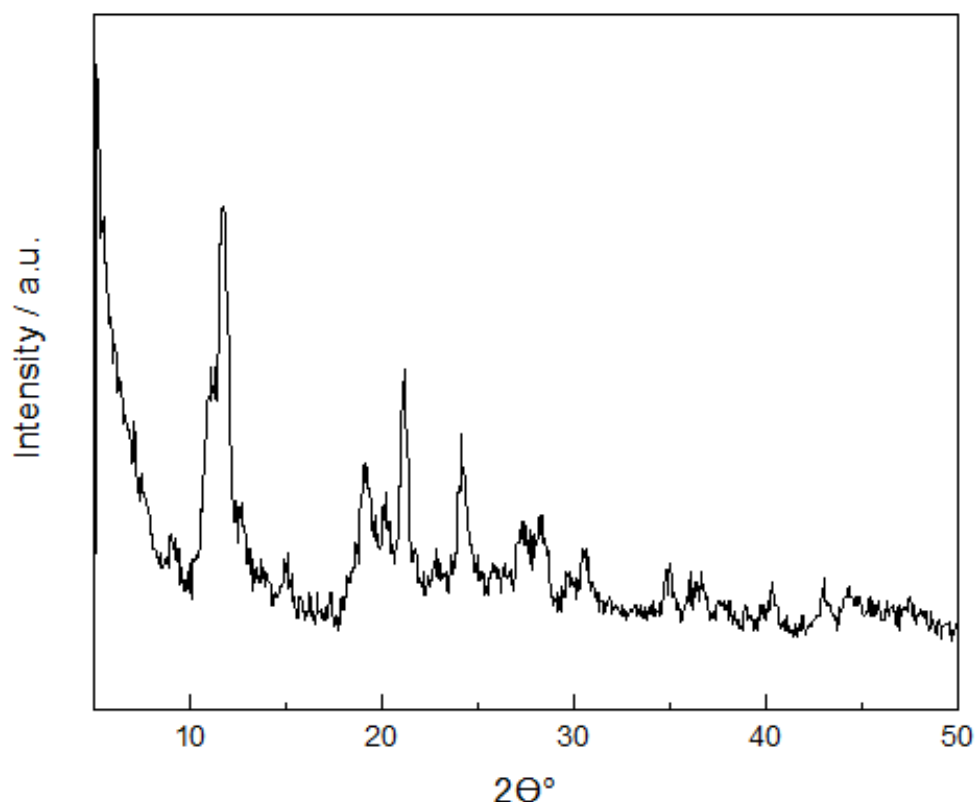
خصوصیات کریستالی HKUST-1 با استفاده از طیف XRD از زاویه ۵ تا ۵۰ درجه در شکل ۳-۴ نشان داده شده است. وجود پیک‌های تیز و مجزا خاصیت کریستالی شدید HKUST-1 را نشان می‌دهد که در طیف‌های XRD تمامی موارد سنتز شده، مشاهده می‌گردد. پیک‌های پراش شده با الگوهای گزارش شده در مراجع (Biemmi et al., 2009; Liu et al., 2017) مطابقت داشته است که نشان دهنده سنتز موفقیت‌آمیز همه نمونه‌های HKUST-1 با خاصیت کریستالی و درجه خلوص بالا در این پژوهش است (Liu et al., 2017). وجود پیک‌های تیز در زوایای با مقدار کم، از خصوصیات مواد متخلخل است، که وجود تعداد زیاد حفرات را نشان می‌دهد (Lin et al., 2012). شدت پیک‌ها در شکل ۳-۴ ج به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته است، که ممکن است مربوط به جدا شدن پروتون از H_3BTC با H^+ باشد (Zhu et al., 2018).



شکل ۴-۳- تاثیر سنتز بر طیف XRD جاذب HKUST-1: (الف) سنتز با روش سوم در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد و زمان ۱۰ ساعت، (ب) سنتز با روش دوم در دمای اتاق و زمان ۲۴ ساعت، (ج) سنتز با روش اول، در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد و ۱۸ ساعت، (د) سنتز با روش اول، در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد و ۱۲ ساعت، (ه) سنتز با روش اول، در ۱۱۰ درجه سانتی گراد و ۱۸ ساعت.

NH₂-MIL-101-(Fe)

از آنالیز XRD به منظور آزمودن فاز کریستالی NH₂-MIL-101-(Fe) استفاده شده است. همانطور که در شکل ۴-۴ نشان داده شده است الگوهای پراش در تطابق خوبی با نمونه گزارش شده در مراجع (Liu et al., 2019; Gecgel et al., 2019) هستند. پیک‌ها در زوایای کمتر، دارای شدت بیشتری هستند و پیک‌هایی که عریض‌تر هستند بیانگر کوچک بودن اندازه ذرات جاذب است. هیچ پیکی در رابطه با وجود Fe₂O₃ در جاذب پیدا نشد که نشان می‌دهد این جاذب از خلوص بالایی برخوردار است (Liu et al., 2019).



شکل ۴-۴ - طیف XRD جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$

۴-۲-۳- آنالیز با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

HKUST-1

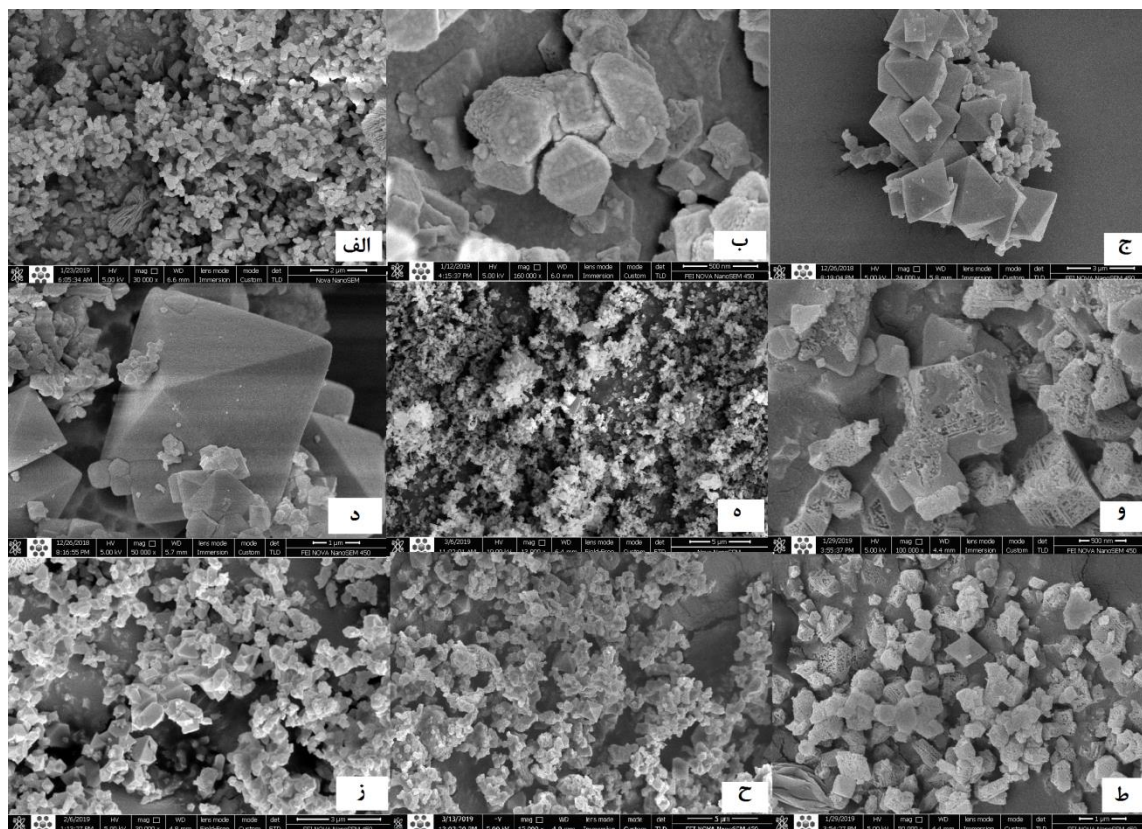
نتایج شناسایی و بررسی HKUST-1 های سنتز شده توسط آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۴-۵ نشان داده شده است. به منظور دستیابی به بهترین مورفولوژی، از سه روش متفاوت سنتز استفاده شده است. در روش اول که در شکل های ۴-۵ الف تا ۴-۵ و نشان داده شده است، پارامترهای دما و زمان، تغییر داده شده است. شکل ۴-۵ ز مربوط به روش دوم سنتز و در نهایت شکل های ۴-۵ ح و ۴-۵ ط نشان دهنده سنتز با سومین روش است.

در شکل ۴-۵-الف، هسته‌زایی^{۵۶} سبب مصرف بالای مواد اولیه واکنش‌دهنده‌ها شده و از رشد اندازه ذرات به ذرات بزرگ‌تر جلوگیری کرده‌است، بنابراین ذرات به شکل کروی درآمده‌اند (Liu et al., 2017). برای کاربردهای بسیاری مانند استفاده از ماده‌ای به عنوان کاتالیست، خلوص فراورده سنتز شده، معیاری بنیادی است. در دمای بالای سنتز، مقدار قابل توجهی از Cu_2O به عنوان فرآورده جانبی ایجاد می‌شود. تصویر SEM در شکل ۴-۵-ب، وجود فراورده‌های جانبی در دمای ۱۲۰ درجه را اثبات می‌کند. با افزایش دما، مورفولوژی HKUST-1 از حالت صفحه‌ای و پلاکت‌شکل به شکل شش‌وجهی و لوزی‌شکل تغییر می‌کند. کریستال‌هایی که در دماهای بالاتر شکل می‌گیرند شکل هشت‌وجهی مناسبی به خود نمی‌گیرند (Biemmi et al., 2009). وجود لبه‌های تیز و مجزا در HKUST-1 بیانگر خاصیت کریستالی بالای این جاذب است که در اندازه بزرگ یک کریستال در شکل ۴-۵-ج نشان داده شده‌است. سنتز در دمای پایین به طور کلی کریستال‌های مکعبی شکل با گوشه‌های تیز ایجاد می‌کند در حالی که دماهای بالاتر، ذرات را بیشتر به حالت کروی شکل نشان می‌دهد که از مقایسه تصاویر ۴-۵-ب و ۴-۵-ج مشخص است. در شکل ۴-۵-د پروتون‌زدائی^{۵۷} از بنزن‌تری کربوکسیلیک اسید هنگامی که واکنش به آرامی رخ داده‌است باعث می‌شود تاثیر بنزن‌تری کربوکسیلیک آنیونی بر یون مس، به آهستگی صورت گیرد. در این وضعیت مراحل رسوب‌گذاری فاز مایع از HKUST-1 در درجه اول از کنترل محدوده رشد بوده و نرخ هسته‌زایی بسیار آهسته است. مقدار کمی از هسته کریستال در مراحل اولیه از واکنش ایجاد شده‌است، سپس هسته کریستال در جهت‌های ثابتی رشد کرده و ذرات کریستالی هشت‌وجهی بزرگ ایجاد شده‌اند (Liu et al., 2017). شکل ۴-۵-و سطح ناهموار HKUST-1 را نشان می‌دهد که برای کاربردهای خاصی مانند جذب هیدروژن مورد استفاده قرار می‌گیرد. شستشوی مناسب چارچوب فلز-آلی تازه تهیه شده برای حذف مواد شیمیایی که واکنش نداده‌اند بسیار ضروری است. اگر کریستال‌ها به خوبی مورد شستشو قرار نگیرند مواد شیمیایی

56 Nucleation

57 Deprotonation

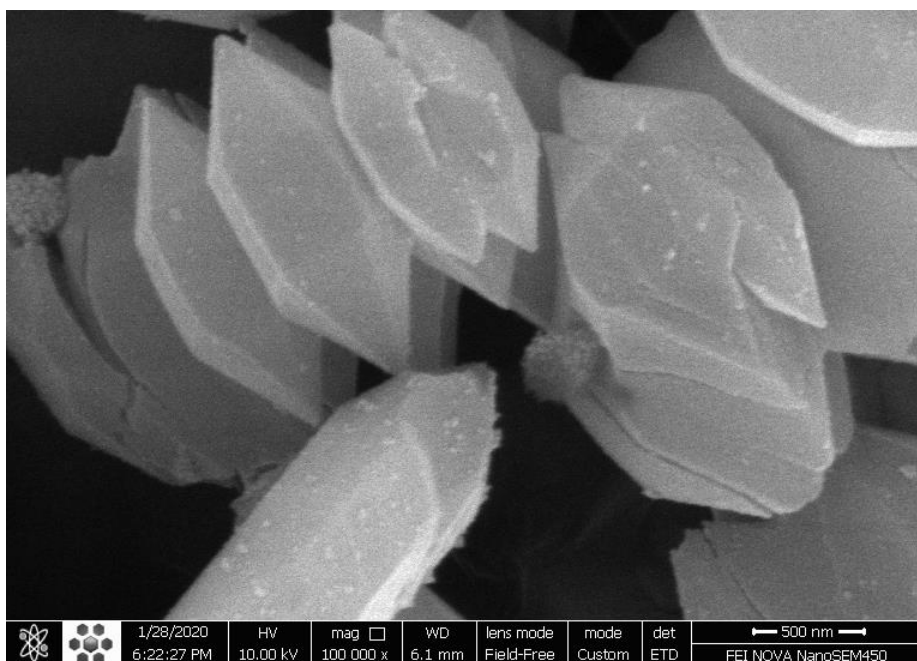
که واکنش نداده‌اند در ساختار باقی می‌مانند. از تصاویر SEM ۴-۵-ه که مربوط به سنتز با روش اول، ۴-۵-ز، مربوط به سنتز با روش دوم و ۴-۵-ح و ۴-۵-ط که مربوط به روش سوم سنتز است می‌توان نتیجه گرفت که ماده اضافی دیگری در ساختار چارچوب فلز-آلی وجود ندارد و HKUST-1 همگن است بنابراین نتیجه می‌گیریم که نمونه‌های سنتز شده، فاقد مواد شیمیایی‌ای هستند که در واکنش شرکت نکرده‌اند (Lin et al., 2012).



شکل ۴-۵- تصویر SEM برای نمونه‌های HKUST-1: الف) سنتز با روش اول در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۲ ساعت، ب) سنتز با روش اول در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۲ ساعت، ج) سنتز با روش اول در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۸ ساعت، د) سنتز با روش اول در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۰ ساعت، ه) سنتز با روش اول در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۸ ساعت، و) سنتز با روش اول در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد و ۲۰ ساعت، ز) سنتز با روش دوم در دمای اتاق و زمان ۲۴ ساعت، ح و ط) سنتز با روش سوم در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۰ ساعت.

NH₂-MIL-101-(Fe)

شکل ۴-۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر NH₂-MIL-101-(Fe) را نشان می‌دهد. این تصویر با تصاویر ارائه شده در مراجع مقایسه شده و مطابقت دارد که در واقع نشان‌دهنده ذرات زاویه‌دار با اشکال هندسی شبیه به هم با شش گوشه کشیده هستند (Rajab Asadi et al., 2018).



شکل ۴-۶- تصویر SEM برای نمونه جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ با بزرگ‌نمایی 500nm

۴-۲-۴- آنالیز BET

HKUST-1

برای بررسی ویژگی‌های ساختاری HKUST-1 مانند میزان تخلخل، سطح ویژه و توزیع اندازه حفرات آزمون BET انجام گرفت. همانطور که در جدول ۴-۱ قابل مشاهده است سطح ویژه با تغییر روش‌های سنتز تغییرات بسیار زیادی دارد. به دلیل اینکه در فرایند جذب، سطح ویژه بالاتر جاذب، مطلوب‌تر است (Liu et al., 2019) از جاذب HKUST-1 که با سومین روش سنتز (بخش ۳-۴-۲-۳)، دارای بزرگترین سطح ویژه ($568/9$ مترمربع بر گرم) است، به عنوان جاذب اصلی و مورد استفاده در آزمایشات، انتخاب شد.

جدول ۴-۱- آزمون‌های BET برای نمونه‌های HKUST-1

شماره سنتز	BET surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)
۱	۵۲/۵	۰/۳۷۴۳
۲	۲۵۵/۴	۰/۲۸۹۱
۳	۵۶۸/۹	۰/۲۸۵۰

NH₂-MIL-101-(Fe)

برای بررسی ویژگی‌های ساختاری NH₂-MIL-101-(Fe)، مانند سطح ویژه و اندازه تخلخل، از آزمون BET استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که سطح ویژه جاذب NH₂-MIL-101-(Fe) سنتز شده در این پژوهش برابر با ۳۸۴۷ مترمربع بر گرم و حجم کلی حفرات آن برابر با ۰/۱۹۳۹ سانتی‌مترمکعب بر گرم است.

۴-۳- بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر فرایند جذب

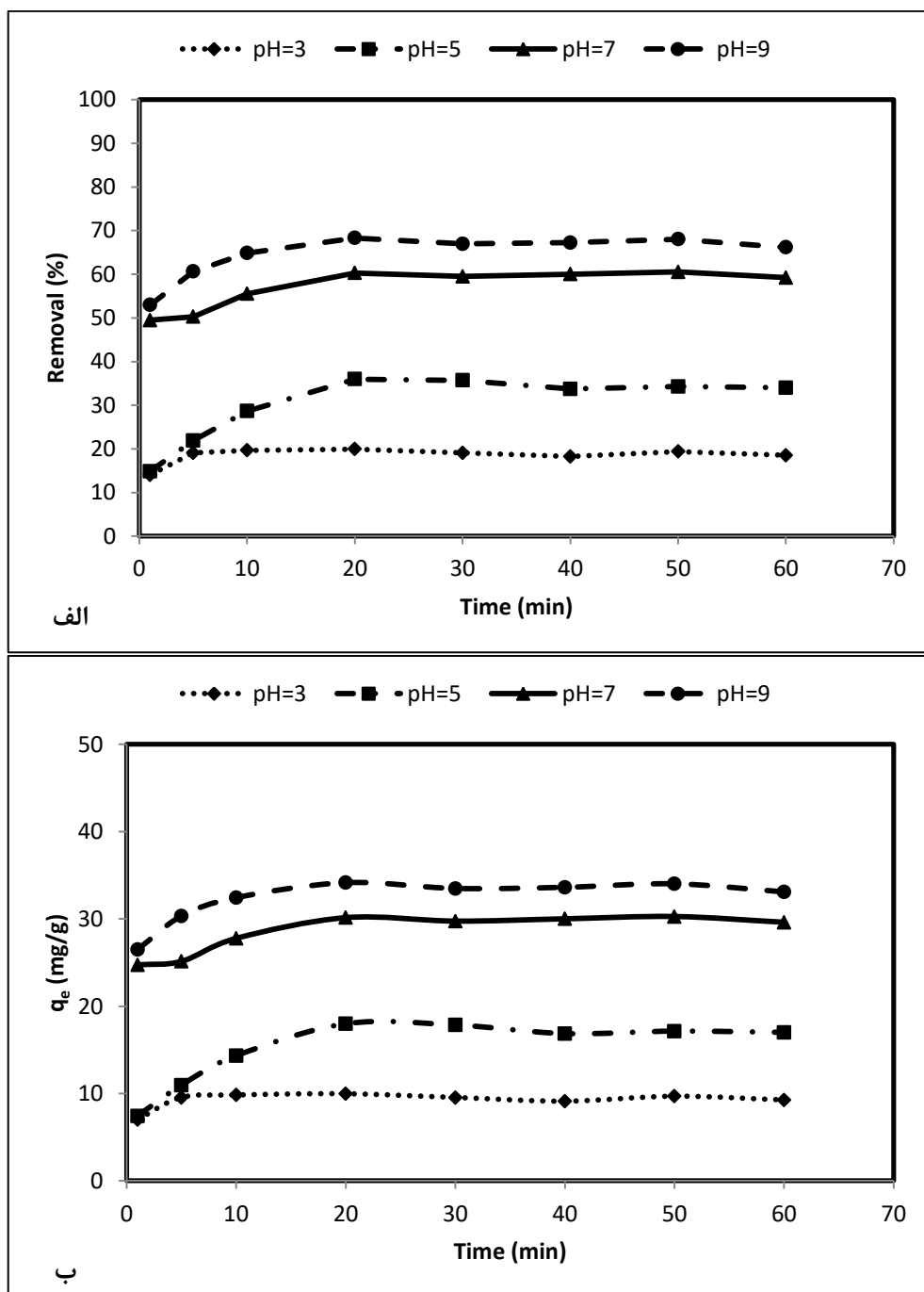
در مطالعه فرایند جذب مترونیدازول به وسیله HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe) فاکتورهای موثر بر جذب شامل pH، دوز جاذب، زمان برخورد و غلظت اولیه مترونیدازول مورد بررسی قرار گرفتند که در ادامه به طور مفصل مورد بحث قرار می‌گیرند.

۴-۳-۱- تاثیر pH

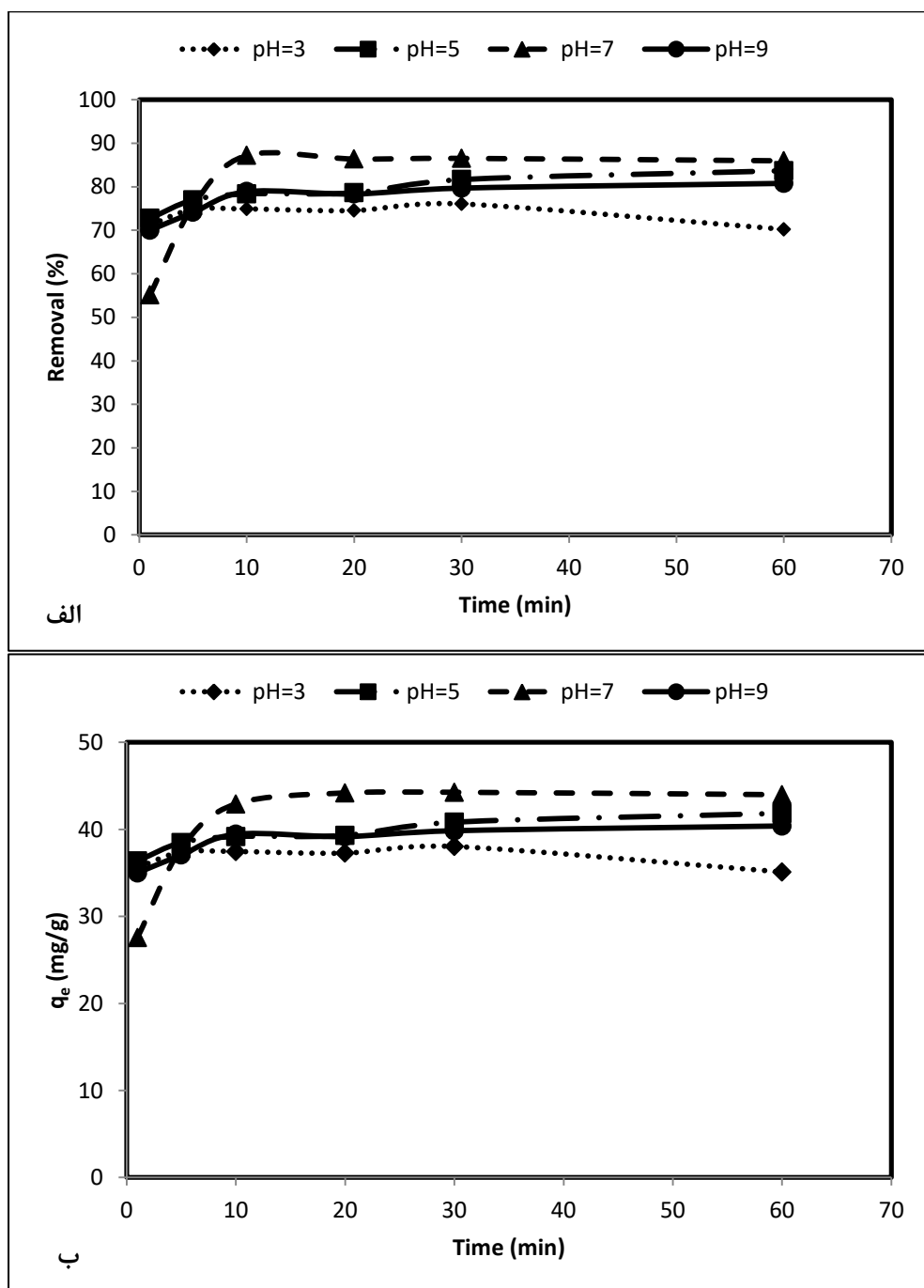
pH نقش بسیار مهمی در فرایندهای جذب سطحی خصوصاً ظرفیت جذب دارد که ناشی از بار سطحی جاذب، مقدار یونیزه شدن مواد موجود در محلول و تفکیک گروه‌های عاملی در مکان‌های

جذب است. در این پژوهش اثر پارامتر pH بر جذب مترونیدازول توسط جاذب‌های HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe) از محلول آبی در pH های ۳، ۵، ۷ و ۹ با دوز ۰/۲ گرم بر لیتر از جاذب، با غلظت اولیه مترونیدازول برابر با ۱۰ ppm و زمان‌های ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایش‌ها در شکل‌های ۴-۷ و ۴-۸ نشان داده شده‌است. روند انجام آزمایشات نیز بر اساس مطالب ذکر شده در بخش ۳-۶-۱ است. با توجه به شکل ۴-۷ الف مشاهده می‌گردد که بیشترین مقدار جذب دارو برابر با ۶۸/۳٪ توسط HKUST-1 در pH=9 با اختلاف جزئی در pH=7 در زمان ۲۰ دقیقه اتفاق می‌افتد. به دلیل این‌که در pH های پایین‌تر، جذب دارو کاهش یافته‌است و درصد حذف در pH=7 اختلاف چندانی در pH های بالاتر نداشته‌است، pH=7 با مقدار جذب برابر با ۶۰/۳٪ برای انجام آزمایش‌های بعدی انتخاب گردیده‌است.

همچنین با توجه به شکل ۴-۸ الف مشاهده می‌شود که در pH های ۳، ۵، ۷ و ۹ درصد حذف مترونیدازول با استفاده از NH₂-MIL-101-(Fe) در زمان‌های مختلف نزدیک به هم است که این موضوع بدین معناست که فرایند جذب با استفاده از NH₂-MIL-101-(Fe) به pH بستگی زیادی ندارد. بیشترین درصد حذف در pH=7 و واکنش در زمان ۱۰ دقیقه حاصل گردید که برابر با ۸۷/۲٪ بوده‌است.



شکل ۴-۷- تاثیر pH بر حذف مترونیدازول با استفاده از HKUST-1. الف) درصد حذف مترونیدازول، ب) ظرفیت جذب HKUST-1 (غلظت اولیه مترونیدازول 10 ppm و دوز جاذب برابر با 0.2g/L)



شکل ۴-۸ تاثیر pH بر حذف مترونیدازول با استفاده از $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$. الف) درصد حذف مترونیدازول، ب) ظرفیت جذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ (غلظت اولیه مترونیدازول 10ppm و دوز جاذب برابر با 0.2 g/L)

با توجه به اینکه pH_{zpc} جاذب HKUST-1 برابر با ۴ است (Azhar et al., 2016). بنابراین در pH های بزرگتر از ۴، سطح جاذب دارای بار منفی و در pH های کوچکتر از ۴، سطح جاذب دارای بار مثبت است. از طرفی نتایج بررسی اثر pH بر جذب سطحی آنتی بیوتیک مترونیدازول با استفاده از جاذب HKUST-1 نشان داد که با افزایش pH ، ظرفیت جذب HKUST-1 افزایش یافته است به طوری که بیشینه ظرفیت جذب در $pH=9$ مشاهده شد یعنی با افزایش pH از ۳ به ۹ ظرفیت جذب دارو از ۱۰ به ۳۴/۲ میلی گرم بر گرم افزایش یافته است. pK_a مترونیدازول ۲/۵۸ گزارش شده است (Fang et al., 2011; Carrales-Alvarado et al., 2014). به دلیل اینکه pH_{zpc} جاذب HKUST-1 بزرگتر از pK_a مترونیدازول است انتظار می رود در محدوده pH مشخصی که بار سطحی جاذب مورد مطالعه و ماده جذب شونده مخالف یکدیگرند جذب بیشتری وجود داشته باشد اما جذب در این ناحیه، بسیار کم است، پس می توان نتیجه گرفت جاذبه الکترواستاتیک نمی تواند سازوکار اصلی جذب باشد. احتمال وجود پیوند هیدروژنی بین Cu-O-Cu از HKUST-1 (Azhar et al., 2016) و H از گروه هیدروکسیلی آنتی بیوتیک وجود دارد که نشان دهنده حذف دارو در حالت خنثی آن است و همچنین به دلیل وجود حلقه بنزنی در HKUST-1 و مترونیدازول امکان وجود پیوند $\pi-\pi$ به عنوان ساز و کار اصلی جذب وجود دارد (Liu et al., 2019).

pH_{zpc} جاذب $NH_2-MIL-101-(Fe)$ برابر با ۹ است (Liu et al., 2019). نتایج بررسی اثر pH بر فرایند جذب نشان داد که تغییر pH محلول تاثیر چشمگیری بر فرایند جذب نداشته است (حساسیت $NH_2-MIL-101-(Fe)$ به تغییر pH کم است) و ظرفیت جذب به مقدار بسیار کمی از $pH=3$ تا $pH=9$ تغییر می کند پس می توان نتیجه گرفت که جذب مترونیدازول بر $NH_2-MIL-101-(Fe)$ ، فیزیکی است. توجه به وجود دو گروه عاملی $-NH_2$ از جاذب و NO_2 از مولکول ماده جذب شونده، به منظور درک سازوکار جذب بسیار مهم است (Seo et al., 2017). با در نظر گرفتن این گروه ها پیوند

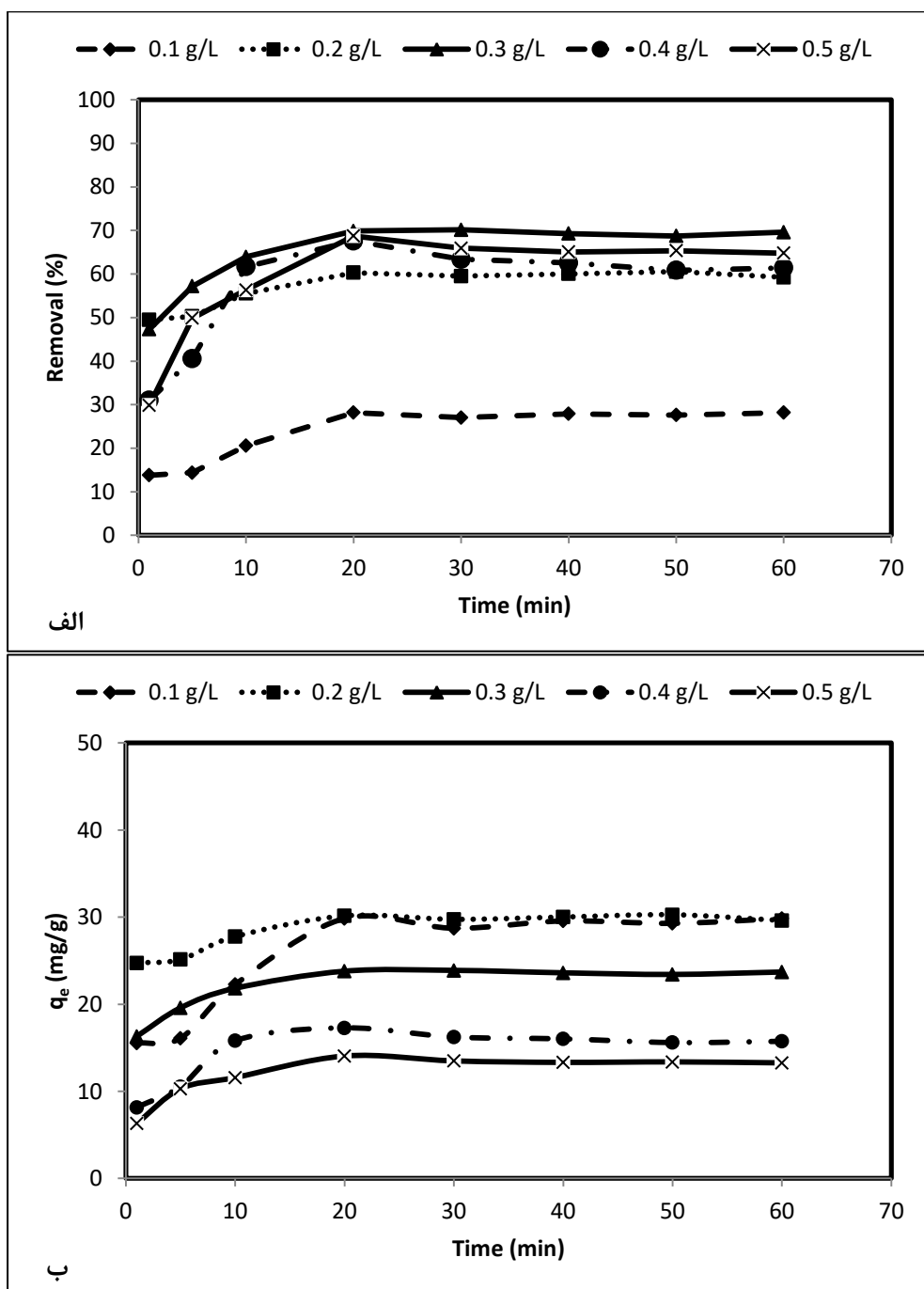
هیدروژنی می‌تواند به عنوان یک سازوکار اصلی جذب در نظر گرفته شود. در pH های کمتر از pH zpc گروه عاملی -NH_2 بر سطح $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ پذیرای دریافت الکترون و تشکیل NH_3^+ است (Liu et al., 2019). تحقیقات نشان داده‌است پیوند هیدروژنی را می‌توان به عنوان سازوکار اصلی برای جذب مواد آلی با استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی در محیط‌های آبی و غیر آبی در نظر گرفت. واکنش مطلوب در pH پایین ممکن است بین O^- در گروه عاملی NO_2 از آنتی‌بیوتیک مترونیدازول و بار مثبت و زیاد از سطح جاذب نیز رخ دهد. قسمتی از جذب نیز ممکن است به علت واکنش $\pi\text{-}\pi$ با توجه به حضور حلقه‌های آروماتیکی موجود در ساختار جاذب و ماده جذب‌شونده، صورت گرفته باشد (Seo et al., 2017).

۴-۳-۲- تاثیر دوز جاذب

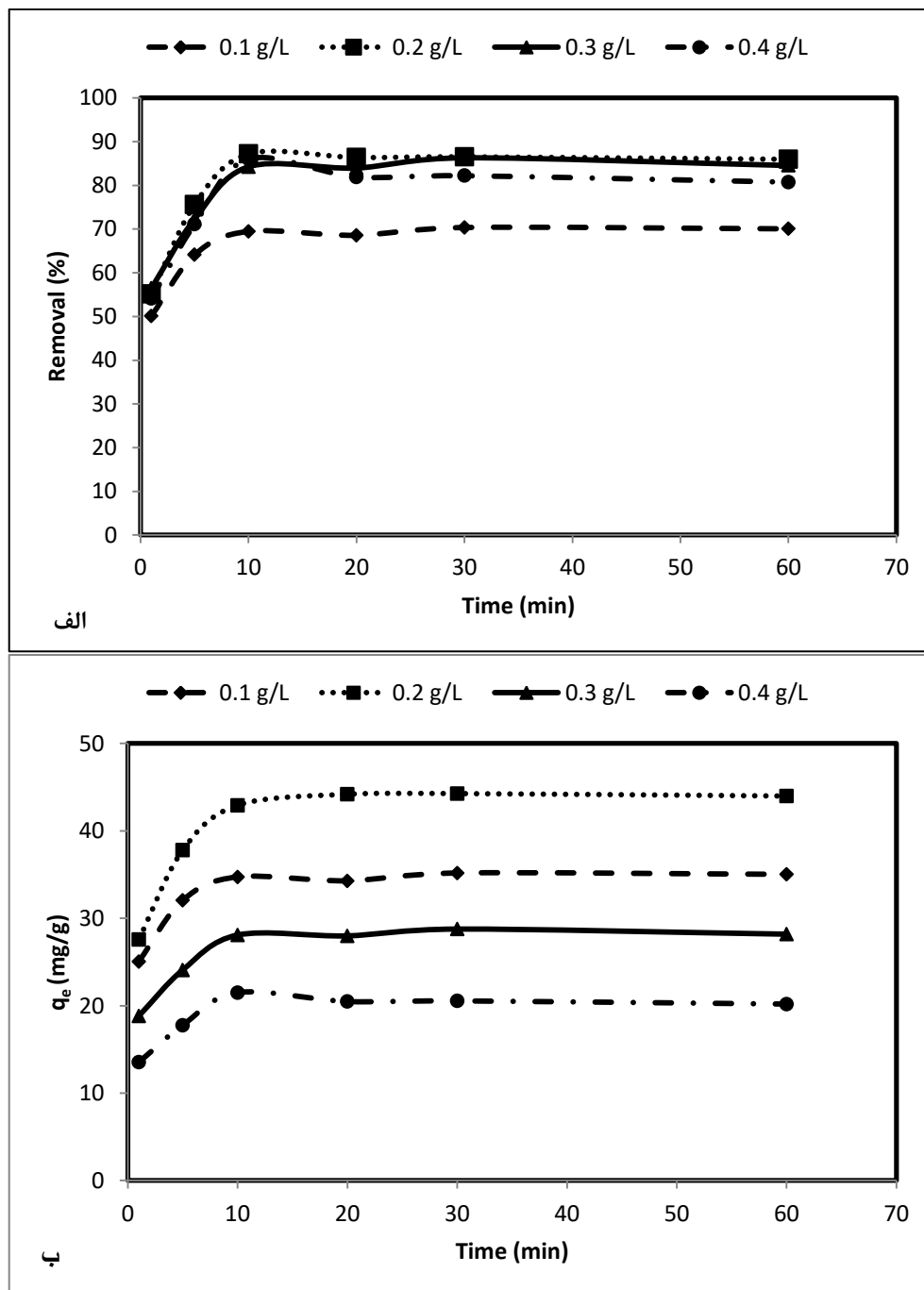
اثر پارامتر دوز جاذب بر جذب مترونیدازول با استفاده از جاذب HKUST-1 در دوزهای ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ گرم بر لیتر از جاذب و برای جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ در دوزهای ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۴ گرم بر لیتر از جاذب در $\text{pH}=7$ با غلظت اولیه مترونیدازول برابر با ۱۰ ppm و زمان‌های ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایش‌ها در شکل‌های ۴-۹ و ۴-۱۰ نشان داده شده‌است. روند انجام آزمایشات نیز بر اساس مطالب ذکر شده در بخش ۳-۶-۲ است.

دوز جاذب عامل مهمی در تعیین درصد حذف ماده جذب‌شونده است. نتایج بررسی دوز جاذب بر فرایند جذب سطحی مترونیدازول توسط HKUST-1 نشان داد که با افزایش مقدار جاذب تا ۰/۳ گرم بر لیتر کارایی حذف به دلیل افزایش سطح و مکان‌های جذب قابل دسترس برای مترونیدازول (Çalışkan and Göktürk, 2010) افزایش یافت، اما با افزودن جاذب ظرفیت جذب به علت در دسترس نبودن مقدار کافی مترونیدازول، اندکی کاهش یافت. در دوزهای کم جاذب نسبت میزان

مترونیدازول در محلول به مقدار سطح در دسترس برای جذب بالا بوده و به همین دلیل مکان‌های جذب قابل دسترس به سرعت توسط مولکول‌های مترونیدازول اشغال شده‌اند و مترونیدازول بیشتری را نتوانسته‌اند جذب کنند. برای جذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ نیز نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که بیشینه مقدار حذف مترونیدازول در مقدار 0.2 گرم بر لیتر بوده‌است که بیانگر این است که با افزایش جذب تا 0.2 گرم بر لیتر میان افزایش دوز جذب و مقدار حذف ماده جذب‌شونده از محلول رابطه مستقیم وجود دارد اما با افزایش دوز جذب، نسبت مکان در دسترس برای جذب، افزایش یافته و به همین دلیل ظرفیت جذب جذب در دوزهای بیشتر از 0.2 گرم بر لیتر، کاهش یافته‌است. در دوزهای پایین‌تر جذب بر خلاف انتظار، (با افزایش مقدار جذب) ظرفیت جذب، کاهش نیافته‌است که علت آن اختلاف زیاد مقدار حذف توسط دوزهای 0.1 و 0.2 بوده‌است. همچنین افقی شدن نمودارها در پایان زمان 60 دقیقه بیانگر پایان فرایند جذب است، به بیان دیگر بعد از این زمان، فرایند جذب به زمان بستگی ندارد. بیشترین درصد حذف توسط HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ ، به ترتیب برابر با 69.9% و 87.2% بوده‌است.



شکل ۴-۹- تاثیر دوز جاذب بر حذف مترونیدازول با استفاده از HKUST-1. الف) درصد حذف مترونیدازول، ب) ظرفیت جذب HKUST-1 (غلظت اولیه مترونیدازول 10 ppm و pH=7)

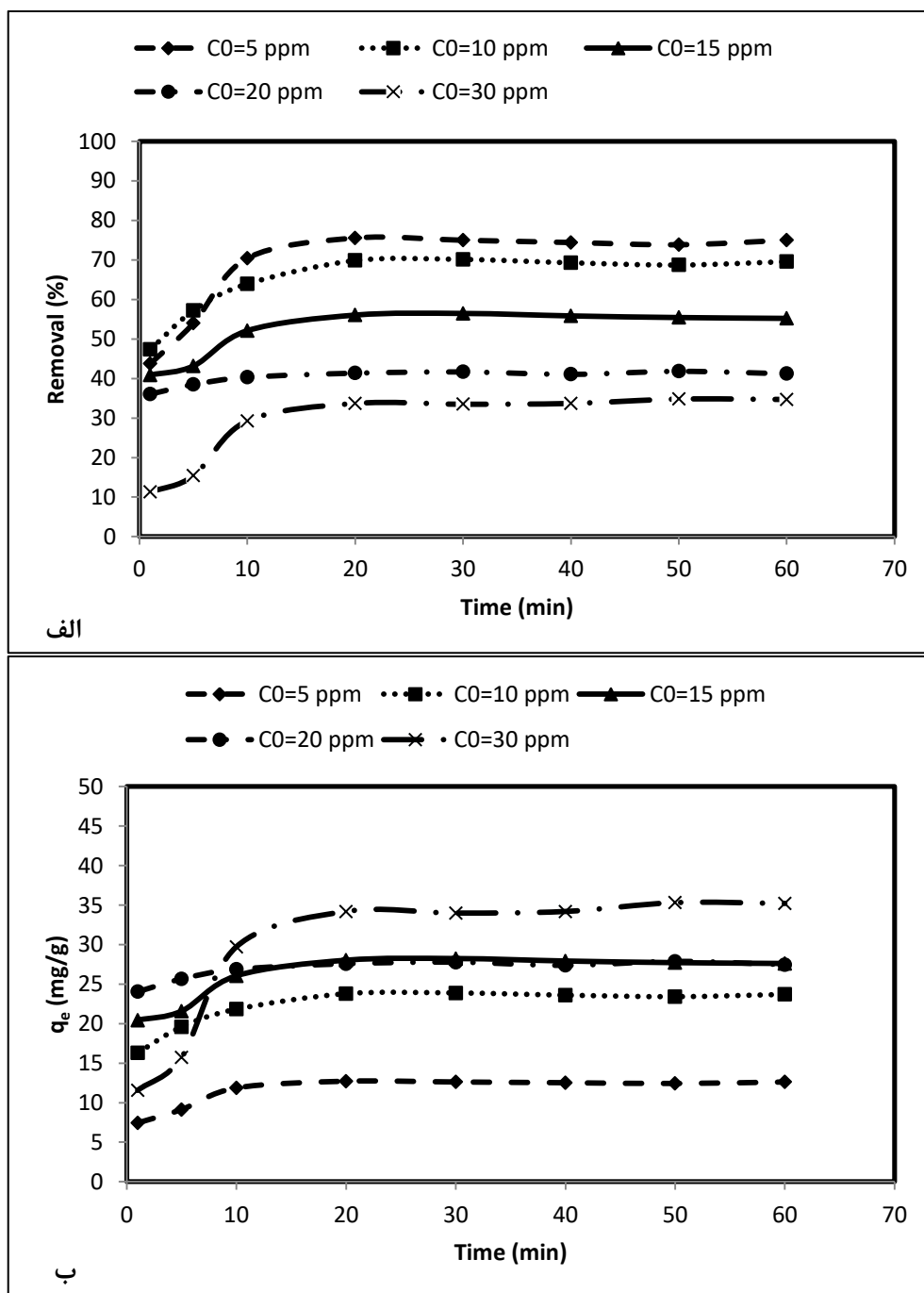


شکل ۴-۱- تاثیر دوز جاذب بر حذف مترونیدازول با استفاده از NH₂-MIL-101(Fe). الف) درصد حذف مترونیدازول، ب) ظرفیت جذب NH₂-MIL-101(Fe) (غلظت اولیه مترونیدازول 10ppm و pH=7)

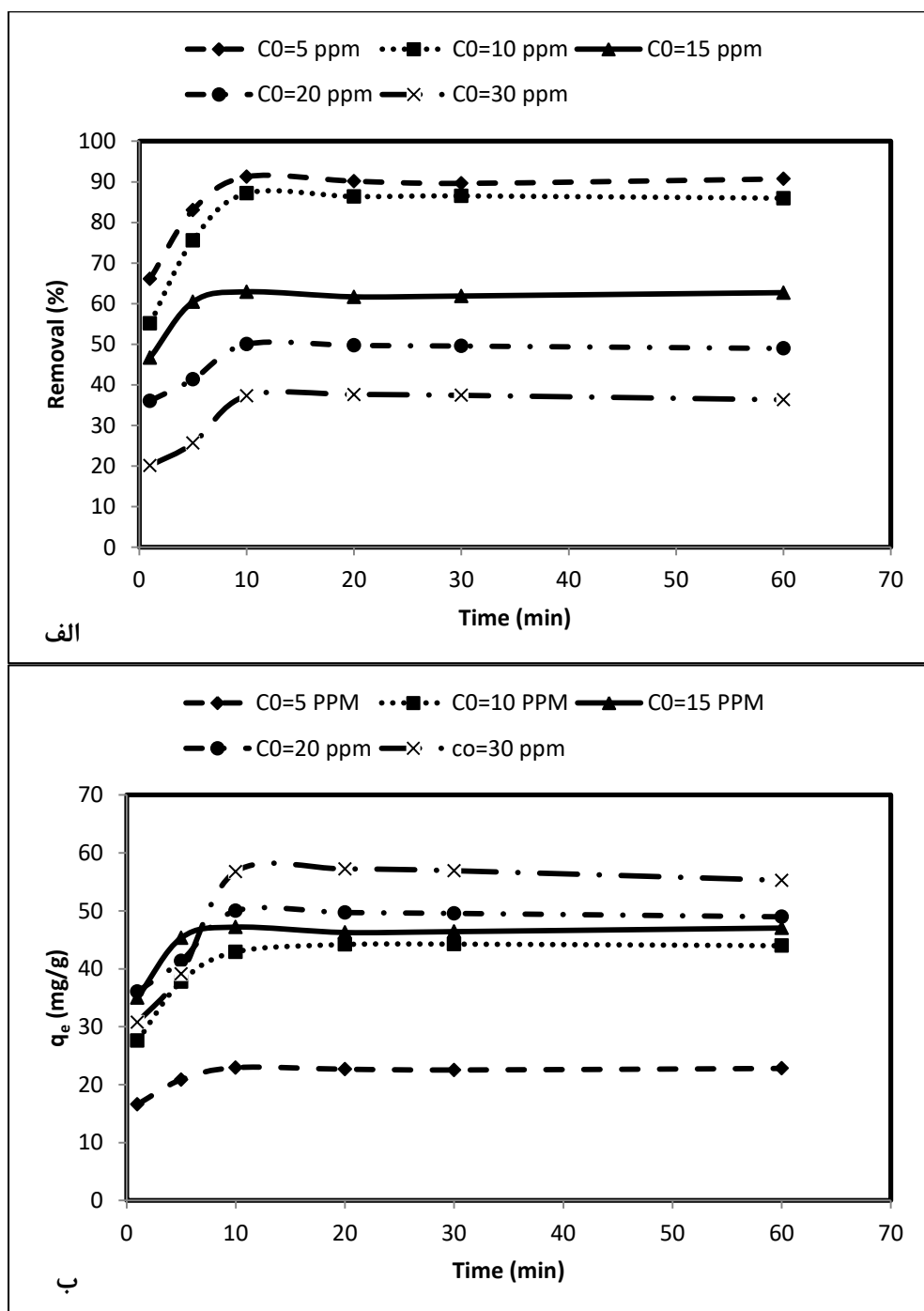
۴-۳-۳- تاثیر غلظت اولیه مترونیدازول

در این مرحله، تاثیر غلظت‌های اولیه مترونیدازول ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر در شرایط

pH=7، دوز جاذب HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ به ترتیب برابر با $0/3$ و $0/2$ گرم بر لیتر و زمان‌های ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه بر فرایند جذب بررسی شد. نتایج آزمایش‌ها در شکل‌های ۴-۱۱ و ۴-۱۲ نشان داده شده‌است. روند انجام آزمایشات نیز بر اساس مطالب ذکر شده در بخش ۳-۶-۳ است. نتایج شکل‌های ۴-۱۱-الف و ۴-۱۲-الف نشان می‌دهند که بیشترین درصد حذف برای HKUST-1 در غلظت اولیه 5ppm و زمان ۲۰ دقیقه برابر $75/6\%$ با دوز $0/3$ گرم بر لیتر بوده‌است، اما به دلیل نزدیکی درصد حذف در غلظت‌های 5 و 10ppm، غلظت اولیه 10ppm با $69/9\%$ حذف به عنوان غلظت اولیه مناسب در نظر گرفته شد تا به این ترتیب، مقدار داروی بیشتری نیز حذف شود. در جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101(1(Fe)}$ نیز بیشترین درصد حذف در غلظت اولیه 5ppm به مقدار $91/3\%$ در زمان ۱۰ دقیقه با دوز جاذب $0/2$ گرم بر لیتر به دست آمد. بر اساس نتایج به دست آمده مشاهده می‌شود که بین افزایش غلظت مترونیدازول در محلول با مقدار حذف آن رابطه عکس وجود دارد که علت را می‌توان به این صورت بیان کرد که هرچه غلظت مترونیدازول بیشتر باشد تعداد مولکول‌های آماده جذب آن در محلول، بیشتر است. به همین ترتیب مکان‌های جذب بر جاذب و تعداد مولکول‌های جذب‌شونده بر سطح جاذب محدود می‌شود (Worch, 2012). در نتیجه هرچه غلظت اولیه مترونیدازول افزایش یابد با توجه به محدود بودن محل‌های جذب، درصد حذف نیز کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از بررسی ظرفیت جذب جاذب‌ها در شکل‌های ۴-۱۱-ب و ۴-۱۲-ب نشان داده شده‌است که بر اساس آن با افزایش غلظت اولیه مترونیدازول ظرفیت جذب جاذب افزایش می‌یابد. دلیل این موضوع وجود مکان‌های زیاد جذب بر سطح جاذب نسبت به غلظت مترونیدازول است که باعث جذب راحت مولکول‌های مترونیدازول به جاذب می‌گردد.



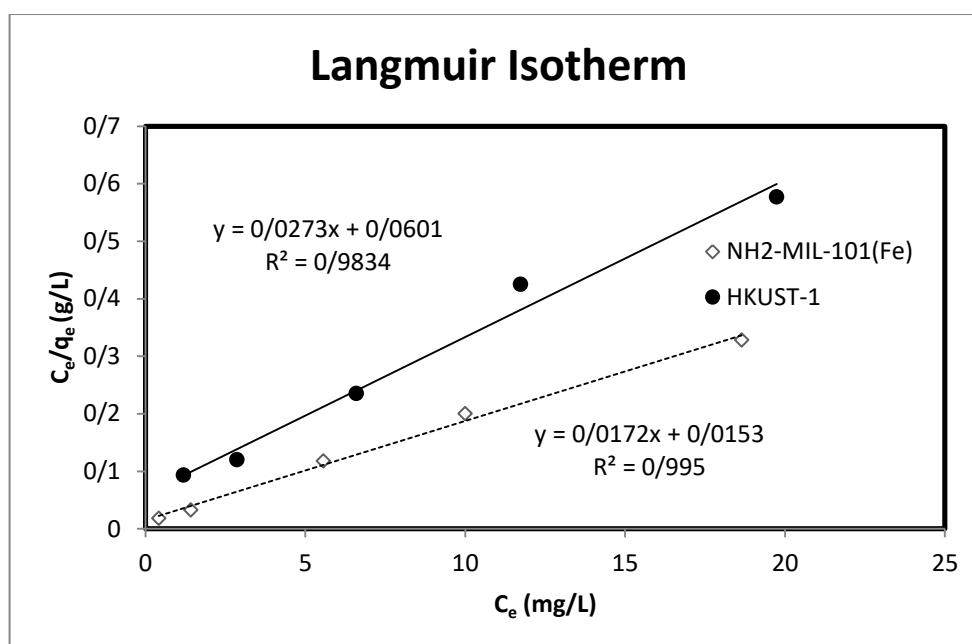
شکل ۴-۱۱- تاثیر غلظت اولیه بر حذف مترونیدازول با استفاده از HKUST-1. الف) درصد حذف مترونیدازول، ب) ظرفیت جذب HKUST-1 ($pH=7$ و دوز جاذب برابر با $0.3g/L$)



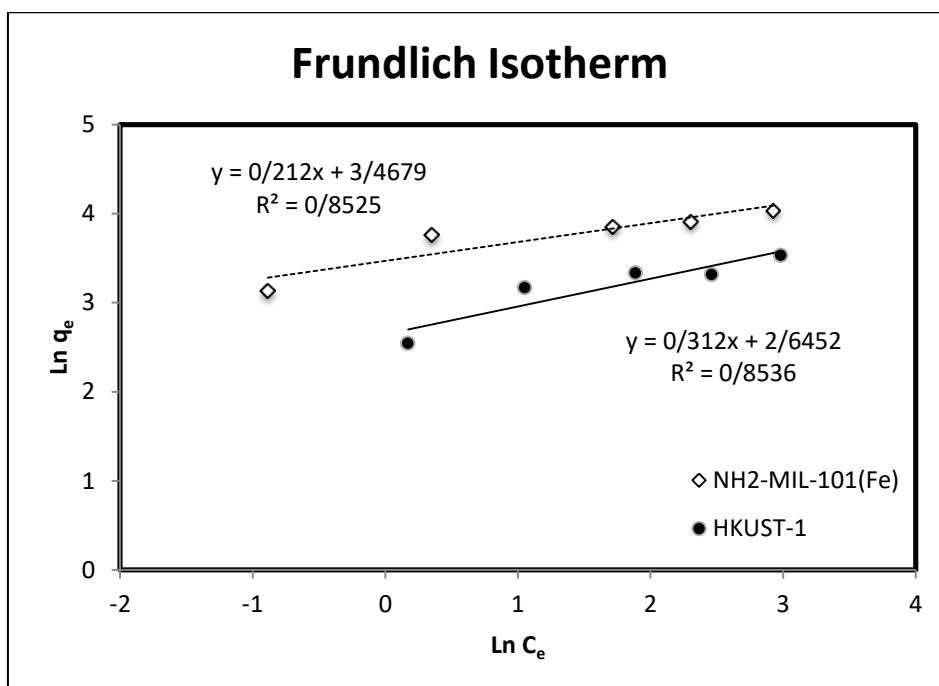
شکل ۴-۱۲- تاثیر غلظت اولیه بر حذف مترونیدازول با استفاده از $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$. الف) درصد حذف مترونیدازول، ب) ظرفیت جذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ ($\text{pH}=7$ و دوز جاذب برابر با 0.2g/L)

۴-۴- بررسی مدل‌های ایزوترم جذب

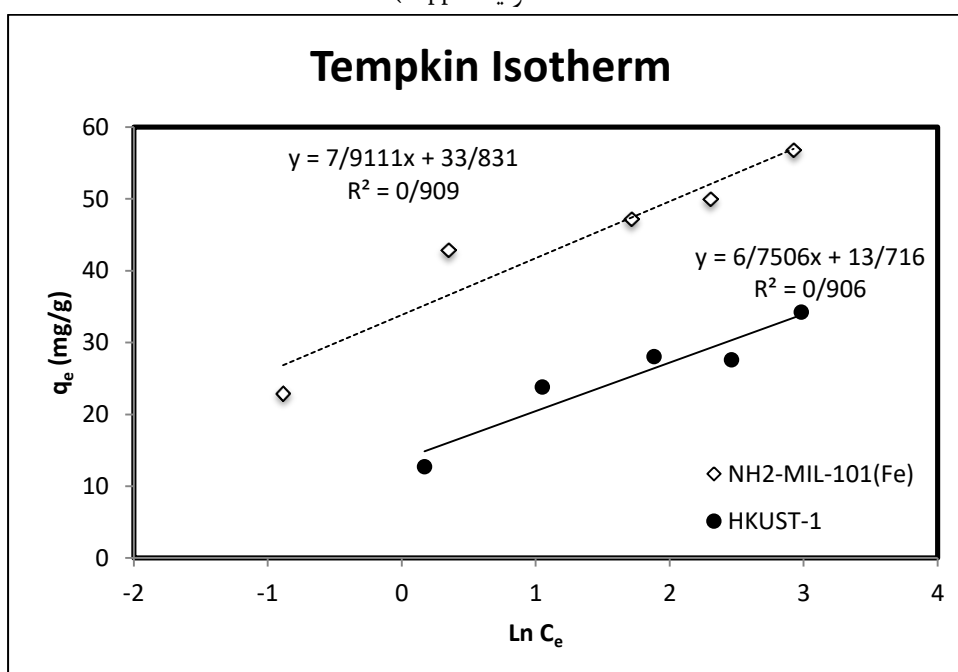
در این قسمت با استفاده از نتایج بدست آمده از آزمایش‌های انجام شده انطباق فرایند جذب دو جاذب با استفاده از سه مدل ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین توسط روابط موجود در بخش ۲-۱۰ مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل‌های ۴-۱۳ تا ۴-۱۵ به ترتیب نشان‌دهنده تعادل جذب بدست آمده با استفاده از جاذب‌ها برای ایزوترم‌های نام برده‌است. ثابت تعادل هریک از ایزوترم‌ها و ضرایب همبستگی آن‌ها در جدول ۴-۳ آورده شده‌است.



شکل ۴-۱۳- تغییرات C_e/q_e بر حسب C_e به‌منظور بررسی ایزوترم جذب لانگمویر برای جاذب‌های HKUST-1 و NH₂-MIL-101(Fe) (دوز ۱۰۰ ppm) به ترتیب برابر با ۰/۳ و ۰/۲ گرم بر لیتر در pH=7 با غلظت اولیه 10ppm



شکل ۴-۱۴- تغییرات $\ln q_e$ بر حسب $\ln C_e$ به منظور بررسی ایزوترم جذب فروندلیچ برای جاذب‌های HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe) (دوز ۰/۳ و ۰/۲ گرم بر لیتر در pH=7 با غلظت اولیه 10ppm)



شکل ۴-۱۵- تغییرات q_e بر حسب $\ln C_e$ به منظور بررسی ایزوترم جذب تمکین برای جاذب‌های HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe) (دوز ۰/۳ و ۰/۲ گرم بر لیتر در pH=7 با غلظت اولیه 10ppm)

جدول ۴-۲- مقادیر ثابت ایزوترم‌های جذب محاسبه‌شده برای جاذب‌های HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe)

NH ₂ -MIL-101-(Fe)	HKUST-1		
۵۸/۱۴	۳۶/۶۳	$q_{\max}(\text{mg/g})$	ایزوترم لانگمویر
۱/۱۲	۰/۴۵	$b(\text{g/mg})$	
۰/۹۹۵۰	۰/۹۸۳۴	R^2	
۳۲/۰۶	۱۴/۰۸	$K_f((\text{mg/g})/(\text{mg/g})n)$	ایزوترم فروندلیچ
۴/۷۱	۱/۷۱	n	
۰/۸۵۲۵	۰/۸۵۳۶	R^2	
۷/۹۱۱۱	۶/۷۵۰۶	B_T	ایزوترم تمکین
۷۱/۵۲	۷/۶۱	A_T	
۳۱۳/۱۷	۳۶۷/۰۱	b_T	
۰/۹۰۹	۰/۹۰۶	R^2	

از نتایج بدست آمده، نکات زیر قابل استنباط است:

- با در نظر گرفتن ضریب‌های همبستگی حاصل از ایزوترم‌های مختلف می‌توان بیان کرد که فرایند جذب مترونی‌دازول با استفاده از HKUST-1 با ضریب همبستگی ۰/۹۸۳۴ بیشترین انطباق را با مدل ایزوترم لانگمویر دارد و بعد از آن با دارا بودن ضرایب همبستگی ۰/۹۰۶ و ۰/۸۵۳۶ به ترتیب با مدل‌های تمکین و فروندلیچ مطابقت دارد. در واقع جذب مترونی‌دازول بر سطح HKUST-1 تک لایه بوده و در مکان‌های فعال محدودی جذب صورت می‌گیرد و در مکان‌های مجاور، واکنش و تداخلی میان مولکول‌های ماده جذب‌شونده وجود ندارد. فرایند جذب، همگن است به این معنی که ماده جذب‌شده جابه‌جایی در سطح جاذب ندارد. در رابطه با فرایند جذب مترونی‌دازول بر NH₂-MIL-101-(Fe) نیز می‌توان گفت که با ضریب همبستگی ۰/۹۹۵ دارای بیشترین انطباق با ایزوترم جذب لانگمویر بوده‌است و پس از آن با ضرایب همبستگی ۰/۹۰۹ و ۰/۸۵۲۵ به ترتیب با مدل‌های ایزوترم تمکین و

فروندلیج منطبق است که یعنی جذب مترونیدازول بر $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ تک لایه بوده و فرایند جذب همگن است. در مکان‌های فعال محدودی جذب صورت می‌گیرد و در مکان‌های مجاور، واکنش و تداخلی میان مولکول‌های ماده جذب‌شونده وجود ندارد (Foo and Hameed, 2010).

- با توجه به اینکه غلظت اولیه مترونیدازول مورد بررسی در این پژوهش از ۵ تا ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر بوده‌است، با استفاده از رابطه ۱-۲ مقدار پارامتر ضریب تفکیک (R_L) برای جاذب HKUST-1 در بازه $0/068 < R_L < 0/307$ و برای جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ در بازه $0/028 < R_L < 0/151$ بدست آمد. با توجه به اینکه بر اساس مقادیر بدست آمده برای هردو جاذب شرط $0 < R_L < 1$ برقرار است (Foo and Hameed, 2010)، می‌توان نتیجه گرفت که فرایند جذب مترونیدازول با استفاده از جاذب‌های نام برده، مطلوب می‌باشد.

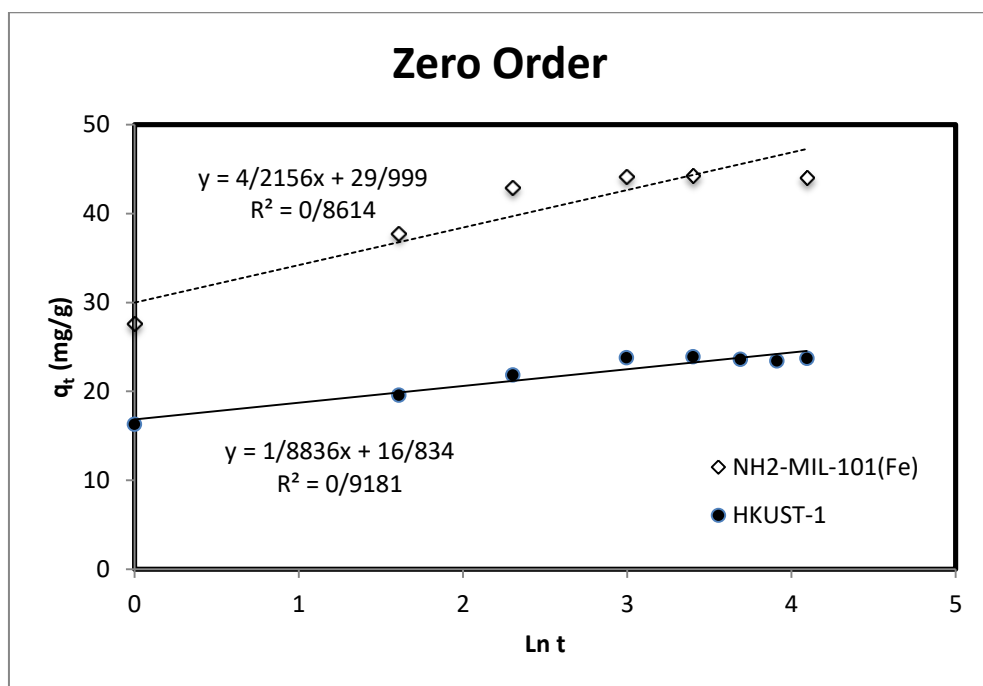
- ثابت $1/n$ (شدت جذب) در محاسبه ایزوترم فروندلیج در فرایند جذب مترونیدازول توسط جاذب‌های HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ به ترتیب برابر با ۰/۵۸ و ۰/۲۱۲ بدست آمد. بازه شیب ($1/n$) بین صفر و یک نشان‌دهنده قدرت جذب و ناهمگنی سطح است به-طوری که هرچه این مقدار به صفر نزدیک‌تر باشد سطح ناهمگن‌تر است (Foo and Hameed, 2010). با توجه به مقادیر بدست آمده در این پژوهش می‌توان دریافت که سطح جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ ناهمگن‌تر از HKUST-1 است.

- b_T یا همان ثابت تمکین، گرماگیر $b_T > 1$ یا گرماده $b_T < 1$ بودن واکنش را نشان می‌دهد (Zhang et al., 2013). مقدار این پارامتر برای جاذب‌های HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ به ترتیب برابر با ۳۶۷/۰۱ و ۳۱۳/۱۷ تعیین شد که مشخص می‌کند جذب

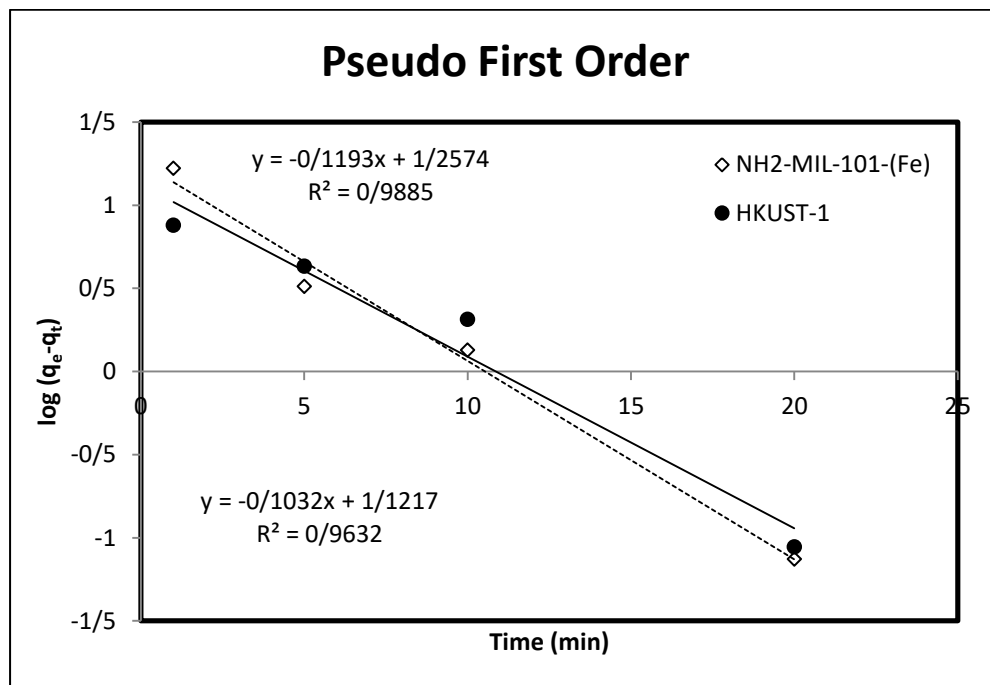
مترونیدازول بر هردو جاذب، گرماده بوده است.

۴-۵- بررسی مدل های سینتیک جذب

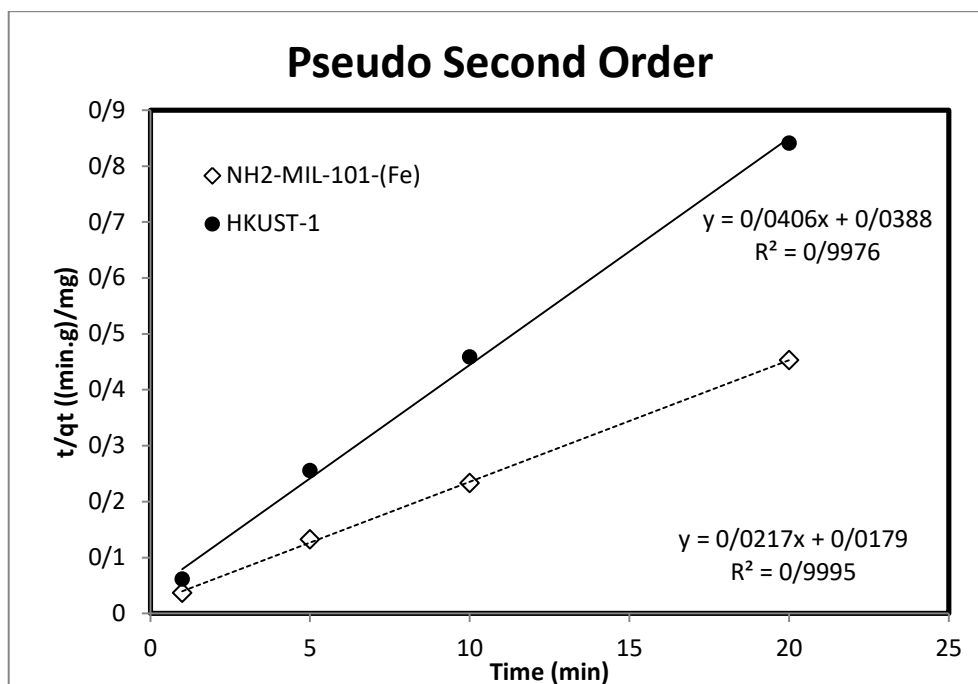
در این بخش با استفاده از نتایج حاصل از آزمایش ها انطباق فرایند جذب مترونیدازول با استفاده از HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe) با سه مدل سینتیک مرتبه صفر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم با استفاده از معادلات بیان شده در بخش ۲-۷ مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک جذب اطلاعات بسیار مهمی را در مورد اثربخشی فرایند جذب و سرعت واکنش نشان می دهد. شکل های ۴-۱۵ تا ۴-۱۸ نشان دهنده هریک از مدل های ذکر شده است و در جدول ۴-۴ ضرایب مربوط به سینتیک های جذب نشان داده شده است. نتایج حاصل از بررسی سینتیک های جذب مترونیدازول بر جاذب های HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe) نشان می دهد که فرایند جذب به ترتیب برای هر دو جاذب با ضریب همبستگی برابر با ۰/۹۹۷۶ و ۰/۹۹۹۵، بهترین تطابق را با سینتیک شبه مرتبه دوم داشته است. همچنین با محاسبات انجام شده مقادیر q_e تجربی و آزمایشگاهی نیز تقریباً باهم برابر بودند. اخیراً، مدل شبه مرتبه دوم در توصیف سینتیک جذب و واجذب مواد آلاینده در محیط های آبی مورد استفاده فراوانی قرار گرفته است (Ebrahimi et al., 2015; Chang et al., 2014; Ho and McKay, 1999).



شکل ۴-۱۶- مدل سینتیک مرتبه صفر برای NH₂-MIL-101(Fe) و HKUST-1
(دوز NH₂-MIL-101(Fe) و HKUST-1 به ترتیب برابر با ۰/۳ و ۰/۲ گرم بر لیتر، pH=7 با غلظت اولیه 10 ppm)



شکل ۴-۱۷- مدل سینتیک شبه مرتبه اول برای NH₂-MIL-101(Fe) و HKUST-1
(دوز NH₂-MIL-101(Fe) و HKUST-1 به ترتیب برابر با ۰/۳ و ۰/۲ گرم بر لیتر، pH=7 با غلظت اولیه 10 ppm)



شکل ۴-۱۸- مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe) (دوز HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe) به ترتیب برابر با ۰/۳ و ۰/۲ گرم بر لیتر، pH=7 با غلظت اولیه 10 ppm)

جدول ۴-۳- مقادیر ثابت مدل های سینتیک جذب محاسبه شده برای جاذب HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe)

NH ₂ -MIL-101-(Fe)	HKUST-1		
۰/۸۶۱۴	۰/۹۱۸۱	R ²	مدل سینتیکی مرتبه صفر
۰/۲۳	۰/۵۳	β (g/mg)	
۰/۹۸۸۵	۰/۹۶۳۲	R ²	مدل سینتیکی شبه مرتبه اول
۳/۹۹	۳/۰۷	q _e (mg/g)	
۰/۲۸۸۵	۰/۱۰۳۲	K ₁ (min ⁻¹)	
۰/۹۹۹۵	۰/۹۹۷۶	R ²	مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم
۴۶/۰۸	۲۴/۶۳	q _e (mg/g)	
۰/۰۲۶	۰/۰۴۲	K ₂ (min ⁻¹)	
۴۴/۲۶	۲۳/۸۸	(mg/g)	q _e آزمایشگاهی

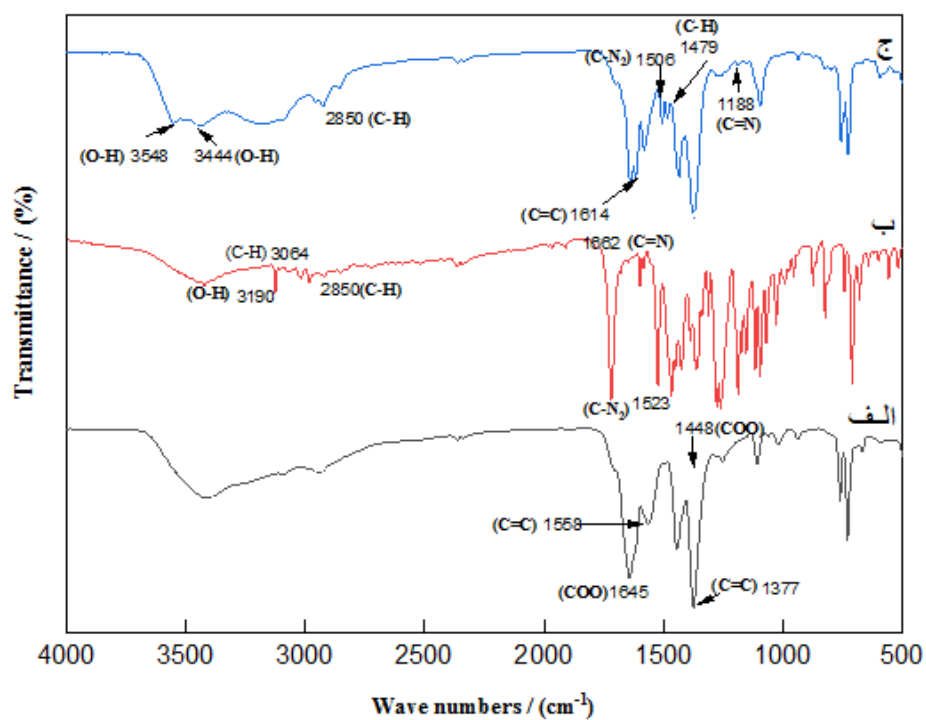
۴-۶- بررسی مکانیزم جذب مترونیدازول توسط جاذب‌ها

به منظور بررسی مکانیزم فرایند جذب مترونیدازول با استفاده از جاذب‌های HKUST-1 و NH_2 -MIL-101-(Fe)، از آنالیز آزمایشگاهی FT-IR و EDS و SEM قبل و بعد از جذب آلاینده مترونیدازول استفاده شد که در ادامه به تفسیر هر کدام پرداخته شده است.

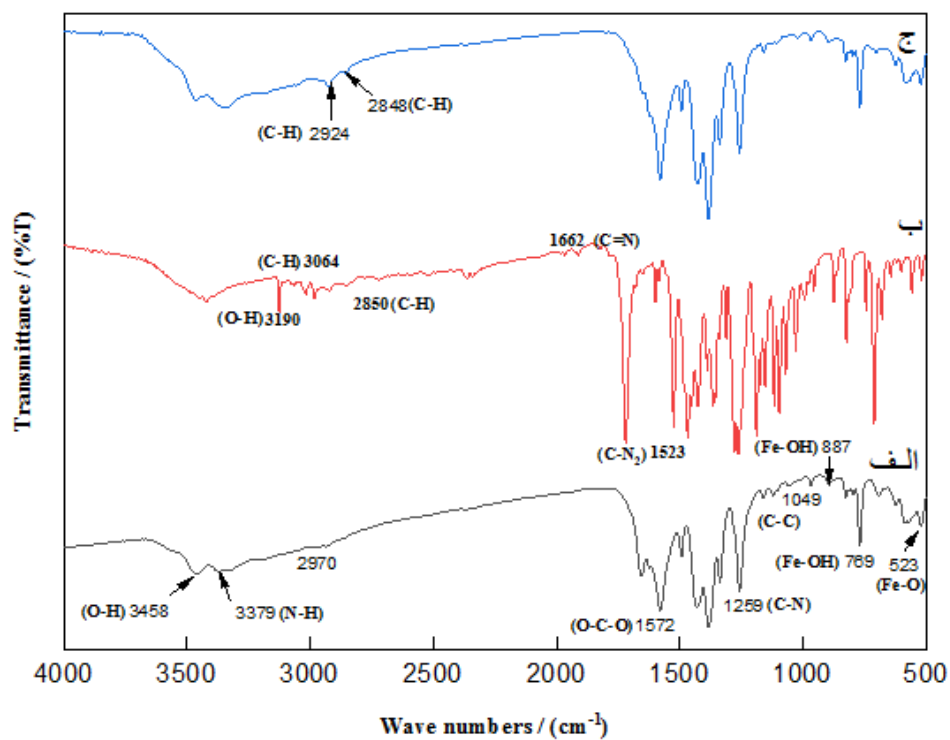
۴-۶-۱- آنالیز طیف FT-IR

نتایج طیف FT-IR حاصل از نمونه‌های HKUST-1 و NH_2 -MIL-101-(Fe)، قبل و بعد از فرایند جذب مترونیدازول به ترتیب در شکل‌های ۴-۱۹ و ۴-۲۰ نشان داده شده است. در طیف‌های FT-IR پیک‌های جذبی فراوانی وجود دارد که هر کدام نشان‌دهنده یک پیوند اتمی مشخص است. پس از فرایند جذب نسبت به قبل از جذب در بعضی از پیک‌های جذبی، جابه‌جایی صورت گرفته است و یا پیک‌های جدیدی حاصل شده است. تغییر مکان پیک‌ها و ایجاد پیک‌های جدید بیانگر تغییر قدرت پیوندهای اتمی موجود و یا تشکیل پیوندهای جدید است، این امر با نتایج تحقیقات پیشین منطبق است (Jiang et al., 2016).

بر اساس نتایج، پیک‌های جذبی قابل توجه برای جاذب HKUST-1 در شکل ۴-۱۹ الف نشان داده شده است. پیک‌های جذبی در ۱۶۴۵، ۱۵۵۸، ۱۴۴۸ و 1377 cm^{-1} به ترتیب بیانگر حضور پیوندهای O-C-O، C=C، C=C و O-C-O هستند (Azhar et al., 2016). پیک‌های موجود در محدوده فرکانسی ۳۲۰۰ تا 3700 cm^{-1} به وجود ارتعاشات کششی O-H اشاره دارند. در شکل ۴-۱۹ ب نیز پیک‌های جذبی برای مولکول مترونیدازول که به ترتیب در باندهای فرکانسی ۳۱۹۰، ۳۰۶۴، ۲۸۵۰، ۱۶۶۲ و 1523 cm^{-1} که بیانگر حضور پیوندهای O-H، C-H، C-H، C=N و C-N₂ هستند آورده شده است (Megalai et al., 2012).



شکل ۴-۱۹- طیف FT-IR جاذب HKUST-1 الف) قبل جذب، ب) مترونیدازول، ج) بعد از جذب



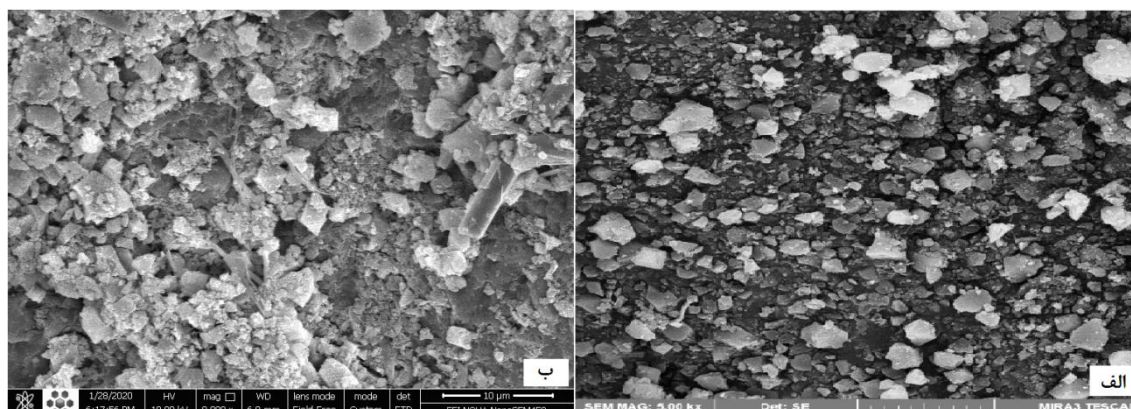
شکل ۴-۲۰- طیف FT-IR جاذب NH₂-MIL-101-(Fe) الف) قبل جذب، ب) مترونیدازول، ج) بعد جذب

اما وجود پیک‌های جدید در شکل ۴-۱۹-ج ناشی از حضور مترونی‌دازول در جاذب است که شامل پیک‌های جذبی در ۳۵۴۸ و 3444 cm^{-1} مربوط به پیوند O-H، 2850 cm^{-1} مربوط به پیوند C-H، 1614 cm^{-1} پیوند C=C، 1506 cm^{-1} پیوند C-N₂، 1479 cm^{-1} گروه C-H و 1188 cm^{-1} متعلق به گروه C-N است (Megalai et al., 2012).

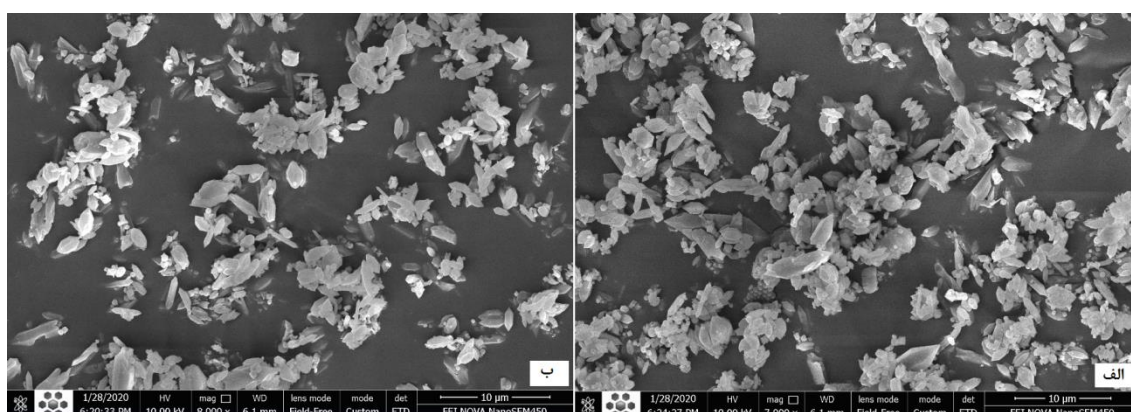
برای جاذب NH₂-MIL-101-(Fe) نیز، بر اساس شکل ۴-۲۰-الف پیک‌های جذبی در ۳۵۴۸، ۳۳۷۹، ۱۵۷۲، ۱۲۵۹، ۱۰۴۹، ۸۸۷، ۷۶۹ و 523 cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده حضور گروه‌های O-H، N-H، O-C-O، C-N، C-C و Fe-O هستند (Liu et al., 2019) و ایجاد پیک‌های جذبی در باندهای فرکانسی ۲۹۲۴ و 2848 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی C-H، در شکل ۴-۲۰-ج، نشان‌دهنده وجود مترونی‌دازول در این جاذب است (Megalai et al., 2012).

۴-۶-۲- آنالیز SEM

در این پژوهش مورفولوژی سطح جاذب‌ها قبل و پس از فرایند جذب مترونی‌دازول با استفاده از تصویربرداری SEM مشخص شده‌است. وجود ساختار متخلخل در مورفولوژی سطحی هر دو جاذب قابل مشاهده است. نتایج SEM بر روی جاذب‌های HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe)، قبل و بعد از فرایند جذب مترونی‌دازول به ترتیب در شکل‌های ۴-۲۱ و ۴-۲۲ نشان داده شده‌است. با مقایسه تصاویر SEM جاذب‌ها قبل و بعد از جذب می‌توان دریافت که ساختار متخلخل HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe) پس از جذب به وسیله ذرات مترونی‌دازول پوشیده شده‌است و حفرات جاذب تقریباً اشباع شده‌است.



شکل ۴-۲۱- تصاویر SEM از جاذب HKUST-1 با بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر، الف) قبل جذب، ب) بعد جذب

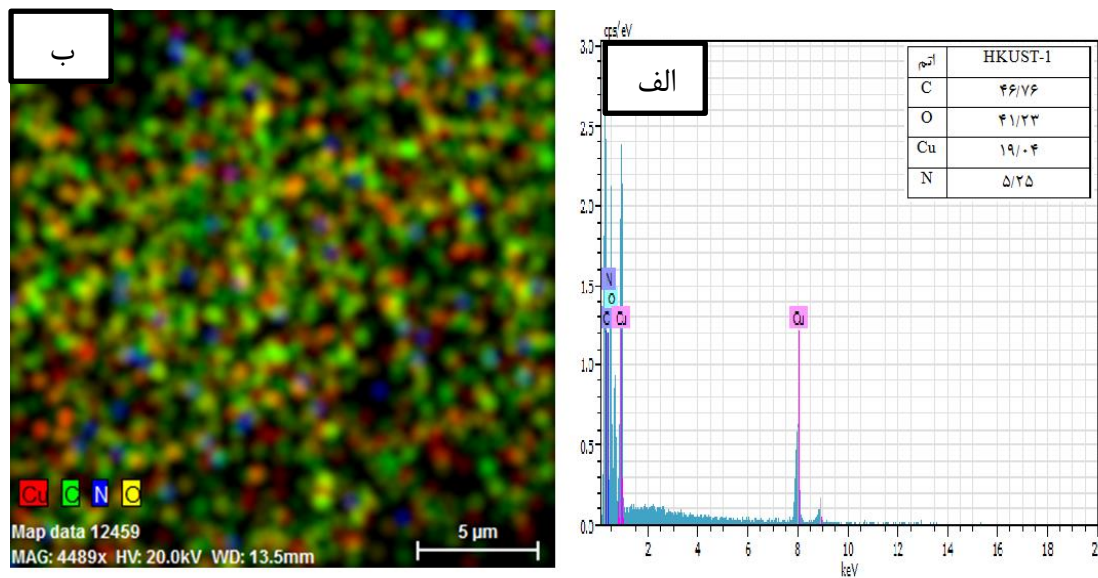


شکل ۴-۲۲- تصاویر SEM از جاذب NH₂-MIL-101-(Fe) با بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر، الف) قبل جذب، ب) بعد جذب

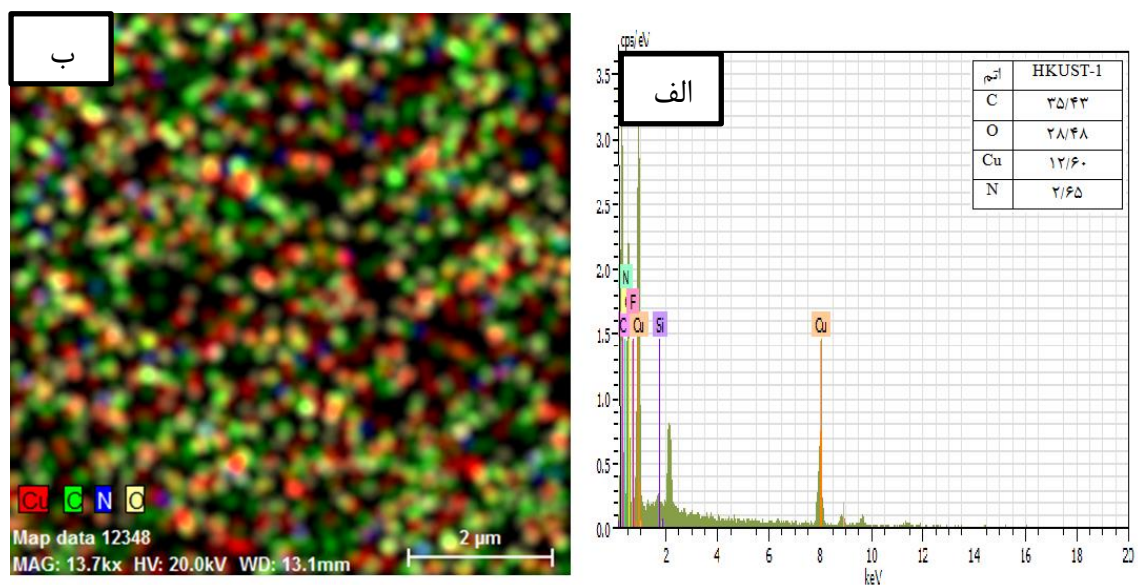
۴-۶-۳- آنالیز EDS

از آنالیز EDS برای تشخیص عناصر سازنده جاذب‌ها و چگونگی پراکندگی آن‌ها قبل و بعد از جذب مترونی‌دازول استفاده شده‌است. نتایج آنالیز عنصری EDS در شکل‌های ۴-۲۳ تا ۴-۲۶ قبل و بعد از فرایند جذب آورده شده‌است. با توجه به نتایج آنالیز EDS جاذب‌ها قبل از فرایند جذب در شکل‌های ۴-۲۳ تا ۴-۲۵، وجود عناصر مس، کربن، نیتروژن و اکسیژن در HKUST-1 و همچنین عناصر آهن، اکسیژن، نیتروژن، کربن و کلر در NH₂-MIL-101-(Fe) نشان‌دهنده سنتز موفقیت‌آمیز این جاذب‌ها بوده است. همچنین نتایج آنالیز EDS جاذب‌ها پس از فرایند جذب در شکل‌های ۴-۲۴ و ۴-۲۶ نیز وجود عناصر موجود در هر دو جاذب را نشان می‌دهد که عدم وجود ناخالصی و حفظ

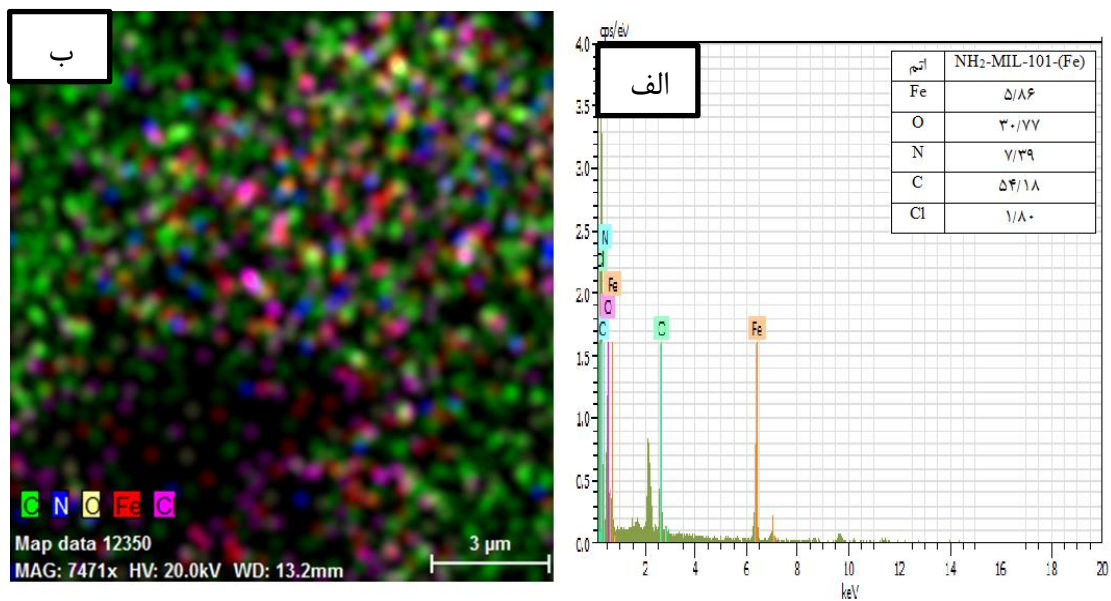
عناصر را نشان می‌دهد.



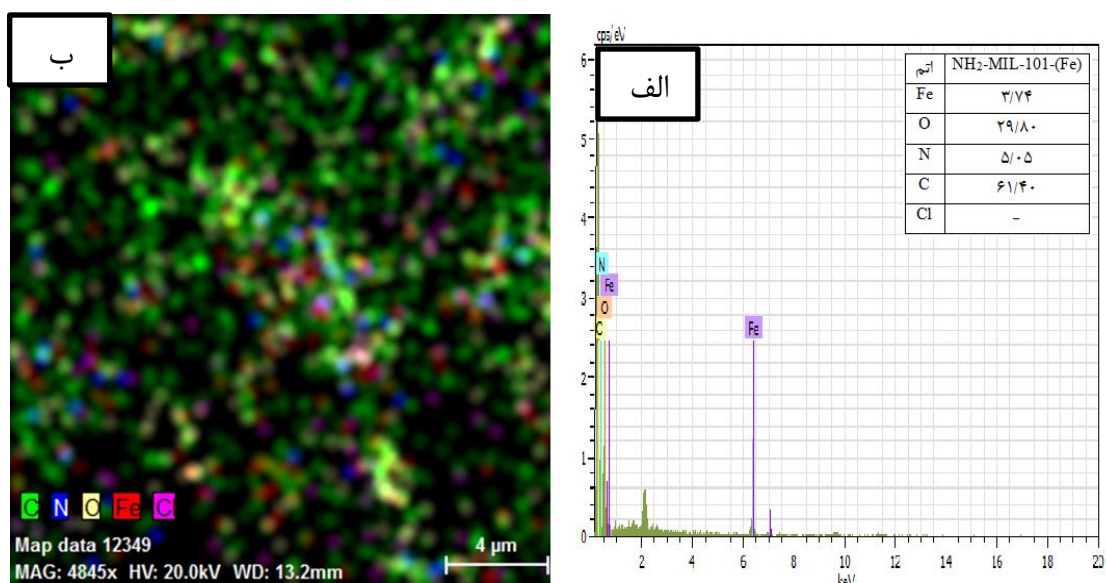
شکل ۴-۲۳- نتایج EDS برای جاذب HKUST-1 قبل جذب، الف) نمودار توزیع عناصر، ب) آنالیز صفحه‌ای عناصر



شکل ۴-۲۴- نتایج EDS جاذب HKUST-1 بعد جذب، الف) نمودار توزیع عناصر، ب) آنالیز صفحه‌ای عناصر



شکل ۴-۲۵- نتایج EDS جاذب NH₂-MIL-101-(Fe) قبل جذب، الف) نمودار توزیع عناصر، ب) آنالیز صفحه‌ای عناصر



شکل ۴-۲۶- نتایج EDS جاذب NH₂-MIL-101-(Fe) بعد جذب، الف) نمودار توزیع عناصر، ب) آنالیز صفحه‌ای عناصر

فصل ۵ : نتیجه گیری و پیشنهادات

۵-۱- مقدمه

در این پژوهش با هدف حذف آلاینده دارویی از محلول آبی، ساختارهای فلز-آلی HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ سنتز شده و به عنوان جاذب برای حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول مورد بررسی قرار گرفتند.

ساختار، اندازه ذرات و خصوصیات جاذب‌های سنتز شده با استفاده از آنالیزهای FT-IR، XRD، SEM و BET مورد بررسی قرار گرفت که آنالیزهای انجام شده تشکیل جاذب‌های نام برده را تایید کردند. پس از اطمینان از سنتز صحیح این جاذب‌ها، قدرت جذب آن‌ها در حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول مورد مطالعه قرار گرفت.

فرایند جذب سطحی به منظور حذف آلاینده دارویی مترونیدازول به صورت ناپیوسته صورت گرفت. بدین منظور مقدار معینی از جاذب در محلولی از مترونیدازول با غلظت اولیه مشخص قرار گرفت و پس از تنظیم pH و هم‌خوردن جاذب در محلول برای مدت زمان مشخص، جاذب با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ از محلول خارج شد و غلظت تعادلی مترونیدازول با استفاده از دستگاه هک اندازه گیری گردید. در ادامه نتایج کلی بدست آمده از این تحقیق و پیشنهادهایی برای پژوهش‌های آتی آورده شده است.

۵-۲- جمع بندی نتایج سنتز جاذب‌ها

با توجه به آزمایش‌های سنتز چارچوب فلز-آلی در این پژوهش و روش‌های بیان شده در مراجع، مشخص گردید که تقریباً تمامی چارچوب‌های فلز-آلی که با روش سولووترمال سنتز می‌شوند، شامل چند مرحله اصلی هستند که شامل مرحله‌های ۱- آماده نمودن محلول‌ها و ریختن آن‌ها به درون اتوکلاو و سپس قرار دادن اتوکلاو در آون با تنظیم دما و زمان مشخص ۲- شستشو با حلال‌های

مربوطه به منظور خارج کردن مواد واکنش نداده از درون حفرات ساختار ۳- خشک کردن مواد جامد با استفاده از آون

در این پژوهش از سه روش برای سنتز HKUST-1 که دو مورد از آن‌ها سولووترمال و یکی در دمای محیط بود استفاده شد. با توجه به نتایج آنالیزهای FT-IR، XRD، SEM و BET و اطمینان از روش سنتز نمونه‌ها، روش سوم که شامل سنتز در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۰ ساعت و استفاده از سورفکتانت P123 و حلال دی‌متیل‌فرمامید بود با بیشترین سطح ویژه، برای سنتز جاذب HKUST-1 و استفاده از آن در ادامه پژوهش انتخاب گردید. جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ که در اولین سنتز، دارای ساختاری مطلوب و سطح ویژه بالا بود برای انجام آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

جهت بررسی گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب‌ها آنالیز طیف سنجی مادون قرمز FT-IR انجام شد. برای جاذب HKUST-1 نوار جذبی در ناحیه 3415 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاشات کششی گروه‌های O-H بود. وجود پیک‌های جذبی در 2937 و 729 cm^{-1} بیانگر وجود پیوند C-H و پیک‌های جذبی موجود در باندهای فرکانسی 1552 و 1375 cm^{-1} نشان‌دهنده پیوند C=C و پیک‌های حاضر در 1647 و 1450 cm^{-1} بیانگر وجود پیوند COO بودند.

در سطح جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ نیز پیک‌های جذبی در باند فرکانسی 1576 cm^{-1} مربوط به پیوند C=O در هر کربوکسیلیت بود و پیک موجود در باند 1041 cm^{-1} مربوط به کربن آروماتیک C- در حالت خمشی بود. پیک موجود در 1255 cm^{-1} به عنوان کربن آروماتیک C-N در حالت کششی و در نهایت پیک حاضر در باند فرکانسی 768 cm^{-1} مربوط به گروه Fe-OH بوده است.

به‌منظور بررسی نمونه‌های سنتز شده آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) انجام شده است که از مقایسه طیف‌های حاصل با مراجع (Biemmi et al., 2009; Liu et al., 2017) برای جاذب HKUST-1 و

(Liu et al., 2019; Gecgel et al., 2019) برای جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ ، تشکیل هر دو جاذب تایید می‌گردد.

برای بررسی ویژگی‌های ساختاری جاذب‌ها مانند سطح ویژه و اندازه تخلخل از آزمون BET استفاده شده‌است. سطح ویژه جاذب‌های HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ به ترتیب برابر با $568/84$ و 3847 مترمربع بر گرم بدست آمد و در نهایت تصاویر SEM تهیه گردید که مورفولوژی جاذب‌ها را با توجه به مراجع تایید نمود.

۵-۳- جمع‌بندی نتایج فرایند جذب مترونیدازول توسط جاذب‌ها

در این پژوهش به‌منظور حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محلول آبی جاذب‌های با ساختار چارچوب فلز-آلی HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ استفاده شده‌اند و پارامترهای pH، دوز جاذب، غلظت اولیه آلاینده و زمان تماس در فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفتند. به‌منظور توجیه فرایند جذب مترونیدازول توسط هر دو جاذب، مدل‌های ایزوترم و سینتیک جذب بررسی شدند. نتایج حاصل به صورت زیر جمع‌بندی می‌گردد.

۵-۳-۱- بهینه‌سازی فرایند جذب

زمان تماس

زمان تماس، یکی از پارامترهای بسیار مهم در فرایند جذب سطحی است. نتایج بررسی زمان تماس بر فرایند جذب سطحی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول توسط HKUST-1 بیانگر این است که با افزایش زمان برخورد تا ۲۰ دقیقه ظرفیت جذب به $30/2$ میلی گرم بر گرم افزایش یافته‌است ولی در زمان‌های

بالا تر تقریبا ثابت شده است. برای جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ پس از گذشت ۱۰ دقیقه ظرفیت جذب به $42/92$ میلی گرم بر گرم افزایش یافته و در زمان های بالا تر تقریبا ثابت شده است. این موضوع ممکن است ناشی از جذب دو مرحله ای مترونیدازول یعنی مرحله سریع جذب بر سطح جاذب و مرحله آهسته نفوذ بین ذره ای باشد (قوچیان، ۱۳۹۷) به طوریکه در مرحله اول به علت وجود مکان های خالی بیشتر جاذب، فرایند جذب به سرعت صورت می گیرد و با گذشت زمان و پر شدن تدریجی مکان ها، نفوذ مولکول های مترونیدازول از بین مولکول های جذب شده و چسبیدن به مکان های خالی، سبب آهسته شدن فرایند جذب و در آخر ثابت شدن روند جذب شده است.

pH

نتایج بدست آمده از آزمایش ها برای جذب مترونیدازول توسط HKUST-1، نشان می دهد که با افزایش pH، مقدار جذب افزایش می یابد اما به دلیل اختلاف کم درصد حذف در pH های ۷ و ۹ در این پژوهش pH=7 به عنوان pH بهینه برای انجام سایر آزمایشات انتخاب شد.

طبق آزمایش های انجام شده نتایج نشان داد که فرایند جذب با استفاده از جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ به تغییر pH بستگی ندارد. pH بهینه برای این جاذب همچنین pH=7 انتخاب گردید. بیشترین درصد حذف در pH=7 برای HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ به ترتیب برابر با $60/3\%$ و $87/2\%$ بود.

دوز جاذب

با توجه به نتایج بدست آمده مشاهده شد که با افزودن دوز جاذب HKUST-1 تا $0/3$ گرم بر لیتر به منظور حذف مترونیدازول، کارایی حذف به علت افزایش سطح و مکان های جذب قابل دسترس برای مترونیدازول افزایش یافت. برای جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ نیز آزمایش ها نشان داد که بیشینه مقدار حذف مترونیدازول در مقدار $0/2$ گرم بر لیتر از جاذب بوده است. بیشترین ظرفیت جذب توسط

NH₂-MIL-101-(Fe) و HKUST-1 به ترتیب برابر ۲۱/۸۲ و ۴۲/۹۲ میلی گرم بر گرم بوده است.

غلظت اولیه مترونیدازول:

نتایج حاصل از این مرحله نشان داد که حداکثر میزان حذف مترونیدازول توسط HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe) به ترتیب در دوزهای ۰/۳ و ۰/۲ گرم بر لیتر در C₀=10 ppm و C₀=5ppm در pH=7 رخ داده است که درصد حذف در آن‌ها به ترتیب برابر با ۶۹/۹٪ و ۹۱/۳٪ در ۲۰ و ۱۰ دقیقه بوده است.

۴-۵- جمع بندی نتایج مدل های ایزوترم جذب

نتایج بدست آمده از بررسی ایزوترم های جذب نشان می دهد که فرایند جذب مترونیدازول توسط جاذب های HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe) به ترتیب با ضرایب همبستگی ۰/۹۸۳۴ و ۰/۹۹۵۰ از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند به این معنی که جذب مترونیدازول بر سطوح جاذب های مورد استفاده، تک لایه بوده است و در تعداد محدودی مکان های فعال برای جذب رخ می دهد و در مکان های مجاور، برهمکنش و تداخلی میان مولکول های جذب شونده وجود ندارد همچنین فرایند جذب، همگن است یعنی ماده جذب شده، جابه جایی در سطح جاذب انجام نمی دهد.

۵-۵- بررسی مدل های سینتیک جذب

به منظور دستیابی به اطلاعاتی در رابطه با عوامل موثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک جذب ضروری است. با توجه به نتایج حاصل از محاسبات مدل های سینتیک جذب برای فرایند جذب مترونیدازول با استفاده از HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe) مشخص شد که هر دو جاذب به ترتیب با ضرایب همبستگی ۰/۹۹۷۷ و ۰/۹۹۹۵ با سینتیک شبه مرتبه دوم مطابقت دارند.

۵-۶- جمع‌بندی نتایج بررسی مکانیزم جذب مترونی‌دازول توسط جاذب‌ها

آنالیز FT-IR

بر اساس آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز که قبل و بعد از فرایند جذب بر جاذب‌های HKUST-1 و NH₂-MIL-101-(Fe) صورت پذیرفت مشخص شد که در فرایند جذب مترونی‌دازول توسط HKUST-1 پیوندهای C-H، C=C و C-N₂ و برای جاذب NH₂-MIL-101-(Fe) پیوند C-H نقش دارند. مشاهده مقادیر مشابه باندهای فرکانسی در هر دو جاذب، قبل و بعد از فرایند جذب نشان می‌دهد که ساختار این جاذب‌ها در حین فرایند جذب مترونی‌دازول تغییر نکرده‌است.

آنالیز EDS

به‌منظور بررسی مقدار عناصر موجود در نمونه‌ها آنالیز عنصری EDS انجام شد. در جاذب HKUST-1 پس از جذب، درصدوزنی عنصر مس کاهش یافته و در جاذب NH₂-MIL-101-(Fe) درصد وزنی عنصر آهن کاهش یافته است و همچنین درصد وزنی کربن افزایش یافته‌است که نشان‌دهنده مصرف جاذب و جذب مترونی‌دازول در این جاذب‌هاست.

در نهایت می‌توان گفت در بیشتر روش‌های مورد استفاده جهت تصفیه فاضلاب سیستمی کارا برای حذف کامل آلاینده‌های دارویی از فاضلاب طراحی نشده‌است و در بیشتر موارد فاضلاب پس از تصفیه دارای باقی‌مانده ترکیبات دارویی به مراتب خطرناک‌تر و سمی‌تر از آلاینده اولیه، آلاینده ثانویه و مقاوم شده به انواع داروها می‌باشد. در بسیاری موارد فرایند جذب یکی از روش‌های بسیار کارآمد و دوستدار محیط زیست با ایجاد محصولات جانبی کمتر جهت تصفیه انواع مختلف فاضلاب‌ها شناخته شده‌است. جاذب‌های مورد استفاده در این پژوهش، نوعی چارچوب فلز-آلی با خاصیت هیبریدی و ظرفیت بالای

جذب آلاینده‌ها از محیط است که به عملیات پرهزینه‌ای مانند فیلتراسیون، الترافیلتراسیون، اوزون‌زنی و ... نیاز ندارد و با تعداد بالای حفرات و سطح ویژه بالا، به راحتی با فرایند جذب قادر به حذف آلاینده دارویی از محیط آبی است.

۵-۷- پیشنهادها برای پژوهش‌های آتی

پیشنهادهای ارائه شده جهت انجام پژوهش‌های آتی به قرار زیر می‌باشد:

- ۱- بررسی فرایند جذب آلاینده‌های دیگر دارویی توسط جاذب‌های سنتز شده در این پژوهش
- ۲- اصلاح جاذب‌ها با انواع گروه‌های عملکردی مختلف به منظور دستیابی به خصوصیات جدید، متفاوت و بهتر این جاذب‌ها در حذف آلاینده‌ها.
- ۳- مغناطیسی کردن جاذب‌ها برای جداسازی راحت‌تر جاذب‌ها از محیط آبی پس از فرایند جذب.
- ۴- بررسی عملکرد جاذب‌های HKUST-1 و $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ در حذف مترونیدازول در سیستم پیوسته.

فصل ٤ : مراجع

نورپور ز، قنبری پاکدهی ش، رشیدی ع، (۱۳۹۶) "مروری بر نانوجاذب‌های فلزی-آلی و به کارگیری آن‌ها در فرایندهای نهم‌زدایی" *نشریه مهندسی گاز/ایران*، شماره پنجم، سال چهارم صفحات ۲۹ تا ۳۹.

قوچیان م، (۱۳۹۷)، رساله دکتری: "حذف داروی تاموکسیفن از محیط آبی توسط نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی اصلاح شده با هیدروکربن‌های درختستان (نمونه موردی: پساب شرکت داروسازی)"، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، گروه آلودگی‌های محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران.

Abbasi A. R. and Rizvandi M. (2018) "Influence of the ultrasound-assisted synthesis of Cu–BTC metal–organic frameworks nanoparticles on uptake and release properties of rifampicin" *Ultrason. Sonochem.*, 40, pp 465.

Abedi S. and Morsali A. (2014) "Ordered mesoporous metal–organic frameworks incorporated with amorphous TiO₂ as photocatalyst for selective aerobic oxidation in sunlight irradiation" *ACS Catal.*, 4, 5, pp 1398.

Ahmed I. and Jhung S. H. (2017) "Applications of metal-organic frameworks in adsorption/separation processes via hydrogen bonding interactions" *Chem. Eng. J.*, 310, pp 197.

Ahmed M. J. and Theydan S. K. (2013) "Microporous activated carbon from Siris seed pods by microwave-induced KOH activation for metronidazole adsorption" *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 99, pp 101.

Albadarin A. B. Collins M. N. Naushad M. Shirazian S. Walker G. and Mangwandi C. (2017) "Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue" *Chem. Eng. J.*, 307, pp 264.

Azhar M. R. Abid H. R. Sun H. Periasamy V. Tadé M. O. and Wang S. (2016) "Excellent performance of copper based metal organic framework in adsorptive removal of toxic sulfonamide antibiotics from wastewater" *J. Colloid Interface Sci.*, 478, pp 344.

Bajpai A. K. and Rajpoot M. (1999) "Adsorption techniques-a review".

Bangari R. S. and Sinha N. (2019) "Adsorption of tetracycline, ofloxacin and cephalexin antibiotics on boron nitride nanosheets from aqueous solution" *J. Mol. Liq.*, 293, pp 111376.

Bendesky A. Menéndez D. and Ostrosky-Wegman P. (2002) "Is metronidazole carcinogenic?" *Mutat Res-Rev Mutat.*, 511, 2, pp 133.

Bhattacharjee S. (2016) "DLS and zeta potential–what they are and what they are not?" *J. Controlled Release.*, 235, pp 337.

Biemmi E. Christian S. Stock N. and Bein T. (2009) "High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1" *Microporous Mesoporous Mater.*, 117, 1-2, pp 111.

Bisht R. Katiyar A. Singh R. and Mittal P. (2009) "Antibiotic resistance-A global issue of concern" *Asian J. Pharm. Clin. Res.*, 2, 2, pp 34.

Blackwell P. A. Kay P. and Boxall A. B. (2007) "The dissipation and transport of veterinary antibiotics in a sandy loam soil" *Chemosphere*, 67, 2, pp 292.

Braschi I. Blasioli S. Buscaroli E. Montecchio D. and Martucci A. (2016) "Physicochemical regeneration of high silica zeolite Y used to clean-up water polluted with sulfonamide antibiotics" *J. Environ. Sci.*, 43, pp 302.

Brunauer S. Emmett P. H. and Teller E. (1938) "Adsorption of gases in multimolecular layers" *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2, pp 309.

Çalışkan E. and Göktürk S. (2010) "Adsorption characteristics of sulfamethoxazole and metronidazole on activated carbon" *Sep. Sci. Technol.*, 45, 2, pp 244.

Carrales-Alvarado D. H. Ocampo-Pérez R. Leyva-Ramos R. and Rivera-Utrilla J. (2014) "Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase" *J. Colloid Interface Sci.*, 436, pp 276.

Chang P. H. Li Z. Jean J. S. Jiang W. T. Wu Q. Kuo C. Y. and Kraus J. (2014) "Desorption of tetracycline from montmorillonite by aluminum, calcium, and sodium: an indication of intercalation stability" *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 11, 3, pp 633.

Chen B. and Qian G. (2014) "*Metal-organic frameworks for photonics applications*" Vol. 157, Heidelberg: Springer, pp 1.

Chui S. S. Y. Lo S. M. F. Charmant J. P. Orpen A. G. and Williams I. D. (1999) "A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃ (TMA) ₂ (H₂O) ₃] n" *Science*, 283, 5405, pp 1148.

Conde-González J. E. Peña-Méndez E. M. Rybáková S. Pasán J. Ruiz-Pérez C. and Havel J. (2016) "Adsorption of silver nanoparticles from aqueous solution on copper-based metal organic frameworks (HKUST-1)" *Chemosphere*, 150, pp 659.

Crini G. and Lichtfouse E. (2019) "Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment" *Environ. Chem. Lett.*, 17, 1, pp 145.

Czaja A. U. Trukhan N. and Müller U. (2009) "Industrial applications of metal–organic frameworks" *Chem. Soc. Rev.*, 38, 5, pp 1284.

Dąbrowski A. (2001) "Adsorption—from theory to practice" *Adv. Colloid Interface Sci.*, 93, 1-3, pp 135.

Daughton C. G. and Ternes T.A. (1999) "Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?" *Environ. Health Perspect.*, 107, 6, pp 907.

Dey C. Kundu T. Biswal B. P. Mallick A. and Banerjee R. (2014) "Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function" *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 70, 1, pp 3.

Ding H. and Bian G. (2015) "Adsorption of metronidazole in aqueous solution by Fe-modified sepiolite" *Desalin. Water Treat.*, 55, 6, pp 1620.

Ebrahimi A. Ehteshami M. and Dahrazma B. (2015) "Isotherm and kinetic studies for the biosorption of cadmium from aqueous solution by *Alhaji maurorum* seed" *Process Saf. Environ. Prot.*, 98, pp 374.

Erbil H. Y. (2006) " *Solid and liquid interfaces*" Blackwell Publishing, Oxford.

Estrada A. L. Li Y.Y. and Wang A. (2012) "Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin by means of the electro-Fenton oxidation process" *J. Hazard. Mater.*, 227, pp 41.

Fang Z. Chen J. Qiu X. Qiu X. Cheng W. and Zhu L. (2011) "Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles" *Desalination*, 268, 1-3, pp 60.

Feng Y. Jiang H. Li S. Wang J. Jing X. Wang Y. and Chen M. (2013) "Metal–organic frameworks HKUST-1 for liquid-phase adsorption of uranium" *Colloids Surf., A*, 431, pp 87.

<http://www.FEI.Com> (2012) "Introduction to Electron Microscopy"

Foo K. Y. and Hameed B. H. (2010) "Insights into the modeling of adsorption isotherm system" *Chem. Eng. J.*, 156, 1, pp 2.

Gao J. and Pedersen J.A. (2005) "Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals" *Environ. Sci. Technol.*, 39, 24, pp 9509.

Gao Y. Li Y. Zhang L. Huang H. Hu J. Shah S. M. and Su X. (2012) "Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide" *J. Colloid Interface Sci.*, 368, 1, pp 540.

Gecgel C. Simsek U.B. Gozmen B. and Turabik M. (2019) "Comparison of MIL-101 (Fe) and amine-functionalized MIL-101 (Fe) as photocatalysts for the removal of imidacloprid in aqueous solution" *J. Iran. Chem. Soc.*, 16, 8, pp 1735.

Gimbert F. Morin-Crini N. Renault F. Badot P. M. and Crini G. (2008) "Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis" *J. Hazard. Mater.*, 157, 1, pp 34.

Goldstein J. I. Newbury D. E. Michael J. R. Ritchie N. W. Scott J. H. J. and Joy D. C. (2017) "*Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*" Springer.

González-Pleiter M. Gonzalo S. Rodea-Palomares I. Leganés F. Rosal R. Boltes K. Marco E. and Fernández-Piñas F. (2013) "Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: implications for environmental risk assessment" *Water Res.*, 47, 6, pp 2050.

Guo X. Jiang X. Zhu Y. and Zhuang S. (2019) "Unified description on principles of fourier transform infrared spectroscopy and terahertz time-domain spectroscopy" *Infrared Phys. Technol.*, 101, pp 105.

Haque E. Lee J.E. Jang I. T. Hwang Y. K. Chang J. S. Jegal J. and Jhung S. H. (2010) "Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates" *J. Hazard. Mater.*, 181, 1-3, pp 535.

Hasan Z. and Jhung S.H. (2015) "Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): plausible mechanisms for selective adsorptions" *J. Hazard. Mater.*, 283, 329.

Hill T. L. (1952) "*Theory of physical adsorption*" *Adv. Catal.*, 4, 1.

Ho Y. S. and McKay G. (1999) "Pseudo-second order model for sorption processes" *Process Biochem.*, 34, 5, pp 451.

Homem V. and Santos L. (2011) "Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review" *J. Environ. Manage.*, 92, 10, pp 2304.

Inyinbor A. A. Adekola F. A. and Olatunji G. A. (2016) "Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookeri* fruit epicarp" *Water Resour. Ind.*, 15, pp 14.

Jiang L. Lu L. Xiao S. and Chen J. (2016) "Preparation of a novel manganese oxide-modified diatomite and its aniline removal mechanism from solution" *Chem. Eng. J.*, 284, pp 609.

Kamminga J.D. and Seijbel L. J. (2004) "Diffraction line broadening analysis if broadening is caused by both dislocations and limited crystallite size" *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.*, 109, 1, pp 65.

Kang J. Duan X. Zhou L. Sun H. Tadé M. O. and Wang S. (2016) "Carbocatalytic activation of persulfate for removal of antibiotics in water solutions" *Chem. Eng. J.*, 288, pp 399.

Kim J. Kim S. H. Yang S. T. and Ahn W. S. (2012) "Bench-scale preparation of Cu₃(BTC)₂ by ethanol reflux: Synthesis optimization and adsorption/catalytic applications" *Microporous Mesoporous Mater.*, 161, pp 48.

Kumar P. Bansal V. Kim K. H. and Kwon E. E. (2018) "Metal-organic frameworks (MOFs) as futuristic options for wastewater treatment", *J. Ind. Eng. Chem.*, 62, pp 130-45.

Kümmerer K. (2009) "Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I" *Chemosphere*, 75, 4, pp 417.

Li H. Eddaoudi M. O'Keeffe M. and Yaghi O. M. (1999) "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework" *Nature*, 402, 6759, pp 276.

Li W. Zhang Y. Li Q. and Zhang G. (2015) "Metal– organic framework composite membranes: Synthesis and separation applications" *Chem. Eng. Sci.*, 135, pp 232.

Li Y. Xie Q. Hu Q. Li C. Huang Z. Yang X. and Guo H. (2016) "Surface modification of hollow magnetic Fe₃O₄@ NH₂-MIL-101 (Fe) derived from metal-organic frameworks for enhanced selective removal of phosphates from aqueous solution" *Chem. Eng. Sci.*, 6, pp 30651.

Lin K. S. Adhikari A. K. Ku C. N. Chiang C. L. and Kuo H. (2012) "Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage" *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 18, pp 13865.

Lin K. Y. A. and Hsieh Y.T. (2015) "Copper-based metal organic framework (MOF), HKUST-1, as an efficient adsorbent to remove p-nitrophenol from water" *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 50, pp 223.

Lin S. Song Z. Che G. Ren A. Li P. Liu C. and Zhang J. (2014) "Adsorption behavior of metal–organic frameworks for methylene blue from aqueous solution" *Microporous Mesoporous Mater.*, 193, pp 27.

Liu R. Chi L. Wang X. Wang Y. Sui Y. Xie T. and Arandian H. (2019) "Effective and selective adsorption of phosphate from aqueous solution via trivalent-metals-based amino-MIL-101 MOFs" *Chem. Eng. J.*, 357, pp 159.

Liu Y. Liu B. Zhou Q. Zhang T. and Wu W. (2017) "Morphology effect of metal-organic framework HKUST-1 as a catalyst on benzene oxidation" *Chem. Res. Chin. Univ.*, 33, 6, pp 971.

McCabe W. L. Smith J. C. and Harriott P. (1993) "*Unit operations of chemical engineering*", Vol. 5, New York: McGraw-hill, pp 154.

Megalai S. M. Manjula Y. P. Manonmani K. N. Kavitha N. and Baby N. (2012) "Metronidazole: A Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Aqueous Environment" *Port. Electrochim. Acta.*, 30, 6, pp 395.

Miao M. S. Liu Q. Shu L. Wang Z. Liu Y. Z. and Kong Q. (2016) "Removal of cephalexin from effluent by activated carbon prepared from alligator weed: Kinetics, isotherms, and thermodynamic analyses" *Process Saf. Environ. Prot.*, 104, pp 481.

Michael I. Rizzo L. McArdell C. S. Manaia C. M. Merlin C. Schwartz T. Dagot C. and Fatta-Kassinos D. (2013) "Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review" *Water Res.*, 47, 3, pp 957-95.

Mohseni-Bandpi A. Al-Musawi T. J. Ghahramani E. Zarrabi M. Mohebi S. and Vahed S. A. (2016) "Improvement of zeolite adsorption capacity for cephalexin by coating with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles" *J. Mol. Liq.*, 218, pp 615.

Nezamzadeh-Ejehieh A. and Tavakoli-Ghinani S. (2014) "Effect of a nano-sized natural clinoptilolite modified by the hexadecyltrimethyl ammonium surfactant on cephalexin drug delivery" *C.R. Chim.*, 17, 1, pp 49.

Nobar S. N. (2018) "Cu-BTC synthesis, characterization and preparation for adsorption studies" *Mater. Chem. Phys.*, 213, pp 343.

Qiu S. and Zhu G. (2009) "Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties" *Coord. Chem. Rev.*, 253, 23-24, pp 2891.

Rajab Asadi F. Hamzavi S. F. Shahverdizadeh G.H. Ilkhchi M. G. and Hosseinzadeh-Khanmiri R. (2018) "Dipeptide-functionalized MIL-101 (Fe) as efficient material for ibuprofen delivery" *Appl. Organomet. Chem.*, 32, 12, pp e4552.

Rivera-Utrilla J. Prados-Joya G. Sánchez-Polo M. Ferro-García M. A. and Bautista-Toledo I. (2009) "Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon" *J. Hazard. Mater.*, 170, 1, pp 298.

Samarghandi M. R. Al-Musawi T. J. Mohseni-Bandpi A. and Zarrabi M. (2015) "Adsorption of cephalexin from aqueous solution using natural zeolite and zeolite coated with manganese oxide nanoparticles" *J. Mol. Liq.*, 211, pp 431.

Seo P. W. Khan N. A. and Jhung S. H. (2017) "Removal of nitroimidazole antibiotics from water by adsorption over metal–organic frameworks modified with urea or melamine" *Chem. Eng. J.*, 315, pp 92.

Serra-Crespo P. Ramos-Fernandez E. V. Gascon J. and Kapteijn F. (2011) "Synthesis and characterization of an amino functionalized MIL-101 (Al): separation and catalytic properties" *Chem. Mater.*, 23, 10, pp 2565.

Shemer H. Kunukcu Y. K. and Linden K. G. (2006) "Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes" *Chemosphere*, 63, 2, pp 269.

Shrivastava S. R. Shrivastava P. S. and Ramasamy J. (2015) "Much more is expected from nations to counter antimicrobial resistance: World Health Organization" *Res. J. Med. Sci.*, 20, 7, pp 719.

Skoog D. A. Holler F. J. and Crouch S. R. (2007) "*Instrumental analysis*", Vol. 47, Belmont:Brooks/Cole, Cengage Learning.

Song J. Y. and Jhung S. H. (2017) "Adsorption of pharmaceuticals and personal care products over metal-organic frameworks functionalized with hydroxyl groups: quantitative analyses of H-bonding in adsorption" *Chem. Eng. J.*, 322, pp 366.

Stock N. and Biswas S. (2012) "Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites" *Chem. Rev.*, 112, 2, pp 933.

Stromer B. S. Woodbury B. and Williams C. F. (2018) "Tylosin sorption to diatomaceous earth described by Langmuir isotherm and Freundlich isotherm models" *Chemosphere*, 193, pp 912.

Tan K. L. and Hameed B. H. (2017) "Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions" *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 74, pp 25.

Tomic E. A. (1965) "Thermal stability of coordination polymers" *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 11, pp 3745.

Tonucci M. C. Gurgel L. V. A. and de Aquino S. F. (2015) "Activated carbons from agricultural byproducts (pine tree and coconut shell), coal, and carbon nanotubes as adsorbents for removal of sulfamethoxazole from spiked aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies" *Ind. Crops Prod.*, 74, pp 111.

Van Tran T. Nguyen D. T. C. Le H. T. Tu T. T. Le N. D. Lim K. T. Bach L. G. and Nguyen T. D. (2019) "MIL-53 (Fe)-directed synthesis of hierarchically mesoporous carbon and its utilization for ciprofloxacin antibiotic remediation" *J. Environ. Chem. Eng.*, 7, 1, pp 102881.

Worch E. (2012) "*Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*" Walter de Gruyter.

Wu G. Ma J. Li S. Guan J. Jiang B. Wang L. Li J. Wang X. and Chen L. (2018) "Magnetic copper-based metal organic framework as an effective and recyclable adsorbent for removal of two fluoroquinolone antibiotics from aqueous solutions" *J. Colloid Interface Sci.*, 528, pp 360.

Xie Q. Li Y. Lv Z. Zhou H. Yang X. Chen J. and Guo H. (2017) "Effective adsorption and removal of phosphate from aqueous solutions and eutrophic water by Fe-based MOFs of MIL-101", *Sci. Rep.*, 7, 1, pp 1.

Xiong W. Zeng Z. Li X. Zeng G. Xiao R. Yang Z. Zhou Y. Zhang C. Cheng M. and Hu L. (2018) "Multi-walled carbon nanotube/amino-functionalized MIL-53 (Fe) composites: remarkable adsorptive removal of antibiotics from aqueous solutions" *Chemosphere*, 210, pp 1061.

Yaghi O. M. O'Keeffe M. Ockwig N. W. Chae H. K. Eddaoudi M. and Kim J. (2003) "Reticular synthesis and the design of new materials" *Nature*, 423, 6941, pp 705.

Yang Q. Chen G. Zhang J. and Li H. (2015) "Adsorption of sulfamethazine by multi-walled carbon nanotubes: effects of aqueous solution chemistry" *RSC Adv.*, 5, 32, pp 25541.

Yang W. Lu Y. Zheng F. Xue X. Li N. and Liu D. (2012) "Adsorption behavior and mechanisms of norfloxacin onto porous resins and carbon nanotube" *Chem. Eng. J.*, 179, pp 112.

Yu J. Xiong W. Li X. Yang Z. Cao J. Jia M. Xu R. and Zhang Y. (2019) "Functionalized MIL-53 (Fe) as efficient adsorbents for removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution" *Microporous Mesoporous Mater.*, 290, pp 109642.

Zhang J.X. Zhou Q. X. and Li W. (2013) "Adsorption of enrofloxacin from aqueous solution by bentonite" *Clay Miner.*, 48, 4, pp 627.

Zhang Z. Li X. Liu B. Zhao Q. and Chen G. (2016) "Hexagonal microspindle of NH₂-MIL-101 (Fe) metal-organic frameworks with visible-light-induced photocatalytic activity for the degradation of toluene" *RSC Adv.*, 6, 6, pp 4289.

Zhao X. Wei Y, Zhao H. Gao Z. Zhang Y. Zhi L. Wang Y. and Huang H. (2018) "Functionalized metal-organic frameworks for effective removal of rocephin in aqueous solutions" *J. Colloid Interface Sci.*, 514, pp 234.

Zhu Q. Li Y. Wang W. Sun G. Yan K. and Wang D. (2018) "High performance HKUST-1@ PVA-co-PE/PVA hybrid hydrogel with enhanced selective adsorption" *Compos. Commun.*, 10, pp 36.

Zhu S. Liu Y. G. Liu S. B. Zeng G. M. Jiang L. H. Tan X. F. Zhou L. Zeng W. Li T. T. and Yang C. P. (2017) "Adsorption of emerging contaminant metformin using graphene oxide" *Chemosphere*, 179, pp 20.

Abstract

Today, increasing the concentration of drugs in the environment has become a global crisis. With the use of drugs, the active drug compounds are excreted from the body without deformation or in the form of metabolic compounds, and appear in urban sewage systems and finally enter the environment. Adsorption is one of the methods for drugs removal, especially antibiotics. One of the most widely used types of adsorbents is metal-organic frameworks. These adsorbents have received much attention due to their characteristics such as high specific surface area, high volume of cavities, good stability and design capability in different methods. The aim of this study was to synthesize two structures of metal-organic frameworks HKUST-1 and $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ and investigate their performance in removing metronidazole antibiotic from aqueous solution. In this study Hach DR-6000 was used to measure the amount of drug adsorbed by the adsorbents. Both adsorbents were synthesized by the solvothermal method. The structure, particle size, and the other adsorbents properties were investigated using FT-IR, XRD, SEM, EDS, and BET analyzes. The results of analyzes confirmed the formation of the mentioned adsorbents. The specific surface area of HKUST-1 and $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ were measured equal to $569\text{ m}^2/\text{g}$ and $3874\text{ m}^2/\text{g}$, respectively. The effects of pH, adsorbent dose, initial concentration, and contact time on the antibiotic removal process were investigated. The results showed that the percentage of antibiotic removal, first has an upward trend by increasing the initial amount of adsorbent and then reaches a constant value, which indicates a decrease in active sites on the adsorbent surface. The presence of C-N_2 , C-H , and C=C groups in the FT-IR results of adsorbents after adsorption proved the adsorption of metronidazole by both adsorbents. The study of adsorption kinetics showed that metronidazole adsorption was consistent with pseudo-second-order model for both adsorbents. The metronidazole adsorption isotherm also follows the Langmuir model for both adsorbents. At $\text{pH}=7$, the maximum adsorption capacity for HKUST-1 adsorbent was 30.14 mg/g in 20 min and for $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ adsorbent was 42.92 mg/g in 10 min. In general, it can be stated that HKUST-1 and $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$ adsorbents are highly effective adsorbents for removing metronidazole antibiotic from aquatic environment.

Keywords: Adsorption, Metal-organic framework, HKUST-1, $\text{NH}_2\text{-MIL-101-(Fe)}$, Metronidazole



Shahrood University of Technology

Faculty of Civil Engineering

M.Sc Thesis in Environmental Engineering

**Removal of pharmaceutical contaminants from aqueous
solutions using metal-organic framework (MOF) adsorbent**

By:Tina Kalhorizadeh

Supervisors:
Dr. Behnaz Dahrazma
Dr. Reza Zarghami

Advisor:
Dr. Reza Abazari

July 2020