

اللَّهُمَّ احْمَرْهُ لِي



دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک
پایان نامه کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی

بررسی امکان حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی و پساب با استفاده از

نانوجاذب بر پایه‌ی چارچوب فلز-آلی (MOF)

دانشجو:

مجتبی فرقانی شرانلو

استاد راهنما:

دکتر اصغر عزیزی

تقدیم به

«پدر بزرگوارم» او که به من آموخت که در دهای بزرگ از آن مردان بزرگ است لیکن از آن به کوچکی یادمی‌کنند و در دهای کوچک از آن مردان کوچک و به من آموخت تا انتخاب کنم.

ای پدر، ای منظر رنج و تلاش غنچه‌ای بر پینه‌های دست تو خواهم گذاشت

یک سد بوسه نثار می‌کنم صبح و شام دست علی همراه و یارت می‌کنم

«مادر مهربانم» او که فروغ محاکش، گرمی کلامش و روشنی رویش سرمایه‌های جاودانه زندگی من است و وجود پر مهرش برایم عزیزترین است. مادر، در برابر وجود نازنینت زانوی ادب به زمین می‌نهم و بادی مالالال از عشق و محبت متواضعانه بردستانت بوسه می‌زنم.

«برادر مهربانم و خوه‌ران عزیزم» که همیشه دوستان دارم و شادی و موفقیتهایشان را از خداوند بجان می‌خواهم

سپاس خاضعانابه پیشگاه کلام آفرین، که جوانه واژه با به مدد نغمه خداوندیش به گل می نشیند.

سپاس و ستایش پروردگاری را که رحمت بی پیمانش روشنی بخش دل و دیده ام گردید و نعمت بزرگ فرشتگان زمینی پدر و مادر را بر من ارزانی داشت و آن ها را سیلابی بر روح و جسم من قرارداد، در سایه این نعمت ها توانستم از گلستان علم و معرفت استید و دانش پژوهان توشه ای گرفته از خرمن اطلاعاتشان خوشه ای بر چینم و گامی گریه بپایار کوچک در جهت خدمت به دوستان بردارم.

هم اکنون با عنایت و یاری خداوند متعال تدوین این پایان نامه به پایان رسیده، بر خود لازم می دانم تمام کسانی که مراد این راه یاری نمودند، قدردانی نمایم.

تشکر قلبی و لسانی خود را از استاد عالی قدر جناب آقای دکتر اصغر عزیزی که زحمات راهنمایی این پایان نامه را عهده دار گردیدند و در تمامی مراحل انجام پایان نامه از راهنمایی های مدبرانه ایشان استفاده نمودم ابراز می دارم و توفیقات روز افزون ایشان را توأم با صحت و سعادت خواستارم.

از جناب خانم دکتر لیلا اسدی کفشگری که در امر بکارهای این پایان نامه مساعدت نمودند کمال تشکر و امتنان را دارم، در ادامه از تمام استید محترم گروه مهندسی معدن در مدت تحصیل و همپنین از دوست عزیزم آقای سیاوش فلاحی که در تدوین پایان نامه بنده را بکارهای گردند، نهایت قدردانی و سپاس گذاری را داشته و برای همه این عزیزان از خداوند سلامت و سعادت ابدی را خواهانم.

تعهد نامه

اینجانب **مجتبی فرقانی شرانلو** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **مهندسی معدن** دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه، بررسی امکان حذف فلزات سنگین از محلول های آبی و پساب با استفاده از نانوجاذب بر پایه ی چارچوب فلز-آلی (MOF) تحت راهنمایی دکتر اصغر عزیزی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای 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

در این پژوهش، امکان حذف فلزات سنگین شامل سرب و کروم از پساب با استفاده از نانوجاذب بر پایه‌ی چارچوب فلز-آلی (MOF) مورد بررسی قرار گرفت. برای این هدف، ابتدا MIL-100(Fe) و کامپوزیت پلی‌آنیلین بر پایه‌ی چارچوب فلز-آلی بطور کارآمدی به وسیله‌ی روش هیدروترمال سنتز شدند. سپس خصوصیات ساختاری، شیمیایی و ریخت‌شناختی جاذب‌های سنتز شده با استفاده از روش‌های مختلف آزمایشگاهی شامل پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنج مادون قرمز (FTIR)، میکروسکوپ پویشی گسیل میدان (SEM) و ایزوترم جذب گاز نیتروژن (BET) مشخصه‌یابی شدند. آنالیزها یک ساختار هشت ضلعی را برای MIL-100(Fe) تایید کردند و نشان دادند که الیاف لوله‌ای پلی‌آنیلین درون حفرات و روی سطوح MIL-100(Fe) رشد کرده‌اند. همچنین مقادیر سطح ویژه نسبتاً بالای ۱۸۴۳/۹ و ۲۶۱/۲۹ مترمربع بر گرم به‌ترتیب برای MIL-100(Fe) و کامپوزیت بدست آورده شد. علاوه بر این، رفتار جذب سرب و کروم با استفاده از پارامترهای سینتیکی، تعادلی و ترمودینامیکی بررسی شد. آنالیز تعادلی نشان داد که بیشینه ظرفیت جذب با استفاده از MIL-100(Fe)، ۲۳/۴۶ میلی‌گرم بر گرم براساس مدل سیپس برای سرب و ۳۰/۴۵ میلی‌گرم بر گرم بوسیله‌ی ایزوترم لانگمویر برای کروم بود. درحالی‌که بالاترین ظرفیت جذب کامپوزیت، ۸۱/۷۶ و ۷۲/۳۷ میلی‌گرم بر گرم به‌ترتیب برای سرب و کروم براساس مدل سیپس بدست آورده شد. مطالعه سینتیک نشان داد که سینتیک جذب سرب با MIL-100(Fe) از شبه مرتبه اول و برای کروم از هر دو مدل شبه مرتبه اول و دوم پیروی نمود. درحالی‌که سینتیک جذب با کامپوزیت برای هر دو فلز از شبه مرتبه دوم پیروی کرد. نتایج ترمودینامیکی تایید کرد که فرآیند جذب هر دو فلز توسط MIL-100(Fe) یک فرآیند غیر خودبخودی و توسط کامپوزیت خودبخودی بود. همچنین مکانیزم‌های غالب جذب براساس انرژی فعال‌سازی برای سرب و کروم بوسیله‌ی MIL-100(Fe) به‌ترتیب شیمیایی (تبادل یونی) و فیزیکی تشخیص داده شد. اما، مکانیزم جذب دو فلز توسط کامپوزیت فیزیکی بود.

کلمات کلیدی: فلزات سنگین، پساب، سرب، کروم، جذب، نانوجاذب، چارچوب فلز-آلی (MOF)، کامپوزیت

فهرست مطالب

۱	فصل اول: مقدمه و کلیات
۲	۱-۱ مقدمه و تعریف مسئله.....
۳	۲-۱ آلودگی زیست محیطی.....
۳	۳-۱ روش های تصفیه و یا حذف فلزات سنگین.....
۳	۱-۳-۱ رسوب دهی شیمیایی.....
۴	۲-۳-۱ تعویض یونی.....
۴	۳-۳-۱ انعقاد و لخته سازی.....
۵	۴-۳-۱ تصفیه الکتروشیمیایی.....
۵	۵-۳-۱ فناوری غشایی.....
۵	۶-۳-۱ روش حذف زیستی.....
۶	۷-۳-۱ روش جذب سطحی.....
۷	۴-۱ مواد نانو ساختارها.....
۸	۵-۱ چهار های چوب آلی - فلزی (MOF).....
۸	۱-۵-۱ شبکه های آلی - فلزی.....
۹	۲-۵-۱ تعریف چارچوب های آلی - فلزی (MOF).....
۹	۳-۵-۱ طراحی شبکه های آلی - فلزی.....
۱۱	۴-۵-۱ سنتز شبکه های آلی - فلزی.....

- ۶-۱ کاربردهای شبکه‌های آلی-فلزی در جذب ترکیبات مختلف ۱۲
- ۷-۱ ضرورت انجام تحقیق ۱۲
- ۸-۱ روش و مراحل انجام تحقیق ۱۴
- ۹-۱ ساختار پایان نامه ۱۴

فصل دوم: مرور بر پژوهش‌های پیشین ۱۷

- ۱-۲ مروری بر تحقیقات پیشین ۱۸
- ۲-۲ جمع بندی ۲۷

فصل سوم: بخش تجربی ۲۹

- ۱-۳ مقدمه ۳۰
- ۲-۳ مشخصات مواد ۳۰
- ۳-۳ مشخصات دستگاه ها جهت سنتز چارچوب های آلی-فلزی ۳۱
- ۴-۳ روش سنتز چارچوب های آلی-فلزی ۳۱
- ۱-۴-۳ سنتز MIL-100(Fe) به روش هیدروترمال ۳۱
- ۲-۴-۳ سنتز نانو کامپوزیت PANI/MIL100 (Fe) ۳۲
- ۵-۳ ارزیابی عملکرد نانوجاذب در فرآیند جذب سطحی ۳۳
- ۱-۵-۳ آزمایش های جذب در سیستم های ناپیوسته ۳۳
- ۲-۵-۳ روش تعیین غلظت فلز در نمونه ها ۳۴
- ۳-۵-۳ بررسی تأثیر تغییرات pH بر روی میزان جذب روی MIL100 (Fe) و PANI/MIL100 (Fe) ۳۵
- ۴-۵-۳ بررسی تأثیر تغییرات غلظت اولیه با دما نانوجاذب ها ۳۵
- ۵-۵-۳ بررسی تأثیر مدت زمان تماس و غلظت بر میزان جذب ۳۵
- ۶-۳ نظریه های جذب تعادلی ۳۶

۳-۶-۱	ایزوترم جذب لانگمویر.....	۳۶
۳-۶-۲	مدل ایزوترم فرندلیچ.....	۳۸
۳-۶-۳	ایزوترم سیس.....	۳۹
۳-۶-۴	ایزوترم تمکین.....	۳۹
۳-۷-۱	سیتیک جذب.....	۴۰
۳-۷-۱	مدل شبه مرتبه اول.....	۴۱
۳-۷-۲	مدل شبه مرتبه دوم.....	۴۱
۳-۷-۳	مدل نفوذ درون ذره ای.....	۴۲
۳-۸	بررسی ترمودینامیکی جذب سطحی.....	۴۲

فصل چهارم: نتایج آزمایشگاهی ۴۵

۴-۱	مقدمه.....	۴۶
۴-۲	آنالیز طیف سنجی مادون قرمز.....	۴۶
۴-۳	آنالیز پراش اشعه ایکس.....	۴۸
۴-۴	آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی.....	۵۰
۴-۵	آنالیز BJH, BET.....	۵۱
۴-۶	تعیین pH_{PZC}	۵۳
۴-۷	تأثیر pH	۵۴
۴-۸	مدل های سینتیکی.....	۵۶
۴-۸-۱	برازش مدل شبه درجه اول و مدل شبه درجه دوم با $MIL100(Fe)$	۵۶
۴-۸-۲	برازش مدل های شبه درجه اول و دوم با نانوکامپوزیت.....	۵۷
۴-۸-۳	مدل نفوذ درون ذره ای.....	۵۸

۶۰	۹-۴ مطالعات ترمودینامیکی
۶۴	۱۰-۴ انطباق مدل های ایزوترم با داده های آزمایشگاهی جذب سطحی
۶۴	۱-۱۰-۴ مدل های ایزوترم MIL-100(Fe)
۶۷	۲-۱۰-۴ برازش ایزوترم لانگمویر با نانو کامپوزیت
۶۸	۳-۱۰-۴ برازش ایزوترم فرنلچ با نانو کامپوزیت
۶۹	۴-۱۰-۴ برازش ایزوترم سیس با نانو کامپوزیت
۷۰	۵-۱۰-۴ برازش ایزوترم تمکین با نانو کامپوزیت
۷۲	۱۱-۴ فرآیند احیا
۷۲	۱۲-۴ مکانیسم جذب و دفع
۷۵	فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادها
۷۶	۱-۵ نمای کلی پژوهش
۷۶	۲-۵ جمع بندی نتایج حاصل از آنالیز جاذب ها
۷۷	۳-۵ جمع بندی نتایج حاصل از حذف سرب و کروم
۷۹	۴-۵ پیشنهادها برای تحقیق های آینده
۸۰	مراجع

فهرست جداول

- جدول ۳-۱ مشخصات ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در سنتز چارچوب های آلی-فلزی..... ۳۰
- جدول ۳-۲ مشخصات دستگاه های مورد استفاده برای سنتز چارچوب های آلی-فلزی..... ۳۱
- جدول ۴-۲ پارامترهای محاسبه شده از مدل های سینتیکی در جذب فلز سرب و کروم توسط MIL100(Fe)..... ۶۵
- جدول ۴-۳ پارامترهای محاسبه شده از مدل های سینتیکی در جذب فلز سرب و کروم توسط نانوکامپوزیت..... ۵۹
- جدول ۴-۴ پارامترهای ترمودینامیکی در جذب فلز سرب و کروم توسط MIL-100(Fe)..... ۶۱
- جدول ۴-۵ پارامترهای ترمودینامیکی در جذب فلز سرب و کروم توسط نانوکامپوزیت..... ۶۳
- جدول ۴-۶ پارامترهای ایزوترم جذب فلز سرب و کروم توسط MIL-100(Fe)..... ۶۶
- جدول ۴-۷ پارامترهای ایزوترم جذب فلز سرب و کروم توسط نانوکامپوزیت..... ۷۱

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱ توزیع اندازه منافذ در مواد نانوساختار (Corma, 1997) ۸
- شکل ۱-۲ اجراً شبکه آلی-فلزی (Kitagawa et al., 2004) ۱۰
- شکل ۱-۳ روش های سنتز، دمای احتمالی و محصول نهایی واکنش در سنتز شبکه های آلی-فلزی ۱۱
- شکل ۱-۳-۱ تصویر شماتیک سنتز MIL-100(Fe) به روش هیدروترمال ۳۲
- شکل ۴-۱ طیف FTIR (الف) MIL-100(Fe) ۴۷
- شکل ۴-۲ طیف FTIR (ب) نانوکامپوزیت ۴۸
- شکل ۴-۳ الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به MIL-100(Fe) ۴۹
- شکل ۴-۴ الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نانوکامپوزیت قبل احیا (ب) و بعد احیا (ج و د) ۴۹
- شکل ۴-۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (الف) MIL-100(Fe) (ب) نانوکامپوزیت ۵۰
- شکل ۴-۶ نمودار BET (الف) MIL-100(Fe)، (ب) کامپوزیت، نمودار BJH (ج) MIL-100(Fe)، (د) کامپوزیت ۵۲
- شکل ۴-۷ به دست آوردن نقطه pH_{PZC} برای (الف) MIL100(Fe) (ب) نانوکامپوزیت ۵۳
- شکل ۴-۸ اثر pH بر میزان جذب و ظرفیت جذب رنگ فلز (a) سرب و (b) کروم توسط جاذب MIL100(Fe) (در غلظت ۵۰ mg/L برای سرب و ۱۰ mg/L برای کروم، دز جاذب ۳۰۰۰ mg/L برای سرب و ۱۰۰۰ mg/L برای کروم، دمای محیط) ۵۴
- شکل ۴-۹ اثر pH بر میزان جذب و ظرفیت جذب رنگ فلز (a) سرب و (b) کروم توسط جاذب PANI/MIL100(Fe) (در غلظت ۵۰ mg/L برای سرب و کروم، دز جاذب ۱۰۰۰ mg/L، دمای محیط) ۵۵
- شکل ۴-۱۰ برازش مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب فلز (a) سرب و (b) کروم توسط MIL100(Fe) ۵۷
- شکل ۴-۱۱ برازش مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب فلز (a) سرب و (b) کروم توسط نانوکامپوزیت ۵۸
- شکل ۴-۱۲ بررسی اثر نفوذ درون ذره ای در حذف فلز (a) سرب و (b) کروم برای جاذب PANI /MIL-100(Fe) ۵۹
- شکل ۴-۱۳ نتایج حاصل از برازش معادله وانتیهوف برای فلز سرب و کروم در MIL-100(Fe) ۶۱
- شکل ۴-۱۴ نتایج حاصل از برازش معادله وانتیهوف برای فلز سرب و کروم در کامپوزیت MIL-100(Fe)/PANI ۶۲
- شکل ۴-۱۵ نمودار $Ln(1-\theta)$ را بر حسب $(1/T)$ برای فلز سرب و کروم در MIL-100(Fe) ۶۳

شکل ۴ - ۱۶ نمودار $Ln(1-\theta)$ را بر حسب $(1/T)$ برای فلز سرب و کروم در نانوکامپوزیت MIL-100(Fe)/PANI	۶۳
شکل ۴ - ۱۷ برازش ایزوترم های هم دما با داده های تجربی جذب فلز سرب توسط جاذب MIL-100(Fe)...	۶۵
شکل ۴ - ۱۸ برازش ایزوترم های هم دما با داده های تجربی جذب فلز کروم توسط جاذب MIL-100(Fe)....	۶۵
شکل ۴ - ۱۹ برازش داده های تعادلی با ایزوترم لانگمیر برای فلز (a) سرب و (b) کروم (نانوکامپوزیت) در سه دمای مختلف.....	۶۸
شکل ۴ - ۲۰ برازش داده های تعادلی با ایزوترم فروندلیچ برای فلز (a) سرب و (b) کروم (نانوکامپوزیت) در سه دمای مختلف.....	۶۹
شکل ۴ - ۲۱ برازش داده های تعادلی با ایزوترم سیپس برای فلز (a) سرب و (b) کروم (نانوکامپوزیت) در سه دمای مختلف.....	۷۰
شکل ۴ - ۲۲ برازش داده های تعادلی با ایزوترم تمکین برای فلز (a) سرب و (b) کروم (نانوکامپوزیت) در سه دمای مختلف.....	۷۱
شکل ۴ - ۲۳ ظرفیت جذب (a) MIL-100(Fe) و (b) PANI/MIL-100(Fe) برای فلز سرب و کروم پس از سه مرحله احیا/شستشو.....	۷۳

فصل اول: مقدمه و کلیات

۱-۱ مقدمه و تعریف مسئله

آلودگی ناشی از فلزات سنگین از قبیل سرب، آرسنیک، کادمیوم، جیوه، نیکل، مس و روی با توجه به ماهیت سمی آن‌ها و دیگر عوارض جانبی، یکی از جدی‌ترین مشکلات زیست محیطی است. فلزات سنگین از جمله آلاینده‌های مهمی هستند که امروزه غلظت آن‌ها در محیط زیست با گسترش شهرها و توسعه صنایع رابطه مستقیم داشته است. بطور کلی ارگانسیم‌های زنده به مقادیر بسیار کمی از فلزات سنگین مانند آهن، کبالت، مس، منیزیم، مولیبدن، وانادیم و روی برای رشد و بقا نیاز دارند و اگر حضور این مواد از میزان تعیین شده افزایش یابد باعث ایجاد اختلال در رشد می‌گردند. در واقع آلودگی محیط‌زیست بوسیله‌ی فلزات سنگین ناشی از فعالیت‌های کشاورزی و کارخانه‌های صنعتی از قبیل کارخانجات نساجی، چرم سازی، ساخت آلیاژ، باتری‌سازی، پالایشگاه نفت، پساب‌های حاصل از کارخانجات فرآوری مواد معدنی و فعالیت‌های حاصل از استخراج معادن، ذوب و استخراج فلزات، صنایع آبکاری و تولید رنگ است. اگر تخلیه چنین پساب‌هایی بدون تصفیه صورت بگیرد باعث صدمات جبران ناپذیری به محیط زیست می‌شود. روش‌های متعددی برای حذف یون‌های فلزات سنگین، مورد استفاده قرار می‌گیرند که متداول‌ترین آن‌ها شامل رسوب‌دهی شیمیایی، تعویض یون، فرآیندهای غشایی و جذب سطحی می‌باشند. هر کدام از این روش‌ها در کنار مزایای کاربرد، معایب متعددی از جمله، کم اثر بودن در حذف یون‌های فلزات سنگین، مصرف مقدار زیادی معرف و مواد شیمیایی، تولید لجن‌های سمی در مقادیر بالا، هزینه بالا و مسائل مربوط به دفع ایمن مواد حاصله دارند. بنابراین نیاز به فناوری‌های نوین که بتوانند غلظت فلزات سنگین را به سطوح قابل قبول از نظر زیست محیطی کاهش دهند، احساس می‌شود. در سال‌های اخیر استفاده از روش‌های حذف زیستی و نانو تکنولوژی (نانوذرات به عنوان جاذب) با قابلیت‌های بالا همچون افزایش پایداری شیمیایی و حرارتی، توجه بسیاری به خود جلب کرده است. از طرفی امروزه در میان نانوجاذب‌ها، چارچوب‌های فلز-آلی (MOF) که به عنوان پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل شناخته می‌شوند و ساختار متخلخل کریستالی بسیار

منظم و مساحت سطح فوق‌العاده بالایی دارند، مورد توجه قرار گرفته‌اند. به همین دلیل، این تحقیق بر تولید و استفاده از نانوجاذب چارچوب فلز-آلی برای حذف فلزات سنگین متمرکز گردید.

۱-۲ آلودگی زیست محیطی

با توجه به رشد سریع توسعه صنایع مختلف، مقادیر قابل توجهی از فلزات سنگین، به همراه پسماندهای این صنایع مستقیماً وارد محیط زیست می‌شود که می‌تواند اکوسیستم‌های طبیعی و سلامت عمومی بشر را بخصوص در کشورهای در حال توسعه، به مخاطره بیاندازد (Wang and chen, 2006). سمی بودن فلزات سنگین حتی در غلظت‌های پایین و در حدود یک تا ۱۰ میلی گرم بر لیتر نیز اتفاق می‌افتد (Farooq et al., 2001). امروزه فلزات سنگین، به عنوان آلاینده‌های زیست محیطی اولویت دار مطرح شده و به یکی از جدی‌ترین مشکلات زیست محیطی تبدیل شده‌اند. از میان فلزات سنگین، سرب، آرسنیک، کادمیوم و جیوه بیشترین تهدید را بر سلامتی انسان و محیط زیست دارند. بنابراین، این فلزات سنگین باید از پسماندها و فاضلاب‌ها صنعتی تصفیه گردند (Fu and wang, 2011).

۱-۳ روش‌های تصفیه و یا حذف فلزات سنگین

حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی شامل فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی است. در این بخش رایج‌ترین روش‌های حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی، بیان می‌شود.

۱-۳-۱ رسوب‌دهی شیمیایی

روش رسوب‌دهی شیمیایی یک روش بسیار مؤثر در حذف فلزات سنگین است و به دلیل سهولت و ارزان بودن به طور گسترده در صنعت مورد توجه قرار گرفته است. در این روش، مواد شیمیایی با یون‌های فلزات سنگین در محلول آبی واکنش داده و رسوب نامحلولی تشکیل می‌شود و با استفاده از فرآیندهای رسوب‌زدایی و یا فیلتراسیون

این رسوب از محلول جدا می‌گردد. روش‌های رسوبدهی هیدروکسیدی و سولفیدی از روش‌های رایج در رسوبدهی شیمیایی هستند. رسوبدهی شیمیایی هیدروکسیدی به دلیل سادگی، هزینه پایین و سهولت کنترل pH به طور عمده در فرآیند حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Fu and wang, 2011, رحمان‌زاده، ۱۳۹۳).

۱-۳-۲ تعویض یونی

روش دیگر حذف فلزات سنگین از پساب‌ها، روش تبادل یونی است که شامل رزین‌های تعویض یونی بوده که آن‌ها نیز به دو روش رزین‌های سنتزی و طبیعی می‌باشند. رزین‌های سنتزی عملکرد بهتری نسبت به رزین‌های طبیعی در حذف فلزات سنگین از خود نشان می‌دهند. رزین‌های تبادل یونی از نظر بار الکتریکی خنثی بوده و فقط یکی از دو یون مثبت یا منفی آن متحرک و قابل تعویض یونی است و بر این اساس رزین‌ها تعویض یونی، به رزین‌های کاتیونی و آنیونی تقسیم بندی می‌شود (Fu and wang, 2011).

۱-۳-۳ انعقاد^۱ و لخته سازی^۲

روش دیگر حذف فلزات، فرآیند انعقاد و لخته‌سازی است. فرآیند انعقاد شامل ناپایدارسازی ذرات کلوئیدی با افزودن معرف‌های شیمیایی با عنوان مواد منعقد کننده است. روش، حذف مواد جامد معلق در ابعاد ذرات کلوئیدی آسان تر بوده و این فرآیند معمولاً، در آخرین مرحله از جداسازی جامدات-مایعات به کار برده می‌شود. بنابراین در عمل لخته‌سازی، تجمع و تراکم ذرات ناپایدار شده برای تبدیل به ریزلخته‌ها، و پس از آن لخته‌های حجیم با قابلیت ته نشین شدن به وجود می‌آید (Wang et al., 2010).

¹ Coagulation

² flocculation

۴-۳-۱ تصفیه الکتروشیمیایی

یکی دیگر از روش‌های حذف فلزات سنگین روش الکتروشیمیایی است که شامل آبکاری یون‌های فلزی بر روی سطح یک کاتد بوده و می‌تواند فلزات را در حالت عنصری بازیابی کند. فناوری‌های الکتروشیمیایی نیازمند تجهیزات الکتریکی گران‌قیمت و سرمایه‌گذاری‌های نسبتاً بزرگ می‌باشند. اما از روش‌های الکتروشیمیایی به طور گسترده استفاده نمی‌شود. با این حال در طول دو دهه گذشته با توجه به مقررات سختگیرانه زیست محیطی در خصوص تخلیه پساب، فناوری‌های الکتروشیمیایی، اهمیت خود را در سراسر جهان به دست آورده‌اند. مهم‌ترین فناوری‌های مرتبط با این زمینه شامل انعقاد الکتریکی، شناورسازی الکتریکی و رسوبدهی الکتریکی می‌باشند (Fu and wang, 2011، رحمان‌زاده، ۱۳۹۳).

بلکاسم و همکاران (۲۰۰۸)، با استفاده از روش شناورسازی الکتریکی و الکترودهای آلومینیومی موفق به حذف یون‌های نیکل، روی و مس شدند. نتایج آن‌ها نشان داد که سینتیک روش شناور سازی الکتریکی بسیار سریع بوده و ظرفیت جذب در مدت زمان ۱۵ دقیقه به ۹۹ درصد رسید (Belkacem et al., 2008).

۵-۳-۱ فناوری غشایی

فرآیندهای غشایی، به دلیل بازده بالا و سهولت عملیات به عنوان یک روش بسیار مناسب برای حذف یون‌های سنگین از پساب و جهت انجام جداسازی‌های فیزیکی یا شیمیایی بکار می‌روند (رحمان‌زاده، ۱۳۹۳).

۶-۳-۱ روش حذف زیستی

جمع‌آوری و تغلیظ آلاینده‌ها از محلول‌های آبی با استفاده از مواد بیولوژیکی به صورت حذف زیستی تعریف می‌شود. در این روش امکان بازیابی آلاینده‌ها از محلول آبی و یا رساندن آن‌ها که از لحاظ زیست محیطی مورد

قبول باشد به طوری که به حد مجاز از لحاظ زیست محیطی برسد. فرآیندهای حذف زیستی بر پایه پلیمرهای حیوانی نظیر کیتوسان^۳ و یا توده های زیست گیاهی است.

آجابی و همکاران (۲۰۰۹)، با استفاده از یک جلبک سبز دریایی موفق به حذف یونهای مس و روی را از محیط آبی شدند. نتایج بررسی آنها نشان داد که با استفاده از ۲۰ گرم بر لیتر از جاذب (با اندازه متوسط ۱۰۰ تا ۱۳۵ میلی متر) و در pH حدود ۵، حذف مس و روی به ترتیب ۱/۴۶ و ۱/۹۷ میلی مول بر گرم جاذب گزارش کردند (Ajjabi and Chouba, 2009).

۱-۳-۷ روش جذب سطحی

فرآیند جذب سطحی شامل انتقال یونها، اتمها یا مولکولها از محلول به سطح جاذب و چسبیدن آنها به سطح جاذب و ایجاد یک لایه نازک تعریف می شود. گونه جذب شونده می تواند به صورت جامد، مایع و یا گاز باشد. روش جذب سطحی را به دو نوع جذب شیمیایی و فیزیکی تقسیم بندی می شود. در جذب فیزیکی، جذب گونه با کمک نیروهای فیزیکی مانند نیروهای واندروالسی، آبگریزی، پیوند هیدروژنی، قطبی، برهمکنش ایستا، برهمکنش دوقطبی-دوقطبی و برهمکنش پای-پای قابل کنترل است (مرادی، ۱۳۹۳). اما در جذب شیمیایی گونه با سطح جاذب پیوند شیمیایی برقرار می کند. مقدار جذب به ویژگیهای جذب شونده مانند وزن مولکولی، ساختار مولکولی، اندازه مولکولی و قطبیت و غلظت آن در محلول و همچنین به خصوصیات سطح جاذب مانند اندازه ذرات، مساحت سطح، بار سطحی و غیره وابسته می باشد. روش جذب سطحی برای حذف آلایندهها از لحاظ هزینه و سادگی طراحی و اجرا یکی از مؤثرترین روش ها در پسابها بوده و کارائی آن به خصوصیات شیمیایی و فیزیکی جذب شونده و جاذب بستگی دارد (Ho et al., 1998).

^۳ Chitosan

۴-۱ مواد نانوساختارها

به طور کلی مواد جامدی که ساختارشان حاوی حفره و منفذ باشد، به عنوان مواد متخلخل شناخته می شود. ضریب تخلخل یکی از مفاهیم مهمی است که در مواد متخلخل مورد بررسی قرار می گیرد. همچنین ضریب تخلخل از تقسیم حجم حفرات به حجم کلی ماده به دست می آید. ماده ای را که ضریب تخلخل آن بین ۰/۴ و ۰/۹۵ باشد می توان ماده متخلخل نامید. حفرات مواد متخلخل به دو نوع حفرات باز و بسته تقسیم می شود (Vartuli et al., 2005). حفره باز به سطح ماده دسترسی دارد، ولی حفره بسته در درون ماده محبوس شده است. حفرات باز در کاربردهایی نظیر فرآیندهای کاتالیزوری، جداسازی و صاف کردن، نقش اساسی ایفا می کنند، ولی مهمترین کاربرد حفرات بسته در ساخت عایق های حرارتی، صوتی و وسایلی با چگالی پایین می باشد (Corma, 1997). مواد نانوساختار دارای تخلخل بیشتر از ۰/۴ و اندازه منافذ در گستره ۱ تا ۱۰۰ nm زیرمجموعه ای از مواد متخلخل هستند. بطور کلی، مواد متخلخل بر اساس تعریف آیوپاک به سه دسته کلی تقسیم بندی می شوند (McCusker et al., 2001).

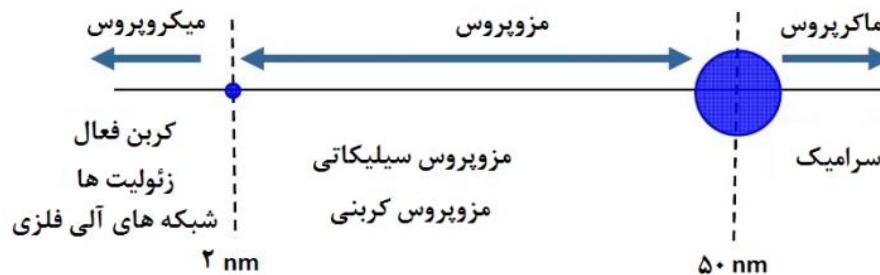
۱- میکروپروس: اندازه حفرات کمتر از ۲ نانومتر دارند؛ مانند ژئولیت ها و شبکه های آلی فلزی.

۲- مزوپروس: اندازه حفرات بین ۲ تا ۵۰ نانومتر دارند؛ مانند SBA و MCM.

۳- ماکروپروس: اندازه حفرات بیشتر از ۵۰ نانومتر دارند.

لازم به ذکر است، که مواد نانوساختار با اندازه منافذی در گستره مواد میکروپروس و مزوپروس که بیشتر شامل کاربردهای شیمیایی است جواب گوی بسیاری از نیازها می باشد (Kloetstra et al., 1996). نحوه توزیع اندازه منافذ مواد نانوساختار در کاربردهایی نظیر جذب، جداسازی، فیلتراسیون و کاتالیست بسیار حایز اهمیت می باشد. همانطور که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است، توزیع منافذ در مواد میکروپروس دارای گستره بسیار باریکی

است. در حالیکه توزیع منافذ در مواد مزوپروس تا حدی از مواد میکروپروس بیشتر است ولی توزیع منافذ مواد در ماکروپروس از همه بیشتر می باشد (Lastoskie et al., 1993).



شکل ۱-۱ توزیع اندازه منافذ در مواد نانوساختار (Corma, ۱۹۹۷)

۵-۱ چهار های چوب آلی - فلزی (MOF)

۱-۵-۱ شبکه های آلی-فلزی

مواد متخلخل اولیه به دو دسته مواد متخلخل آلی و معدنی تقسیم بندی می شوند، که هر یک دارای مزایا و معایبی است. برای مثال مواد نانوساختار آلی سطح تماس بالایی دارند ولی حفرات آن نامنظم است. درحالی که نانوساختارهای معدنی نظم ساختاری بالا، حفرات همسان و مقاومت حرارتی و مکانیکی بالاتری نسبت به نانو ساختارهای آلی دارند، اما سطح تماس نانو ساختارهای معدنی نسبت به نانوساختارهای آلی کمتر می باشد (Lastoskie et al., 1993). برای بدست آوردن موادی با نانوساختار آلی و معدنی، شبکه های آلی فلزی سنتز شده اند، و موادی با ساختار نانو از شبکه های آلی-فلزی به وجود آمدند (Kitagawa et al., 2004).

شبکه های آلی فلزی در گستره میکروپروس که به پلیمرهای متخلخل کوئوردیناسیونی نیز معروف اند، زیر مجموعه ای از مواد نانوساختارها هستند. این ترکیبات دسته جدیدی از مواد با ساختارهای شبه زئولیتی هیبریدی و حاصل پیوند میان یک لیگاند آلی و یک یون یا خوشه فلزی می باشند (Kitagawa et al., 2004) که عمدتاً

ساختار منظم و بلوری دارند (Rowse and Yaghi, 2004). در این نانوجاذب‌ها، دو بخش آلی و فلزی از طریق پیوندهای کووالانسی به هم متصل شده و یک شبکه سه‌بعدی را تشکیل می‌دهند. اولین بار تامپک در سال ۱۹۶۵، یکی از شبکه‌های آلی فلزی به نام Th-PMA را سنتز کرد. اما تا حدود سه دهه این ترکیبات ناشناخته و مورد مطالعه قرار نگرفته بودند. تا اینکه پس از سی و پنج سال ترکیب MOF-5 توسط یاگی و همکارانش سنتز شد و برای اولین بار اصطلاح شبکه‌های آلی فلزی را مطرح شد (Li et al., 1998). آن‌ها MOF-5 را از یک ماده آلی حاوی دو گروه کربوکسیلیک اسید (به عنوان لیگاند آلی) و نمک روی (به عنوان یون فلزی) سنتز کردند. وجود ویژگی‌های بی نظیری مانند تخلخل بالا، سطح آزاد زیاد، اندازه حفرات یکنواخت و چگالی پائین شبکه‌های آلی فلزی، مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است (Hu et al., 2014).

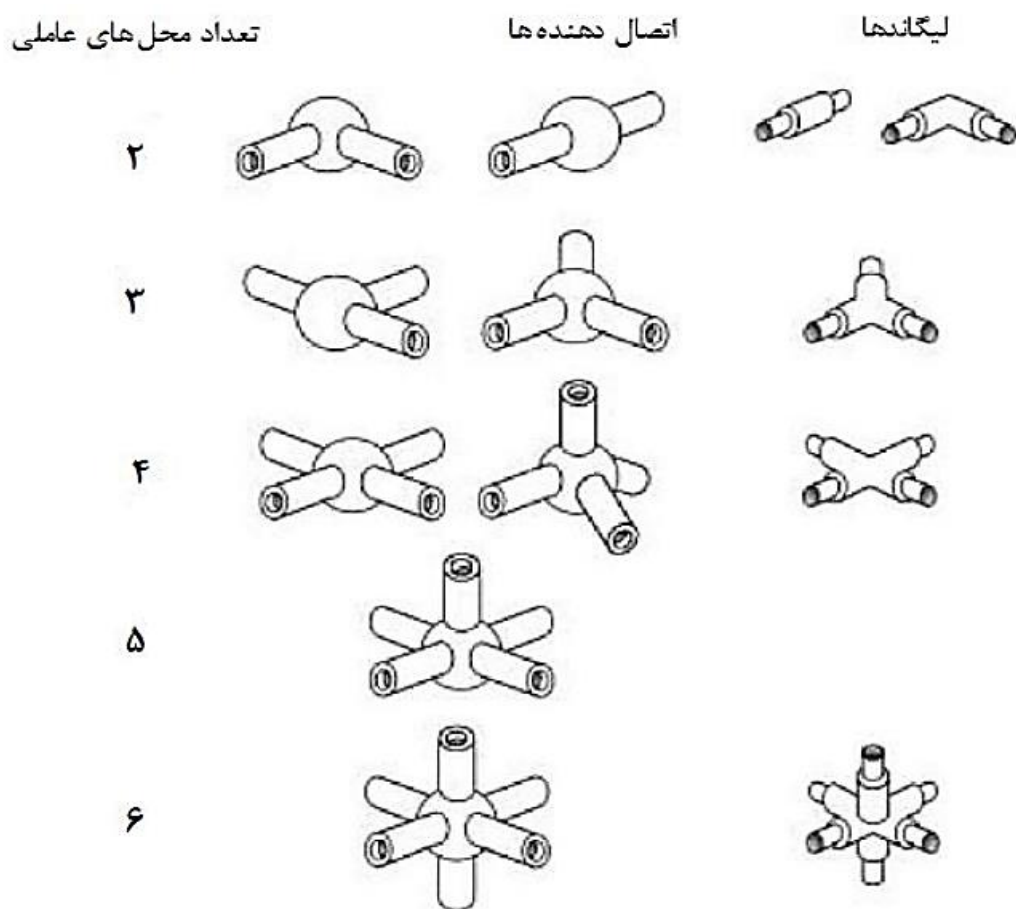
۱-۵-۲ تعریف چارچوب‌های آلی-فلزی (MOF)

MOF ها دسته ای از مواد متبلور متخلخل هستند که توسط یونهای فلزی/خوشه ها و پیوندهای آلی چند دندانی از طریق پیوندهای کوئوردینانسی ایجاد می شوند. در بین MOF ها، MIL ها دارای منافذ با حجم زیاد، سطح زیاد و ظرفیت جذب بالا است. MIL ها از طریق پیوندهای کووالانسی بین اتصال دهنده‌های آلی متصل شده با یونهای فلزی تشکیل ساختارهای سه بعدی می دهند. پذیرفته شده است که MIL-100 و MIL-101 پرکاربردترین MOF های مزومتخلخل با قفس هایی با قطر ۲۵ و ۲۹ آنگستروم هستند که از طریق پنجره های میکرومتخلخل شش ضلعی (۸/۶ آنگستروم) و پنج ضلعی (۵/۵-۴/۷ آنگستروم) بهم متصل شده اند (مقزی، ۱۳۹۲).

۱-۵-۳ طراحی شبکه‌های آلی-فلزی

شبکه‌های آلی-فلزی از دو جزء اصلی متصل کننده‌های آلی و معدنی تشکیل شده‌اند. در ساختار این ترکیبات، خواص و ویژگی‌های متنوع ساختاری، نوری، الکتریکی، مغناطیسی و کاتالیستی را می توان برای آنها انتظار داشت.

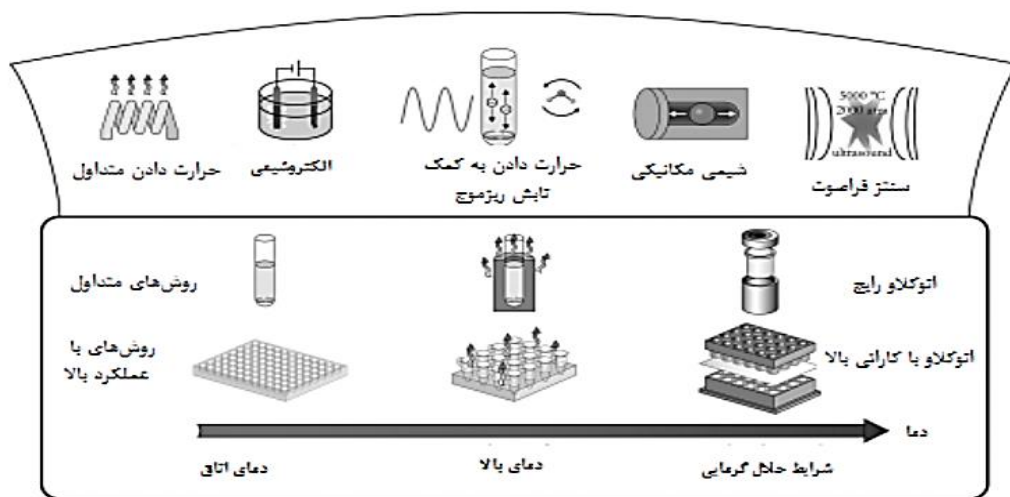
جزء معدنی این ترکیبات را عمدتاً فلزات واسطه تشکیل می دهد. همانطور که در شکل (۱-۳) نشان داده شده است. یون های فلزی از نظر شکل هندسی هم می توانند خطی، T، شکل، Y، شکل، چهار وجهی، مسطح مربع، هرمی با قاعده مربع، دوهرمی با قاعده مثلث، هشت وجهی، منشور با قاعده مثلث یا پنج وجهی با قاعده مثلث باشند (Wriedt and Zhou, 2012).



شکل ۱-۲ اجرا شبکه آلی-فلزی (Ki tagawa et al ., ۲۰۰۴)

۴-۵-۱ سنتز شبکه‌های آلی-فلزی

عمدتاً در شرایط معتدلی شبکه‌های آلی-فلزی سنتز می‌شوند. برای عامل دار کردن شبکه‌های آلی فلزی، می‌توان گروه‌های عاملی متفاوتی را به درون ساختار این ترکیبات وارد کرد. می‌توان با ایجاد شرایط خاصی قطر حفرات، شکل حفرات و ساختار شبکه را کنترل نمود بنابراین می‌توان خواص و ویژگی‌های شبکه‌های آلی فلزی را با توجه به کاربرد آنها تغییر داد. با گذشت بیش از دو دهه از سنتز و شناسایی این ترکیبات هنوز هم ارائه روش‌های نوین برای سنتز و تهیه ساختارهای شبکه‌های آلی فلزی ادامه دارد. روش‌های مختلفی برای سنتز MOF ها وجود دارد، همانند سنتز در دمای اتاق، سنتز با اعمال حرارت الکتریکی، سنتز با اعمال حرارت ریزموج و یا فراصوت، سنتز الکتروشیمیایی و سنتز شیمی مکانیکی استفاده شده است. روش‌های سنتز MOF ها که به عنوان جاذب و یا کاتالیست کاربرد داشته‌اند در شمای ۴-۱ جمع‌بندی و در ادامه به طور خلاصه توضیح داده شده است (Silva et al., 2010; Rowsell and Yaghi, 2004).



شکل ۴-۱ روش‌های سنتز، دمای احتمالی و محصول نهایی واکنش در سنتز شبکه‌های آلی-فلزی

۶-۱ کاربردهای شبکه‌های آلی - فلزی در جذب ترکیبات مختلف

مواد نانوساختار در جذب ترکیبات مختلف نسبت به مواد غیرمتخلخل مشابه دارای خصوصیات بی نظیری می‌باشند. از خصوصیات مواد متخلخل، مساحت سطح بالا و نفوذپذیری در برابر سیالات است. با تغییر اندازه حفرات، ویژگی‌های سطحی یا ساختار مواد نانوساختار، می‌توان در جذب گونه‌های مختلف به عملکردهای متفاوتی دست پیدا کرد (Royston et al., 2008).

یک جاذب متخلخل ایده‌آل دارای ویژگی‌های زیر است (Zhou et al., 2011). که عبارت‌اند از:

- ✓ **ظرفیت جذب بالا:** مساحت سطح ویژه، اندازه حفرات و طبیعت شیمیایی سطح پارامترهای تعیین کننده در مقدار ماده جذب‌شونده توسط واحد جرم جاذب است.
- ✓ **قدرت انتخاب بالا:** قدرت انتخاب جاذب به اندازه، شکل، توزیع اندازه منافذ و همچنین به طبیعت ترکیب جذب‌شونده بستگی دارد.
- ✓ **سینتیک جذب:** سینتیک جذب به اندازه ذره، تخلخل و اندازه حفرات بستگی دارد.
- ✓ **خواص مکانیکی:** جاذب باید از لحاظ خواص مکانیکی مقاوم بوده تا در ستون یا ظرف جذب دچار تخریب، ساییدگی و فرسایش نشود. به همین منظور چگالی و مقاومت بالا در برابر فشار و ساییدگی لازم است.
- ✓ **پایداری و تکرارپذیری:** جاذب باید در شرایط سخت شیمیایی، فشار و دما پایداری داشته باشد.

۷-۱ ضرورت انجام تحقیق

با توجه به گسترش صنایع و ایجاد پساب‌های صنعتی و معدنی و اثرات سوء مواد آلاینده موجود در این پساب‌ها بر سلامتی انسان و تهدیداتی که برای آلودگی آب و خاک دارند، مطالعات گسترده‌ای در زمینه کاهش و حذف

این عناصر از پساب‌ها قبل از ورود به محیط زیست صورت گرفته و روش‌های زیادی از جمله تبادل یون، اکسیداسیون، رسوب‌دهی شیمیایی، شناوری، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، الکترولیز، جذب سطحی و ... پیشنهاد شده است. در میان تمام این روش‌ها، جذب سطحی یکی از متداول‌ترین روش‌هایی است که در مقایسه با تکنیک‌های دیگر تصفیه از نظر هزینه اولیه، استفاده مجدد از پساب، سادگی و انعطاف‌پذیری در طراحی، بهره‌برداری آسان و غیرحساس بودن به آلاینده‌ها و ترکیبات سمی برتر می‌باشد. تولید پساب با کیفیت بالا و عدم تشکیل مواد خطرناک نظیر رادیکال‌های آزاد از مزایای دیگر این روش به حساب می‌آید. گسترش نانوفناوری در اواخر قرن بیستم باعث تنوع جذب‌کننده‌ها شده است. از جمله برتری‌های اصلی استفاده از نانوذرات به عنوان جذب‌کننده‌ی آلودگی‌ها، قدرت پخشندگی سریع در محیط، ظرفیت جذب سطحی بالا، ارزانی سنتز آن‌ها و مقدار ذره مورد استفاده کمتر می‌باشد. از طرفی امروزه در میان جاذب‌ها، چارچوب‌های فلز-آلی متخلخل (MOFs) به علت سطح ویژه‌ی بالا، توزیع مناسب اندازه حفره، تنوع ساختار حفره‌ها، گستره وسیع لیگاندهای آلی بکار رفته در ساختارشان، طبیعت کریستالی MOF ها، عامل‌دار کردن آسان، استقامت مکانیکی بالا و جذب انتخاب‌پذیر مولکول‌های کوچک در دهه اخیر توجه محققان را به خود جلب کرده است و یکی از مناسب‌ترین جاذب‌هایی می‌باشد که برای حذف آلودگی‌های منابع آبی به کار برده می‌شود. بنابراین هدف این تحقیق استفاده از نانوجاذب بر پایه‌ی فلز آلی برای حذف فلزات سنگین از قبیل مس، روی، سرب و ... از محلول‌های آبی و پساب است. در این تحقیق سعی می‌شود، ابتدا ساختار نانوکامپوزیت متخلخل آلی-فلزی با هدف حذف فلزات سنگین از محلول آبی به روش مناسب سنتز گردد. سپس نمونه سنتز شده‌ی مورد نظر بوسیله‌ی آنالیزهای مختلف همانند BET، SEM، FT-IR، XRD شناسایی و تایید ساختار می‌گردد و نهایتاً از آن برای جداسازی و حذف فلزات سنگین استفاده می‌شود و پارامترهای موثر بر عملکرد آن مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

۸-۱ روش و مراحل انجام تحقیق

روش تحقیق بدین صورت است که ابتدا با توجه به مطالعات انجام شده پیشین، یک استراتژی و روش مناسب از بین روش‌های مختلف از قبیل هم‌رسوبی، هیدروترمال، سولوترمال، التراسونیک و ... برای سنتز نانوجاذب بر پایه‌ی چهارچوب‌های فلز - آلی (MOFs) انتخاب می‌شود و در مرحله نمونه سنتز شده برای جداسازی فلزات سنگین بوسیله‌ی آنالیزهای مختلف مشخصه‌یابی می‌گردد. به طور کلی مراحل انجام تحقیق به شرح ذیل است:

۱- مطالعات جامع کتابخانه‌ای شامل جستجو در مراجع، کتب، مقالات علمی معتبر برای انتخاب روش مناسب در زمینه سنتز نانوجاذب و کاربردهای آن در تصفیه و پاکسازی پساب‌های صنعتی و معدنی

۲- سنتز چهارچوب فلز - آلی (MOF) با توجه به مطالعات انجام شده و اصلاح آن با نانوذرات جهت بالا بردن کارایی MOF به عنوان جاذب

۳- انجام تست‌های لازم برای شناسایی ساختار نانوجاذب شامل آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، آنالیز (FT-IR)، ایزوترم جذب و واجذب گاز نیتروژن (BET) و آنالیز (FESEM)

۴- طراحی و انجام آزمایش‌های مختلف جذب فلزات سنگین با استفاده از نانوجاذب سنتز شده و مطالعه تاثیر پارامترهایی از قبیل غلظت اولیه، pH، دمای جذب، زمان جذب و تعیین مقدار بهینه هر کدام.

۵- تجزیه و تحلیل نتایج و ارائه گزارش نهایی

۹-۱ ساختار پایان نامه

این پایان نامه در پنج فصل تنظیم شده است در فصل اول مقدمه و تعریف مساله، ضرورت انجام تحقیق و کلیاتی در مورد نانوجاذب چارچوب آلی-فلزی بیان شد. سپس برای دستیابی به یک استراتژی مناسب برای سنتز و تولید نانوجاذب چارچوب آلی-فلزی و بینشی دقیق‌تر نسبت به اهداف تحقیق، مروری بر تحقیقات و کارهای

انجام شده قبلی انجام شد که در فصل دوم گزارش می‌گردد. در فصل سوم مواد شیمیایی و تجهیزات مورد نیاز و همچنین روش‌های آزمایشگاهی بکار برده شده در این تحقیق توصیف می‌شود، نتایج تحقیق و تجزیه و تحلیل آنها در فصل چهارم شرح داده می‌شوند. و در نهایت جمع بندی، نتیجه‌گیری و پیشنهادها برای کارهای آتی در فصل پنجم ارائه می‌شود.

فصل دوم: مرور بر پژوهش‌های پیشین

۲-۱ مروری بر تحقیقات پیشین

با توجه به هدف تحقیق که مطالعه امکان حذف و جدایش فلزات سنگین از محیط‌های آبی و پساب با استفاده از تکنیک چارچوب‌های آلی-فلزی (MOF) و ارزیابی پارامترهای موثر بر عملکرد آن است، برخی از مهم‌ترین پژوهش‌های مرتبط در سال‌های اخیر در ادامه آورده می‌شوند.

کی و همکاران در سال (۲۰۱۱)، با سنتز چارچوب آلی-فلزی Thiol@HKUST-1، موفق به حذف یون فلزی جیوه از نمونه آبی شدند. حضور مراکز فلزی اشباع نشده هم مرتبه در چارچوب‌های آلی-فلزی (MOF) باعث افزایش عملکردی MOF در حذف جیوه از محلول آبی شده بود. نمونه‌های عملکردی Thiol به دست آمده توسط آنالیز XRD، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی اشعه X، طیف سنجی مادون قرمز و BET مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز BET نشان داد سطح فعال MOF سنتز شده ۱۴۹۲ مترمربع بر گرم می‌باشد که عامل دار کردن سطح آن سطح فعال آن به ۸۰۰ مترمربع بر گرم کاهش داد. آن‌ها غلظت یون جیوه را با استفاده از تکنیک AFS مشخص کردند. همچنین نتایج نشان داد که استفاده از گروه عاملی Thiol یک روش آسان در ایجاد یک جاذب مناسب، برای حذف مؤثر یون جیوه است. حداکثر ظرفیت جذب این جاذب ۷۱۴ میلی گرم بر گرم بدست آمد که از مقدار آن نسبت به MOF عامل دار نشده بیشتر بود (Ke et al., 2011).

بنگ جینگ و همکاران (۲۰۱۲)، با سنتز چارچوب آلی-فلزی Fe-BTC به روش ساده سولوترمال، نشان داد که این MOF رفتاری ژل مانند داشته و در حلال‌های آلی و آب پایدار است. این MOF یک جاذب مناسب برای حذف آرسنیک از نمونه آبی است. وی در مطالعات خود نشان داد که ظرفیت جذب آرسنیک با استفاده از این MOF بیش از شش برابر ظرفیت جذب آرسنیک با نانو ذرات اکسید آهن با سایز ۳۱ نانومتر و ۵۶ برابر بیشتر از ظرفیت جذب پودر اکسید آهن معمولی است. در این تحقیق بعد از زمان تماس کافی تماس MOF و آرسنیک، برای تعیین غلظت آرسنیک باقی مانده از روش POES استفاده شده است (Zhu et al., 2012).

سهرابی و همکاران (۲۰۱۳) با استفاده از چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pyridine/Cu}_3(\text{BTC})_2$ موفق به جذب فلز کادمیم و سرب از نمونه آبی شدند. آن‌ها ابتدا چارچوب آلی-فلزی $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ را به روش سولوترمال سنتز کرده و سپس نانوذرات مگنتیت عاملدار شده با پیریدین را تهیه کرده و با کامپوزیت این دو، چارچوب آلی-فلزی مذکور را به دست آوردند. پس از اضافه نمودن MOF به محلول آبی حاوی کادمیم و سرب و با گذشت زمان، با استفاده از خاصیت مغناطیسی MOF، موفق به جداسازی یون‌های فلزی با یک بازدهی مطلوب شدند. در این روش برای تعیین غلظت یون فلزی، از تکنیک اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای استفاده شد (Sohrabi et al., 2013).

در مطالعات تقی زاده و همکاران در سال ۲۰۱۳، نتایج مطلوبی برای حذف فلزات سنگین به دست آمد. آن‌ها چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی عاملدار شده با $\text{Dithizon-Fe}_3\text{O}_4\text{-dithizone/Cu}_3(\text{BTC})_2$ را سنتز نمودند و از آن برای حذف فلزات Ni(II) ، Zn(II) ، Cd(II) ، Pb(II) استفاده کردند. همچنین با استفاده از روش طراحی آزمایش (DOE) به حالت بهینه برای این فرآیند دست یافته و غلظت یون‌ها را با استفاده از تکنیک FAAS تعیین کردند. MOF مغناطیسی فوق، ظرفیت بالاتری نسبت به نانو ذره $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Dithizone}$ نشان داد. این روش زیست سازگار بوده و سرعت استخراج آن بالا است (Taghizadeh et al., 2013).

یانگ و وانگ و همکارانش (۲۰۱۴)، با به کارگیری چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{IRMOF-3}$ ، موفق به حذف یون مس از نمونه آبی شدند. وی نشان داد که به دلیل وجود گروه عاملی آمینی در ساختار IRMOF-3، جذب کاتیون‌های فلزی بر روی ساختار MOF، به خوبی انجام می‌پذیرد. وانگ دریافت که MOF استفاده شده این قابلیت را دارد که بدون کاهش بازدهی تا ده بار در فرآیند جذب شرکت کند (Wang et al., 2014).

راون لیانگ و همکاران (۲۰۱۵)، با سنتز چارچوب آلی-فلزی MIL-68(In) و آمین دار کردن آن $(-\text{NH}_2)$ ، توانستند که کروم شش ظرفیتی را از نمونه آبی به مقدار قابل توجهی کاهش دهند. MIL-68(In) به روش هیدروترمال در دمای ۱۰۰ درجه به مدت ۴۸ ساعت سنتز شده و سپس سطح چارچوب آلی-فلزی توسط آمینو

ترفتالات اسید (amino terephthalic acid) به همین روش آمین دار گردید. راون لیانگ برای اثبات حضور موثر گروه آمینه بروی سطح MOF و تشکیل ساختار کریستالی جاذب به ترتیب از آنالیز FTIR و XRD استفاده کرد. همچنین نتایج آزمایشگاهی نشان داد که افزودن حفرات و تغییرات pH نقش مهمی در حذف کروم از محلول آبی را بازی می کند (Liang et al., 2015).

حسن و هونگ (۲۰۱۵)، یک مطالعه مروری روی حذف مواد آلی مضر از محلول های آبی با استفاده از چارچوب آلی-فلزی انجام دادند و بیان کردند که این نوع جاذب ها می تواند بیشترین مزیت را به علت خصوصیات بافتی منحصر به فردی (سطح ویژه بالا و میزان تخلخل منظم) داشته باشند (Hasan and Jhung, 2015).

عباسی و همکاران در سال ۲۰۱۵، با یک نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی بر پایه کبالت (3D MOF) به روش هیدروترمال سنتز نمودند و از آن برای حذف یون های فلزی سرب، کادمیوم، آلومینیوم، جیوه و آهن استفاده کردند. نتایج نشان داد که ماکزیمم جذب یون های فلزی در pH حدود ۶ بدست می آید (Abbasi et al., 2015). شوتو و همکاران (۲۰۱۵)، با استفاده از چارچوب آلی-فلزی بر پایه مس و کبالت را تولید نمودند و از آن برای حذف یون های فلزی سرب از محلول آبی استفاده کردند، آنها گزارش دادند که پارچوب آلی-فلزی بر پایه مس، جاذب موثر تری از چارچوب آلی-فلزی بر پایه کبالت است (Shooto et al., 2015).

لو و همکاران (۲۰۱۵)، شبکه آلی-فلزی MIL-101(Cr) عاملدار شده با گروه آمینو برای حذف یون های سرب، مس، کبالت، روی و نیکل استفاده نمودند و گزارش دادند که این جاذب نسبت به یون سرب قدرت جذب بالاتری دارد. ظرفیت جذب برای یون سرب $81 \frac{mg}{g}$ بود. در ضمن سنتیک جذب از شبه مرتبه دوم پیروی نمود (Luo et al., 2015).

وانگ و همکاران در سال ۲۰۱۵، شبکه آلی-فلزی UiO-66 سنتز نمودند و از آن برای حذف آرسنیک استفاده کردند. نتایج بررسی آنها نشان داد که ظرفیت جذب با استفاده از این جاذب $303 \frac{mg}{g}$ است (Wang et al., 2015).

بابازاده و همکاران (۲۰۱۵)، جاذب شبکه آلی-فلزی مغناطیسی Fe_3O_4 -ethylenediamine/MIL-101(Fe) سنتز نمودند و از آن برای استخراج و تغلیظ یون های فلزی Pb(II) ، Cd(II) ، Zn(II) و Cr(III) استفاده کردند. ظرفیت جذب این یون های فلزی به ترتیب ۱۵۵، ۱۹۸، ۱۶۴ و ۱۷۳ میلی گرم در گرم گزارش شد (Babazadeh et al., 2015).

ین و همکاران در سال ۲۰۱۶، چارچوب آلی-فلزی عاملدار شده با گروه آمینو را سنتز نمودند. و ترکیب آن را با یک غشای سرامیکی برای حذف سرب از پساب، استفاده کردند. بر اساس نتایج آنها، ظرفیت جذب $1795/3 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ بدست آمد و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، بهترین برازش را بر داده های جذب داشت (Yin et al., 2016).

مرادی و همکاران در سال ۲۰۱۶، با چارچوب آلی-فلز سولفونیده شده بر روی نانوذرات اکسید آهن به عنوان یک ماده جدید جذب کننده فاز جامد مغناطیسی موفق به جذب کادمیوم از نمونه آب های محیط زیستی شدند. آنها یک چارچوب آلی-فلزی سولفونیده شده بر روی نانوذرات اکسید آهن ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{MOF-235 (Fe) -OSO}_3\text{H}$) به عنوان یک ماده جدید جذب کننده استفاده کردند و از روش استخراج فاز جامد مغناطیسی (MSPE) برای جداسازی و پیش تمرکز کادمیوم قبل از آن استفاده نمودند. نتایج این بررسی نشان داد که جاذب آماده شده از پایداری، قابلیت استفاده مجدد و سمیت کم برخوردار است. با توجه به وجود نانوذرات اکسید آهن و گروه های سولفونات و همچنین ساختار مرتب شده، $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{MOF-235 (Fe) -OSO}_3\text{H}$ دارای ظرفیت جذب بالا، جذب سریع و سینتیک شستشو برای کادمیوم و سهولت جداسازی از نمونه راحت تر است. همچنین مطالعات ایزوترم نشان داد که ایزوترم لانگمویر بهترین نتیجه را با داده های تجربی جذب یون کادمیوم بر روی مایع جاذب نشان می دهد (Moradi et al., 2016).

یانگ و همکاران در سال ۲۰۱۶، با چارچوب فلزی-آلی مبتنی بر ایندیم / کامپوزیت اکسید گرافیت به عنوان یک جاذب کارآمد در جذب رودامین B از محلول آبی شدند، آنها ویژگی هایی مانند ایزوترم های جذب، سینتیک، pH و قدرت یونی و همچنین بازسازی جاذب را مورد بررسی قرار دادند. و همچنین افزایش قدرت یونی از ۰ تا

۱۰۰ میلی مولار باعث افزایش کمی جذب RhB می شود. نتایج نشان داد که روند جذب به سمت ایزوترم لانگمویر

با یک مدل جنبشی شبه مرتبه دوم است. و فعالیت جذب بهینه در pH 6 به دست آمد (Yang et al., 2016).

توکالیوگلو و همکاران در سال ۲۰۱۷، با زیرکونیوم مبتنی بر چارچوب آلی-فلز (MOF-545) با تخلخل بالا به عنوان یک جاذب کارآمد که آنها موفق به حذف سرب از نمونه های آب، غلات، نوشیدنی شدند. در این مطالعه چارچوب آلی-فلزی بسیار متخلخل مبتنی بر زیرکونیوم (MOF-545) سنتز و مشخص شد. مساحت MOF-545 $2192 \frac{m^2}{g}$ یافت شد. نتایج بررسی نشان داد که یک چارچوب آلی فلزی (MOF-545) جدید از مواد متخلخل با سطح بالا ($2192 \frac{m^2}{g}$)، سنتز و ساخته شد، و برای اولین بار به عنوان یک جاذب برای استخراج فاز جامد مورد استفاده قرار گرفت. روش توسعه یافته مزایای ظرفیت جذب زیاد، ضریب پیش تمرکز بالا، سریع بودن و داشتن یک اثر ماتریس کم را نشان داد. و همچنین مقدار ۱۰ میلی گرم از جاذب می تواند تا ۴۲ چرخه استخراج بدون از دست دادن قابل توجهی از بازده استخراج مورد استفاده مجدد قرار گیرد (Tokalioglu et al., 2017).

روشنی و همکاران (۲۰۱۷)، با بکارگیری چارچوب آلی-فلزی (TMU-16-NH₂) موفق به حذف یون های کادمیم از محلول های آبی شدند. آنها در این مطالعه تأثیر pH، غلظت اولیه، زمان تماس، دما و وزن جذب کننده بر روند جذب مورد بررسی قرار دادند، و همچنین نتایج نشان داد که ایزوترم تعادل از معادلات لانگمویر و فرویندلیچ پیروی می کند. و حداکثر درصد حذف کادمیم در pH ۶ و در زمان تماس ۳۰ دقیقه با ۹۸/۹۱ به دست آمد. آنها گزارش کردند که مقادیر آنتالپی و آنتروپی، مثبت و انرژی آزاد گیبس منفی است، که نشان می دهد روند جذب ماهیت گرماگیر، و خودبخودی بودن آن را تأیید کردند (Roushani et al., 2017).

کی و همکاران (۲۰۱۷)، توانایی چارچوب آلی-فلز Fe₃O₄ عاملدار شده با تیول را برای حذف انتخابی جیوه و سرب از پساب مورد مطالعه قرار دادند. نتایج بررسی آنها نشان داد که تقریباً حذف کامل جیوه و سرب در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه با استفاده از این جاذب بدست می آید. همچنین این جاذب می تواند بدلیل حضور هسته

مغناطیسی Fe_3O_4 در ساختار آن به آسانی بازیابی گردد. علاوه بر این سنتیک جذب از شبه مرتبه دوم پیروی کرد (Ke et al., 2017).

زینگ و همکاران در سال (۲۰۱۷)، MOF-74-Zn برای حذف یون جیوه از محلول آبی بکار بردند. آنها گزارش دادند که نرخ حذف می تواند به ۵۴/۴۸، ۶۹/۷۱ و ۷۲/۲۶ درصد برسد، زمانی که غلظت اولیه جیوه در محلول به ترتیب ۲۰، ۴۰ و ۵۰ ppb است (Xiong et al., 2017).

فنگ و همکاران (۲۰۱۸)، چارچوب آلی-فلزی MIL-100(Fe) را برای جذب یون کروم(VI) استفاده نمودند. و ظرفیت جذب ۷۳ درصد را برای یون کروم، در مدت زمان ۴ ساعت گزارش نمودند. همچنین بیان کردند که مدل، ایزوترم لانگمر و مدل سینتیکی شبه مرتبه اول بهترین برازش را بر داده های جذب دارد (Fang et al., 2018).

ملوین و همکاران در سال ۲۰۱۸، چارچوب آلی-فلزی (A GO-CS@MOF [Zn(BDC)(DMF)]) برای جذب یون کروم از محلول آبی مورد مطالعه قرار دادند. نتایج بررسی نشان داد که با استفاده از این نانو جاذب می توان به ظرفیت جذب $144/92 \frac{mg}{g}$ در $pH=3$ دست یافت. در این مطالعه، پارمترهای ترمودینامیکی تعیین شد و نشان داد که فرآیند جذب کروم گرماگیر، مطلوب و خود به خودی است (Melvin et al., 2018).

گناناسکاران و همکاران (۲۰۱۸)، MOF بر پایه Zn را سنتز کرده و با تعبیه کردن آن درون غشا پلیمری فلزات سنگین را از پساب حذف کردند. در این پژوهش ابتدا MOF-5 سنتز شد و سپس درون محلول های پلی استر سولفو [PES]، استات سلولز [CA] و پلی وینیلیدن فلوراید [PVDF] که برای سنتز غشاها به روش وارونگی فاز آماده شده بود، تعبیه شد. نتایج نشان داد مورفولوژی، آبگریزی، تخلخل، عملکرد نفوذ، خاصیت آنتی فولینگ(ضد گرفتگی) و پس زنی فلزات سنگین (کبالت و مس) با اضافه کردن MOF-5 به طور چشمگیری بهبود یافت. بالاترین

پس زنی یون کبالت برای غشاهای CA / MOF-5 و PES / MOF-5 به ترتیب ۷۷٪ و ۴۰/۷۴ بدست آمد (Gnanasekaran et al., 2018).

فن و همکاران در سال ۲۰۱۸، نانوکامپوزیت چند عاملی مگنتیت چارچوب آلی فلز-سیستین سنتز کردند، و برای حذف کادمیم از پساب بکار بردند، بر اساس نتایج آنها ماکزیمم حذف کادمیم $248/24 \frac{mg}{g}$ گزارش شد (Fan et al., 2018).

یو و همکاران (۲۰۱۸)، با حذف انتخابی و کار آمد مس از محلول آبی را به وسیله چارچوب آلی-فلز پیوند خورده با هیدروژن مورد مطالعه قرار دادند. و آنها بیان کردند که با استفاده از این جاذب می توان به یک ظرفیت جذب نسبتاً بالای حدود $379/13 \frac{mg}{g}$ دست یافت (Yu et al., 2018).

سانگ وون یون و همکاران (۲۰۱۹)، با سنتز ۴ چارچوب‌های آلی -فلزی (ZIF-67, UiO-66, UiO-, ZIF-8) 66-NH₂ توانستند رنگ آلی Acid Orange 7 را از محلول آبی جدا کند. بیشترین میزان جذب در pH=۷ بدست آمد. سانگ وون یون دریافت که MOF های استفاده شده این قابلیت را دارد که بدون کاهش بازدهی تا چندین بار در فرآیند جذب شرکت کند و دوباره بازیابی شود. در این تحقیق بعد از زمان تماس کافی تماس MOF ها و Acid Orange 7، برای تعیین غلظت رنگ باقی مانده از دستگاه UV-visible استفاده شده است (Yoon et al., 2018).

محمودی و همکاران در سال ۲۰۱۹، بیونانوکامپوزیت مغناطیسی بر پایه چارچوب‌های آلی-فلزی (ZIF-67@ Fe₃O₄@ESM) را با روش التراسونیک سنتز کرده و عملکرد این جاذب در حذف رنگ و فلزات سنگین را با این نانوکامپوزیت مورد بررسی قرار دادند. کریستال‌های چارچوب آلی -فلزی ZIF-67 بروی کامپوزیت سنتز شده از نانوذره مغناطیسی و پوسته تخم مرغ تثبیت شد. محمودی با آنالیز VSM نشان داد خاصیت مغناطیسی نانو ذره Fe₃O₄ بعد از سنتز نانو کامپوزیت از ۲۶/۵ تا ۸/۳ emu/g کاهش یافت. همچنین آنالیز BET گرفته شده از جاذب نشان دهنده ظرفیت بالای آن در جذب فلزات سنگین و رنگ بود (سطح فعال ۱۲۶۳ مترمربع بر گرم). مطالعات

ایزوترم و سنتیک بدست آمده از داده‌های آزمایشگاهی به ترتیب با ایزوترم لانگمیر و معادله شبه درجه دوم مطابق بود (Mahmoodi et al., 2019).

سیفی حسن کلا و همکاران در سال ۲۰۱۹، دو MOF برپایه روی (Zn) و مس (Cu) سنتز کرده و تاثیر آن را در جذب سریع سرب از محلول آبی به کمک التراسونیک را مورد بررسی قرار دادند. آنالیز جذب نشان داد چارچوب‌های آلی-فلزی سنتز شده دارای خصوصیات ویژه‌ای مانند حذف سریع، کارآمد و انتخابی برای یون‌های فلزی از محلول آبی را دارا می‌باشند. همچنین سیفی نشان داد دستگاه التراسونیک نقش مهمی را در کوتاه کردن زمان جذب یون سرب توسط جاذب‌ها با پراکنده کردن آن‌ها درون محلول بازی می‌کند، به گونه‌ای که فرآیند جذب سرب به کمتر از ۳۰ دقیقه کاهش یافت. پارامترهای مختلف در فرآیند جذب مانند pH، غلظت اولیه سرب، مقدار جاذب و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت و ماکزیم ظرفیت جذب برای جاذب‌ها (پایه مس) ۳۳۳ و (پایه روی) ۳۱۲ میلی گرم بر گرم به دست آمد (Seyfi Hasankola et al., 2019).

شانگ یانگ تیان و همکاران (۲۰۱۹)، با استفاده از چارچوب آلی-فلزی CPM-97-Fe موفق به کاهش رنگ‌های کاتیونی و آنیونی از نمونه آبی شدند. رفتارهای جذب از جمله راندمان حذف، ایزوترم و سنتیک ۹ رنگ (آنیونی و کاتیونی) خطرناک موجود در فاضلاب را در pH ها و حلال‌های آلی مورد بررسی قرار گرفت. مکانیسم جذب رنگ ها شامل تعامل الکترواستاتیک، تبادل یونی، تعامل π - π و همچنین پر کردن منافذ می‌باشد (Tian et al., 2019).

جمشیدفر و همکاران (۲۰۱۹)، MOF آمین دار شده را UiO-66-NH₂ با نانوالیاف PAN/کیتوزان برای جذب و فیلتراسیون غشایی سرب (II)، کادمیم (II) و کروم (VI) از محلول آبی ترکیب کردند. آن‌ها برای سنتز این کامپوزیت از ماکروویو کمک گرفتند تا بتوانند MOF را با نانوفیبرهای PAN/کیتوزان ترکیب کنند. نسبت درصد وزنی به کار رفته در این پژوهش ۱۰ درصد وزنی MOF نسبت به نانوفیبر بود. سپس برای شناسی و مشخصه یابی نانوالیاف، MOF و کامپوزیت سنتز شده آنالیزهای SEM، FTIR، BET، XRD و DSC گرفته شد. آنالیز SEM نشان داد که نانوکریستال‌های MOF با توزیع همگن روی سطح PAN/کیتوزان نشسته است. سطح فعال کامپوزیت

سنتز شده ۱۱۱۸ مترمربع بر گرم بود. همچنین نتایج نشان داد که استفاده از ترکیب PAN/کتوسان و MOF یک روش آسان در ایجاد یک جاذب مناسب، برای حذف مؤثر فلزات سرب (II)، کادمیم (II) و کروم (VI) است. همچنین آن‌ها نشان دادند افزایش ضخامت غشا از ۱۰ تا ۷۰ میکرومتر، افزایش درصد وزنی MOF از ۰ تا ۱۰ درصد و افزایش غلظت اولیه آلودگی از ۵ تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر باعث افزایش حذف فلزات و کاهش شارژ آب می‌شود (Jamshidifard et al., 2019).

حسن زاده و همکاران در سال ۲۰۱۹، جذب سطحی سه نوع رنگ آلی شامل، رنگ اسیدی AB92 یک رنگ مستقیم DR2B و یک رنگ بازی MB2G به وسیله چارچوب آلی-فلزی پایدار در آب برپایه Zr (UiO-66) را با انجام آزمایشات ناپیوسته مورد مطالعه قرار دادند. نانو ذرات UiO-66 با طول لبه متوسط (nm) ۲۱۵، سطح فعال (m²/g) ۱۲۱۵، حجم کل حفرات (cm³/g) ۰/۵۸ و قطر متوسط حفرات (nm) ۱/۸ با روش سولوترمال تهیه شدند. تأثیر عواملی چون pH، میزان دوز جاذب، غلظت اولیه رنگ و زمان جذب مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از داده‌های حاصل از آزمایشات، ایزوترم و سینتیک جذب تعیین گردید. بهینه سازی با استفاده از روش سطح پاسخ اپتیمم جذب را در pH = ۵، زمان تماس برابر ۴۰ دقیقه، مقدار جاذب ۱۰ میلی گرم و غلظت اولیه رنگ ۴۰ ppm نشان داد. همچنین داده‌های تعادلی جذب برای رنگ مستقیم با ایزوترم لانگمویر و بهترین مدل سینتیک جذب با مدل شبه مرتبه اول $R^2 = ۰/۹۹$ توضیح داده شد. سینتیک داده‌های جذب برای دو رنگ بازی و اسیدی به ترتیب با مدل نفوذ درون ذره‌ای و شبه درجه دوم تطابق یافت (Hasanzadeh et al., 2019).

لو و همکارانش (۲۰۱۹)، چارچوب آلی-فلزی MIL-101(Fe)/GO را به روش هیدروترمال سنتز کردند تا از آن برای جداسازی فلز سرب از محلول آبی استفاده کنند. در این پژوهش تأثیر پارامترهای تجربی بر روی جذب مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به ساختار متخلخل و مکان‌های فعال جذب فراوان، حداکثر ظرفیت جذب فلز سرب بر روی جاذب معادل ۱۲۸/۶ mg/g حاصل شد. همچنین داده‌های تعادلی جذب با ایزوترم لانگمویر ۰/۹۹ $R^2 =$ و بهترین مدل سینتیک جذب، مدل شبه مرتبه دوم $R^2 = ۰/۹۹۷$ توضیح داده شد (Lu et al., 2019).

۲-۲ جمع بندی

در این فصل ضمن بررسی انواع روش‌های حذف فلزات سنگین از پساب‌ها، با استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی و معرفی انواع ایزوترم‌های جذب و نحوه استفاده عملی از این ایزوترم‌ها در مدل‌سازی فرآیند جذب سطحی پرداخته شد. همچنین انواع روش‌های سنتز نانو ذرات چارچوب‌های آلی-فلزی معرفی شدند. روش جذب سطحی با استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی، به عنوان روشی مناسب جهت حذف این آلاینده معرفی شد. با توجه به مطالب ارائه شده، در فصل سوم این پایان‌نامه به ارائه روش سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی و روش‌های مختلف آنالیز آن و همچنین بررسی چگونگی ارزیابی عملکرد این چارچوب‌های آلی-فلزی در فرآیندهای جذب سطحی پرداخته خواهد شد.

فصل سوم: بخش تجربی

۳-۱ مقدمه

با توجه به هدف پژوهش که استفاده از نانوجاذب چارچوب آلی-فلزی و نانوکامپوزیت سنتز شده برای جداسازی فلزهای کروم و سرب از محلول آبی است، این فصل در سه بخش مجزا بررسی می‌شود. ابتدا به معرفی مواد اولیه و روش‌های مورد استفاده برای سنتز چارچوب آلی-فلزی و نانوکامپوزیت پرداخته خواهد شد. چارچوب آلی-فلزی MIL100 (Fe) به روش هیدروترمال سنتز و برای ساخت نانوکامپوزیت استفاده شد و برای سنتز نانوکامپوزیت نیز روش شیمیایی بکار گرفته شد. سپس به بررسی روش‌ها و تجهیزات به کار رفته در آنالیز چارچوب آلی-فلزی MIL100 (Fe) و نانوکامپوزیت PANI/MIL100 (Fe) برای تعیین خصوصیات آن‌ها پرداخته می‌شود. در پایان نیز کارهای انجام گرفته در رابطه با کاربرد این نانوجاذب‌ها در فرآیند جذب سطحی و چگونگی بررسی مطالعات سینتیکی، ایزوترم‌ها و پارامترهای ترمودینامیکی شرح داده می‌شوند.

۳-۲ مشخصات مواد

اسامی و مشخصات همه مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش در جدول (۳-۱) آورده شده است.

جدول ۳-۱ مشخصات ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی

ماده	فرمول یا علامت اختصاری	جرم ملکولی (g/mol)	شرکت سازنده
آهن نیترات نه آبه	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	۴۰۳/۹۹	مرک
ترمسیک اسید	H_3BTC	۲۱۰/۱۴	مرک
سدیم هیدروکسید	NaOH	۴۰	مرک
هیدروکلریک اسید	HCl	۳۶	مرک
هیدروفلوئوریک اسید	HF	۲۰/۰۰۶	مرک
نیتریک اسید	HNO_3	۶۳/۰۱	مرک
سولفوریک اسید	H_2SO_4	۹۸/۰۷۹	مرک
دی فنیل کاربازید	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$	۲۴۲/۲۸	مرک
استون	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	۵۸/۰۸	مرک
آنیلین	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	۹۳/۱۳	مرک
آمونیم پرسولفات	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	۲۲۸/۱۸	مرک

همه مواد شیمیایی به کار برده شده، دارای خلوص بالا بودند. برای تهیه محلول‌ها نیز از آب دو بار تقطیر استفاده شده است.

۳-۳ مشخصات دستگاه‌ها جهت سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی

دستگاه‌ها و تجهیزاتی که در مرحله سنتز MIL100 (Fe) و نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار گرفتند، در جدول (۲-۳) لیست شده‌اند.

جدول ۲-۳ مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده برای سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی

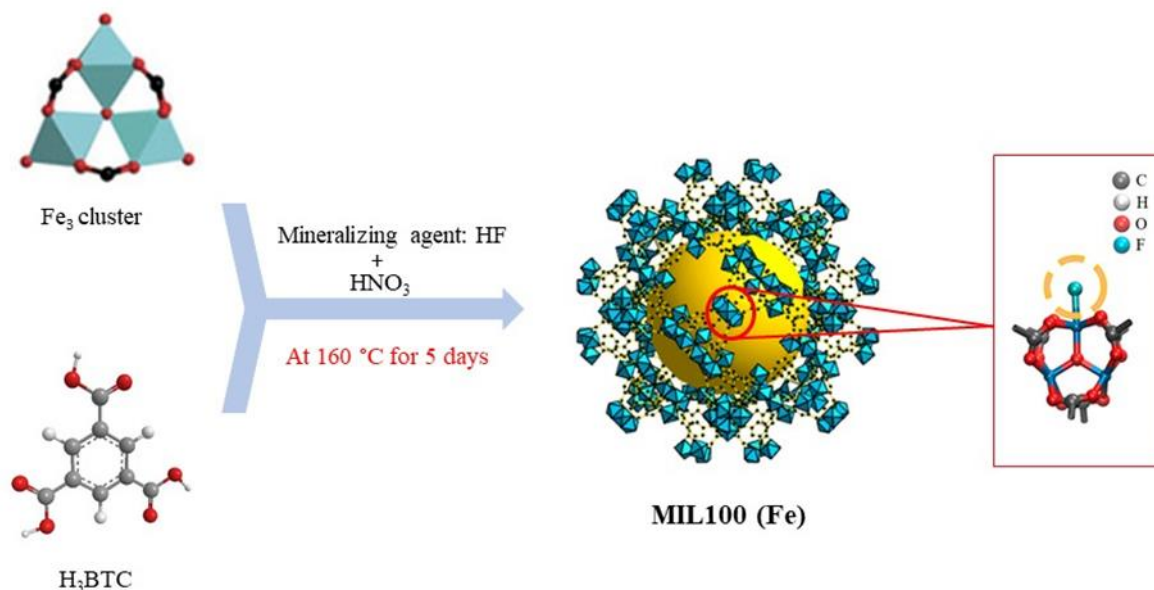
مدل	کشور سازنده	نوع دستگاه
Helmer-MK20	آلمان	همزن مغناطیسی
Helmer- FR200	آلمان	ترازوی دیجیتال
Binder- FD 23	آمریکا	آون
Helmer-Z206A	آلمان	دستگاه سانتریفیوژ
IKA 4000i	آمریکا	شیکر
PSA 100-SK1	کره	اولتراسونیک
HANNA-211	ایتالیا	دستگاه pH متر
Solar S Series	انگلستان	دستگاه جذب اتمی
UNICO -UV2100	آمریکا	دستگاه اسپکتروفتومتری

۳-۴ روش سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی

۳-۴-۱ سنتز MIL-100(Fe) به روش هیدروترمال

برای ساخت چارچوب‌های آلی-فلزی، ۳/۲۳۲ گرم نیتрат فلزی $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ، ۱/۱۲۶ گرم H_3BTC ، ۰/۴۱۴ میلی لیتر HF و ۰/۲۱۶ میلی لیتر HNO_3 با نسبت مولی ۱، ۰/۶۷، ۳ و ۰/۶ در ۴۰ میلی لیتر آب مقطر حل شدند. برای اطمینان از کامل شدن فرآیند انحلال، محلول به مدت یک ساعت هم زده شد. بعد از اختلاط کامل

سوسپانسیون در اتوکلاو ۶۰ میلی لیتری ریخته و در آون با دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ روز قرار گرفت. سپس اتوکلاو از آون خارج و در دمای محیط سرد شد. به منظور جدا شدن ناخالصی‌ها از چارچوب‌های آلی-فلزی، رسوبات نارنجی رنگ درون بشر با آب مقطر و اتانول داغ طی ۳ مرحله خالص سازی شده و در آون در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد.



شکل ۳-۱ تصویر شماتیک سنتز MIL-100(Fe) به روش هیدروترمال

۳-۴-۲ سنتز نانوکامپوزیت PANI/MIL100 (Fe)

برای سنتز نانو کامپوزیت، ابتدا ۳۰۰ میلی گرم MIL-100(Fe) به مدت ۱۰ دقیقه در ۸۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر یکنواخت گردید. سپس ۰/۳ سی سی آنیلین به محلول شده اضافه گردید و به مدت ۲۰ دقیقه با هم ترکیب شدند. در مرحله‌ی بعد ۵/۵ سی سی HCl را که با ۵۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر رقیق شده به مخلوط اضافه و به مدت ۲۰ دقیقه دیگر هم زده شد.

بعد از اختلاط کامل سوسپانسیون در حمام یخ قرار داده و به آن ۰/۳ گرم آمونیوم پراسولفات اضافه و به مدت ۲۴ ساعت درون حمام یخ روی استیرر قرار گرفت. سپس رسوبات سبز رنگ درون بشر سانتریفوژ و با آب مقطر و

اتانول به منظور جدا شدن ناخالصی ها از نانوکامپوزیت طی چند مرحله شستشو داده شد. برای بدست آمدن محصول نهایی، رسوب سبز رنگ بدست آمده را در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد قرار داده تا خشک شود.

۳-۵ ارزیابی عملکرد نانوجاذب در فرآیند جذب سطحی

۳-۵-۱ آزمایش های جذب در سیستم های ناپیوسته

برای انجام آزمایش ها در سیستم ناپیوسته همراه با اختلاط، محلولی با غلظت مطلوب از فلزها، آماده شد. سپس نانوجاذب با نسبتی معین درون لوله آزمایش که هر کدام حاوی ۱۰ میلی لیتر از آلودگی مورد نظر بود، ریخته و در مدت زمان مشخص در شیکر قرار داده شد. در نهایت پس از گذشت زمان مناسب، جاذب با استفاده از کاغذ صافی از محلول جدا و غلظت فلز اندازه گیری شد. متناسب با نوع و هدف آزمایشات، روش های متفاوتی جهت تهیه و آماده سازی ملزومات مورد نیاز آزمایش مورد استفاده قرار گرفتند که هر کدام در ادامه به تفکیک بیان می شوند. همچنین به منظور بررسی داده های جذب، پارامتری به نام ظرفیت جذب تعریف می شود که تعیین کننده کارایی جاذب بوده و معیاری برای مقایسه عملکرد جاذبهاست. ظرفیت جذب جاذب، از اختلاف میزان غلظت اولیه و نهایی فلز در محلول، بر میزان جاذب استفاده شده طبق رابطه (۳-۱) محاسبه می شود:

$$q_t = \frac{C_0 V_0 - C_t V_t}{m} \quad (3-1)$$

q_t (mg/g) ظرفیت جذب جاذب در هر لحظه، C_0 (mg/lit) غلظت اولیه فلز در محلول، V_0 (lit) حجم اولیه محلول، C_t (mg/lit) غلظت فلز در محلول در هر لحظه، V_t (lit) حجم محلول در زمان t (s) و m (g) جرم جاذب می باشد. ظرفیت جذب تعادلی از رابطه (2-3) محاسبه شده که در این رابطه، V حجم محلول و C_e (mg/lit) غلظت فلز پس از برقراری تعادل می باشد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3-2)$$

پارامتر دیگر تعیین کننده کارایی جاذب، درصد حذف یا بازده جذب می باشد که به صورت رابطه (3-3) تعریف می شود.

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (3-3)$$

۳-۵-۲ روش تعیین غلظت فلز در نمونه ها

برای تعیین محتوی (غلظت) فلزهای سرب و کروم از دستگاه اسپکتروفتومتر و جذب اتمی در طول موج ماکزیمم فلزها استفاده شد. برای تهیه ی منحنی کالیبراسیون، نمونه استاندارد با غلظت های مشخص تهیه شد. سپس محلول جداگانه ای حاوی ۰/۲ میلی لیتر دی فنیل کاربازاید و ۰/۲۵ میلی لیتر اسیدسولفوریک ۱۰٪ به محلول استاندارد حاوی ۰/۵ میلی لیتر کروم با غلظت مشخص و ۴/۵ میلی لیتر آب مقطر اضافه گردید. مقدار جذب متناظر با هر کدام از غلظت ها در طول موج ۵۴۰ nm برای کروم با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری و ثبت شد. سپس با رسم نمودار مقدار عدد جذب بر حسب غلظت نمونه های استاندارد و رسم بهترین خط عبوری از این نقاط منحنی کالیبراسیون بدست آمد. با مقایسه داده های حاصل از آنالیز نمونه ها توسط اسپکتروفتومتر با منحنی کالیبراسیون، غلظت فلزهای موجود در پساب های تصفیه شده محاسبه گردید. برای سرب نمونه های استاندارد با دستگاه جذب اتمی ثبت گردید. به منظور تهیه غلظت های مورد نظر، حجم مشخصی از محلول ۵۰۰ mg/L تهیه شده از فلزها برداشته و با استفاده از آب مقطر به حجم رسانده شد.

۳-۵-۳ بررسی تأثیر تغییرات pH بر روی میزان جذب روی MIL100 (Fe) و PANI/MIL100 (Fe)

به منظور بررسی تأثیر تغییرات pH بر روی میزان جذب فلزهای سرب و کروم، محلول‌هایی با غلظت‌های ۵۰ mg/L در pH های ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ تهیه و به لوله‌های آزمایش ۱۰ ml اضافه شدند (دو سری برای چارچوب آلی-فلزی و نانوکامپوزیت). سپس مقدار ۳۰ میلی‌گرم از جاذب MIL100 (Fe) و ۱۰ میلی‌گرم از جاذب PANI/MIL100 (Fe) داخل هر یک از لوله‌ها ریخته شد. لوله‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای محیط، درون شیکر با سرعت ۲۵۰ rpm قرار گرفتند. پس از اتمام زمان اختلاط، جاذب توسط کاغذ صافی از محلول خارج و غلظت فلز در نمونه‌های حاصل، با استفاده از اسپکتروفتومتر و جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

۳-۵-۴ بررسی تأثیر تغییرات غلظت اولیه با دما نانوجاذب‌ها

برای بررسی تأثیر تغییرات غلظت اولیه فلزها در دماهای مختلف با نانوجاذب‌ها، محلول‌هایی با غلظت‌های ۲۰، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰ mg/L برای سرب و ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ mg/L برای کروم در لوله‌های آزمایش به حجم ۱۰ ml تهیه و به هریک از لوله‌ها به ترتیب ۰/۰۳ و ۰/۰۱ گرم از جاذب‌ها اضافه شد، سپس مخلوط‌های حاصل در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ °C درون شیکر با سرعت ۲۵۰ rpm هم‌زده شدند. در نهایت محلول‌ها با کاغذ صافی فیلتر و غلظت آن‌ها اندازه‌گیری شد.

۳-۵-۵ بررسی تأثیر مدت زمان تماس و غلظت بر میزان جذب

برای تعیین تأثیر مدت زمان تماس و غلظت بر میزان جذب فلزها توسط نانوجاذب‌ها، زمان‌های ماند ۲، ۴، ۸، ۱۲، ۱۶، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ min، در غلظت ۵۰ mg/L برای فلز سرب و ۱۰ mg/L برای فلز کروم مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور به لوله آزمایش حاوی ۱۰ ml از محلول فلزی، به ترتیب مقدار ۰/۰۳ و ۰/۰۱ گرم از جاذب MIL100 (Fe) و PANI/MIL100 (Fe) اضافه و به آن‌ها به ترتیب زمان‌ماند ذکر

شده، داده شد. پس از اتمام مدت زمان ماند هر یک از نمونه‌ها، جاذب به کمک کاغذ صافی از محلول جدا شد و میزان غلظت محلول‌های حاصل از فیلتراسیون توسط دستگاه جذب اتمی و اسپکتوفتومتر تعیین گردید.

۳-۶ نظریه‌های جذب تعادلی

ایزوترم‌های جذب در واقع مکانیزم توزیع جذب مولکول‌های جذب‌شونده بین محلول و جاذب را توصیف می‌کنند و همچنین اطلاعات مفیدی را در مورد خواص سطح و برهم‌کنش‌های احتمالی جاذب به جذب می‌دهند (اسدی کفشگری، ۱۳۹۵). بنابراین در این پژوهش معادلات مختلف ایزوترم‌های جذب شامل هم‌دمای لانگمویر^۴، فرن‌دلیچ^۵، سیپس^۶ و تمکین^۷ مورد بررسی قرار گرفته‌اند و پارامترهای هریک از این مدل‌های تعادلی اندازه‌گیری شده‌اند. شرح هریک از مدل‌های به کار گرفته شده در ادامه آورده می‌شوند.

۳-۶-۱ ایزوترم جذب لانگمویر

ایزوترم لانگمویر به علت سادگی و سهولت به‌کارگیری آن به خصوص در محدوده‌ی غلظت‌های پایین، به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ایزوترم که در سال ۱۹۱۵ توسط لانگمویر توسعه یافت یکی از معروف‌ترین معادله‌های هم‌دمای تعادلی جذب است که در آن فرآیند جذب سطحی به صورت تک لایه‌ای فرض می‌شود (Hazzaa and Hussein, 2015). به طور کلی این روش بر پیش فرض‌های زیر استوار است: الف) سطح جاذب همگن است، یعنی از یک نوع ماده تشکیل شده و تعداد مشخصی مکان برای جذب بر روی سطح وجود دارد. ب) لایه جذبی دارای ضخامت تک لایه‌ی مولکولی است و هر مکان بیشتر از یک مولکول جذب نمی‌کند. ج) کلیه‌ی مکان‌های جذب، انرژی و آنتالپی‌های جذب یکسان اعمال می‌کنند. د) جذب در سایت‌های خاص از جاذب رخ می‌دهد. تمام نقاط فعال یکسان بوده و هیچ برهم‌کنشی بین مولکول‌های جذب‌شونده با هم و با سطح جاذب و نیز

4 Langmuir

5 Freundlich

6 Sips

7 Temkin

هیچ تعاملی بین مولکول های جذب شده در سایت های همسایه وجود ندارد (Vijayaraghavan et al., 2006). معادله ایزوترم لانگمویر در سیستم های مایع-جامد کارآمد است و با رابطه زیر توصیف می شود.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3-4)$$

در معادله فوق، q_{max} ، q_e و C_{eq} به ترتیب نشان دهنده ی حداکثر ظرفیت جذب بر روی جاذب (mg/g)، جرم ماده تعادلی جذب شونده نسبت به جرم جاذب (mg/g)، غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول (mg/L) و پارامتر مدل لانگمویر و حداکثر انرژی جذب بر روی سطح جامد (L/mg) است. لازم به ذکر است که فرم خطی معادله فوق نیز به صورت زیر است (Armagan and Toprak, 2013).

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{max}} C_{eq} + \frac{1}{Q_{max} \cdot K_L} \quad (3-5)$$

مقادیر K_L و Q_{max} از شیب خط و عرض از مبدا معادله $C_{eq} / Q_{eq} = f(C_{eq})$ اندازه گیری می شوند. مشخصه ضروری ایزوترم لانگمویر فاکتور جداسازی است که به پارامتر تعادلی^۸ نیز معروف است و با استفاده از آن می توان مشخص نمود که فرآیند جذب مطلوب هست یا خیر. این فاکتور توسط وبر^۹ و چاکراورتی^{۱۰} بصورت رابطه (۳-۶) مطرح شده است که در آن K_L همان ثابت لانگمویر و C_0 غلظت اولیه ماده جذب شونده بر حسب (mg/L) می باشد. با توجه به اینکه K_L دارای مقادیر مثبت است، مقادیر R_L باید همواره بین صفر تا یک قرار بگیرند، ($0 < R_L < 1$) تا جذب مطلوب باشد. همچنین اگر $R_L = 0$ باشد، ایزوترم غیرقابل بازگشت، $R_L = 1$ بیانگر ایزوترم خطی و اگر $R_L > 1$ باشد ایزوترم نامطلوب است (Ai et al., 2010).

8 Equilibrium parameter

9 Webber

10 Chakkravorti

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3-6)$$

۳-۶-۲ مدل ایزوترم فروندلیچ

مدل ایزوترم فروندلیچ برای جذب روی سطوح ناهمگن است. این مدل اولین بار در سال ۱۹۰۶ توسط هربرت فروندلیچ ارائه شده است (Kumara et al., 2014; Jeppu and Clement, 2012). سادگی و کارایی نسبتاً خوب این ایزوترم، سبب استفاده گسترده‌ی آن شده است. مدل فروندلیچ تنها در محدوده‌ی غلظت‌های پایین تا متوسط کارایی دارد و برخلاف مدل لانگمویر، فرایند جذب سطحی را به صورت چند لایه در نظر می‌گیرد. بطور کلی این مدل بر جذب بر روی مکان‌های غیریکنواخت و دارای انرژی‌های نابرابر و غیرهمسان استوار است (اسدی کفشگری، ۱۳۹۵). رابطه زیر مدل ایزوترم فروندلیچ را توصیف می‌کند.

$$q_e = K_f C_{eq}^{\frac{1}{n_f}} \quad (3-7)$$

در معادله‌ی فوق، q_e ، C_{eq} و n به ترتیب نشان‌دهنده‌ی غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده (mg/L)، مقدار ماده جذب‌شده بر سطح جاذب (mg/g)، شدت جذب و فاکتور ظرفیت است. در این ایزوترم هنگامی که مقدار K_f افزایش می‌یابد، ظرفیت جذب برای ماده جذب‌شونده نیز افزایش می‌یابد. مطالعات پیشین نشان می‌دهد که از پارامتر n_f می‌توان توانایی جذب را تخمین زد. اگر مقادیر n_f بزرگتر از ۲ باشد، در آن صورت جذب سطحی قوی، هنگامی مقدار این فاکتور بین ۱ و ۲ باشد، جذب سطحی نسبتاً مشکل و اگر مقادیر آن کمتر از ۱ باشد، جذب سطحی ضعیفی را نشان می‌دهد. همچنین بطور کلی پارامتر $\frac{1}{n_f}$ را فاکتور ناهمگونی می‌نامند و بین صفر و یک تغییر می‌کند و هر چه سطح ناهمگن‌تر باشد، مقدار $\frac{1}{n_f}$ به صفر نزدیک است (Konicki et al., 2012; Bhatt and Sha, 2015).

۳-۶-۳ ایزوترم سیپس

ایزوترم همدمای سیپس که از رابطه (۳-۸) بدست می‌آید یک مدل سه پارامتری و ترکیبی از دو ایزوترم لانگمویر و فرنللیچ است که برای پیش‌بینی سیستم‌های جذب ناهمگن و همچنین از بین بردن محدودیت‌های ایزوترم جذب فرنللیچ در غلظت‌های بالا به کار برده می‌شود (Postai et al., 2016).

$$q_e = \frac{K_s q_m C_e^{\frac{1}{n_s}}}{1 + K_s C_e^{\frac{1}{n_s}}} \quad (3-8)$$

در رابطه فوق، $q_{\max}(\text{mg/g})$ ، $q_e(\text{mg/g})$ و $C_{eq}(\text{mg/L})$ به ترتیب بیشینه ظرفیت جذب یون‌های فلزی (سرب و کادمیوم)، جرم ماده تعادلی جذب‌شده نسبت به جرم جاذب و غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده (یون‌های فلزی) در محلول را نشان می‌دهند. از طرفی $K_s \left(\frac{\text{L}}{\text{mg}}\right)^{n_s}$ نیز پارامتر مدل سیپس و حداکثر انرژی جذب بر روی سطح جامد است. در رابطه (۳-۸)، مقادیر $1/n_s < 1$ نشان‌دهنده ی ناهمگنی سطح جاذب و مقادیر نزدیک به یک یا مساوی یک، بیانگر همگنی سطوح فعال جاذب است. لازم به ذکر است که در این حالت مدل سیپس به ایزوترم لانگمویر تبدیل می‌شود (Pavan et al., 2008).

۳-۶-۴ ایزوترم تمکین

ایزوترم تمکین یکی دیگر از معادلات جذب است که در آن مقدار ماده جذب شده با لگاریتم فشار جذب‌شونده متناسب است و از رابطه زیر بدست می‌آید. در این ایزوترم فرض می‌شود که به دلیل فعل و انفعالات بین جاذب و ماده جذب‌شونده، گرمای جذب کلیه مولکول‌ها در لایه به صورت خطی کاهش می‌یابد و همچنین جذب با یک توزیع یکنواخت از انرژی‌های پیوند مشخص می‌شود (Temkin and Pyzhev, 1940).

$$q_e = B_T \ln(K_T C_{eq}) \quad (3-9)$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (3-10)$$

در معادلات فوق، T ، R ، K_T ، C_{eq} ، q_e و b به ترتیب نشان‌دهنده‌ی دمای مطلق (K)، ثابت جهانی گازها (8.314 J/mol.K)، ثابت تعادلی جذب (L/mg)، غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده (mg/L)، مقدار جذب‌شده بر سطح جاذب (mg/g) و تغییرات انرژی جذب (kJ/mol) هستند (Boudrahem, 2009; Yang and Qiu, 2010).

۳-۷ سینتیک جذب

یکی از ویژگی‌های مهم در هر فرآیندی، مسئله سینتیک است که به لحاظ فنی و اقتصادی اهمیت خاصی دارد. در فرآیند جذب نیز یک جاذب خوب باید با یک سرعت قابل قبولی عمل جذب را انجام دهد که این پدیده بوسیله‌ی داده‌های سینتیکی مورد بررسی قرار می‌گیرد. بر این اساس مدل‌های سینتیکی مختلفی ارائه شده است که این مدل‌ها، مکانیسم جذب و همچنین مرتبه‌ی واکنش سیستم‌های جذب را براساس غلظت محلول یا براساس ظرفیت جاذب توضیح می‌دهند. علاوه بر این از آنجایی که تعادل عبارتست از موازنه بین سرعت‌های رفت و برگشت یک واکنش، مفهوم ثابت تعادل هم از مفاهیم سینتیکی است و بنابراین سینتیک جذب مسیر انجام واکنش و زمان رسیدن به حالت تعادل را نیز توصیف می‌کند. در مدل سنتیک بطور کلی چهار مرحله‌ی محدود کننده در نظر گرفته می‌شود (Tseng et al., 2010).

۱) انتقال جزء جذب‌شونده از محلول به لایه مرزی

۲) انتقال جزء جذب‌شونده از لایه مرزی به سطح جاذب

۳) انتقال جزء جذب‌شونده از سطح جاذب به سایت‌های فعال داخلی (نفوذ درون ذره‌ای)

۴) اتصال جزء جذب‌شونده به مراکز جذب

توصیف رایج ترین و پرکاربردترین مدل های سینتیکی که در این تحقیق هم استفاده شده اند در ادامه آورده می شوند.

۳-۷-۱ مدل شبه مرتبه اول

مدل شبه مرتبه اول یا همان مدل لاگرگرین ساده ترین مدل سینتیکی جذب است و به این دلیل که بر اساس یک مرحله واکنش سطحی، سینتیک جذب را بیان می کند، مدل شبه مرتبه اول نامیده می شود. در این مدل فرض بر آن است که نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می افتد در آن تغییرات در مقدار جذب با زمان، متناسب با تعداد مکان های اشغال نشده در سطح جاذب (مراکز خالی جذب) است (Tseng et al., 2010). رابطه زیر مدل شبه مرتبه اول را توصیف می کند.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (3-11)$$

در رابطه (۳-۱۱)، k_1 نشان دهنده ی ثابت سرعت (1/min) و q_e بیانگر میزان جذب تعادلی بر واحد جرم جاذب (mg/g) است.

۳-۷-۲ مدل شبه مرتبه دوم

مدل شبه مرتبه دوم که مدل هو و مک کی نیز معروف است، مانند مدل شبه مرتبه اول، واکنش شیمیایی را به عنوان مقاومت اصلی در مقابل جذب در نظر می گیرد، با این تفاوت که در این مدل شدت پر شدن مراکز جذب با مربع تعداد مراکز خالی جذب متناسب است (Plazinski et al., 2013). معادلات این مدل به صورت زیر است:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e + q_t)^2 \quad (3-12)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3-13)$$

که k_2 ثابت سرعت مدل شبه مرتبه دوم و واحد آن $(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$ است. با رسم رابطه (۳-۱۳) می‌توان ثابت سرعت این مدل و میزان جذب تعادلی را بدست آورد.

فرم خطی مدل فوق نیز به صورت زیر تعرف می‌شود که مطابق آن با رسم نمودار خطی $1/q$ بر حسب t می‌توان ثابت سرعت و میزان جذب تعادلی را با استفاده از شیب خط و عرض از مبدا بدست آورد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3-14)$$

۳-۷-۳ مدل نفوذ درون ذره‌ای^{۱۱}

مدل نفوذ درون ذره‌ای به مدل وبر و موریس معروف است و به بررسی مکانیسم نفوذ جذب شونده در جاذب متخلخل می‌پردازد. این مدل، میزان جذب در زمان‌های متفاوت را متناسب با جذر زمان در نظر می‌گیرد و به صورت رابطه (۳-۱۵) تعریف می‌شود (Plazinski and Rudzinski, 2009):

$$q_t = K_{intra} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (3-15)$$

که q_t مقدار ماده جذب‌شونده در زمان t بر حسب mg/g ، K_{intra} ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای $(mg/g \cdot min^{\frac{1}{2}})$ و C ثابت معادله نفوذ درون ذره‌ای است که اطلاعاتی از ضخامت لایه مرزی در اطراف جاذب می‌دهد. این ثابت‌ها، شیب و عرض از مبدا نمودار خطی q_t بر حسب $t^{1/2}$ هستند (Hao et al., 2010; Cazetta et al., 2011).

۳-۸ بررسی ترمودینامیکی جذب سطحی

معیار دیگری که در توصیف فرآیند جذب اهمیت ویژه‌ای دارد تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب (بعبارتی مطالعه ترمودینامیک) است که اطلاعات مهمی در مورد مکانیزم فرآیند جذب و امکان‌پذیری و خودبخودی بودن

^{۱۱} Intra-particle diffusion

آن می‌دهد. پارامترهای ترمودینامیکی، تغییر آنتالپی (ΔH°)، تغییر انرژی آزاد (ΔG°) و تغییر آنتروپی (ΔS°) با استفاده از روابط زیر محاسبه می‌شوند (Hashemian and Hidarian, 2014; Khosravi and Eftekhari, 2013).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_d) \quad (3-16)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (3-17)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3-18)$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{T} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3-19)$$

در روابط فوق R ثابت جهانی گازها، T دمای محلول بر حسب کلوین، K_d ثابت تعادل ترمودینامیکی (یا نسبت مقدار جذب شده روی جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم به مقدار باقی مانده آن در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر) است.

آنتالپی خاصیت وابسته به مقدار جسم است و گرماگیری یا گرمایابی یک فرایند با تغییرات آنتالپی آن سنجیده می‌شود. مقادیر منفی ΔH° بیان کننده گرمای بودن فرایند و مقادیر مثبت نشان دهنده گرمای بودن فرایند است. مثبت بودن تغییرات آنتروپی نیز تمایل به بی نظمی بیشتر در سطح تماس جاذب و یون فلزی را نشان می‌دهد. مقادیر ΔH° و ΔS° از می‌توان رابطه وانت هوف و از رسم نمودار خطی $\ln(K_d)$ بر حسب $\frac{1}{T}$ بدست آورد. طبق رابطه (3-19)، تغییر آنتالپی استاندارد جذب (ΔH°) به کمک شیب خط و تغییر آنتروپی استاندارد جذب (ΔS°) به کمک عرض از مبدأ نمودار وانت هوف بدست می‌آیند (Khosravi and Eftekhari, 2013).

مکانیزم فرایند جذب را می‌توان با توجه به مقدار ΔG° بررسی نمود. مقادیر منفی ΔG° نشان دهنده خودبخودی بودن و امکان پذیری فرایند مورد نظر است و هر چه این مقدار منفی، بزرگتر باشد، فرایند مطلوب تر خواهد بود. بطور کلی مقادیر ΔG° بین صفر تا ۲۰ کیلوژول بر مول نشان دهنده جذب فیزیکی و کیلوژول بر مول ۴۰۰-۸۰ بیان کننده جذب شیمیایی و مقادیر بین ۲۰ تا ۸۰ کیلوژول بر مول نشان دهنده ترکیبی از

جذب‌های فیزیکی و شیمیایی است. لازم به ذکر است که علاوه بر مقدار انرژی آزاد گیبس، تغییر آنتالپی نیز می‌تواند تعیین کننده‌ی مکانیزم جذب باشد. از این دیدگاه، اگر مقدار ΔH° بین ۲ تا ۲۰ کیلوژول بر مول باشد، فرایند جذب فیزیکی و اگر بین ۸۰ تا ۲۰۰ کیلوژول بر مول باشد، فرایند جذب شیمیایی است (Liu et al., 2005; Vuković et al., 2010; Konicki et al., 2013; Zeng et al., 2014; Ganesapillai and Simha, 2015).

فصل چهارم: نتایج آزمایشگاهی

۴-۱ مقدمه

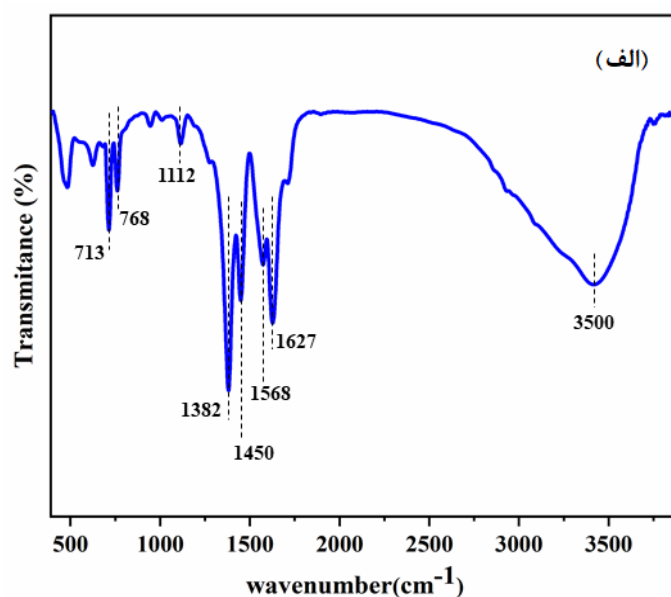
در این فصل نتایج بدست آمده از مطالعات آزمایشگاهی مورد بررسی و بحث قرار گرفته است. ابتدا نتایج بدست آمده از آنالیز دستگاه های BJH, EDS, XRD, FTIR, FESEM, BET برای نانو ذره سنتزه شده به روش هیدروترمال، مورد بحث و بررسی قرار گرفت. سپس به بررسی عملکرد نانو کامپوزیت در فرآیند جداسازی آلودگی سرب و کروم از محلول آبی و همچنین به بررسی تأثیر عوامل مختلف مانند ایزوترم ها، سنتیک جذب، pH، غلظت، زمان تماس و دما بر میزان جذب پرداخته می شود.

۴-۲ آنالیز طیف سنجی مادون قرمز

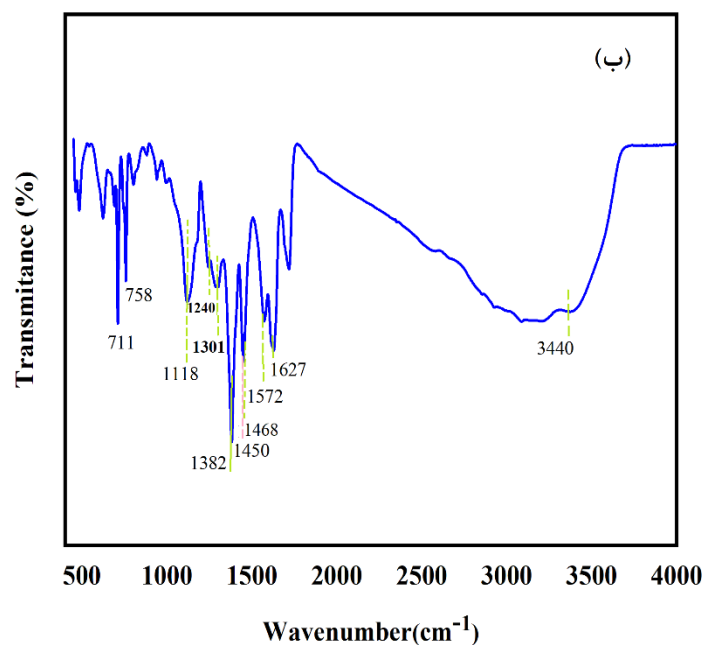
به منظور بررسی ساختار شیمیایی و نوع گروه های عاملی موجود در ساختار MIL-100(Fe) و نانو کامپوزیت PANI/ MIL-100(Fe) از طیف سنجی مادون قرمز استفاده شده است. پس از اختلاط مواد ذکر شده با KBr و تهیه ی قرص، طیف سنجی در محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$ انجام شد.

همان طور که از شکل (۴-۱ الف) مشاهده می شود پیک های ظاهر شده در محدوده $650-800\text{ cm}^{-1}$ و 1112 cm^{-1} را می توان به ارتعاش های حلقه بنزنی $1300-1750\text{ cm}^{-1}$ سنتز MIL-100(Fe) را تایید می کند. و پیک 1112 cm^{-1} را می توان به ارتعاش های حلقه بنزنی نسبت داد. کاهش ارتعاش کششی C=O در محدوده $1650-1550\text{ cm}^{-1}$ یک فرآیند تصفیه کارآمد را برای از بین بردن H_3BTC پسماند پس از خالص سازی نهایی با استفاده از آب دوبار یونیزه داغ و اتانول تایید می کند. پیک پهن در محدوده 2600 cm^{-1} و 3700 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه های OH- آب جذب شده توسط نمونه ها است. پیک های 713 cm^{-1} و 768 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی باند C-H می باشد که در هر دو طیف قابل مشاهده است. با توجه به برهمکنش پلی آنیلین و MOF، شدت پهنای باندهای دو نمونه متفاوت می باشد. ارتعاش کششی نامتقارن O-C-O در نقطه ی 1382 cm^{-1} و 1450 cm^{-1} و کشش متقارن گروه های کربوکسیل کئوردینه شده با یون های فلزی در نقطه ی 1568 cm^{-1} و 1627 cm^{-1} مشاهده می شود.

طیف مادون قرمز PANI /MIL-100(Fe) در شکل (۴-۲) نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشاهده می‌شود پیک 3440 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی ثانویه N-H گروه آمینی پلی‌آنیلین می‌باشد. ارتعاش‌های 1301 cm^{-1} و 1240 cm^{-1} به ترتیب مربوط به باندهای C-N ارتعاش کششی باند آمین‌های آروماتیک و N-H ارتعاشات خمشی پلی‌آنیلین می‌باشد (Seo et al., 2019). همچنین پیک محدوده 1468 cm^{-1} مربوط به ارتعاش C=C حلقه بنزنی پلی‌آنیلین می‌باشد (Liao et al., 2011). البته شیفت موجود در تصویر می‌تواند به دلیل برهمکنش‌های بین پلی‌آنیلین و گروه‌های عاملی حاوی O- در MIL-100(Fe) باشد. حضور این پیک‌ها ثابت می‌کند که نانوکامپوزیت PANI/MIL-100(Fe) با موفقیت سنتز شده است.



شکل ۴ - ۱ طیف FTIR (الف) MIL-100(Fe)



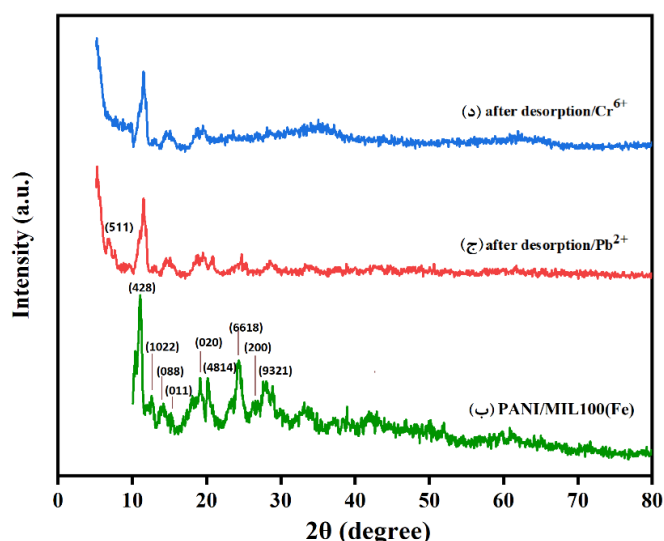
شکل ۴ - ۲ طیف FTIR (ب) نانوکامپوزیت

۳-۴ آنالیز پراش اشعه ایکس

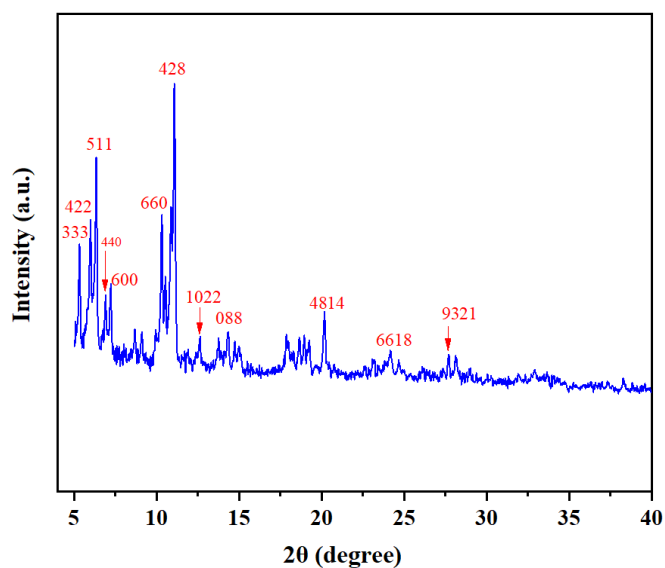
شکل (۳-۴) و شکل (۴-۴) به ترتیب الگوی‌های XRD مربوط به MIL-100(Fe) و PANI/MIL-100(Fe) را نشان می‌دهد. در تصویر الگوی پراش x-ray نمونه MIL-100(Fe) پیک‌ها تیز و متمایز هستند که نشان دهنده‌ی این است که MOF ساختار بلوری دارد. پیک‌های موجود در زاویه‌های $5/3^\circ$ ، $5/9^\circ$ ، 24° ، $16/20^\circ$ ، $3/14^\circ$ ، $63/12^\circ$ ، $0.7/11^\circ$ ، $3/10^\circ$ ، $0.7/7^\circ$ و $7/27^\circ$ به ترتیب برای صفحات کریستالی (۳۳۳)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰)، (۶۰۰)، (۶۶۰)، (۴۲۸)، (۱۰۲۲)، (۰۸۸)، (۴۸۱۴)، (۶۶۱۸) و (۹۳۲۱) است (Zhang et al., 2013; Chaturvedi et al., 2020). همچنین، واضح است که در حضور HF، فاز بلوری MIL-100(Fe) تشکیل می‌شود. این به دلیل این واقعیت است که حضور HF به عنوان یک ماده معدنی می‌تواند بر انحلال، هسته بلوری و رشد فاز تأثیر بگذارد. HF می‌تواند از هسته‌زایی و رشد کریستال جلوگیری کند و بر این اساس روند تبلور را تسهیل می‌کند و نقایص بلور را کاهش می‌دهد (Bhattacharjee et al., 2020). در تصویر الگوی پراش x-ray نمونه (ب) حضور پلی‌آنیلین

قابل مشاهده است. پیک‌های موجود در زاویه‌های $9/14^\circ$ ، $14/20^\circ$ و $2/25^\circ$ به ترتیب برابر با صفحات کریستالی (۰۱۱)، (۰۲۰) و (۲۰۰) مربوط به پلی‌آنیلین می‌باشد (Zhang et al., 2020).

همه پیک‌هایی که در الگوی پراش اشعه ایکس MIL-100(Fe) مشاهده شده، در الگوی XRD نانوکامپوزیت نیز موجود است. این پیک‌ها در موقعیت‌های زاویه‌ای مشابه می‌باشند که نشان می‌دهد، MIL-100(Fe) ساختار خود را در نانوکامپوزیت حفظ کرده است. ساختارهای ج و د مربوط به XRD نانوکامپوزیت پس از مرحله‌ی احیا می‌باشد. پیک مشخصه‌های نانوکامپوزیت پس از احیا و شستشو همچنان قابل مشاهده است که بیانگر پایداری نمونه‌ها در محیط اسیدی و بازی می‌باشد.



شکل ۴ - ۴ الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نانوکامپوزیت قبل احیا (ب) و بعد احیا (ج و د)

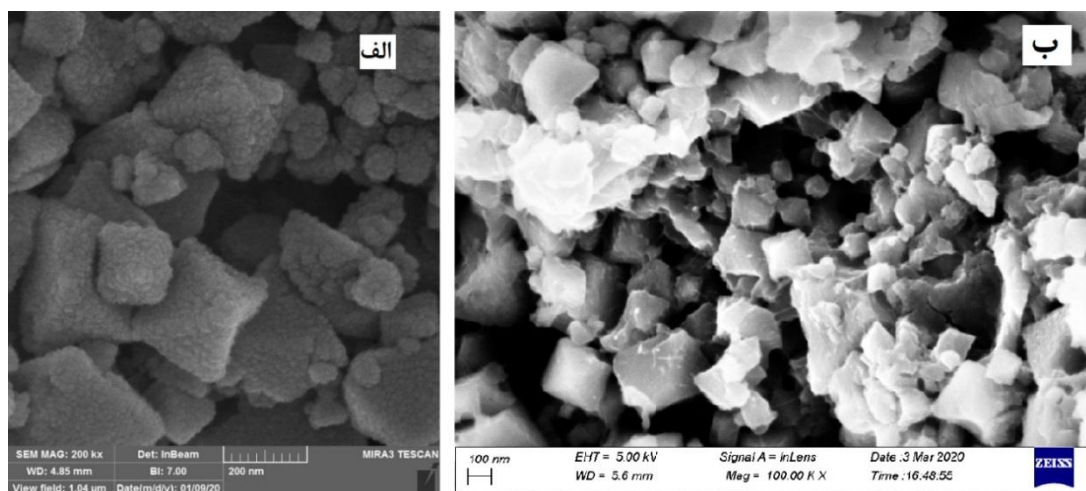


شکل ۴ - ۳ الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به MIL-100(Fe)

۴-۴ آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

به منظور بررسی مورفولوژی ذرات، ساختار MIL-100(Fe) و PANI /MIL-100(Fe) سنتز شده، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شد. باید توجه داشت که در ویژگی‌های یک نمونه، نه تنها نوع فازها، بلکه شکل، اندازه و توزیع اندازه ذرات و حفرات نیز مؤثر هستند. مطالعه این ویژگی‌ها در ساختار میکروسکوپی و به منظور ارزیابی رفتار نمونه ضروری است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به MIL-100(Fe) در شکل (۴-۵ الف) و PANI /MIL-100(Fe) در شکل (۴-۵ ب) نشان شده است.

همان‌طور که از تصویر SEM مشخص است بلورهای MIL-100 (Fe) سنتز شده دارای ساختاری هشت ضلعی می‌باشند. همچنین، تغییر در اندازه بلورها از ۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر در قطر مشاهده می‌شود. در شکل (۴-۵ ب) مشاهده می‌شود که الیاف لوله‌ای پلی‌آنیلین روی سطوح و درون حفرات MIL-100(Fe) قرار گرفته‌اند و بین ساختارهای MOF پلهایی را ایجاد کرده‌اند. ساختارهای هشت وجهی MIL-100(Fe) در محیط اسیدی سنتز کامپوزیت تخریب نشده است که بیانگر پایداری ساختار این نوع از MOFها در محیط اسیدی دارد که در آنالیز XRD نیز اثبات گردید.



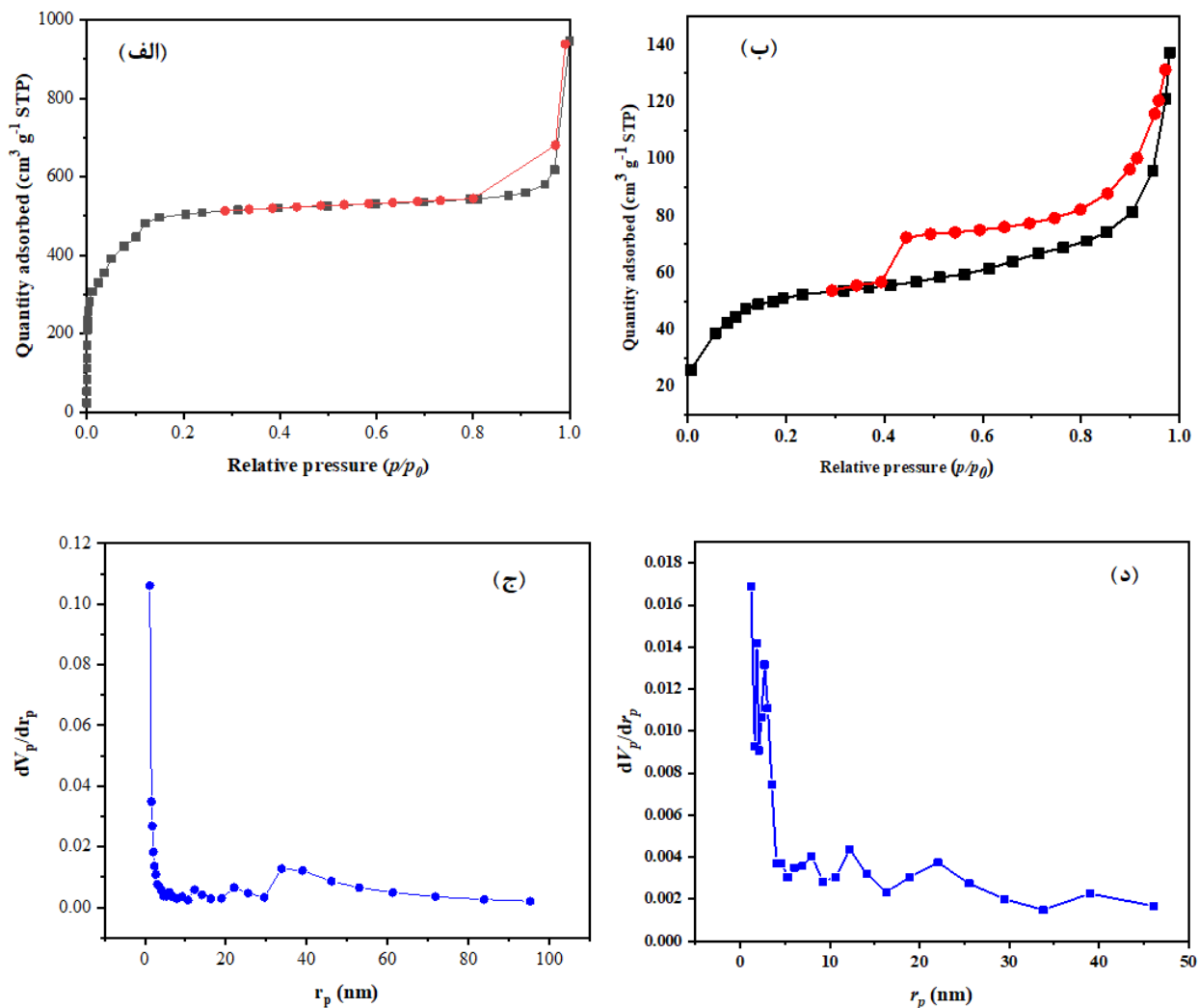
شکل ۴ - ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (الف) MIL-100(Fe) (ب) نانوکامپوزیت

۴-۵ آنالیز BJH, BET

با استفاده از آنالیز BET و BJH (شکل ۴-۶)، حجم کل حفرات، اندازه قطر متوسط حفرات و سطح ویژه جاذبها مشخص شد. نتایج آنالیز در جدول (۴-۱) ارائه شده است. با توجه به داده‌های آنالیز BJH (شکل ۴-۶ ج-د))، فراوانی حفره‌ها برای هر دو نمونه در محدوده ۱/۲۱ nm و دارای ساختار میکرو حفره می‌باشند.

جدول ۴-۱ نتایج آنالیز جذب و واجذب نیتروژن MIL-100 (Fe) و نانوکامپوزیت

نمونه‌ها	سطح ویژه S _{BET} (m ² /g)	سطح ویژه S _{Lang} (m ² /g)	حجم کل حفره‌ها V _{total} (cm ³ /g)	میانگین قطر حفرات (nm)
MIL-100 (Fe)	۱۸۴۳/۹	۱۳۹۵	۱/۳۰۱۴	۲/۸۲۳۲
نانوکامپوزیت	۱۵۹/۴۷	۲۶۱/۲۹	۰/۲۱۲۴	۵/۳۲۷۸

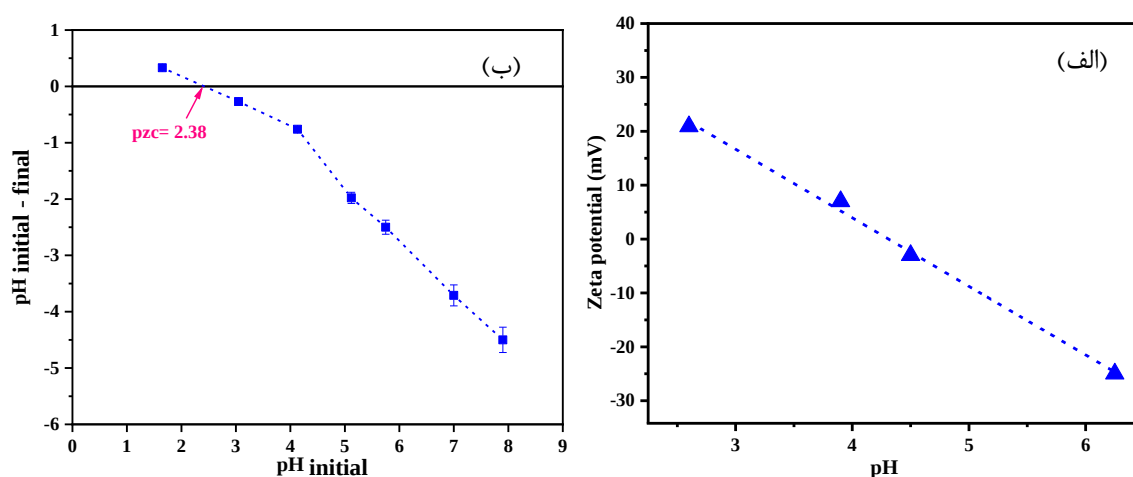


شکل ۴ - ۶ نمودار BET الف) MIL-100(Fe)، ب) کامپوزیت، نمودار BJH ج) MIL-100(Fe)، د) کامپوزیت

همچنین از نتایج گزارش شده در جدول (۴-۱) مشاهده می‌شود که سطح ویژه و حجم حفرات نانوکامپوزیت نسبت به MIL-100(Fe)، به علت متخلخل نبودن پلی‌آیلین، کاهش پیدا کرده است. نتایج آنالیز نشان می‌دهد که کامپوزیت از مدل لانگمویر پیروی کرده و مساحت سطح ویژه بالاتری در مقایسه با مدل BET ارائه می‌دهد. با توجه به شکل (۴-۶) الف-ب)) و نیز با توجه به طبقه‌بندی آیوپاک، ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن هر دو نمونه با ایزوترم نوع ۴ مطابقت دارد (Qadir et al., 2016; Talooki et al., 2019).

۴-۶ تعیین pH_{PZC}

pH_{PZC} به pH ای گفته می‌شود که بار روی سطح جاذب صفر است. برای تعیین نقطه pH_{PZC} ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۱ مولار NaCl را در ظروف مختلف ریخته و با استفاده از محلول ۰/۱ مولار HCl و محلول ۰/۱ مولار NaOH، pH اولیه را بین ۱ تا ۸ تنظیم شد. سپس ۳۰ میلی گرم جاذب به داخل لوله آزمایش ریخته و به مدت ۴۸ ساعت در شیکر هم‌زده شد. با اندازه‌گیری pH نهایی و کم کردن از pH اولیه و کشیدن آن برحسب pH اولیه، pH_{PZC} بدست آمد.

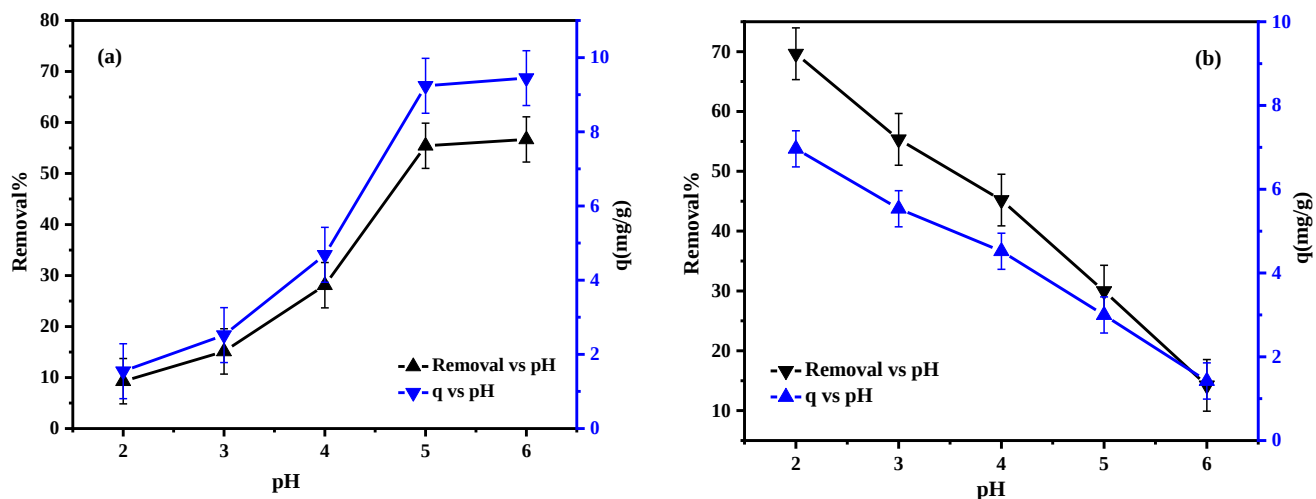


شکل ۴ - ۷ به دست آوردن نقطه pH_{PZC} برای الف) MIL100(Fe) ب) نانوکامپوزیت

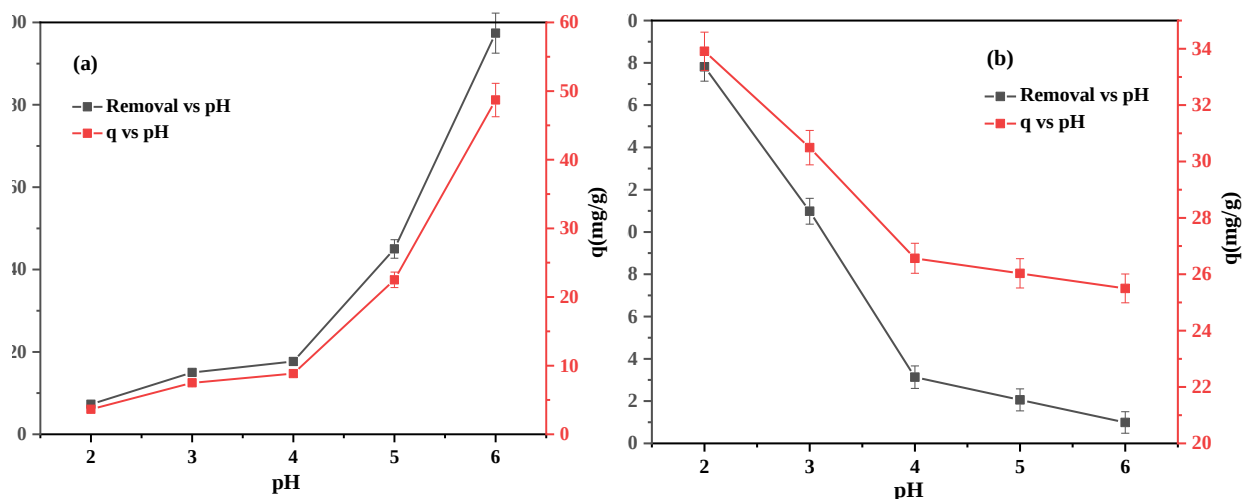
در فرآیند جداسازی اگر $pH < pH_{PZC}$ ، سطح جاذب دارای بار مثبت و جاذب برای جذب فلزات بار منفی مطلوب می‌باشد. همچنین در $pH > pH_{PZC}$ ، سطح جاذب دارای بار منفی و جاذب برای جذب فلزات بار مثبت مناسب است (Kafshgari et al., 2017). در شکل (۴-۷) الف-ب)) از برخورد نمودار با محور ΔpH در نقطه صفر، pH_{PZC} برای MIL100(Fe) و نانوکامپوزیت به ترتیب برابر ۴/۴ و ۲/۳۸ بدست آمد.

۷-۴ تأثیر pH

فاکتور pH، نقش مهمی در فرآیند جداسازی به روی جاذب‌های مختلف دارد. با توجه به اینکه pH محلول به روی بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون آلاینده‌ها مختلف، تفکیک گروه‌های عاملی به روی سایت‌های فعال جاذب و همچنین ساختار مولکول فلز تأثیر می‌گذارد، لذا pH محلول یک پارامتر مهم در طول روند جذب فلز می‌باشد. بخشی از اهمیت pH را می‌توان ناشی از این امر دانست که یون هیدورژن و هیدروکسید، می‌توانند به عنوان یک رقیب برای فلزات برای جذب به روی سطح جاذب عمل کنند. میزان جذب فلز در pH بین ۲ تا ۶ فلزات سرب و کروم برای MIL100(Fe) و نانوکامپوزیت مورد بررسی قرارگرفت که نتایج حاصل از آن در شکل (۸-۴) و (۹-۴) آورده شده است.



شکل ۴ - ۸ اثر pH بر میزان جذب و ظرفیت جذب رنگ فلز (a) سرب و (b) کروم توسط جاذب MIL100(Fe) (در غلظت ۵۰ mg/L برای سرب و ۱۰ mg/L برای کروم، دز جاذب ۳۰۰ mg/L برای سرب و ۱۰۰۰ mg/L برای کروم، دمای محیط)



شکل ۴ - اثر pH بر میزان جذب و ظرفیت جذب رنگ فلز (a) سرب و (b) کروم توسط جاذب PANI/MIL100(Fe) در غلظت ۵۰ mg/L برای سرب و کروم، دز جاذب ۱۰۰۰ mg/L، دمای محیط)

شکل (۴-۸) (a,b) میزان حذف فلزات سرب و کروم و ظرفیت جذب این فلزات را برای MIL100(Fe) نشان می‌دهد. بیشترین حذف فلز در MIL100(Fe) برای فلز کروم در pH=۲، می‌باشد. با افزایش pH مشاهده می‌شود، درصد حذف و ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. بیشترین حذف فلز در MIL100(Fe) برای فلز سرب در pH=۵/۵، می‌باشد. با افزایش pH از ۲ تا ۵ مشاهده می‌شود، درصد حذف و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. شکل (۴-۷) نتایج مشابهی در حذف فلزات با نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد، به طوریکه برای کروم با افزایش pH از ۲ تا ۶ درصد حذف کاهش و برای فلز سرب افزایش می‌یابد. افزایش درصد حذف کروم در pHهای پایین به دلیل حضور بار مثبت در سطح جاذب می‌باشد که سبب جذب $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ بروی سطح جاذب می‌شود. با افزایش pH به دلیل افزایش یونهای OH^- اضافی، رقابت بین این گروه‌ها و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ سبب کاهش چشم‌گیر حذف کروم می‌گردد. همچنین در شرایط pH بالاتر، این کاهش جذب می‌تواند مربوط به دفع الکتروستاتیکی بین جاذب با بار منفی و مولکول‌های آنیونی $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ باشد (Parlayici and Pehlivan, 2019). درحالیکه برای فلز سرب با افزایش pH به دلیل افزایش یونهای OH^- اضافی شرایط مستعدی برای جذب بالاتر فراهم می‌کند (Xiao and Lin, 2020). بنابر آنالیز pH_{PZC}

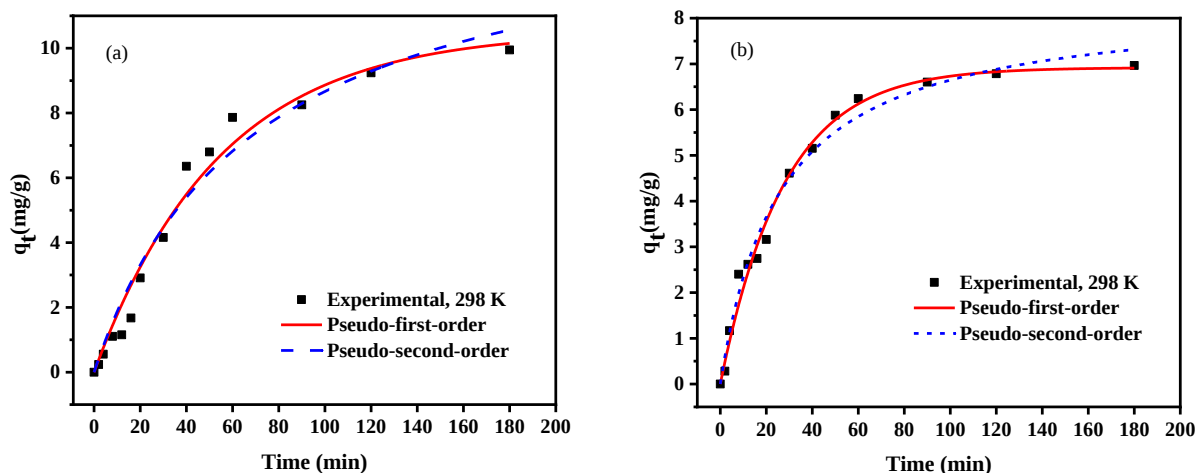
گرفته شده از نانوکامپوزیت در pHهای بالای نقطه بار صفر، سطح جاذب دارای بار منفی شده و باعث کاهش جذب می‌شود و در pHهای پایین‌تر، سطح جاذب دارای بار مثبت بوده و باعث افزایش درصد حذف می‌شود.

۴-۸ مدل‌های سینتیکی

داده‌های سینتیکی جذب فلزات توسط جاذب‌های تهیه شده، طبق فرمول‌های ۳-۲۱، ۳-۲۳ و ۳-۲۵ با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای بررسی شد که نمودارهای آن در شکل‌های (۴-۱۰)، (۴-۱۱)، (۴-۱۲) و نتایج سینتیک آن‌ها در جدول (۴-۲) و (۴-۳) آورده شده است. در کامپوزیت با مقایسه ضریب همبستگی این معادلات، مشخص شد، مدل شبه مرتبه دوم از مدل شبه مرتبه اول برازش بهتری داشته است که نشان می‌دهد شدت پرشدن مراکز جذب با مربع تعداد مراکز خالی جذب متناسب است.

۴-۸-۱ برازش مدل شبه درجه اول و مدل شبه درجه دوم با MIL100(Fe)

با توجه به نتایج حاصل از برازش داده‌های تجربی توسط مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم که در شکل (۴-۱۰) (a,b) و همچنین نتایج حاصل از جدول (۴-۲) برای فلز سرب و کروم نشان از این دارد که مقادیر R^2 برای فلز سرب، مدل شبه درجه اول بهترین تناسب را برای توصیف فرآیند جذب بررسی شده دارد. همچنین، مقدار به دست آمده از q_e برای فلز سرب در مدل شبه درجه اول، $10.53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ است که نزدیک به نمونه آزمایشگاهی ($9.94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) می‌باشد. علاوه بر این، نتایج برازش بدست آمده از مدل‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای فلز کروم نشان داد که مقادیر R^2 بسیار نزدیک به یکدیگر بوده است (۰/۹۸۸ و ۰/۹۸۳). مقادیر نزدیک R^2 تأیید می‌کند که مدل سینتیکی در جذب فلز کروم توسط MIL100 (Fe) به صورت ترکیبی می‌باشد.



شکل ۴ - ۱۰ برازش مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب فلز (a) سرب و (b) کروم توسط MIL100(Fe)

جدول ۴-۱ پارامترهای محاسبه شده از مدل‌های سینتیکی در جذب فلز سرب و کروم توسط MIL100(Fe)

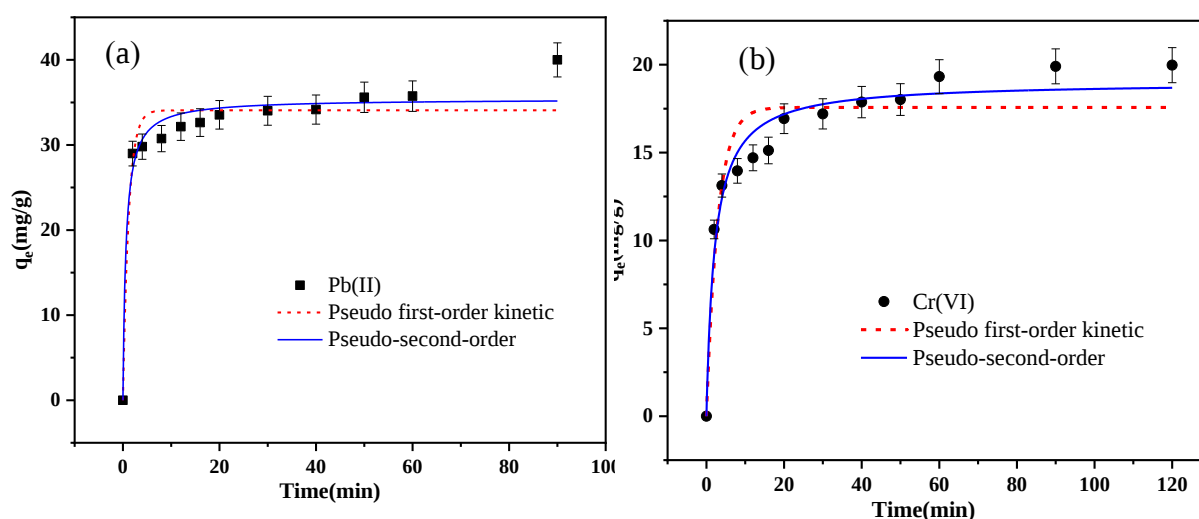
غلظت اولیه (mg L^{-1})		پارامترها	مدل سینتیکی
کروم (VI)	سرب (II)		
۱۰	۵۰		
۰/۰۳۶	۰/۰۱۸۴	$K_1 (\text{min}^{-1})$	
۶/۹۲	۱۰/۵۳	$q_{e,cal} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	معادله شبه درجه اول
۰/۹۸۸	۰/۹۷۴۶	R^2	
۰/۰۰۴۶	۰/۰۰۱۰	$K_2 (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	
۸/۳۶	۱۴/۵۴	$q_{e,cal} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	معادله شبه درجه دوم
۰/۹۸۳	۰/۹۶۴۹	R^2	

۴-۸-۲ برازش مدل‌های شبه درجه اول و دوم با نانوکامپوزیت

نتایج حاصل از برازش داده‌های تجربی در نانوکامپوزیت توسط مدل سینتیکی شبه درجه اول در شکل (۴-۹) و جدول (۴-۳) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مدل سینتیکی شبه درجه اول با داده‌های تجربی سازگاری نسبتاً مناسبی داشته است.

نتایج حاصل از برازش داده‌های تجربی توسط مدل سینتیکی شبه درجه دوم در شکل (۴-۹) و (a,b) برای فلز سرب و کروم نشان داده شده است. این نتایج که در جدول (۴-۳) آورده شده است نشان از این دارد که جذب

فلزات توسط نانوکامپوزیت سنتز شده از مدل سینتیکی شبه درجه دوم بخوبی پیروی می‌کند. در این مدل میزان ضرایب همبستگی در مقایسه با مدل شبه درجه اول بیشتر می‌باشد. همچنین مقادیر محاسباتی ظرفیت جذب مربوط به مدل درجه دوم نسبت به درجه اول نزدیکی و همخوانی بیشتری با ظرفیت جذب حاصل از آزمایش‌های تجربی داشته است. بنابراین مدل سینتیکی شبه درجه دوم به عنوان مدل برتر در توصیف سینتیک جذب فلزات کروم و سرب توسط نانوکامپوزیت PANI /MIL-100(Fe) انتخاب شده است.

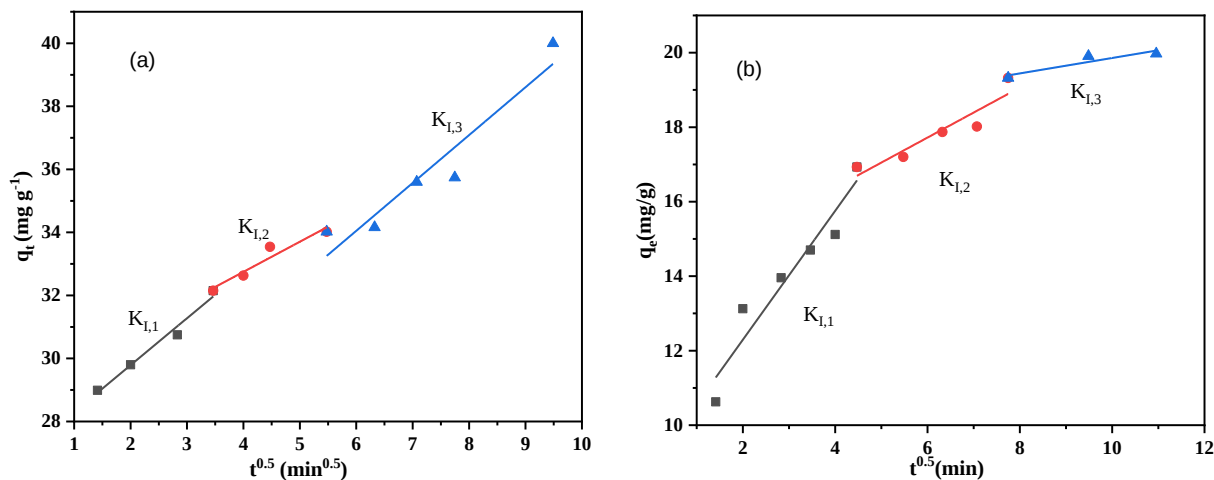


شکل ۴-۱۱. برازش مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب فلز (a) سرب و (b) کروم توسط نانوکامپوزیت

۳-۸-۴ مدل نفوذ درون ذره‌ای

مدل نفوذ درون ذره‌ای به منظور تعیین مرحله کنترل کننده سرعت در هر زمان مورد بررسی قرار گرفته است. در کنار جذب سطحی که در لایه بیرونی جاذب صورت می‌گیرد، امکان جذب درون ذره‌ای یون‌های فلزی درون منافذ جاذب نیز وجود دارد. احتمال اینکه مکانیزم جذب، نفوذ درون ذره‌ای باشد را می‌توان با رسم نمودار q_t بر حسب $t^{0.5}$ بررسی نمود. اگر نمودار حاصل به صورت خط راست باشد، نفوذ درون ذره‌ای است. در صورتی که خطی با شیب‌های متفاوت حاصل شود، مکانیزم‌های مختلفی می‌توانند بیانگر عمل جذب باشند. نمودارهای (۴-۱۰)

(a,b) مدل درون ذره‌ای را برای جاذب نانوکامپوزیت PANI/MIL-100(Fe) در جذب فلزات کروم و سرب نشان می‌دهند.



شکل ۴ - ۱۲ بررسی اثر نفوذ درون ذره‌ای در حذف فلز (a) سرب و (b) کروم برای جاذب PANI/MIL-100(Fe)

جدول ۴-۲ پارامترهای محاسبه شده از مدل‌های سینتیکی در جذب فلز سرب و کروم توسط نانوکامپوزیت

غلظت اولیه (mg L ⁻)		پارامترها		مدل سنتیکی
کروم(VI)	سرب(II)			
۱۰	۵۰			
۰/۳۴۲۰	۰/۸۴۲۵	K (min ⁻¹)		شبه مرتبه اول
۱۷/۵۷	۳۴/۰۷۲	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)		
۰/۸۸۱۲	۰/۹۳۹۰	R ²		
۰/۰۲۴۶	۰/۰۴۵۳	K ₂ (min ⁻¹)		شبه مرتبه دوم
۱۹	۳۵/۴۰۸	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)		
۰/۹۵۷۵	۰/۹۶۴۸	R ²		
۱/۷۳۰	۱/۴۸۸۷	K _{id,1} (mg g ⁻¹ min ^{1/2})		نفوذ درون ذره ای
۸/۸۳۳	۲۶/۸۰۹	C ₁ (mg g ⁻¹)		
۰/۹۰۴۰	۰/۹۷۹۶	R ²		
۰/۶۷۱۵	۰/۹۵۶۳	K _{id,2} (mg g ⁻¹ min ^{1/2})		
۱۳/۶۹	۲۸/۹۲۱	C ₂ (mg g ⁻¹)		

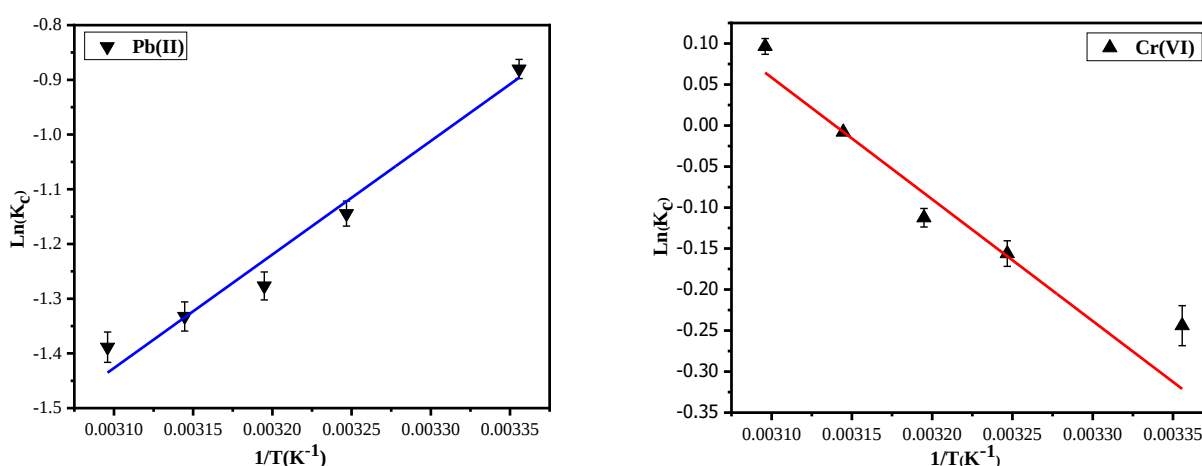
۰/۸۲۶۴	۰/۹۲۷۴	R^2
۰/۲۰۷۲	۱/۵۱۸۸	$K_{id,3} (mg\ g^{-1}\ min^{1/2})$
۱۷/۷۸	۲۴/۹۳۶	$C_3 (mg\ g^{-1})$
۰/۷۲۳۱	۰/۹۱۱۰	R^2

همان‌طور که در شکل‌های ۴-۱۲ نیز مشاهده می‌شود، مکانیزم جذب شامل سه مرحله خطی با شیب‌های متفاوت است که هر کدام بیانگر مرحله‌ای مشخص در جذب فلزات می‌باشد. مرحله اول که بیشترین شیب را دارد، مربوط به نفوذ یون‌های فلز درون محلول (فیلم مایع نزدیک به سطح) می‌باشد، که با توجه به سرعت هم‌زدن، مقاومت کمی را برای انتقال پیش رو دارد لذا شیب نمودار بیشتر است. در مرحله دوم نفوذ یون‌های فلز به درون منافذ جاذب آغاز شده، که به دلیل مقاومت زیاد، در این مرحله سرعت نفوذ کمتر شده است و آخرین مرحله که مرحله نزدیک به تعادل است، در آن به دلیل کاهش غلظت در فاز محلول نیروی محرکه برای غلبه بر مقاومت‌های انتقال جرم بسیار کاهش یافته و نمودار با شیب بسیار کم حاصل می‌شود.

۴-۹ مطالعات ترمودینامیکی

پارامترهای ترمودینامیکی جذب فلزات سرب و کروم توسط جاذب MIL-100(Fe) و نانوکامپوزیت PANI/MIL-100(Fe) طبق معادلات وانتروف بدست آمد که نتایج حاصل از آن در شکل‌های (۴-۱۳)، (۴-۱۴) و جدول (۴-۴) و (۴-۵) آورده شده است. مقادیر مثبت حاصل از انرژی آزاد گیبس نشان داد که جذب سرب و کروم توسط MIL-100 (Fe) یک فرآیند غیر خود به خودی بوده است. همچنین مشخص شد که با افزایش مقدار دما، مقدار ΔG° افزایش می‌یابد، که نشان می‌دهد فرآیند جذب سرب در دماهای نسبتاً بالاتر مطلوب‌تر است، در حالی که با افزایش دما، مقدار انرژی آزاد گیبس برای جذب کروم بر روی MIL-100 (Fe) کاهش می‌یابد و در دمای پایین‌تر افزایش می‌یابد. مقدار مثبت ΔS° بیانگر اختلاط موجود در مرز مشترک جامد-مایع و بی‌نظمی خوب کریستال-های MIL-100 (Fe) برای جذب کروم می‌باشد. همچنین، مقادیر مثبت ΔH° نشان داد که جذب کروم بر روی MIL-100 (Fe) یک واکنش گرماگیر است و مقدار منفی آنتالپی نشان می‌دهد که فرآیند جذب سرب گرمازا می‌باشد.

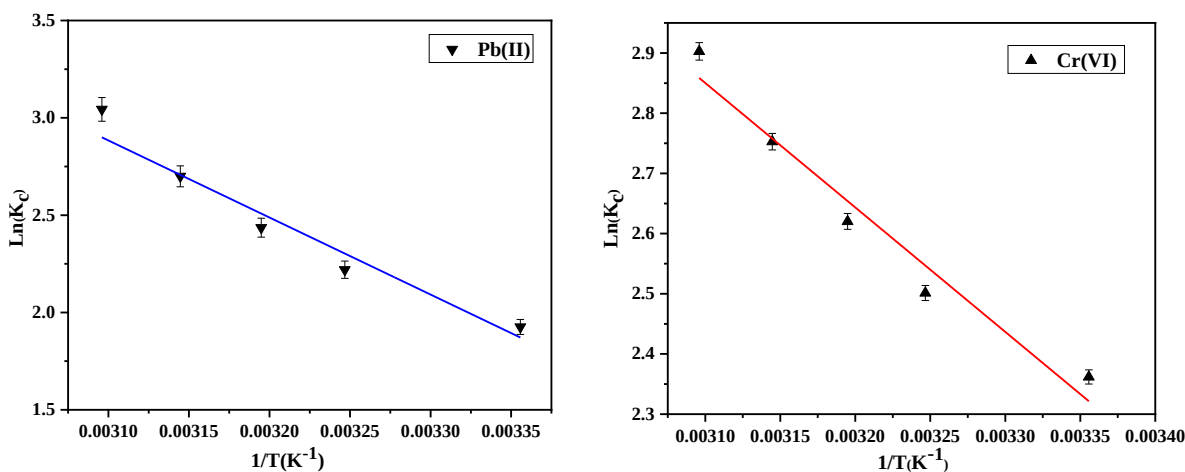
باشد. نتایج در جدول (۴-۴) برای فلزات کروم و سرب آورده شده است با توجه به نتایج، تغییر آنتالپی به دست آمده از مقدار $20/9$ تا $2/1$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) به معنی یک فرآیند جذب فیزیکی است و برعکس از مقدار 80 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) تا 200 فرآیند جذب شیمیایی اتفاق می افتد. برای محاسبه مکانیزم غالب در فرآیند جذب توسط MIL-100 (Fe)، انرژی اکتیواسیون از روی داده‌های تجربی محاسبه شد. نتایج در جدول (۴-۴) نشان می‌دهد که مکانیزم جذب برای فلز کروم و سرب به ترتیب فیزیکی و شیمیایی (تبادل یونی) است.



شکل ۴ - ۱۳ نتایج حاصل از برازش معادله وانتیهوف برای فلز سرب و کروم در MIL-100(Fe)

جدول ۴-۳ پارامترهای ترمودینامیکی در جذب فلز سرب و کروم توسط MIL-100(Fe)

E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔS° ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	ΔH° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔG° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)					یون های فلزات سنگین
			323 K°	318 K°	313 K°	308 K°	298 K°	
$-8/13719$	$-63/2236$	$-16/5886$	$3/72905$	$3/52286$	$3/32228$	$2/93070$	$2/18063$	سرب (II)
$5/08002$	$33/3063$	$10/6034$	$-0/23896$	$0/1974$	$0/27858$	$0/38678$	$0/60442$	کروم (VI)

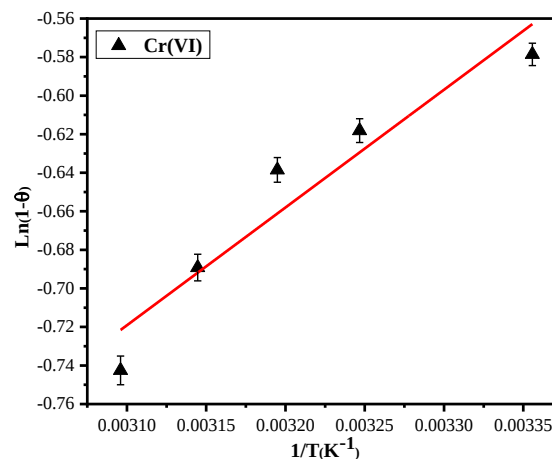
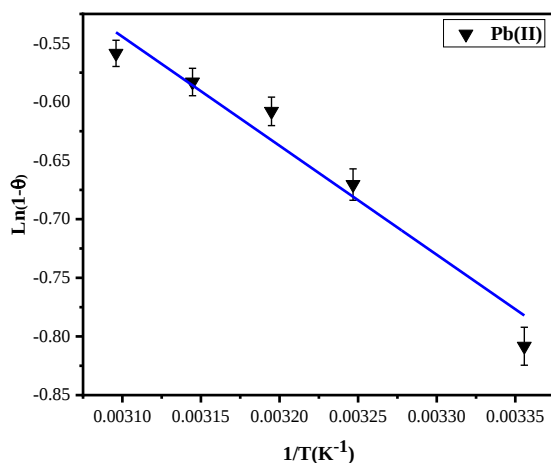


شکل ۴ - ۱۴ نتایج حاصل از برازش معادله وانتهوف برای فلز سرب و کروم در کامپوزیت MIL-100(Fe)/PANI

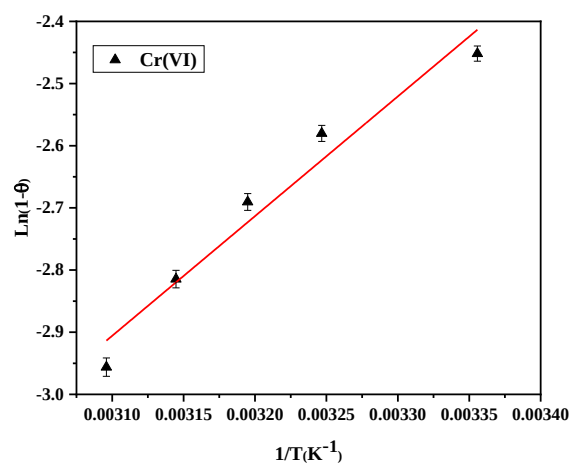
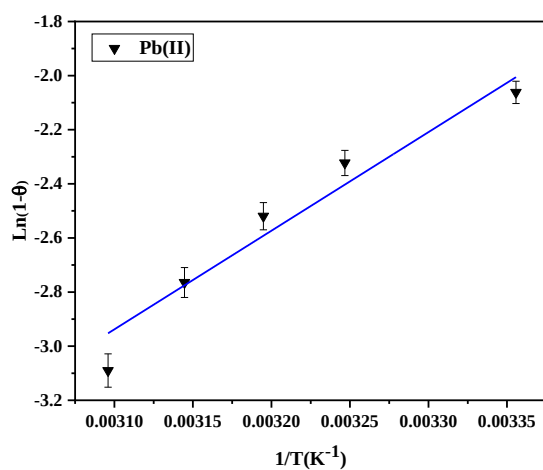
در مورد هر دو فلز، مقادیر منفی ΔG° در دماهای مختلف، نشان‌دهنده ماهیت خودبخودی و از لحاظ استوکیومتری امکان‌پذیر بودن فرآیند جذب است. تغییرات انرژی آزاد گیبس با افزایش دما منفی‌تر شده که این موضوع نشان‌دهنده میل بالای جذب و مطلوبیت بیشتر فرآیند جذب توسط جاذب نانوکامپوزیت در دماهای بالاتر می‌باشد. از طرفی مقادیر مثبت آنتالپی نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب فلز سرب و کروم توسط نانوکامپوزیت می‌باشد و با افزایش دما جذب افزایش می‌یابد. همچنین مقادیر مثبت ΔS° نیز بیانگر افزایش بی‌نظمی و درجه آزادی یون‌های فلزی در طول فرآیند جذب در مرز مشترک جامد و مایع است. این رفتار به سبب کاهش در آبپوشی فلز در حال جذب می‌باشد. بعلاوه برای محاسبه مکانیزم غالب در فرآیند جذب توسط نانوکامپوزیت، انرژی اکتیواسیون از روی داده‌های تجربی محاسبه شد. نتایج در جدول (۴-۵) برای فلزات کروم و سرب آورده شده است. با توجه به نتایج، فرآیند جذب به صورت فیزیکی برای هردو فلز می‌باشد. شکل (۴-۱۵) و (۴-۱۶) برازش $\ln(1-\theta)$ بر حسب $(1/T)$ را برای محاسبه انرژی اکتیواسیون نشان می‌دهد.

جدول ۴- ۴ پارامترهای ترمودینامیکی در جذب فلز سرب و کروم توسط نانوکامپوزیت

E_a (kJ·mol ⁻¹)	ΔS° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)					یون های فلزات سنگین
			۳۲۳ °K	۳۱۸ °K	۳۱۳ °K	۳۰۸ °K	۲۹۸ °K	
۳۰/۳۰۴۷	۱۲۶/۰۱۲	+۳۲/۹۱۴۸	-۸/۱۷۳۰	-۷/۱۳۷۲	-۶/۳۳۸۰	-۵/۶۸۳۸	-۴/۷۷۱۶	سرب (II)
۱۶/۰۰۹۷	۷۶/۹۸۱۵	+۱۷/۱۸۸۷	-۷/۷۹۵۰	-۷/۲۷۷۷	-۶/۸۱۸۵	-۶/۴۰۵۲	-۵/۸۵۱۴	کروم (VI)



شکل ۴- ۵ نمودار $Ln(1-\theta)$ را بر حسب $(1/T)$ برای فلز سرب و کروم در MIL-100(Fe)



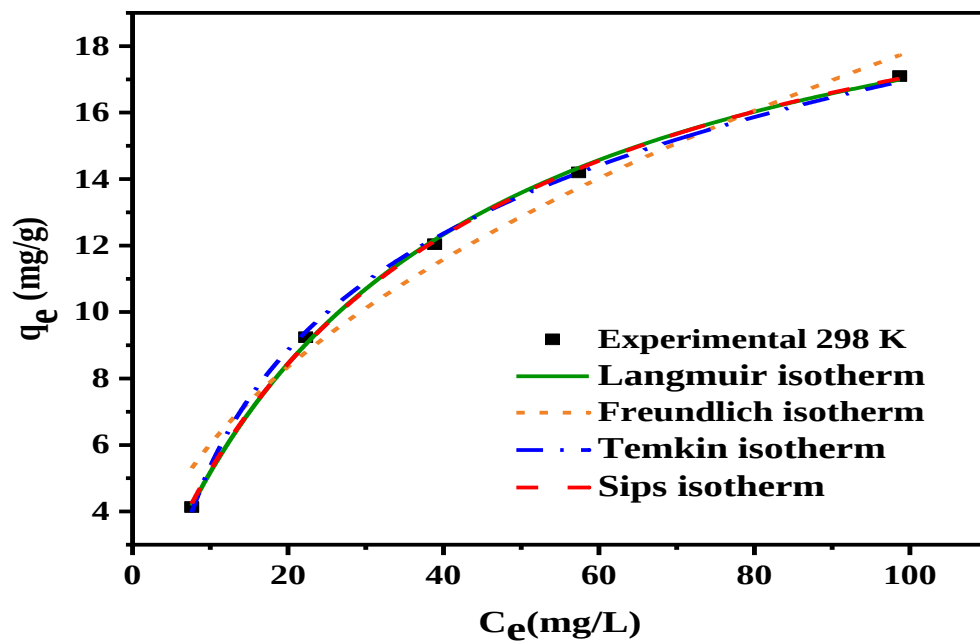
شکل ۴- ۱۶ نمودار $Ln(1-\theta)$ را بر حسب $(1/T)$ برای فلز سرب و کروم در نانوکامپوزیت MIL-100(Fe)/PANI

۴-۱۰ انطباق مدل های ایزوترم با داده های آزمایشگاهی جذب سطحی

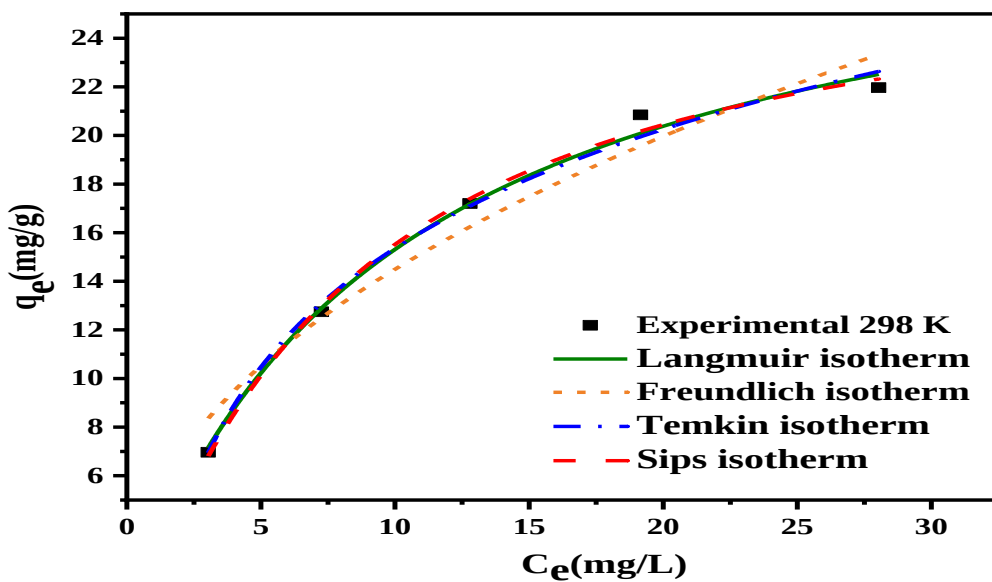
ایزوترم جذب یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم های جذب سطحی می باشد. در واقع ایزوترم چگونگی برهم کنش بین جاذب و جسم جذب شونده را تشریح می کند. لذا همواره به عنوان یک فاکتور اساسی جهت تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه نمودن مصرف جاذب مدنظر می باشد. در این تحقیق جذب سطحی یون های فلزی سرب و کروم توسط MIL-100(Fe) و نانوکامپوزیت PANI /MIL-100(Fe) با استفاده از ایزوترم های لانگمویر، فرنللیچ، سیپس و تمکین مدل سازی و به بررسی انطباق داده های آزمایشگاهی با این معادلات و تعیین پارامترهای آنها پرداخته شد. پارامتر متغیر در این معادلات میزان غلظت یون فلز موجود در محلول بوده و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته شده اند. در بررسی اثر نانوکامپوزیت، دما نیز بعنوان پارامتر متغیر اضافه شده است.

۴-۱۰-۱ مدل های ایزوترم MIL-100(Fe)

جدول (۴-۶) نتایج حاصل از مدل سازی داده های تعادلی برای فلزات سرب و کروم را ارائه می دهد. همچنین شکل (۴-۱۷) و (۴-۱۸) برازش ایزوترم های هم دما را با داده های تجربی نشان می دهد. نتایج نشان داد که مدل لانگمویر با مقدار R^2 برابر ۰/۹۹۱۹ برای کروم حاکی از نتایج بهتر در مقایسه با سایر ایزوترم ها است. آن نشان می دهد که جذب در مکان های همگن بر روی جاذب MIL-100 (Fe) اتفاق می افتد. در حالیکه مقادیر R^2 سرب در مدل های مختلف (لانگمویر، تمکین و سیپس) تقریباً یکسان است. مقادیر نزدیک به هم ضریب همبستگی، یک مکانیسم ترکیبی جذب را نشان می دهد. همچنین، حداکثر ظرفیت جذب تک لایه (q_m) برای فلز سرب و کروم به ترتیب ۲۲/۸۶ و ۳۰/۴۵ (mg/g) بوده است. مقدار R_L برای سرب ۰/۳۰۲۴ و برای کروم ۰/۲۴۷۹ تعیین شد، که نشان می دهد فرآیند جذب برای هر دو یون فلزی مطلوب بوده است. علاوه بر این، مشخص شد که مقدار K_L کروم بزرگتر از سرب ((۰/۱۰۱۱ (mg/g) در برابر ۰/۰۲۹۲) است، و نیز انرژی پیوند بین یون های کروم و جاذب بزرگتر از انرژی پیوند بین یون های سرب و جاذب MIL-100 (Fe) می باشد.



شکل ۴ - ۱۷ برازش ایزوترم‌های هم‌دما با داده‌های تجربی جذب فلز سرب توسط جاذب MIL-100(Fe)



شکل ۴ - ۱۸ برازش ایزوترم‌های هم‌دما با داده‌های تجربی جذب فلز کروم توسط جاذب MIL-100(Fe)

جدول ۴-۵ پارامترهای ایزوترم جذب فلز سرب و کروم توسط MIL-100(Fe)

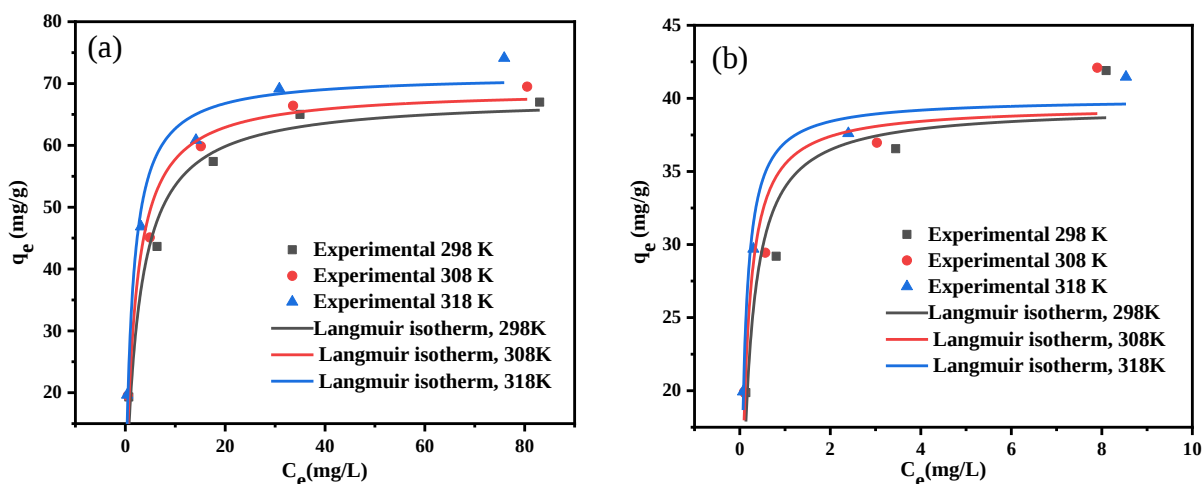
دما (K)		پارامترهای ایزوترم
کروم (VI)	سرب (II)	
۲۹۸ K	۲۹۸ K	
لانگمویر		
۳۰/۴۴۸	۲۲/۸۶۴	q_m (mg·g ⁻¹)
۰/۱۰۱۱	۰/۰۲۹۲	k_L (L·mg ⁻¹)
۰/۲۴۷۹	۰/۳۰۲۴	R_L
۰/۹۹۱۹	۰/۹۹۸۷	R^2
فرندلیچ		
۵/۰۰۴	۲/۰۳۵	k_F (L·mg ⁻¹) ^{1/n} (mg·g ⁻¹)
۲/۱۶۵	۲/۱۲	n_f
۰/۹۴۴۱	۰/۹۶۵۳	R^2
تمکین		
۳۵۱/۰۳	۴۹۰/۰۹	b_T (kJ·mol ⁻¹)
۰/۸۸۱۱	۰/۲۸۸۳	k_T (L·mg ⁻¹)
۰/۹۸۷۹	۰/۹۹۸۴	R^2
سیپس		
۲۷/۷۴۶	۲۳/۴۶۸	q_m (mg·g ⁻¹)
۰/۰۹۱۴	۰/۰۳۰۷	k_S (L·mg ⁻¹)
۰/۸۷۵۷	۱/۰۳۱	n_s
۰/۹۹۰۹	۰/۹۹۸۲	R^2

به طور کلی، درجه برازش مدل ها بر روی داده های تجربی جذب به ترتیب لانگمویر < سیپس < تمکین < فرندلیچ مشخص شد. با توجه به جدول (۴-۶) مقادیر n_f (مرتبه فرندلیچ) برای سرب و کروم به ترتیب ۲/۱۲ و ۲/۱۶۵ بدست آمد. مقادیر بیشتر از یک مطلوبیت فرآیند جذب را برای ایزوترم فرندلیچ نشان داد هرچند که تناسب کمتری نسبت به سایر مدل ها داراست. حداکثر ظرفیت جذب برای فلز سرب و کروم به ترتیب ۲۳/۴۶ و ۳۰/۴۵ (mg/g) مطابق با مدل لانگمویر بدست آمده است.

۴-۱۰-۲ برآزش ایزوترم لانگمویر با نانوکامپوزیت

در ایزوترم لانگمویر فرض بر این است که جذب در مکان‌های همگن بر روی جاذب اتفاق می‌افتد و در واقع برای توصیف جذب تک‌لایه‌ای به کار می‌رود. شکل (۴-۱۹) انطباق داده‌های آزمایشگاهی فرآیند جذب سطحی فلز سرب و کروم توسط نانوکامپوزیت PANI /MIL-100(Fe) را با مدل ایزوترم لانگمویر نشان می‌دهد. همانطور که از نمودار مشاهده می‌شود، برای فلز کروم در دماهای پایین داده‌های تجربی از تطابق بسیار بالایی با معادله جذب لانگمویر برخوردار نمی‌باشند که نشان‌دهنده چند لایه بودن جذب کروم می‌باشد. برای فلز سرب داده‌های تجربی تطابق خوبی با معادله لانگمویر دارند که جذب تک‌لایه‌ای را نشان می‌دهد. پس از انجام محاسبات، ضریب همبستگی و ظرفیت جذب تک‌لایه‌ای (رنگ q_m) فلز کروم در دمای 45°C برای این مدل به ترتیب 0.9489 و 39.99 (mg/g) و برای فلز سرب در دمای 45°C به ترتیب 0.9541 و 71.42 (mg/g) به دست آمده است.

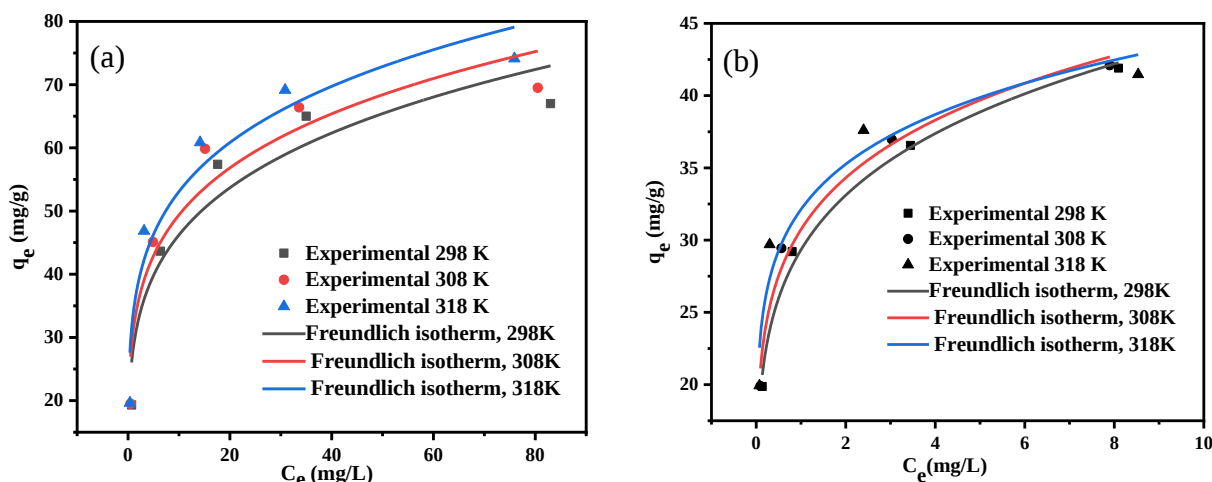
همان‌طور که عنوان شد، در مدل لانگمویر یک ضریب بدون بعد به نام پارامتر تعادلی جهت بیان ویژگی و مشخصه اصلی ایزوترم به کار می‌رود، که می‌توان از آن برای ارزیابی مناسب جاذب در جذب استفاده شود، که برای $R_L = 1$ ایزوترم جذب خطی، در محدوده $0 < R_L < 1$ جذب به صورت مطلوب، در $R_L > 1$ جذب بصورت نامطلوب و در $R_L = 0$ جذب بصورت برگشت‌ناپذیر است. مقادیر این پارامتر در جدول (۴-۷) برای فلزات سرب و کروم آورده شده است، که نشان‌دهنده جذب مطلوب می‌باشد.



شکل ۴ - ۱۹ برازش داده های تعادلی با ایزوترم لانگمیر برای فلز (a) سرب و (b) کروم (نانوکامپوزیت) در سه دمای مختلف

۳-۱۰-۴ برازش ایزوترم فرنللیچ با نانوکامپوزیت

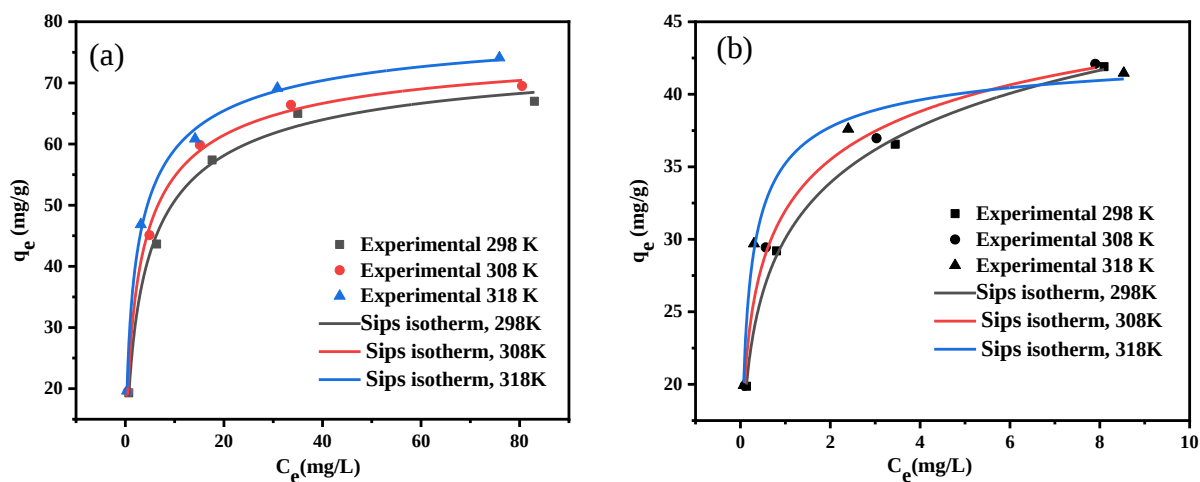
مدل فرنللیچ براساس جذب بر روی مکان‌های ناهمگن و دارای انرژی‌های نابرابر و غیرهمسان بنا نهاده شده است. شکل (۴-۲۰) انطباق داده‌های آزمایشگاهی فرایند جذب سطحی فلز سرب و کروم توسط نانوکامپوزیت PANI /MIL-100(Fe) را با مدل ایزوترم فرنللیچ نشان می‌دهد. با توجه به نمودارها، داده‌های تجربی کروم از تطابق بالاتری نسبت به معادله جذب لانگمویر برخوردار می‌باشند، که نشان‌دهنده جذب چندلایه بر روی سطح جاذب است. درحالی‌که برای فلز سرب داده‌های تجربی تطابق بالاتری با ایزوترم لانگمویر در مقایسه با فرنللیچ داشته‌اند. همچنین در ایزوترم فرنللیچ زمانی که K_f افزایش می‌یابد، ظرفیت جذب برای ماده جذب‌شونده نیز افزایش می‌یابد. با توجه به جدول (۴-۷) برای فلز سرب و کروم، افزایش K_f با افزایش دما نشان‌دهنده افزایش ظرفیت جذب می‌باشد. همچنین مقدار n بزرگتر از ۱ نشان‌دهنده فرایند جذب مطلوب می‌باشد که با داده‌های فلزات مطابق است.



شکل ۴ - ۲۰ برازش داده های تعادلی با ایزوترم فروندلیچ برای فلز (a) سرب و (b) کروم (نانوکامپوزیت) در سه دمای مختلف

۴-۱۰-۴ برازش ایزوترم سیپس با نانوکامپوزیت

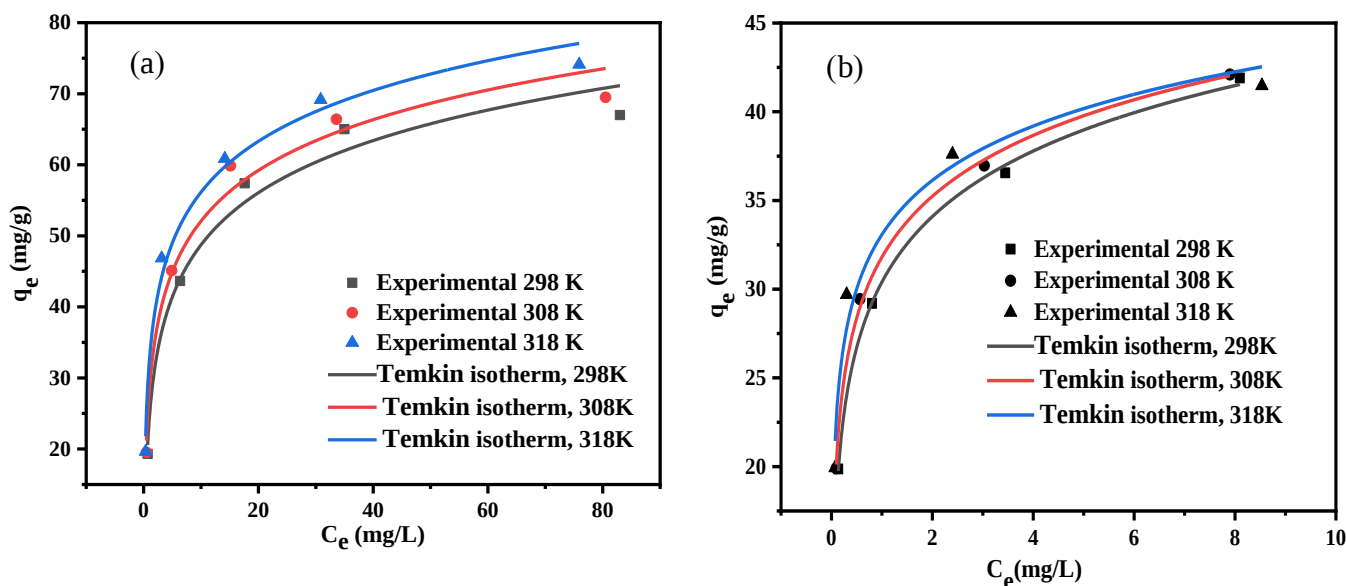
ایزوترم همدمای سیپس ترکیبی از ایزوترم های لانگمویر و فرندلیچ است که برای پیش بینی سیستم های جذب ناهمگن و از بین بردن محدودیت های ایزوترم جذب فرندلیچ در غلظت های بالا به کار می رود. برازش ایزوترم سیپس در شکل (۴-۲۱) برای فلز سرب و کروم نشان داده شده است. براساس نتایج ارائه شده در جدول (۴-۷) و نمودار ترسیم شده، ایزوترم سیپس تفسیر بسیار خوبی از جذب هر دو فلز توسط نانوکامپوزیت PANI/MIL-100(Fe) از خود نشان می دهد. این موضوع براساس مقدار ضریب همبستگی فلز سرب و کروم که به ترتیب برابر ۰/۹۹۸۳ و ۰/۹۹۶۵ می باشد، قابل استنتاج است. با توجه به جدول (۴-۸) مقدار n_s محاسبه شده از ایزوترم سیپس بزرگتر از یک می باشد که نشان دهنده توزیع محل های تبادلی فعال روی سطوح ناهمگن می باشد. همچنین حداکثر ظرفیت جذب فلز سرب در دمای 45°C برای این مدل $81/76 \text{ (mg/g)}$ و برای فلز کروم در دمای 25°C $43/86 \text{ (mg/g)}$ بدست آمده است، با افزایش دما از 25°C تا 45°C ظرفیت جذب برای کروم از $72/37$ به $43/86 \text{ (mg/g)}$ کاهش یافت که نشان دهنده جذب گرمازا می باشد.



شکل ۴ - ۲۱ برآزش داده های تعادلی با ایزوترم سیپس برای فلز (a) سرب و (b) کروم (نانوکامپوزیت) در سه دمای مختلف

۴-۱۰-۵ برآزش ایزوترم تمکین با نانوکامپوزیت

همان‌طور که از نمودار (۴-۲۲) مشاهده می‌شود، داده‌های تجربی از سازگاری نسبتاً خوبی با معادله جذب تمکین برخوردار هستند. با توجه به ضریب گرمای جذب معادله تمکین برای فلز سرب و کروم که در جدول (۴-۷) آورده شده است، می‌توان نتیجه گرفت که جذب فلز سرب و کروم به‌صورت فیزیکی و به ترتیب برابر kJ/mol ۵/۳۲ و ۱۰/۵۹ می‌باشد.



شکل ۴ - ۲۲ برآزش داده های تعادلی با ایزوترم تمکین برای فلز (a) سرب و (b) کروم (نانوکامپوزیت) در سه دمای مختلف

جدول ۴-۶ پارامترهای ایزوترم جذب فلز سرب و کروم توسط نانوکامپوزیت

دما(K)						پارامترهای ایزوترم
کروم(VI)			سرب(II)			
۳۱۸ K	۳۰۸ K	۲۹۸ K	۳۱۸ K	۳۰۸ K	۲۹۸ K	
لانگمویر						
۳۹/۹۹۵	۳۹/۵۱۵	۳۹/۴۵۰	۷۱/۴۲۶	۶۹/۱۰۳	۶۷/۷۸۷	q_m (mg g ⁻¹)
۱۲/۲۳۳	۸/۸۴۲۷	۶/۱۲۶۵	۰/۷۱۸۵	۰/۵۰۸۸	۰/۳۷۴۷	K_L (L mg ⁻¹)
۰/۰۰۲۳	۰/۰۰۳۲	۰/۰۰۴۶	۰/۰۱۷۳	۰/۰۲۴۲	۰/۰۳۲۶	R_L
۰/۹۴۸۹	۰/۸۵۵۵	۰/۸۴۳۷	۰/۹۵۴۱	۰/۹۵۶۳	۰/۹۵۵۲	R^2
فرنلج						
۳۳/۱۲۴	۳۰/۷۳۲	۲۹/۳۲۵	۳۳/۷۲۵	۳۰/۹۸۲	۲۸/۱۱۳	k_F (L·mg ⁻¹) ^{1/n} (mg·g ⁻¹)
۷/۴۵۱۵	۶/۲۹۳۲	۵/۷۱۷۵	۵/۰۷۸۷	۴/۹۴۰۷	۴/۶۳۳۹	n
۰/۹۰۹۱	۰/۹۷۹۴	۰/۹۹۰۴	۰/۹۰۷۰	۰/۸۸۶۰	۰/۸۸۷۸	R^2
تمکین						
۴/۴۱۱	۴/۹۵۰	۵/۳۲۵	۱۰/۳۳۲	۱۰/۳۰۵	۱۰/۵۹۱	B_T (kJ·mol ⁻¹)
۱۸۰۳/۷۹	۶۱۶/۴۳	۳۰۱/۳۷	۲۲/۸۹۴	۱۵/۶۳۲	۹/۹۴۹۴	k_T (L·mg ⁻¹)
۰/۹۵۸۳	۰/۹۹۷۹	۰/۹۹۸۱	۰/۹۸۳۵	۰/۹۷۱۹	۰/۹۶۹۹	R^2
سیپس						
۴۳/۸۶۵	۵۸/۵۵۴	۷۲/۳۷۰	۸۱/۷۶۰	۷۷/۹۰۹	۷۶/۹۳۴	q_m (mg g ⁻¹)
۴۰۰۷۹	۱/۲۰۳	۰/۷۱۰۱	۰/۶۱۸۳	۰/۵۱۱۶	۰/۴۰۷۹	K_S (L mg ⁻¹)

۱/۶۷۹۵	۲/۸۲۲۴	۳/۲۱۵۴	۱/۶۰۱۷	۱/۵۰۶۹	۱/۴۷۹۹	n_s
۰/۹۹۰۳	۰/۹۹۳۹	۰/۹۹۶۵	۰/۹۹۵۳	۰/۹۹۴۷	۰/۹۸۷۹	R^2

۴-۱۱ فرآیند احیا

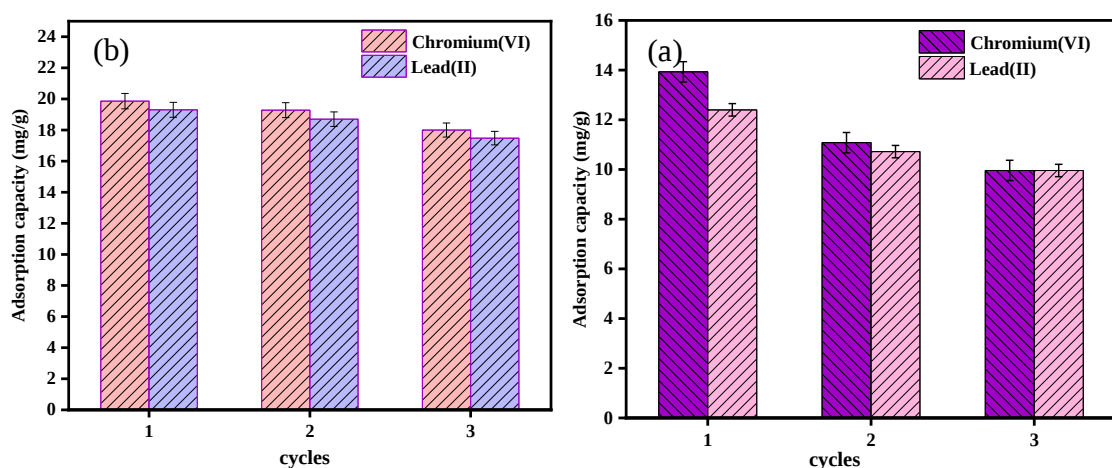
به منظور تعیین قابلیت استفاده مجدد MIL-100(Fe)، یک تست جذب با ۱۰ میلی گرم جاذب غوطه‌ور در محلول ۴۰ میلی لیتر یون ۱۰ میلی گرم بر لیتر در دمای ۲۹۸K برای ۱۸۰ دقیقه انجام شد. جاذب سپس از محلول جدا شده و توسط آب دیونیزه شسته شد و در آزمایش‌های احیا استفاده شد. در کار حاضر، MIL-100(Fe) با استفاده از اسید کلریدریک ۰/۱ میلی لیتر برای یون‌های سرب (II) و هیدروکسید سدیم ۰/۱ میلی لیتر برای یون‌های کروم (VI) پس از ۱۸ ساعت در ۲۵۰ دور در دقیقه و به دنبال آن جداسازی و شستشو توسط آب دیونیزه، احیا شد. پس از اتمام فرآیند احیا، جاذب توسط آب دیونیزه شسته شد تا pH خنثی بدست آید. این چرخه جذب/دفع سه بار تکرار شد. برای نانوکامپوزیت PANI/MIL-100(Fe) فرآیند احیا مطابق بالا انجام شد با این تفاوت که تست جذب با ۴۰ میلی گرم جاذب غوطه‌ور در محلول ۴۰ میلی لیتر یون ۲۰ میلی گرم بر لیتر در دمای ۲۹۸K برای ۹۰ دقیقه انجام شد و زمان احیا ۶ ساعت بود.

۴-۱۲ مکانیسم جذب و دفع

قابلیت احیا MIL-100 (Fe) و تأثیر یون‌های موجود بر روی جذب عامل مهمی در کاربردهای عملی است و بنابراین باید بیشتر بررسی شود. از آنجا که سطوح MIL-100 (Fe) از تعدادی گروه اسید بنزن تری کربوکسیلیک (COO^-) تشکیل شده است، می‌توان با تعامل الکترواستاتیک منجر به جذب سرب (II) شود. از طرف دیگر، در فرآیند دفع، گروه‌های COO^- پیوند یافته با سرب (II) می‌توانند از طریق تبادل یونی بین یون‌های سرب (II) و H^+ بازسازی شوند. طبق گفته Paajanen و همکاران، توانایی بازسازی هیدروکسید سدیم از مکان‌های جذب ضعیف باعث رفع پروتونه شدن سطح مواد و دافعه الکترواستاتیکی بین سطح بار منفی و HCrO_4^- می‌شود (Paajane et

al., 2019). علاوه بر این، طبق گفته لو و همکاران، آنیون‌های HCrO_4^- و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ در محلول‌های اسیدی قابل تعویض هستند و تعادل آن‌ها به غلظت کروم بستگی دارد زیرا HCrO_4^- و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ به ترتیب در غلظت‌های کم و زیاد کروم غالب هستند (Lu et al; 2020). در این کار، مشخص شد که پس از سه دوره، مقدار جذب سرب (II) و کروم (VI) در MIL-100(Fe) برابر ۹/۹۶، که نسبت به ظرفیت جذب مواد تازه (به ترتیب برابر ۱۲/۴ و ۱۳/۹ میلی گرم بر گرم) تقریباً برابر ۸۷٪ و ۷۵٪ بود، همانطور که در شکل (۴-۲۱) (a) نشان داده شده است. همچنین با توجه به شکل (۴-۲۱) (b) پس از سه دوره، مقدار جذب سرب (II) و کروم (VI) در PANI /MIL-100(Fe) به ترتیب برابر ۱۷/۴۸ و ۱۸ میلی گرم بر گرم، که نسبت به ظرفیت جذب مواد تازه تقریباً برابر ۹۰٪ و ۸۷/۴٪ می‌باشد. این می‌تواند به دلیل از دست دادن مواد در طول دوره‌های احیا/شستشو باشد.

جذب یون‌های سرب بر روی نانوکامپوزیت PANI /MIL-100(Fe) به دلیل وجود اتم‌های نیتروژن موجود در پلی‌آنیلین می‌باشد. پلی‌آنیلین دارای گروه عاملی فعال N-H می‌باشد که اتم‌های نیتروژن دارای زوج الکترون آزاد بوده که می‌تواند با کاتیون‌ها تشکیل کمپلکس دهد. جذب کاتیون‌ها می‌تواند به دلیل تشکیل کمپلکس بین آن‌ها و اتم‌های نیتروژنی باشد که بدلیل جفت الکترون آزاد می‌تواند به صورت جذب و یا تعویض یونی عمل کند.



شکل ۴-۲۱ ظرفیت جذب (a) MIL-100(Fe) و (b) PANI/MIL-100(Fe) برای فلز سرب و کروم پس از سه مرحله احیا/شستشو

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادها

۵-۱ نمای کلی پژوهش

فلزات سنگین نظیر سرب و کروم از آلاینده‌های مهم زیست محیطی محسوب می‌شوند و حذف آن‌ها با استفاده از فرآیند جذب از جمله روش‌های نسبتاً ارزان قیمت با راندمان حذف بالا محسوب می‌شود که در سالیان اخیر با استفاده از جاذب‌های متنوع مورد توجه محققان بوده است. از طرفی در سال‌های اخیر چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) که به عنوان پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل نیز شناخته می‌شوند، به‌خاطر سطح ویژه‌ی بالا، تنوع ساختار حفره‌ها، موزون بودن حفرات و عامل‌دار کردن آسان مورد توجه قرار گرفته‌اند. از این رو، در این پژوهش استفاده از نانوجاذب بر پایه‌ی چارچوب فلز-آلی برای حذف فلزات سنگین سرب و کروم از پساب مورد بررسی قرار گرفت و برای دستیابی به این هدف، MIL-100(Fe) و نانوکامپوزیت PANI/MIL-100(Fe) به روش هیدروترمال سنتز شدند. جمع‌بندی نتایج به طور خلاصه در ادامه آورده می‌شود و در پایان نیز پیشنهادهایی به منظور مطالعه در کارهای بعدی ارائه می‌گردد.

۵-۲ جمع‌بندی نتایج حاصل از آنالیز جاذب‌ها

خواص جاذب‌های سنتز شده (MIL-100(Fe) و نانوکامپوزیت PANI/MIL-100(Fe)) از جمله شکل شناختی، ساختار، ساختمان شیمیایی آن توسط آزمون‌های مختلف شامل XRD، FTIR، SEM، EDS و BET مورد بررسی قرار گرفتند که همگی دلالت بر تشکیل نانوکامپوزیت و بهبود خواص پلیمر دارند.

✓ مقایسه پیک‌های مشاهده شده در الگوی XRD برای MIL-100(Fe) و نانوکامپوزیت نشان داد که MIL-100(Fe) ساختار خود را در نانوکامپوزیت حفظ کرده است. همچنین تمامی پیک‌های مربوط به ساختار بلوری پلی‌آنیلین در الگوی پراش اشعه ایکس موجود بود، که این امر حکایت از حضور پلی‌آنیلین در ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده داشت. بعلاوه نتایج XRD نانوکامپوزیت پس از احیا و شستشو نشان‌دهنده‌ی پایداری نمونه‌ها در محیط اسیدی و بازی بود.

✓ تصاویر SEM بدست آمده نشان داد، ذرات MIL-100(Fe) دارای ساختاری هشت وجهی، یکنواخت، نانومتری و سطحی صاف هستند. همچنین تصاویر بدست آمده برای نانوکامپوزیت نیز، پلیمریزاسیون الیاف لوله‌ای پلی‌آنیلین را بر روی سطح و درون حفرات MIL-100(Fe) مورد تایید قرار داد و اینکه بین ساختارهای MOF پل‌هایی را ایجاد کرده‌اند.

✓ پیوندهای شیمیایی موجود در ساختار نانوکامپوزیت تولید شده توسط آنالیز طیف سنجی مادون قرمز مورد ارزیابی قرار گرفتند. کلیه ی پیک‌های مربوط به پلی‌آنیلین و MIL-100(Fe) در طیف FTIR مشاهده شدند که بر تشکیل نانوکامپوزیت دلالت می‌کند. با مقایسه تصاویر طیف‌های بدست آمده برای پلی‌آنیلین و MIL-100(Fe)، تغییرات جزئی در شدت و مکان پیک‌ها مشاهده شد که می‌تواند به دلیل تاثیر متقابل پلی‌آنیلین و MIL-100(Fe) بر یکدیگر باشد.

✓ حجم کل حفرات، اندازه قطر متوسط حفرات و سطح ویژه جاذب‌ها توسط آنالیز BET و BJH مشخص گردید. آنالیز BJH فراوانی حفره‌ها را برای هر دو نمونه در محدوده‌ی ۱/۲۱ nm نشان داد و اینکه دارای ساختار میکرو حفره بودند. همچنین براساس آنالیز BET، مقادیر سطح ویژه‌ی ۱۸۴۳/۹ و ۲۶۱/۲۹ مترمربع بر گرم به‌ترتیب برای MIL-100(Fe) و نانوکامپوزیت بدست آمد.

۵-۳ جمع‌بندی نتایج حاصل از حذف سرب و کروم

✓ به منظور جداسازی فلز سرب و کروم از پساب توسط جاذب‌های MIL-100(Fe) و نانوکامپوزیت PANI/MIL-100(Fe)، از سیستم ناپیوسته همراه با اختلاط کامل استفاده شد. تاثیر پارامترهای مهم شامل pH محلول، غلظت اولیه یون سرب و کروم در محلول، دما و زمان ماند در میزان حذف فلز سرب و کروم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان از تاثیر جدی pH بر میزان حذف داشت. برای جذب دو فلز سرب و کروم توسط MIL-100(Fe)، بهترین زمان ماند ۳ ساعت، به ترتیب در دمای ۲۵ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد و در غلظت ۵۰ ppm از هر دو فلز

بدست آمد. همچنین برای جذب دو فلز سرب و کروم توسط PANI/MIL-100(Fe)، بهترین زمان ماند ۲ ساعت، در دمای بهینه ۵۰ درجه سانتی گراد و در غلظت بهینه ۴۰ ppm از فلز کروم و غلظت ۵۰ ppm از فلز سرب بدست آمد.

✓ از معادلات لانگمویر، فرنللیچ، سیپس و تمکین برای بررسی ایزوترم جذب فلز سرب و کروم بر روی جاذبها استفاده شد. نتایج ایزوترم جذب توسط MIL نشان داد که ایزوترم لانگمویر بهترین تفسیر را برای عملیات جذب فلز کروم نشان می دهد و ایزوترم جذب فلز سرب بصورت ترکیبی مشاهده شد. این درحالیست که ایزوترم جذب فلز سرب و کروم توسط نانوکامپوزیت PANI/MIL-100(Fe) از مدل سیپس پیروی می کند.

✓ به منظور بررسی سینتیک واکنش حذف سرب و کروم از محیط آبی، از دو مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم استفاده شد. نتایج نشان داد برای جذب سرب توسط MIL معادله سینتیکی شبه درجه اول با داده های آزمایشگاهی سازگاری بسیار بالایی دارد درحالی که جذب کروم توسط MIL بصورت ترکیبی است. همچنین نتایج جذب توسط نانوکامپوزیت PANI/MIL-100(Fe) نشان داد برای هر دو فلز معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم تطابق بهتری با داده های تجربی دارد.

✓ مطالعات ترمودینامیکی MIL حاکی از غیرخود به خودی بودن فرآیند جذب هر دو فلز سرب و کروم دارد. مقادیر مثبت آنتالپی نشان داد که جذب کروم بر روی MIL یک واکنش گرماگیر است و مقدار منفی آنتالپی نشان می دهد که فرآیند جذب سرب گرمازا می باشد. با توجه به نتایج انرژی اکتیواسیون، مکانیزم جذب برای فلز کروم و سرب به ترتیب فیزیکی و شیمیایی (تبادل یونی) است.

✓ مطالعات ترمودینامیکی نانوکامپوزیت حاکی از افزایش خود به خودی بودن فرآیند جذب با افزایش دما دارد. مقادیر مثبت آنتالپی نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب فلز سرب و کروم توسط نانوکامپوزیت است. از طرفی مقادیر مثبت ΔS° افزایش بی نظمی در سطح مشترک جامد-مایع در فرآیند جذب سرب و کروم را

نشان میدهد. با توجه به نتایج انرژی اکتیواسیون، جذب فلز سرب و کروم بر روی نانوجاذب به صورت جذب فیزیکی است.

۴-۵ پیشنهادها برای تحقیق های آینده

الف) با توجه به نتایج مطلوب به دست آمده در این پژوهش و تولید نانوجاذب بر پایه ی چارچوب فلز آلی، برآورد اقتصادی نانوجاذب سنتز شده مورد بررسی قرار گیرد.

ب) پیشنهاد می شود که کاربرد جاذب ساخته شده بر روی نمونه پساب واقعی حاوی سرب و کروم آزمایش گردد و توانایی جاذب برای جذب رقابتی سرب یا کروم در سیستم شامل چندین یون فلزی مورد ارزیابی قرار گیرد.

ج) پیشنهاد می شود که توانایی جاذب برای جذب سایر فلزات سنگین سنجیده شود.

مراجع

اسدی کفشگری ل.، (۱۳۹۵). سنتز نانوجاذب مغناطیسی فریت منگنز برپایه نانولوله کربنی جهت جداسازی رنگهای کاتیونی و آنیونی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شمال آمل.

رحمان زاده ل.، (۱۳۹۳). سنتز نسل جدیدی از نانوذرات پوسته هسته مغناطیسی جهت حذف جیوه از محلول آبی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل.

مرادی س.ا.، (۱۳۹۵). سنتز و اصلاح جاذبهای شبکه آلی فلزی برای حذف برخی از آلایندههای آلی و فلزی از نمونههای پساب، رساله دکتری، دانشگاه یزد.

مقزی ف.، (۱۳۹۲). سنتز، شناسایی و بررسی نقش کاتالیزوری برخی از ترکیبات با چهارچوب فلزی-آلی (MOF) (روی، کبالت، مس و...)، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه الزهرا (س).

Abbasi A., Moradpour T., Van Hecke K., (2015). A new 3D cobalt (II) metal-organic framework nanostructure for heavy metal adsorption, *Inorganica Chimica Acta*, 430 , 261–267.

Ai L., Huang H., Chen Z., Wei X., Jiang J. (2010). Activated carbon/CoFe₂O₄ composites: Facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water. *Chemical Engineering Journal*, 156, 243-249.

Ajjabi L. C., Chouba L., (2009). Biosorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ from aqueous solutions by dried marine green macroalga *Chaetomorpha linum*, *Journal of Environmental Management*, 90(11), 3485–3489.

Armagan B., Toprak F. (2013). Optimum Isotherm Parameters for Reactive Azo Dye onto Pistachio Nut Shells: Comparison of Linear and Non-Linear Methods, *Polish Journal of Environmental Studies*, 22(4), 1007-1011.

Babazadeh, M., Hosseinzadeh-Khanmiri, R., Abolhasani, J., Ghorbani-Kalhor E., Hassanpour A., (2015). Solid phase extraction of heavy metal ions from agricultural samples with the aid of a novelfunctionalized magnetic metal-organic framework, *RSC Advances*, 5, 19884-19892.

- Belkacem M., Khodir M., Abdelkrim S., (2008). Treatment characteristics of textile waste water and removal of heavy metals using the electroflotation technique, *Desalination*, 228(1-3), 245-254.
- Bhatt R. R., Shah B. A., (2015). Sorption studies of heavy metal ions by salicylic acid–formaldehyde–catechol terpolymeric resin: Isotherm, kinetic and thermodynamics, *Arabian Journal of Chemistry*, 8, 414–426.
- Bhattacharjee A., Purkait M. K., Gumma S., (2020). Doxorubicin loading capacity of MIL-100 (Fe): effect of synthesis conditions, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1-10.
- Boudrahem F., Aissani-Benissad F., Ait-Amar H., (2009). Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride, *Journal of environmental management*, 90, 3031-3039.
- Cazetta A. L., Vargas A. M., Nogami E. M., Kunita M. H., Guilherme M. R., Martins A. C., Silva T., Moraes J. C., Almeida V. C., (2011). NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 174, 117-125.
- Chaturvedi G., Kaur A., Umar A., Khan M. A., Algarni H., Kansal S. K., (2020). Removal of fluoroquinolone drug, levofloxacin, from aqueous phase over iron based MOFs, MIL-100 (Fe), *Journal of Solid State Chemistry*, 281, 121029.
- Corma A., (1997). From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis, *Chemical Reviews*, 97(6), 2373–2419.
- Fan L., Deng M., Lin C., Xu C., Liu Y., Shi Z., Wang Y., Xu Z., Li L., He M., (2018). A multifunctional composite Fe₃O₄/MOF/Lcysteine for removal, magnetic solid phase extraction and fluorescence sensing of Cd(II), *RSC Advances*, 8, 10561–10572.
- Fang Y., Wen J., Zeng G., Jia F., Zhang S., Peng Z., Zhang H., (2018). Effect of mineralizing agents on the adsorption performance of metal-organic framework MIL-100(Fe) towards chromium(VI), *Chemical Engineering Journal*, 337, 532-540.

- Farooq U., Kozinski J. A., Khan M. A., Athar M., (2001). Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents-A review, *Bioresource Technology*, 101(14), 5043-5053.
- Fu F., Wang Q., (2011). Removal heavy metal ions from wastewaters A review, *Journal of Environmental Management*, 92 (3), 407-418.
- Ganesapillai M., Simha P., (2015). The rationale for alternative fertilization: Equilibrium isotherm, kinetics and mass transfer analysis for urea-nitrogen adsorption from cow urine, *Resource-Efficient Technologies*, 1, 90-97.
- Gnanasekaran G., Balaguru S., Arthanareeswaran G., Das D.B., (2018). Removal of hazardous material from wastewater by using metal organic framework (MOF) embedded polymeric membranes, *Separation Science and Technology*, 54(3), 434-446.
- Hao Y. M., Man C., Hu, Z. B., (2010). Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles, *Journal of hazardous materials*, 184, 392-399.
- Hasan Z., Jhung S.H., (2015). Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions, *Journal of Hazardous Materials*, 283, 329–339.
- Hasankola Z.S., Rahimi R., Safarifard V., (2019). Rapid and efficient ultrasonic-assisted removal of lead (II) in water using two copper-and zinc-based metal-organic frameworks, *Inorganic Chemistry Communications*, 107, 107474.
- Hasanzadeh M., Simchi A., Shahriyari Far H., (2019). Kinetics and adsorptive study of organic dye removal using water-stable nanoscale metal organic frameworks, *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 233, 267–275.
- Hashemian S., Hidarian M., (2014). Synthesize and characterization of sawdust/MnFe₂O₄ nano composite for removal of indigo carmine from aqueous solutions, *Oriental Journal of Chemistry*, 30, 1753-1762.
- Hazzaa R. and Hussein, M., (2015). Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones, *Environmental Technology & Innovation*, 4, 36-51.
- Ho Y.-S., McKay G., (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, 70(2), 124-115.

- Hu L., Chen Q., (2014). Hollow/porous nanostructures derived from nanoscale metal–organic frameworks towards high performance anodes for lithium-ion batteries, *Nanoscale*, 6, 1236-1257.
- Jamshidifard S., Koushkbaghi S., Hosseini S., Rezaei S., Karamipour A., Irani M., (2019). Incorporation of UiO-66-NH₂ MOF into the PAN/chitosan nanofibers for adsorption and membrane filtration of Pb (II), Cd (II) and Cr (VI) ions from aqueous solutions, *Journal of hazardous materials*, 368, 10-20.
- Jeppu, G. P., Clement T. P. (2012). A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects, *Journal of Contaminant Hydrology*, 129–130, 46-53.
- Kafshgari L. A., Ghorbani M., Azizi A., (2017). Fabrication and investigation of MnFe₂O₄/MWCNTs nanocomposite by hydrothermal technique and adsorption of cationic and anionic dyes, *Applied Surface Science*, 419, 70-83.
- Ke F., Jiang J., Li Y., Liang J., Wan X., Ko S., (2017). Highly selective removal of Hg²⁺ and Pb²⁺ by thiol-functionalized Fe³O₄@metal-organic framework core-shell magnetic microspheres, *Applied Surface Science*, 413, 266–274.
- Ke F., Qiu L.-G., Yuan Y.-P., Peng F.-M., Jiang X., Xie A.-J., Shen Y.-H., Zhu J.-F., (2011)., Thiol-functionalization of metal-organic framework by a facile coordination-based postsynthetic strategy and enhanced removal of Hg²⁺ from water, *Journal of hazardous materials*, 196, 36-43.
- Khosravi I., Eftekhari M., (2013). Characterization and evaluation catalytic efficiency of NiFe₂O₄ nano spinel in removal of reactive dye from aqueous solution, *Powder Technology*, 250, 147-153.
- Kitagawa S., Kitaura R., Noro S., (2004). Functional porous coordination polymers, I. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(18), 2334-2375.
- Kitagawa S., Munakata M., Tanimura T., (1992). Synthesis of the novel infinite-sheet and -chain copper(I) complex polymers {[Cu(C₄H₄N₂)_{3/2}(CH₃CN)](PF₆).nH₂O}·nH₂O and {[Cu₂(C₈H₁₂N₂)₃](ClO₄)₂}·nH₂O and their x-ray crystal structures, *Inorganic Chemistry*, 31(9), 1714-1717.

- Kloetstra K., Zandbergen H., Jansen J., Van Bekkum H., (1996). Study of catalysts comprising heteropoly acid $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, supported on MCM-41 molecular sieve and amorphous silica, *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, 114, 298-287.
- Konicki W., Pelech I., Mijowska E., Jasinska I., (2012). Adsorption of anionic dye Direct Red 23 onto magnetic multi-walled carbon nanotubes- Fe_3C nanocomposite: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Chemical Engineering Journal*, 210, 87–95.
- Konicki W., Sibera D., Mijowska E., Lendzion-Bieluń Z., Narkiewicz U., (2013). Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 398, 152-160.
- Kumara N. T. R. N., Hamdan N., Petra M. I., Tennakoon K. U., Ekanayake P., (2014). Equilibrium Isotherm Studies of Adsorption of Pigments Extracted from Kuduk-kuduk Pulp onto TiO_2 Nanoparticles, *Journal of Chemistry*, Article ID 468975, 1-6.
- Lastoskie C., Gubbins K.E., Quirke N., (1993). Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach, *The Journal of Physical Chemistry*, 97(18), 4786-4796.
- Li H., Davis C.E., Groy T. L., Kelley D. G., Yaghi O. M., (1998). Coordinatively unsaturated metal centers in the extended porous framework of $\text{Zn}_3(\text{BDC})_3 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (BDC=1,4-Benzenedicarboxylate), *Journal of the American Chemical Society*, 120, 2186-2187.
- Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O. M., (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*, 402, 276–279.
- Liang R., Shen L., Jing F., Wu W., Qin N., Lin R., Wu L., (2015). NH_2 -mediated indium metal-organic framework as a novel visible-light-driven photocatalyst for reduction of the aqueous Cr (VI), *Applied Catalysis B: Environmental* 162, 245-251.P
- Liao G., Chen S., Quan X., Zhang Y., Zhao H., (2011). Remarkable improvement of visible light photocatalysis with PANI modified core-shell mesoporous TiO_2 microspheres, *Appl. Catal. B Environ.* 102, 126-131.

- Liu C. C., Kuang-Wang M., Li Y. S., (2005). Removal of nickel from aqueous solution using wine processing waste sludge, *Industrial & engineering chemistry research*, 44, 1438-1445.
- Lu M., Li L., Shen S., Chen D., Han V. (2019). Highly efficient removal of Pb^{2+} by a sandwich structure of metal–organic framework/GO composite with enhanced stability, *New Journal of Chemistry*, 43, 1032-1037.
- Lu Y., Liu Z., You S. W., McLoughlin L., Bridgers B., Hayes S., Wang X., Wang R., Guo Z., Wujcik E. K., (2020). Electrospun carbon/iron nanofibers: The catalytic effects of iron and application in Cr(VI) removal. *Carbon*, 166, 227-244.
- Luo X.; Ding L., Luo J., (2015). Adsorptive removal of Pb(II) ions from aqueous samples with amino-functionalization of metal–organic frameworks MIL-101(Cr), *Journal of Chemical and Engineering Data*, 60, 1732.
- Mahmoodi N.M., Taghizadeh M., Taghizadeh A., Abdi J., Hayati B., Shekarchi A.A., (2019). Bio-based magnetic metal-organic framework nanocomposite: Ultrasound-assisted synthesis and pollutant (heavy metal and dye) removal from aqueous media, *Applied Surface Science*, 480, 288-299.
- McCusker L., Liebau F., Engelhardt, G., (2001). Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts, *Pure and Applied Chemistry*, 73(2), 381-394.
- Melvin S. Samuel, Vasudevan Subramaniyan, Jayanta Bhattacharya, C. Parthiban, Santanu Chand, N.D. Pradeep Singh., (2018). A GO-CS@MOF [Zn(BDC)(DMF)] material for the adsorption of chromium(VI) ions from aqueous solution, *accepted manuscript Composites Part B*, 152, 116-125.
- Moradi S. E., Haji Shabani A. M., Dadfarnia Sh., Emami S., (2016). Sulfonated metal organic framework loaded on iron oxide nanoparticles as a new sorbent for the magnetic solid phase extraction of cadmium from environmental water samples, *Analytical Methods*, 8, 6337–6346.

- Paajanen J., Lönnrot S., Heikkilä M., Meinander K., Kemell M., Hatanpää T., Ainassaari K., Ritala M., Koivula R., (2019). Novel electroblowing synthesis of submicron zirconium dioxide fibers: effect of fiber structure on antimony(V) adsorption, *Nanoscale Advances*, 1, 4373-4383.
- Parlayici Ş., Pehlivan E., (2019). Comparative study of Cr (VI) removal by bio-waste adsorbents: equilibrium, kinetics, and thermodynamic, *Journal of Analytical Science and Technology*, 10(1), 1-8.
- Pavan F. A., Dias S. L., Lima E. C., Benvenutti E. V., (2008). Removal of Congo red from aqueous solution by aniline propyl silica xerogel, *Dyes & Pigments*, 76, 64-69.
- Plazinski W., Rudzinski W., (2009). Kinetics of Adsorption at Solid/Solution Interfaces Controlled by Intraparticle Diffusion: A Theoretical Analysis, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (28), 12495–12501.
- Plazinski W., Dziuba J., Rudzinski W., (2013). Modeling of sorption kinetics: the pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity, *Adsorption*, 19(5), 1055–1064.
- Postai D. L., Demarchi C. A., Zanatta F., Melo D. C. C., Rodrigues C. A., (2016). Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent, *Alexandria Engineering Journal*. 55(2), 1713–1723.
- Qadir N. U., Said S. A., Mansour R. B., Mezghani K., Ul-Hamid A., (2016). Synthesis, characterization, and water adsorption properties of a novel multi-walled carbon nanotube/MIL-100 (Fe) composite, *Dalton Transactions*, 45(39), 15621-15633.
- Roushani M., Saedia Z., Baghelani Y.M., (2017). Removal of cadmium ions from aqueous solutions using TMU-16-NH₂ metal organic framework, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 7, 89-96.
- Rowsell J. L. C., Yaghi O. M., (2004). Review metal–organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 73(1-2), 3–14.

- Royston E., Ghosh A., Kofinas P., Harris M. T., Culver J. N., (2008). Self-assembly of virus-structured high surface area nanomaterials and their application as battery electrodes, *Langmuir*, 24(3), 906-912.
- Seo Y. K., Chitale S. K., Lee U., Patil P., Chang J. S., Hwang Y. K., (2019). Formation of Polyaniline-MOF Nanocomposites Using Nano-Sized Fe (III)-MOF for Humidity Sensing Application, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 19(12), 8157-8162.
- Shooto N.D., Dikio E.D., Wankasi D., Sikhwivhilu L., (2015). Synthesis, morphology and lead ion adsorption properties of metal organic frameworks of copper and cobalt, *Chemical Sciences Journal*, 6(4), 1-9.
- Silva C. G., Corma A., García H., (2010). Metal–organic frameworks as semiconductors, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 3141-3156.
- Sohrabi M.R., Matbouie Z., Asgharinezhad A.A., Dehghani A., (2013). Solid phase extraction of Cd (II) and Pb (II) using a magnetic metal-organic framework, and their determination by FAAS, *Microchimica Acta*, 180(7-8), 589-597.
- Taghizadeh M., Asgharinezhad A.A., Pooladi M., Barzin M., Abbaszadeh A., Tadjarodi A., (2013). A novel magnetic metal organic framework nanocomposite for extraction and preconcentration of heavy metal ions, and its optimization via experimental design methodology, *Microchimica Acta*, 180(11-12), 1073-1084.
- Talooki E. F., Ghorbani M., Rahimnejad M., Lashkenari M. S., (2019). Investigating the effects of in-situ fabrication of a binder-free Co_3O_4 -polyaniline cathode towards enhanced oxygen reduction reaction and power generation of microbial fuel cells, *Synthetic Metals*, 258, 116225.
- Temkin M., Pyzhev V., (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, *Acta Physiochim URSS*, 12, 217–222.
- Tian S., Xu S., Liua J., He C., Xiong Y., Feng P. (2019). Highly efficient removal of both cationic and anionic dyes from wastewater with a water-stable and eco-friendly Fe-MOF via host-guest encapsulation, *Journal of Cleaner Production*, 239, 117767.

- Tokaloğlu Ş., Yavuz E., Demir S., Patat Ş., (2017). Zirconium-based highly porous metal-organic framework (MOF-545) as an efficient adsorbent for vortex assisted-solid phase extraction of lead from cereal, beverage and water samples, *Food Chemistry*, 237, 707-715.
- Tseng R. L., Wu F. C., Juang R. S., (2010). Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41(6), 661–669.
- Vartuli J. C., Degnan T. F. Jr., (2007). Applications of mesoporous molecular sieves in catalysis and separations. In: Jirí Čejka H. V. B. A. C., Ferdi S. (eds) *Studies in surface science and catalysis*. Elsevier, Amsterdam, pp 837–854.
- Vijayaraghavan K., Padmesh T., Palanivelu K., Velan M. (2006). Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models, *Journal of Hazardous Materials*, 133, 304-308.
- Vuković G. D., Marinković A. D., Čolić M., Ristić M. Đ., Aleksić R., Perić-Grujić A. A., Uskoković P. S. (2010). Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes, *Chemical Engineering Journal*, 157, 238-248.
- Wang J. L., Chen C., (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review, *Biotechnology Advances*, 24(5), 427-451.
- Wang L. K., Tay J. H., Tay S. T. L., Hung Y. T., (2010). *Handbook of Environmental Bioengineering*, Springer Science and Business Media, vol. 11, p. 375.
- Wang Y., Xie J., Wu Y., Hu X., (2014). A magnetic metal-organic framework as a new sorbent for solid-phase extraction of copper (II), and its determination by electrothermal AAS, *Microchimica Acta*, 181(9-10), 949-956.
- Wang, C., Liu, X., Chen, J. P., Li, K. (2015). Superior removal of arsenic from water with zirconium metal-organic framework UiO-66, *Scientific Reports*, 5, 16613.
- Wriedt M., “Joe” Zhou H. C., (2012). Systematic investigations on magneto-structural correlations of copper(II) coordination polymers based on organic ligands with mixed carboxylic and nitrogen-based moieties, *Dalton Transactions*, 41, 4207-4216.

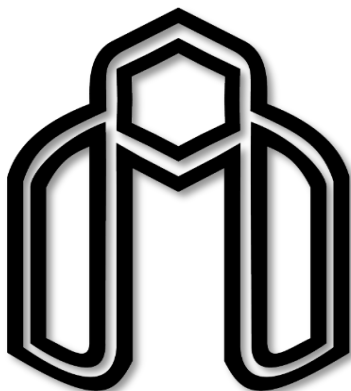
- Xiao C., Lin J., (2020). PAMPS-graft- $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ multiwalled nanotubes as a novel nano-sorbent for the effective removal of Pb (ii) ions, *RSC Advances*, 10(13), 7619-7627.
- Xiong Y.Y., Li J.Q., Gong L.L., Feng Feng X., Meng L.N., Zhang L., M Pan Pan., Luo M.B., Luo F., (2017). Using MOF-74 for Hg^{2+} removal from ultra-low concentration aqueous solution, *Journal of Solid State Chemistry*, 246, 16–22.
- Yang C., Wu Sh., Cheng J., Chen Y., (2016). Indium-based metal-organic framework/graphite oxide composite as an efficient adsorbent in the adsorption of rhodamine B from aqueous solution, *Journal of Alloys and Compounds*, 687, 804-812.
- Yang J., Qiu K., (2010). Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal, *Chemical Engineering Journal*, 165, 209-217.
- Yin N., Wang K., Wang L., Li Z., (2016). Amino-functionalized MOFs combining ceramic membrane ultrafiltration for Pb (II) removal, *Chemical Engineering Journal*, 306, 619–628.
- Yoon S., Calvo J., So M. (2019). Removal of acid orange 7 from aqueous solution by metal-organic frameworks, *Crystals*, 9(1), 17.
- Yu C., Shao Z.C., Liu L.L., Hou H., (2018). Efficient and Selective removal of copper(II) from aqueous solution by a highly stable hydrogen-bonded metal–organic framework, *Crystal Growth and Design*, 18(5), 3082-3088.
- Zeng S., Duan S., Tang R., Li L., Liu C., Sun D., (2014). Magnetically separable $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ nanoparticles as an effective adsorbent for dye removal: synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for dye adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 258, 218-228.
- Zhang C. F., Qiu L. G., Ke F., Zhu Y. J., Yuan Y. P., Xu G. S., Jiang X., (2013). A novel magnetic recyclable photocatalyst based on a core–shell metal–organic framework $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MIL-100 (Fe)}$ for the decolorization of methylene blue dye, *Journal of Materials Chemistry A*, 1(45), 14329-14334.

- Zhang Y., Jiang D., Wang Y., Zhang T. C., Xiang G., Zhang Y. X., Yuan S., (2020). Core–Shell Structured Magnetic γ -Fe₂O₃@ PANI Nanocomposites for Enhanced As (V) Adsorption, Industrial & Engineering Chemistry Research, 59(16), 7554-7563.
- Zhou Z.-Y., Tian N., Li J.-T., Broadwell I., Sun, S.-G., (2011). Nanomaterials of high surface energy with exceptional properties in catalysis and energy storage, Chemical Society Reviews, 40, 4167-4185.
- Zhu B.-J., Yu X.-Y., Jia Y., Peng F.-M., Sun B., Zhang M.-Y., Luo T., Liu J.-H., Huang X.-J., (2012). Iron and 1, 3, 5-benzenetricarboxylic metal–organic coordination polymers prepared by solvothermal method and their application in efficient As (V) removal from aqueous solutions, The Journal of Physical Chemistry C, 116(15), 8601-8607.

Abstract

In present research, feasibility of removal of heavy metals including lead and chromium from wastewater using metal-organic framework (MOF) nanoadsorbent was investigated. For this purpose, firstly, MIL-100(Fe) and MIL-100(Fe)/PANI composite was efficiently synthesized by hydrothermal method. Then, structural, chemical and morphological properties of the synthesized adsorbents were specified by different experimental techniques including XRD, FTIR, SEM, EDS and adsorption isotherms of N₂ at 77 K (BET). The analyses confirmed an octahedral-shaped structure for MIL-100(Fe) and indicated that PANI nanofibers were grown inside the pores and on the surfaces of MIL-100(Fe). Also, relatively high special surface values (BET) of 1843.9 and 261.29 m²·g⁻¹ n respectively, for MIL and composite were obtained. Additionally, the adsorption behavior of lead(II) and chromium(VI) was investigated using kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters. Equilibrium analysis exhibited that the maximum uptake capacity using MIL-100(Fe) for lead(II) was 23.46 mg g⁻¹ based on sips model and for chromium(VI) was 30.45 mg g⁻¹ by Langmuir isotherm. While, the highest uptake capacity of composite were achieved 81.76 and 72.37 mg g⁻¹ based on sips model for lead and chromium, respectively. The sorption kinetics of lead with MIL followed the pseudo 1st order model, while for chromium(VI) followed both pseudo 1st order and pseudo 2nd order models. Whereas, the adsorption kinetics with composite followed the pseudo 2nd order model for both metals. Thermodynamic conclusions confirmed the sorption of each two metals by MIL was a non-spontaneous process and for nanocomposite was spontaneous. Meanwhile, dominant adsorption mechanisms based on activation energy by MIL were distinguished to be chemical (ion-exchange) and physisorption for lead(II) and chromium(VI), respectively. But, the sorption mechanism of two metals by composite was physical.

Keywords: Heavy metals, Wastewater, Lead, Chromium, adsorption, Nanoadsorbent, Metal-organic framework (MOF), Composite



Shahrood University of Technology
Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics
MSc Thesis in Mineral Processing Engineering

**Investigating the feasibility of removal of heavy metals from
aqueous solutions and wastewater using metal-organic framework
(MOF) nanoadsorbent**

By: Mojtaba Forghani Sharanlu

Supervisor: Dr. Asghar Azizi

February 2021