

بررسی الگو هم‌دما و سینتیک جذب یون آرسنات از محلول آبی با جاذب ZIF-8 تهیه شده به روش آب‌گرمایی

زهرة روستان^۱، علی‌مراد رشیدی^{۲*} و مهدی برقی^۳

۱ - دانشجوی دکتری گروه تخصصی مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۲ - استاد مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات فناوری‌نانو و کربن، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۳ - استاد مهندسی محیط زیست، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

دریافت: مهر ۱۳۹۶، بازنگری: بهمن ۱۳۹۶، پذیرش: اسفند ۱۳۹۶

چکیده: در این پژوهش چارچوب آلی-فلزی ژئولیتی ایمیدازولات هشت (ZIF-8) به‌عنوان یک جاذب جدید برای حذف یونهای آرسنات از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. ذره‌های بلوری ZIF-8 به‌صورت موفقیت‌آمیز با استفاده از روش آب‌گرمایی و با اعمال عامل دما ساخته شد. تعیین مشخصه‌های جاذب با استفاده از روش‌های جذب نیتروژن، پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه و میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. اثر متغیرهای غلظت اولیه یون‌های فلزی، مقدار جاذب، زمان تماس و pH مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، تطابق فرایند جذب از معادله‌های فروندلنیچ، لانگمویر و سینتیک شبه درجه اول و دوم مورد مطالعه قرار گرفت. سطح فعال ZIF-8 برپایه معادله BET، ۱۳۰۳ مترمربع بر گرم به‌دست آمد و اندازه نانوذره‌های نمونه ۷۰ تا ۱۵۰ نانومتر بود. داده‌های هم‌دما و سینتیک جذب آرسنات بر ZIF-8 به ترتیب با الگو لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۷۹ و سینتیک شبه درجه دوم خطی نوع دوم با ضریب همبستگی ۰/۹۶۳ تطابق داشت. در شرایط بهینه، بیشترین ظرفیت جذب یون آرسنات ۶۹/۳۶ میلی گرم به ازای هر گرم جاذب بود. نتایج به‌دست آمده از این مطالعه نشان داد که جاذب ZIF-8 توانایی بالایی در جذب یون‌های آرسنات بدون نیاز به اصلاح pH از آب‌های آلوده دارد.

واژه‌های کلیدی: ذرات بلوری ZIF-8، حذف آرسنات، هم‌دما، سینتیک، محلول آبی

مقدمه

دو فرم آلی و معدنی یافت می‌شود، اما آرسنیک معدنی فرم غالب در آب‌های طبیعی است و دارای سمیت بیشتری در مقایسه با فرم آلی آن است. آرسنیک معدنی به‌طور معمول در دو حالت اکسایش سه ظرفیتی (آرسنیت) و پنج ظرفیتی (آرسنات) یافت می‌شود. با وجود این که آرسنیت دارای سمیت بیشتری در محیط‌های آبی است اما

مسئله آلودگی آب‌های طبیعی با آرسنیک یکی از دغدغه‌های محیط زیستی در سطح جهان است. زیرا آب‌های آلوده به آرسنیک به علت سمیت بالای این فلز می‌توانند خطرات و ریسک‌های زیادی برای سلامتی انسان به همراه داشته باشند. این عنصر در محیط به

آرسنات فرم غالب در محیط‌های اکسیدکننده است [۲ و ۱]. سازمان جهانی بهداشت (WHO) و آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا (USEPA) استاندارد ۱۰ میکروگرم در لیتر در سال ۲۰۰۶ برای آرسنیک در منابع آب آشامیدنی تعیین کرده است [۳]. بزرگ‌ترین تهدید برای سلامتی انسان مربوط به مصرف آب‌های زیرزمینی آلوده به آرسنیک است. مقدار بالایی از غلظت آرسنیک در آب‌های زیرزمینی بسیاری از کشورها مانند آرژانتین، بنگلادش، چین، هند، مکزیک، ویتنام و آمریکا گزارش شده است [۴]. قرار گرفتن در معرض آرسنیک به مدت طولانی حتی در مقادیر کم باعث افزایش خطر ابتلا به سرطان پوست، کلیه، مثانه و ریه می‌شود [۵ تا ۷]. در نتیجه برای کاهش خطرها و ریسک‌های سلامتی ناشی از آرسنیک در سامانه‌های آبی، توسعه فناوری و فرایندهای خلاقانه برای حذف آرسنیک از آب‌های آلوده دارای اهمیت بسزایی است. تاکنون فناوری‌های متفاوتی مانند ته‌نشینی شیمیایی، انعقاد، اسمز معکوس، تعویض یونی، صافش و غشاء برای حذف آرسنیک مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۸ تا ۱۰]. این فناوری‌ها بسیار پرهزینه، پیچیده و با کارایی پایین هستند. بنابراین، انتخاب یک فناوری اقتصادی، کارآمد و قابل اعتماد برای حذف آرسنیک الزامی است. فرایند جذب به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند هزینه پایین، سادگی فرایند، عملکرد آسان و تولید فرآورده‌های ثانویه با سمیت کمتر به‌عنوان یکی از بهترین روش‌های پاکسازی به حساب می‌آیند [۱۱]. تاکنون جاذب‌های متفاوتی مانند آلومینا [۱۲]، کربن فعال [۱۳ و ۱۴]، آهن اکسید [۱۵ و ۱۶]، زئولیت [۱۷] و رس [۱۸] برای حذف آرسنیک بررسی شده‌اند، هر چند که توانایی جذب جاذب‌های رایج به دلیل دارا بودن ساختارهای حفره‌ای نامنظم و ویژگی شیمیایی آن‌ها محدود است [۱۹]. همچنین، چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) که به‌عنوان بسپارهای کئوردیناسیونی متخلخل، گروه جدیدی از مواد با تخلخل بالا هستند که به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند سطح مؤثر بالا (بالای ۷۰۰۰ مترمربع بر گرم)، ساختارهای حفره‌ای قابل تنظیم، تبلور زیاد و لیگاند‌های آلی قابل طراحی، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۲۰ و ۲۱]. ترکیب‌های ZIFs گروه جدید دیگری از مواد متخلخل بلوری و

زیر مجموعه‌ای از MOFs ها هستند که ریختی شبیه زئولیت‌ها دارند و دارای مجموعه‌ای از ویژگی‌های هر دو گروه زئولیت و MOFs ها هستند. تنوع در ساختار و حفره، ساختار قابل تعدیل و اصلاح، سطح ویژه بالا، پایداری شیمیایی و گرمایی بالا [۲۲ و ۲۳] موجب شده‌اند تا این مواد قابلیت به‌کارگیری متفاوت مانند ذخیره‌سازی و جداسازی گازها، کاتالیست‌ها، حسگرهای شیمیایی و دیگر کاربردهای مفید در نانوفناوری را داشته باشند [۲۴ تا ۲۷]. در میان ترکیب‌های ZIFs بر بلورهای ZIF-8 مطالعات بیشتری صورت گرفته است [۲۸]. دو جزء اصلی در ساخت بلورهای ZIF-8، منبع فلزی روی و لیگاند آلی ۲-متیل ایمیدازولات (HMIM) پل‌ساز است. ذره‌های ZIF-8 دارای ریختی مانند SOD هستند و از ذره‌های درشت با اندازه ۱۱٫۶ نانگستروم تشکیل شده‌اند که این حفره‌ها از طریق روزنه‌های ریزی با اندازه ۳٫۴ نانگستروم قابل دسترس هستند [۲۹]. این مواد پایداری گرمایی عالی (تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) و مقاومت قابل توجه در برابر آب و حلال‌های آلی در حال جوش مانند بنزن، متانول از خود نشان می‌دهند [۳۰]. ذره‌های بلوری ZIF-8 می‌توانند به دلیل داشتن حجم تخلخل بالا، پایداری شیمیایی بالا و طبیعت آب‌گریز به‌عنوان یک جاذب جذاب برای حذف یون‌های آرسنات به‌کاربرده شود.

در این پژوهش، امکان‌پذیری حذف یون‌های فلزی آرسنات از طریق فرایند جذب با ذره‌های بلوری ZIF-8 به‌صورت سیستماتیکی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، تأثیر pH، غلظت یون‌های فلزی، مقدار جاذب و زمان تماس در فرایند جذب بررسی شد. داده‌های آزمایش با الگوهای لانگمویر و فروندلیچ و سینتیک جذب واکنش، نیز برای مشخص کردن شیمیایی یا فیزیکی بودن فرایند، با الگوهای شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده می‌توانند دیدگاه جدیدی را برای کاربرد ترکیب‌های MOFs در تیمار آب‌های آلوده فراهم کند.

بخش تجربی

مواد

در این پژوهش، روی نیترات ۶ آبه، ۲-متیل ایمیدازولات،

استاندارد KBr در هوای خشک و در دمای محیط در گستره ۵۵ تا 4000 cm^{-1} مشخص شد. مساحت سطح و حجم حفره‌های جذب با کمک جذب گاز نیتروژن در دمای ۷۷K با دستگاه میکرومتریک ASAP۲۰۲۰ ساخت کشور آمریکا به ترتیب از روش جذب و واجذب نیتروژن BET و روش t-plot محاسبه شد. پیش از اندازه‌گیری، نمونه‌ها در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت گاززدایی (degassing) شدند. غلظت یون‌های فلزی آرسنات با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی PU9100X PHILiPs ساخت کشور انگلستان اندازه‌گیری شد.

آزمایش‌های جذب

تمام آزمایش‌های جذب در سامانه ناپیوسته و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. پیش از انجام آزمایش‌های جذب، به منظور جلوگیری از تراکم و تجمع ذره‌های نمونه، تعلیق ZIF-8 به مدت ۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد. آزمایش سینتیک جذب در ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری شامل ۵۰ میلی‌لیتر محلول فلزی آرسنات انجام شد. غلظت اولیه آرسنات در محلول ۱، ۳۰، ۵۰، ۸۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم بود. pH محلول آرسنات با استفاده از سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار در مقادیر متفاوت ۳، ۵، ۶، ۷، ۸ و ۹ تنظیم شد. برای تعیین جرم بهینه جذب، مقادیر متفاوت ۰/۱۲۵، ۰/۲۵، ۰/۵ و ۰/۷۵ گرم در لیتر جذب به محلول افزوده و محلول تهیه شده با شدت ۱۷۰ rpm و به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد. سپس، مقدار مشخصی از نمونه تعلیق در فواصل زمانی مشخص برداشت و مقدار غلظت آرسنات حذف شده اندازه‌گیری شد. هر آزمایش هم‌دمای جذب با سه بار تکرار انجام و مقدار میانگین گزارش شد. آزمایش سینتیک جذب در ظروف آزمایشگاهی حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آرسنات انجام گرفت. غلظت اولیه آرسنات و pH محلول به ترتیب ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۷ در نظر گرفته شد. پس از افزودن مقدار ۰/۵ گرم بر لیتر جذب به ظروف نمونه، محلول تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت در شدت ۱۷۰ rpm هم‌زده شد و در فواصل زمانی ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰، ۳۰۰، ۳۶۰، ۴۲۰ دقیقه مقدار مشخصی از

سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید ۳۷ درصد و نمک سدیم آرسنات از شرکت مرک خریداری شدند. محلول استاندارد ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر یون‌های فلزی آرسنات، از طریق حل کردن مقدار معینی از نمک سدیم آرسنات ($\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) در آب بدون یون تهیه شد. pH اولیه محلول یون‌های فلزی با استفاده از سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید ۱ مولار در مقادیر دلخواه تنظیم شد.

آماده‌سازی جاذب ZIF-8

ذره‌های بلوری ZIF-8 به روش آب‌گرمایی و اعمال عامل دما و زمان تهیه شد. به این منظور، مقدار ۰/۲۹ گرم روی نترات (۲/۵ میلی‌مول) در ۱۰ میلی‌لیتر آب بدون یون حل شد و به محلول حاوی ۴/۴۵ گرم لیگاند آلی ۲- متیل ایمیدازولات HMIM (۰/۱۵ مول) در ۷۰ میلی‌لیتر آب بدون یون افزوده شد و به مدت ۵ دقیقه در دمای محیط در دور ۳۵۰ rpm هم‌زده شد. سپس، مخلوط به دست آمده به اتو کلاو فولادی ضدزنگ ۱۰۰ میلی‌لیتری انتقال داده شد و گرمادهی اتو کلاو در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲۴ ساعت در آن انجام شد. پس از سرد شدن تدریجی اتو کلاو در دمای محیط، ماده به دست آمده پس از چندین بار در دستگاه گریزان در دور ۱۰۰۰۰ rpm به مدت ۲۰ دقیقه و چندین بار شستشو با متانول و آب بدون یون به مدت یک شب در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

شناسایی

ریخت‌شناسی و ترکیب عنصری ذره‌های بلوری ZIF-8 با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مجهز به تجزیه‌گر EDS ساخت شرکت TESCAN الگو MIRAS بررسی شد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه با دستگاه XRD ساخت کشور آلمان الگو 3003PTS با استفاده از تشعشع $\text{CuK}\alpha$ با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم و با زاویه 2θ بین ۵ تا ۵۰ درجه تعیین شد. گروه‌های عاملی نمونه جذب با استفاده از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه FT-IR با دستگاه NEXUS ۸۷۰ به روش

فاز محلول پس از جذب سطحی برحسب میلی‌گرم بر لیتر و q_m و K_L ثابت‌های لانگمویر هستند که از رسم نمودار خطی $\frac{C_e}{q_e}$ در مقابل C_e و مشخص کردن شیب و عرض از مبدأ آن به دست می‌آیند. هم‌دما جذب چندلایه برای سطوح ناهمگن با معادله هم‌دما فروندلیچ به صورت معادله ۴ بیان می‌شود [۳۴]

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

در این معادله، q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل برحسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده برحسب میلی‌گرم بر لیتر و K و n ثابت‌های فروندلیچ هستند، که از رسم نمودار $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ به دست می‌آیند. به این ترتیب که با ترسیم مقادیر $\log q_e$ (بر روی محور y) نسبت به مقادیر $\log C_e$ (روی محور x) خط راستی به دست خواهد آمد که دارای شیب $\frac{1}{n}$ و عرض از مبدأ $\log K_f$ است.

سینتیک‌های جذب

افزون بر بررسی‌های تعادل، سینتیک جذب نیز در یک فرایند جذب از اهمیت برخوردار است. معادله‌های متفاوتی به منظور بررسی رفتار سینتیکی جذب استفاده شده است که پرکاربردترین آن‌ها، معادله شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم است.

سینتیک شبه مرتبه اول^۲

در الگو سینتیک مرتبه اول فرض بر این است که سرعت تغییرات برداشت جسم حل شونده با زمان به طور مستقیم متناسب با تغییرات در غلظت اشباع و مقدار برداشت جاذب با زمان است. فرم خطی سینتیک مرتبه اول به صورت زیر نشان داده می‌شود. فرم خطی سینتیک مرتبه اول به صورت زیر نشان داده می‌شود [۳۵].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (5)$$

محلول برداشته و از صافی غشایی با اندازه روزنه ۰/۲۲ میکرومتر عبور داده شد. غلظت باقی‌مانده یون‌های فلزی آرسنات با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) الگو ES-۷۳۰۰ ساخت شرکت Perkin Elmer آمریکا تعیین شد. برای محاسبه ظرفیت جذب تعادلی جذب از معادله ۱ استفاده شد [۳۱].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

که در این معادله q_e مقدار فلز جذب شده به ازای واحد وزن، C_0 غلظت اولیه یون‌های فلزی در محلول برحسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت تعادلی یون‌های فلزی در محلول برحسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول برحسب میلی‌لیتر و W وزن جاذب برحسب گرم است. درصد حذف آرسنات از محلول اولیه از معادله ۲ محاسبه شد [۳۲].

$$\text{Removal (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

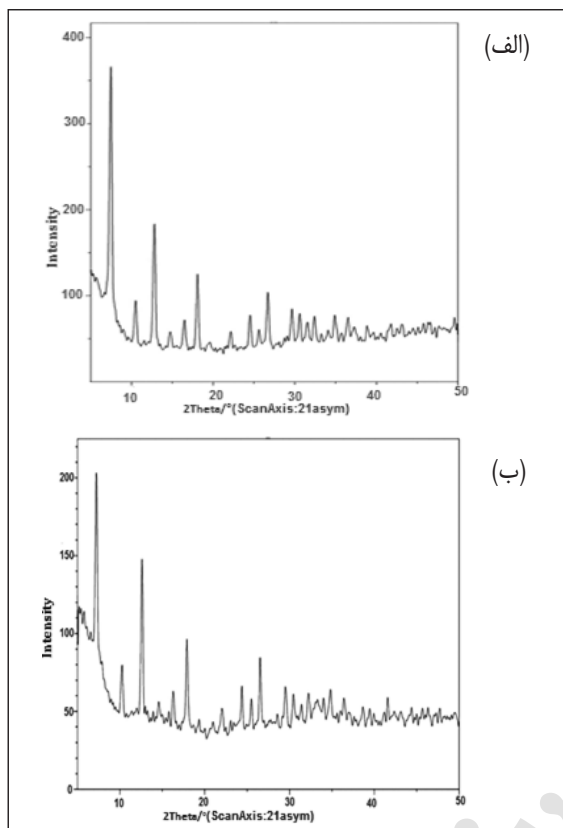
جذب هم‌دما

ویژگی‌های جذب به طور معمول با هم‌دماهای تعادلی جذب توصیف می‌شود. در این بررسی جذب تعادلی آرسنات با ذره‌های بلوری ZIF-8 با استفاده از هم‌دما لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. الگو جذب هم‌دما لانگمویر مربوط به جذب تک لایه‌ای است و فرض می‌شود سطح جاذب جایگاه‌هایی با انرژی مساوی دارد که هر مولکول جذب‌شونده تنها به یک جایگاه اختصاص داده می‌شود و جذب برگشت‌پذیر بوده و یک حالت تعادلی قابل دستیابی است. معادله لانگمویر در معادله ۳ بیان شده است [۳۳]:

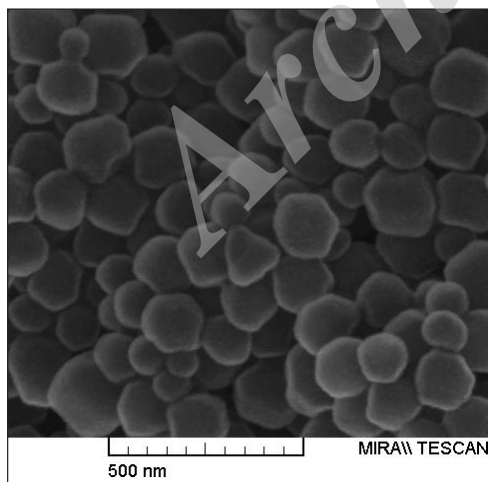
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

در این معادله، q_e مقدار ماده جذب‌شونده در واحد جرم جاذب برحسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده در

1. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) 2. Pseudo-first-order



شکل ۱ الگوهای XRD ذره‌های بلوری ZIF-8 (الف) پیش از جذب و (ب) پس از جذب



شکل ۲ تصویر SEM جاذب ZIF-8

1. Pseudo-second-order

سینتیک شبه درجه دوم^۱

در الگو سینتیکی مرتبه دوم فرض بر این است که فرایند جذب قابل کنترل با جذب شیمیایی است. چهار نوع روش خطی برای سینتیک مرتبه دوم [۳۶ و ۳۷] به منظور بررسی جذب روی آرسنات ZIF-8 به کار گرفته شد که در جدول ۱ آمده‌اند.

جدول ۱ چهار نوع معادله خطی برای سینتیک مرتبه دوم

معادله	نوع معادله
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{Kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t$	نوع I یا هو*
$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{1}{Kq_e^2}\right)\frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$	نوع II
$q_t = q_e - \left(\frac{1}{Kq_e^2}\right)\frac{q_t}{t}$	نوع III
$\frac{q_t}{t} = Kq_e^2 - Kq_e^2q_t$	نوع IV

Ho *

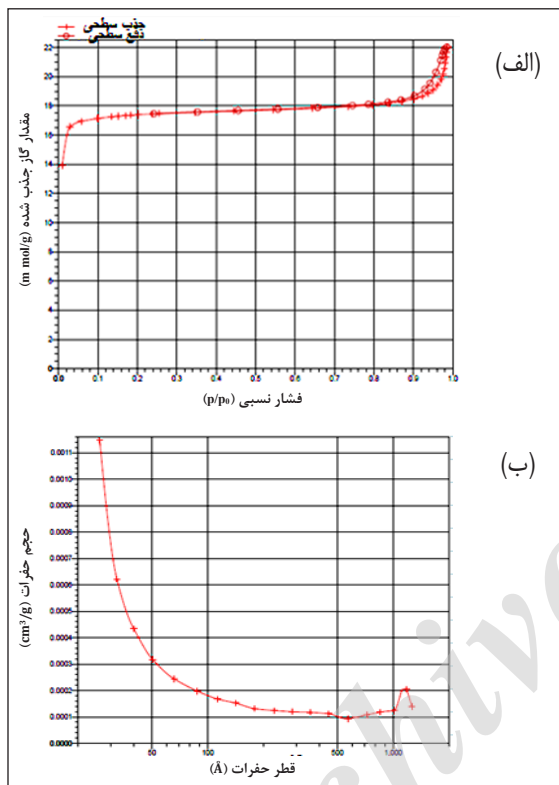
نتیجه‌ها و بحث

ویژگی‌های ذره‌های بلوری ZIF-8

الگوی XRD نمونه‌های ZIF-8 در شکل ۱ نشان داده شده است. الگوی نمایش داده شده نشان می‌دهد که شدت بلورینگی در ZIF-8 تهیه شده بالاست. الگوی XRD به دست آمده مطابق با الگوهای به دست آمده از مطالعات گذشته است [۳۸ و ۳۹]. افزون به این، ذره‌های ZIF-8 ویژگی بلوری بودن خود را به خوبی پس از عمل جذب یون‌های آرسنات حفظ می‌کنند. اگرچه شدت پیک‌ها مربوط به ذره‌های ZIF-8 پس از عمل جذب اندکی نسبت به ذره‌های ZIF-8 خالص کاهش پیدا کرده‌اند، این کاهش ممکن است به علت جذب یون‌های فلزی آرسنات بر سطح ذره‌های بلوری ZIF-8 باشد.

تصاویر SEM به منظور ریخت‌شناسی ذره‌ها به کار گرفته می‌شود. در شکل ۲ تصویر SEM جاذب ZIF-8 نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است ذره‌های جاذب به‌طور کامل شش‌وجهی هستند و اندازه ذره‌ها بین ۷۰ تا ۱۵۰ نانومتر است. [۳۸]. طیف EDS نمونه جاذب در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، این طیف دلالت بر وجود یون فلزی آرسنات در سطح جاذب ZIF-8 پس از عمل جذب دارد.

سایر مطالعات است [۳۸ و ۵۷]. نتایج به‌دست آمده از بررسی جذب و واجذب نیتروژن در جدول ۳ نشان می‌دهد که ذره‌های بلوری ZIF-8 ساختاری با تخلخل و ناحیه سطحی بسیار بالا دارد.

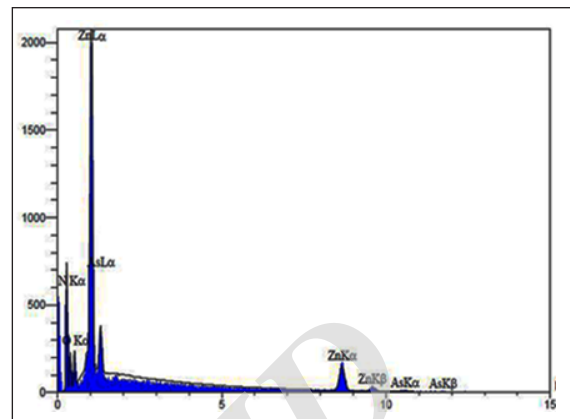


شکل ۴ هم‌دمای (الف) جذب و واجذب نیتروژن و (ب) توزیع اندازه حفره ZIF-8 نمونه BJH

جدول ۳ ویژگی‌های فیزیکی نمونه ZIF-8

نمونه	S_{BET} m^2/g	S_L m^2/g	V_{Total} m^3/g	V_{mic} m^3/g
ZIF-8	۱۳۰۳۷۴	۱۷۱۶۸	۰٫۷۲	۰٫۵۵

طیف FT-IR نمونه‌های ZIF-8 تهیه شده و ZIF-8 بارگذاری شده با یون‌های فلزی آرسنات در گستره ۴۵۰ تا cm^{-1} ۴۰۰۰ در شکل ۵ نشان داده شده است. برای نمونه

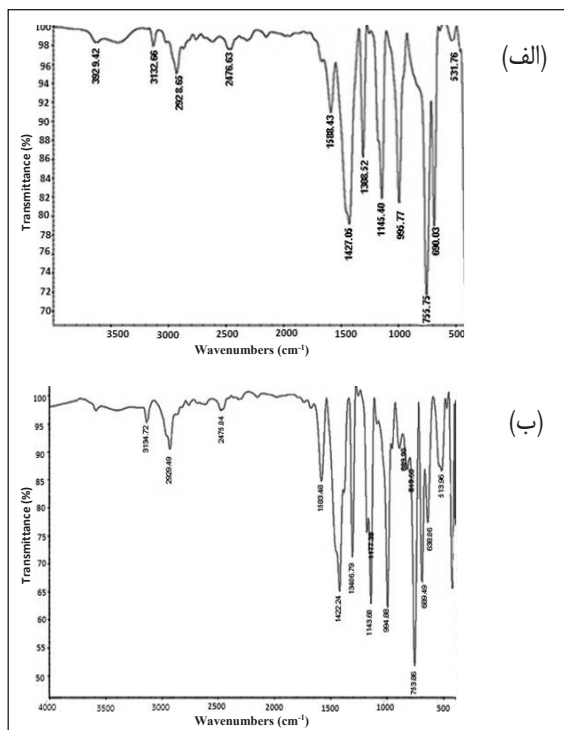


شکل ۳ طیف EDS مربوط به نمونه جذب ZIF-8 پس از جذب یون‌های فلزی آرسنات

جدول ۲ مقادیر کمی تجزیه عنصری EDS جذب ZIF-8 پس از جذب

عنصر	W%	A%
C	۳۵٫۸۴	۵۰٫۹۴
N	۲۶٫۶۸	۳۲٫۵۱
O	۸٫۵۶	۹٫۱۳
Zn	۲۴٫۷۸	۶٫۴۷
As	۴٫۱۳	۰٫۹۴

هم‌دما جذب و واجذب نیتروژن ذره‌های ZIF-8 در شکل ۴ نمایش داده شده است. هم‌دمای به‌دست آمده برای نمونه ZIF-8، هم‌دما نوع I است. افزایش در حجم نیتروژن جذب شده در فشارهای نسبی پایین $\frac{p}{p_0}$ نشان‌دهنده وجود ساختار میکروحفره در ماده است. دومین جذب در فشار نسبی بالا رخ داده که نشان‌دهنده وجود حفره‌های ماکرو در ساختار است. اندازه‌گیری مساحت سطح با جذب گاز نیتروژن و محاسبه روش BET انجام شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه‌های ZIF-8 مساحت سطحی بسیار بالایی دارد و به ازای هر گرم از نمونه، مساحتی برابر با ۱۳۳۰ متر مربع دارد. حجم کلی حفره‌های محاسبه شده با استفاده از روش plot-T نیز به ازای هر گرم از نمونه ۰٫۷۳ سانتی‌متر مکعب بود که ناحیه سطحی و حجم حفره‌های ماده ZIF-8 تهیه شده با روش آب‌گرمایی دارای مقدار بالاتری نسبت به مقادیر گزارش شده از



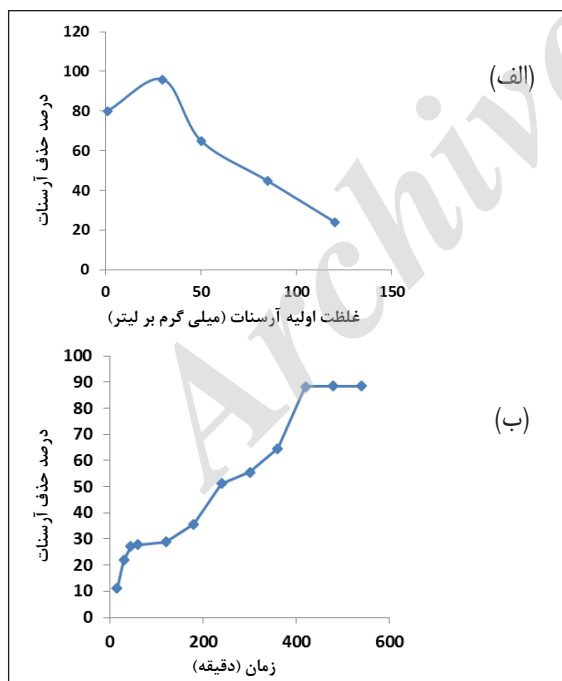
شکل ۵ طیف‌های FT-IR نمونه ZIF-8 (الف) پیش و (ب) پس از جذب یون‌های فلزی آرسنات

تأثیر pH بر مقدار جذب

یکی از عامل‌های مهم در فرایند جذب، pH اولیه محلول است. این عامل نقشی اساسی و مهم در تعیین جایگاه‌های پیوندی موجود بر سطح جاذب و در تعیین نوع گونه آرسنیک موجود در محلول دارد. با تعیین نقطه pH ایزوالکتریک (pHIEP) می‌توان به راحتی جذب آرسنات به وسیله جاذب در pH های متفاوت را بهینه و تفسیر کرد. برپایه مطالعات پیشین صورت گرفته، pH ایزوالکتریک تعیین شده برای ZIF-8، ۹٫۶ است [۳۹]. pH ایزوالکتریک تعیین کننده بار سطحی جاذب در مقادیر متفاوت است که در معادله با ZIF-8 در pH های زیر ۹٫۶ بار سطحی ذرات بلوری ZIF-8 مثبت است در حالی که در بالای ۹٫۶ بار سطحی شبکه منفی می‌شود [۳۹]. مقدار جذب یون‌های آرسنات بر جاذب به طور کامل به pH محلول بستگی دارد و بیشترین مقدار جذب آرسنات به وسیله جاذب در pH خنثی است (شکل ۶). زیرا در این pH بار سطحی شبکه جاذب مثبت است.

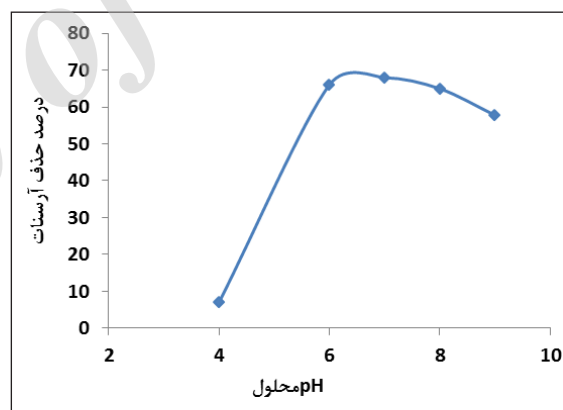
ZIF-8 خالص در شکل ۵ - الف نوارهای مشاهده شده در گستره ۲۵۰۰ تا ۳۰۰۰ cm^{-1} می‌تواند به گروه‌های عاملی O-H، N-H و C-H موجود در ذره‌های ZIF-8 مربوط باشد [۴۰]. نوارهای مشاهده شده در 3629 cm^{-1} و 3420 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه‌های عاملی OH آزاد و گروه‌های OH پیوند داده شده با هیدروژن است [۴۱]. نوارهای مشاهده شده در 2928 cm^{-1} و 2850 cm^{-1} به ترتیب مربوط به کشش C-H گروه متیل و کشش C-H گروه آروماتیکی در حلقه ایمیدازول است. نوار موجود در 1580 cm^{-1} مربوط به کشش C=N در حلقه ایمیدازول [۴۲] و نوار مشاهده شده در ناحیه 1678 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی N-H در لیگاند آلی ایمیدازول است [۴۳]. نوار قوی مشاهده شده در ناحیه 1427 cm^{-1} مربوط به کشش کل حلقه و نوارهای موجود در ناحیه 795 cm^{-1} و 690 cm^{-1} که به عنوان ناحیه اثر انگشت نیز شناخته می‌شود، مربوط به خمش بیرون صفحه‌ای حلقه ایمیدازول ($675-900 \text{ cm}^{-1}$) و نوارهای موجود در ناحیه بین 900 cm^{-1} و 935 cm^{-1} مربوط به خمش درون صفحه‌ای حلقه است [۴۴]. در شکل ۵-ب که طیف FT-IR نمونه ZIF-8 پس از عمل جذب را نشان می‌دهد، تغییرات قابل توجهی مشاهده می‌شود. جابه‌جایی در فرکانس نوارهای C-H، N-H و O-H نشان می‌دهد که عمل پیوند و واکنش گروه‌های عاملی با یون‌های فلزی آرسنات روی سطح بلورهای ZIF-8 رخ داده است. منطقی است که این گونه فرض شود که گروه‌های پروتونه شده به عنوان اسید لوئیس یک جایگاهی را برای تشکیل کمپلکس آرسنیک فراهم می‌کنند [۴۵]. پیک‌های ایجاد شده در 819 cm^{-1} و 889 cm^{-1} مربوط به کشش نوار AS-O است [۴۶ و ۴۷]. افزون بر این نوار جدید 1177 cm^{-1} ایجاد شده در کنار نوار 1144 cm^{-1} مربوط به تغییر کشش در پیوندهای C-N حلقه ایمیدازول به دلیل برهم‌کنش $\pi-\pi$ stacking یا پیوند الکترون‌های π حلقه ۵ ضلعی ایمیدازول با یون‌های آرسنات است. ظاهر شدن نوار در اطراف 478 cm^{-1} می‌تواند به جنبش پیوندی Zn-O پس از عمل جذب مربوط باشد که دلالت بر تشکیل کمپلکس Zn-As دارد [۴۸].

جایگاه‌های فعال کافی برای جذب وجود دارد ولی با افزایش غلظت آلاینده به دلیل افزایش یون‌های در حال رقابت برای واکنش با گروه‌های فعال سطحی و در نهایت کاهش جایگاه‌های فعال موجود در سطح جاذب و اشباع شدن آن‌ها درصد حذف کاهش می‌یابد [۵۰]. با افزایش غلظت اولیه یون‌های آرسنات در محلول، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. دلیل افزایش ظرفیت جذب این است که با وجود ثابت بودن تعداد جایگاه‌های فعال جاذب، هرچه غلظت اولیه زیادتر شود انتشار یون‌های فلزی به درون لایه مرزی بیشتر شده و یون‌های بیشتری جذب می‌شود. در شکل ۷-ب اثر زمان تماس بر حذف یون آرسنات از محلول آبی در غلظت اولیه ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش زمان تماس بین یون‌های آرسنات و جایگاه‌های فعال جاذب، بازده حذف افزایش می‌یابد. این شکل نشان می‌دهد که سرعت جذب یون‌های آرسنات با جاذب کند بوده و در مدت ۴۲۰ دقیقه به تعادل رسیده است [۳۹].



شکل ۷ اثر غلظت اولیه (الف) یون‌های فلزی آرسنات و (ب) زمان بر حذف یون آرسنات با جاذب ZIF-8 (۰٫۰۲۵ گرم جاذب در ۵۰ میلی‌لیتر محلول آرسنات، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH محلول برابر با ۷ و سرعت هم‌زدن ۱۷۰ دور بر دقیقه)

حذف آرسنات در pH برابر با ۷ نشان‌دهنده این هست که برای تیمار آب‌ها به‌ویژه آب‌های آشامیدنی هیچ نیازی به تنظیم pH نیست که این موضوع از نقطه نظر کاربردهای عملی بسیار مطلوب و با اهمیت است. با افزایش مقدار pH از گستره خنثی به سمت بازی، درصد حذف آرسنات از محلول (درصد آرسنات جذب شده به‌وسیله جاذب) به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد و این به دلیل کاهش تراکم بار مثبت سطح جاذب و تبدیل آن به بار منفی و دافعه الکترواستاتیکی ایجادشده بین ZIF-8 و آرسنات است [۴۹]. در شرایط اسیدی (در گستره ۲ تا ۶) با وجود مثبت بودن بار الکتریکی سطح جاذب، توانایی جذب جاذب به علت ناپایداری ZIF-8 در شرایط اسیدی و تخریب ساختار آن، کاهش می‌یابد. در گستره اسیدی غلظت بالایی از Zn^{2+} به درون محلول رها می‌شود که نشان‌دهنده حل شدن ذرات بلوری ZIF-8 است [۳۹].

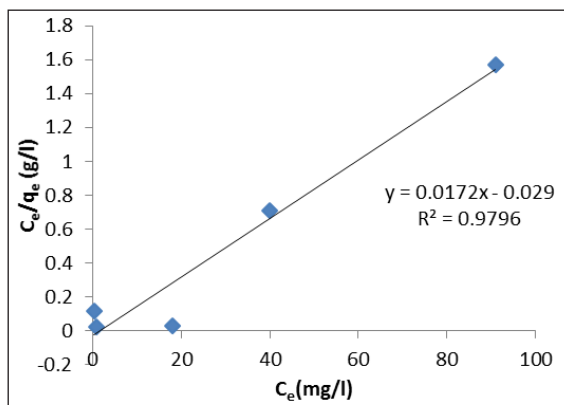


شکل ۶ اثر pH محلول بر حذف یون آرسنات به‌وسیله جاذب ZIF-8 (مقدار جاذب ۰٫۰۲۵ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر محلول آرسنات با غلظت ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت هم‌زدن ۱۷۰ دور بر دقیقه و زمان تماس ۴۲۰ دقیقه)

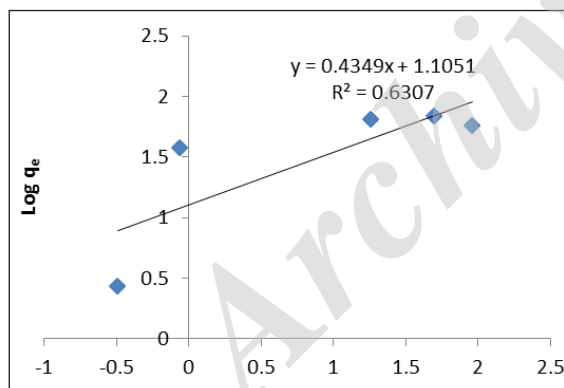
تأثیر غلظت اولیه فلز و زمان تماس بر شدت حذف آرسنات

توانایی جاذب ZIF-8 برای جذب یون‌های فلزی آرسنات با غلظت اولیه ۱، ۱۵، ۳۰، ۵۰، ۸۵ و ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر بررسی و نتایج آن در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۷-الف مشخص است با افزایش غلظت اولیه یون‌های آرسنات، بازده حذف کاهش می‌یابد. در غلظت‌های پایین آلاینده،

نتایج و اینکه الگوی لانگمویر دارای ضریب همبستگی بیشتری است، می‌توان نتیجه گرفت که این الگو برای فرایند جذب آرسنات مناسب‌تر است. پیرو نتایج به‌دست آمده از الگوی لانگمویر به این نتیجه می‌رسیم که جذب به‌صورت تک لایه رخ داده است. مقدار ثابت لانگمویر q_{max} و k_L به‌دست آمده از معادله نمودار C_e/q_{eq} در مقابل C_e و مقدار R^2 در جدول ۴ ارائه شده است.



شکل ۹ نمودار هم‌دما جذب لانگمویر



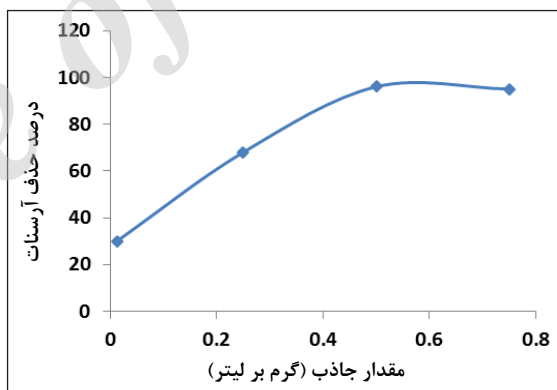
شکل ۱۰ نمودار هم‌دما جذب فروندلیچ

جدول ۴ مقادیر عامل‌های هم‌دما لانگمویر و فروندلیچ برای جذب آرسنات با جذب ZIF-8

الگو	عامل		
	R^2	K_f	$1/n$
فروندلیچ	۰٫۲۹۴	۱۲٫۶	۰٫۴
لانگمویر	۰٫۹۷۹	۶۶٫۳	۰٫۵۹

تأثیر مقدار جاذب بر مقدار جذب آرسنات از محلول

مقدار جاذب عاملی مهمی در تعیین ظرفیت جذب فلز بر جاذب است. با افزایش مقدار جاذب، جایگاه‌های فعال جذب برای یون‌های آرسنات افزایش یافته و در نتیجه مقدار جذب افزایش می‌یابد [۵۱]. همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده است با افزایش جرم جاذب از ۰٫۱۲۵ به ۰٫۷۵ گرم بر لیتر، بازده حذف افزایش ولی ظرفیت جذب کاهش یافته است. علت کاهش ظرفیت جذب این است که با افزایش جرم جاذب در محلول، برخی از جایگاه‌های فعال جذب به دلیل موانع فیزیکی و فضایی مسدود شده و جایگاه‌های فعال جذب در دسترس کاهش می‌یابد. در این مطالعه جرم جاذب بهینه ۰٫۵ گرم بر لیتر بود و از مقدار ۰٫۵ به ۰٫۷۵ گرم در لیتر، تغییر قابل توجهی در بازده جذب آرسنات مشاهده نشد.



شکل ۸ اثر مقدار جاذب بر حذف آرسنات با جذب ZIF-8 (۵۰ میلی‌لیتر محلول آرسنات با غلظت ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH برابر با ۷، سرعت هم‌زدن ۱۷۰ دور بر دقیقه و زمان تماس ۴۲۰ دقیقه)

الگوهای هم‌دما جذب

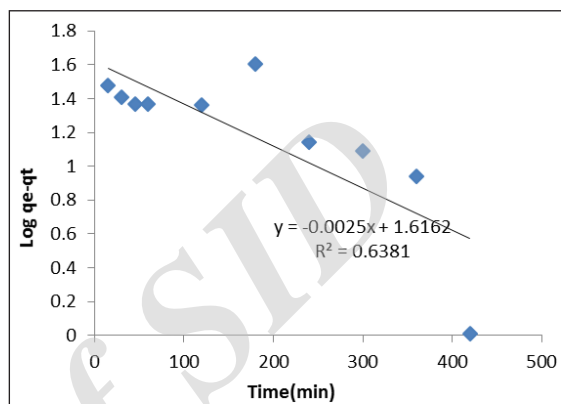
اطلاعات تعادلی به‌دست آمده از آزمایش‌های انجام شده نشان می‌دهد که فرایند با الگوی لانگمویر تناسب دارد. برپایه نمودارهای ۹ و ۱۰ ضریب R^2 تعیین‌کننده در جذب یون‌های آرسنات با استفاده از جاذب ZIF-8 برای الگوی لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب برابر با ۰٫۹۷۹۶ و ۰٫۶۳۰۷ است. با توجه به این

در نمودارهای مذکور مشخص کرد که الگو شبه مرتبه خطی دوم نوع دوم نسبت به شبه مرتبه اول داده‌های بهتری را توصیف می‌کند. مقادیر و ثابت‌های موردنظر در هر یک از الگوهای سینتیک استفاده شده در جدول ۵ داده شده است.

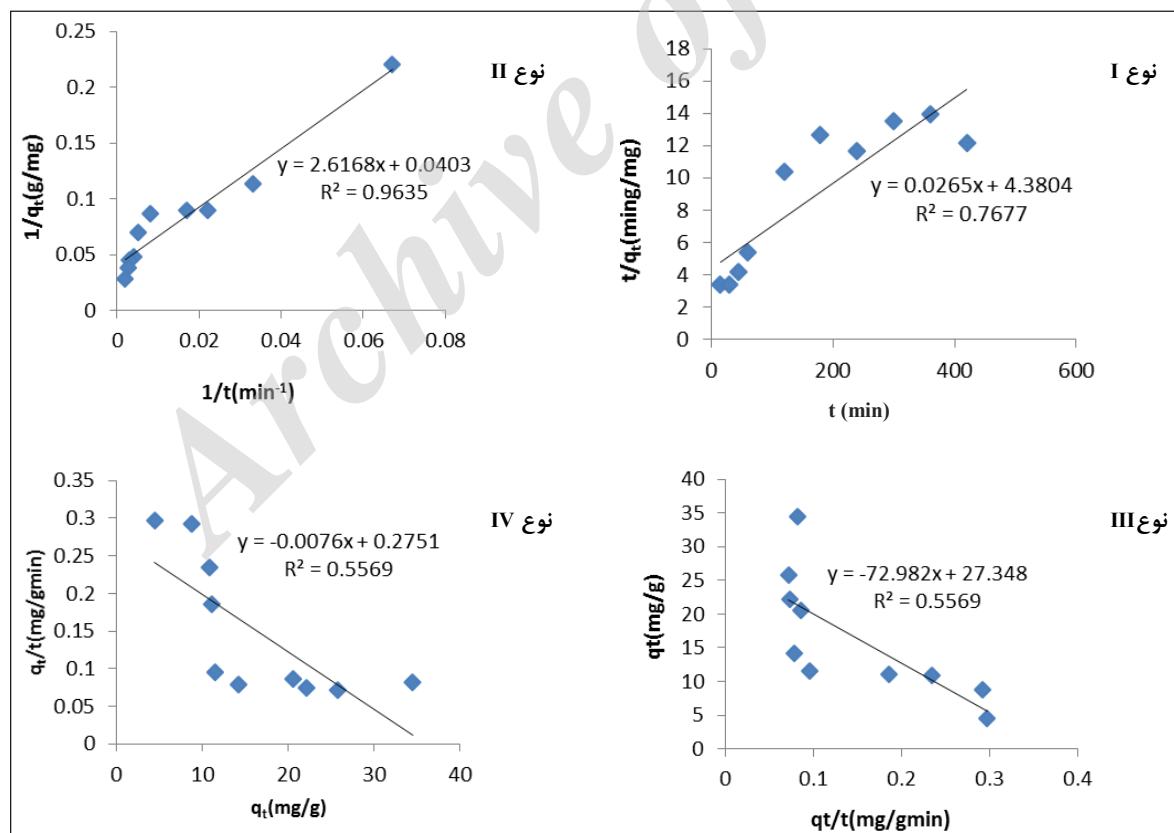
جدول ۵ عامل‌های معادله شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای حذف یون‌های آرسنات با جاذب ZIF-8

عامل				الگوهای سینتیک	
K (L/min)	K _i (gmg)	q _e (mg/g)	R ²		
---	۰٫۰۰۵۷	۴۱٫۳۲	۰٫۶۳۸	مرتبه اول	
۰٫۰۰۰۱	---	۳۷٫۷۰	۰٫۷۶۷	نوع I	مرتبه دوم
۰٫۰۰۰۶	---	۲۴٫۸۱	۰٫۹۶۳	نوع II	
۰٫۰۰۰۵	---	۲۷٫۳۵	۰٫۵۵۶	نوع III	
۰٫۰۰۰۲	---	۳۶٫۲۰	۰٫۵۵۶	نوع IV	

بررسی سینتیک فرایند جذب نمودارهای شکل‌های ۱۱ و ۱۲ برای بررسی سینتیک شبه مرتبه اول و دوم جذب سطحی آرسنات، با استفاده از ذرات بلوری ZIF-8 ترسیم شده است. مقایسه میزان ضرایب برازش خطوط



شکل ۱۱ منحنی سینتیک شبه درجه اول



شکل ۱۲ چهار نوع معادله خطی سینتیک مرتبه دوم برای جذب آرسنات بر جاذب ZIF-8

نتیجه گیری

در این پژوهش، ذرات بلوری ZIF-8 به روش آب گرمایی ساخته شد. نتایج به دست آمده از پژوهش حاضر نشان می دهد که ZIF-8 ساخته شده به دلیل داشتن مساحت سطح بالا، حجم بالایی حفرات و داشتن گروه های عاملی هیدروکسیل و آمین در سطح، جاذبی مؤثر و کاربردی برای حذف آرسنات از محلول آبی است. متغیرهایی از جمله، غلظت اولیه یون های فلزی آرسنات، مقدار جاذب و زمان تماس برای حذف یون های فلزی از محلول مؤثرند و حداکثر بازده حذف در شرایط تعادلی pH برابر با ۷ و غلظت اولیه ۳۰ میلی گرم در لیتر آرسنات و مدت زمان ۴۲۰ دقیقه به دست آمد. حداکثر بازده حذف مطابق با الگو لانگمویر برابر با ۹۸ درصد تعیین شد. در میان الگوهای شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم سینتیکی، الگو سینتیکی شبه درجه دوم خطی نوع دوم دارای بالاترین ضریب همبستگی ($R^2 = 0.963$) با نتایج حاصل از جذب بود. به طور کلی یافته های این پژوهش نشان می دهد که امکان استفاده از جاذب ZIF-8 برای حذف یون های فلزی آرسنات از محیط های آبی وجود دارد و افزودن بر این، جاذب پس از عملیات جذب می تواند بازیافت و دوباره در صنعت استفاده شود.

مقایسه نتایج این پژوهش با سایر مطالعات مشابه در حذف آرسنات

از محلول های آبی

به منظور درک بهتر از عملکرد و کار آبی جاذب ZIF-8 نتایج به دست آمده از پژوهش حاضر با برخی از مطالعات مشابه مقایسه شد. نتایج حاصل از هر یک از مطالعات در جدول ۶ ارائه شده است. همان گونه که مشخص است بیشینه ظرفیت جذب یون آرسنات به وسیله جاذب ZIF-8 از سایر جاذب های به کار گرفته شده در مطالعات دیگر بسیار بیشتر است.

جدول ۶ مقایسه ظرفیت جذب آرسنات بر جاذب ZIF-8 با دیگر جاذب ها

مرجع	qm(mg/g)	جاذب
[۵۲]	۰٫۶۸	زئولیت پوشش داده شده با آهن
[۵۳]	۲۲٫۴۷	پوسته کیتوسان - آهن
[۵۴]	۹٫۳۶	اکسید دوتایی Fe-Zr
[۵۵]	۵۳٫۹۰	اکسید دوتایی Fe-Mn
[۵۶]	۲۲٫۶۰	نانوذرات CuO
[۵۸]	۴٫۷۸	Fe ₃ O ₄
[۵۹]	۱۴٫۲۰	TiO ₂ تجاری
[۶۰]	۲۱٫۳۰	MIL-53(Fe)
این مطالعه	۶۹٫۳۰	ZIF-8

مراجع

- [1] Ng, J.C.; Wang, J.; Shraim, A.; Chemosphere 52, 1353-1359, 2003.
- [2] Carabante, I.; Grahn, M.; Holmgren, A.; Hedlund, J.; J. Colloid. Interface. Sci. 351, 523-531, 2010.
- [3] Mohan, D.; Pittman, C.U.; J. Hazard. Mater. 142, 1-53, 2007.
- [4] Argos, M.; Kalra, T.; Rathouz, P.J.; Chen, Y.; Pierce, B.; Parvez, F.; Islam, T.; Ahmed, A.; Rakibuz-Zaman, M.; Hasan, R.; Sarwar, G.; Slavkovich, V.; vanGeen, A.; Graziano, J.; Ahsan, H.; Lancet. 376, 252-258, 2010.
- [5] Jomova, K.; Jenisova, Z.; Feszterova, M.; Baros, S.; Liska, J.; Hudecova, D.; Rhodes, C.J.; Valko, M.; J. Appl. Toxicol. 31, 95-107, 2011.
- [6] Choong, T.S.Y.; Chuah, T.G.; Robiah, Y.; Gregory Koay, F.L.; Azni, I.; Desalin. 217, 139-166, 2007.
- [7] Duker, A.A.; Carranza, E.J.M.; Hale, M.; Environ. Int. 31, 631-641, 2005.
- [8] Aderhold, D.; Williams, C.J.; Edyvean, R.G.; J. Bioresour. Technol. 58, 1-6, 1996.
- [9] Hu, X.; Lam, F.L.Y.; Cheung, L.M.; Chania,

- K.F.; Zhao, X.S.; Lu, G.A.; Catal. Today 68, 129-133, 2001.
- [10] Hesampour, M.; Krzyzaniak, A.; Nystrom, M.; Desalin. 222, 212-221, 2008.
- [11] Mohan, D.; Pittman, C.U.; J. Hazard. Mater. 142, 1-53, 2007.
- [12] Han, C.; Li, H.; Pu, H.; Yu, H.; Deng, L.; Huang, S.L.; Uo, Y.; Chem. Eng. J. 217, 1-9, 2013.
- [13] Zhang, Q.L.; Lin, T.C.; Chen, X.; Gao, N.Y.; J. Hazard. Mater. 148, 671-678, 2007.
- [14] Oliveira, D.Q.L.; Gonçalves, M.; Oliveira, L.C.A.; Guilherme, L.R.G.; J. Hazard. Mater. 151, 280-284, 2008.
- [15] Giménez, J.; Pablo, J.; Martínez, M.; Rovira, M.; Valderrama, C.; J. Colloid. Interface. Sci. 348, 293-297, 2010.
- [16] Sun, X.; Hu, C.; Hu, X.; Qu, J.; Yang, M.; J. Chem. Technol. Biotechnol. 88, 629-635, 2013.
- [17] Swarnkar, V.; Tomar, R.; J. Dispers. Sci. Technol. 33, 913-918, 2012.
- [18] Anjum, A.; Lokeswari, P.; Kaur, M.; Datta, M.; J. Anal. Sci. Methods Instrum. 1, 25-30, 2011.
- [19] Veličković, Z.; Vuković, G.D.; Marinković, A.D.; Moldovan, M.S.; Perić-Grujić, A.A.; Uskoković, P.S.; Ristić, M. Đ.; Chem. Eng. J. 181, 174-181, 2012.
- [20] Li, J.R.; Sculley, J.; Zhou, H.C.; Chem. Rev. 112, 869-932, 2011.
- [21] Zhou, H.C.; Long, J. R.; Yaghi, O.M.; Chem. Rev. 112, 673-674, 2012.
- [22] Park, K.S.; Ni, Z.; Côté, A.P.; Choi, J.Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F.J.; Yaghi, O.M.; Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 103, 10186-10191, 2006.
- [23] Nune, S.K.; Thallapally, P.K.; Dohnalkova, A.; Wang, C.; Liu, J.; Exarhos, G.J.; Chem. Commun. 46, 4878-4880, 2010.
- [24] Bux, H.; Liang, F.; Li, Y.; Cravillon, J.; Wiebcke, M.; Caro, J.; J. Am. Chem. Soc. 131, 16000-16001, 2009.
- [25] Isimjan, T.T.; Kazemian, H.; Rohani, S.; Ray, A.K.; J. Mater. Chem. 20, 10241-10245, 2010.
- [26] Hertäg, L.; Bux, H.; Caro, J.; Chmelik, C.; Remsungnen, T.; Knauth, M.; Fritzsche, S.; J. Membr. Sci. 377, 36-41, 2011.
- [27] Yao, J.; Dong, D.; Li, D.; He, L.; Xu, G.; Wang, H.; Chem. Commun. 47, 2559-2561, 2011.
- [28] Wu, H.; Zhou, W.; Yildirim, T.; J. Am. Chem. Soc. 129, 5314-5315, 2007.
- [29] Kida, K.; Okita, M.; Fujita, K.; Tanaka, S.; Miyake, Y.; Cryst. Eng. Comm. 15, 1794-1801, 2013.
- [30] Phan, A.; Doonan, C.J.; Uribe-Romo, F.J.; Knobler, C.B.; O'keeffe, M.; Yaghi, O.M.; Acc. Chem. Res. 43, 58-67, 2010.
- [31] Do Carmo Ramos, S.N.; Xavier, A.L.P.; Teodoro, F.S.; Elias, M.M.C.; Gonçalves, F.J.; Gil, L.F.; Gurgel, L.V.A.; Ind. Crops Prod. 74, 357-371, 2015.
- [32] Fang, F.; Kong, L.; Huang, J.; Wu, S.; Zhang, K.; Wang, X.; Liu, J.; J. Hazard. Mater. 270, 1-10, 2014.
- [33] Langmuir, I.; J. Am. Chem. Soc. 3, 1848-1906, 1917.
- [34] Freundlich, H.M.F.; J. Phys. Chem. 57, 1100-1107, 1906.
- [35] Lagergren, S.; Kungliga Svenska Vetenskap-sakademiens Handlingar 24(4), 1-39, 1898.
- [36] Kinniburgh, D.G.; Milne, C.J.; Benedetti, M.F.; Pinheiro, J.P.; Filius, J.; Koopal, L.K.; Van Riemsdijk, W.H.; Environ.Sci.Technol.

- 30, 1687-1698, 1996.
- [37] Ho, Y. S.; McKay, G.; *Can. J. Chem. Eng.* 76, 822-827, 1998.
- [38] Lestari, G.; Master of Science Thesis, King Abdullah University of Science and Technology, Saudi Arabia, 2012.
- [39] Jian, M.; Liu, B.; Zhang, G.; Liu, R.; Zhang, X.; *Colloids Surf.* 465, 67-76, 2015.
- [40] Dubois, L.H.; Nuzzo, R.G.; *Rev. Phys. Chem.* 43, 437-463, 1992.
- [41] Bratos, S.; *J. Chem. Phys.* 63, 3499-3509, 1975.
- [42] Ordonez, M.J.C.; Balkus, K.J.; Ferraris, J.P.; Musselman, I.H.; *J. Membr. Sci.* 361, 28-37, 2010.
- [43] Shen, Y.; Zhang, Y.; Zhang, Q.; Niu, L.; You, T.; Ivask, A.; *Chem. Commun.* 33, 4193-4195, 2005.
- [44] Jian, M.; Liu, B.; Zhang, G.; Liu, R.; Zhang, X.; *Colloids Surf.* 465, 67-76, 2015.
- [45] Chizallet, C.; Lazare, S.; Bazer-Bachi, D.; Bonnier, F.; Lecocq, V.; Soyer, E.; Bats, N.; *J. Am. Chem. Soc.* 132, 12365-12377, 2010.
- [46] Pena, M.; Meng, X.; Korfiatis, G.P.; Jing, C.; *Environ. Sci. Technol.* 40, 1257-1262, 2006.
- [47] Castaldi, P.; Silvetti, M.; Enzo, S.; Melis, P.; *J. Hazard. Mater.* 175, 172-178, 2010.
- [48] Goldberg, S.; Johnston, C.T.; *J. Colloid Interface Sci.* 234, 204-216, 2001.
- [49] Li, G.; Lan, J.; Liu, J.; Jiang, G.; *J. Colloid Interface Sci.* 405, 164-170, 2013.
- [50] Mohan, D.; Pittman Jr, C.U.; *J. Hazard. Mater.* 142, 1-53, 2007.
- [51] Barka, N.; Qourzal, S.; Assabbane, A.; Nounah, A.; Ait-Ichou, Y.; *J. Saudi. Chem. Soc.* 15, 263-267, 2011.
- [52] Jeon, C.S.; Baek, K.; Park, J.K.; Oh, Y.K.; Lee, S.D.; *J. Hazard. Mater.* 163, 804-808, 2009.
- [53] Gupta, A.; Chauhan, V.S.; Sankaramakrishnan, N.; *Water research.* 43, 3862-3870, 2009.
- [54] Gupta, K.; Basu, T.; Ghosh, U.C.; *J. Chem. Eng. Data.* 54, 2222-2228, 2009.
- [55] Zhang, G.S.; Qu, J. H.; Liu, H. J.; Liu, R.P.; Li, G. T.; *Environ. Sci. Technol.* 41, 4613-4619, 2007.
- [56] Martinson, C.A.; Reddy, K.J.; *J. Colloid. Interface. Sci.* 336, 406-411, 2009.
- [57] Liu, B.; Jian, M.; Liu, R.; Yao, J.; Zhang, X.; *Colloids Surf.* 481, 358-366, 2015.
- [58] Luther, S.; Borgfeld, N.; Kim, J.; Parsons, J.G.; *Microchem. J.* 101, 30-36, 2012.
- [59] Hu, J.S.; Zhong, L.S.; Song, W.G.; Wan, L.J.; *Adv. Mater.* 20, 2982-2977, 2008.
- [60] Vu, T.A.; Le, G.H.; Dao, C.D.; Dang, L.Q.; Nguyen, K.T.; *RSC Adv.* 5, 5261-5268, 2015.

Isotherm and kinetics model for the adsorption of As (V) from aqueous solutions on hydrothermally synthesis ZIF-8 adsorbent

Zohreh Roostan¹, Ali Morad Rashidi^{2*}, Mahdi Borghei³

1. PhD student in environmental engineering, Department of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Prof of chemical Engineering, Department of Nanotechnology Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran
3. Prof of Environmental Process Engineering, Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

Received: January 2018, Revised: February 2018, Accepted: March 2018

Abstract: In the current study, zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) was used as a new adsorbent to investigate adsorption of arsenic ion from aqueous solution. ZIF-8 crystals were successfully synthesized via hydrothermal method by applying the temperature factor. The ZIF-8 crystals were characterized by nitrogen adsorption–desorption, powder X-ray diffraction, scanning electron microscope, and Fourier transform infrared spectroscopy. Different parameters such as metal ions concentration, adsorbent dosage, contact time, and pH were evaluated in adsorption experiments. The adaptation of adsorption process was analyzed by Langmuir, Freundlich, pseudo-first-order, and pseudo-second-order models of types 1-4. The specific surface area of ZIF-8 is based on BET equation of 1303 m²/g and the particle size was 70-150 nm. The kinetic and isotherm data of arsenic adsorption on ZIF-8 were well fitted by pseudo-second-order Kinetics model of type 2 and Langmuir model, with regression values of 0.963 and 0.979, respectively. In optimum condition the maximal adsorption capacity of arsenic was 69.36 mg/g. The results indicate that ZIF-8 has high ability to absorb arsenic ion without having need to adjust pH solution for most water treatment.

Keywords: Zeolitic imidazolate framework-8(ZIF-8), Arsenic removal, Isotherm, Kinetic, Aqueous solution