

# حذف جذبی BTEX از محلول آبی توسط چارچوب آلی فلزی MOF-199

معصومه غیاث آبادی فراهانی، علی خانلرخانی\*

پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

محمود کاظم زاد

پژوهشکده انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

بهزاد آقابرابری

پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

**چکیده:** حذف مؤثر آلاینده‌ها از پساب‌های صنعتی به منظور بازگرداندن دوباره این آب‌ها به چرخه استفاده و همچنین از منظر زیست محیطی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. BTEX به عنوان شاخص آلاینده‌های آلی فرار (VOCs) هستند. در این مطالعه به روش تجربی جذب مخلوط بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و سه ایزومر (ارتو، متا و پارا) زایلین که به BTEXها معروف‌اند بر روی نانو جاذب MOF-199 انجام شد. نخست MOF-199 به روش هیدروترمال سنتز شد و مشخصه‌یابی آن با تجزیه و تحلیل‌های XRD، FE-SEM و BET انجام شد. آزمون جذب در شرایط NPT انجام شده و از فناوری HPLC برای تجزیه و تحلیل استفاده شد. هم‌دمای جذب تعادلی در دمای ۲۹۸ درجه کلوین رسم شدند. با توجه به نتیجه‌ها، هم‌دمای جذب BTEX توسط MOF-199 قابل بررسی با هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ می‌باشد. با مقایسه مقادارهای بیشترین ظرفیت جذب ( $q_{max}$ ) ترکیب‌ها، میزان ظرفیت جذب MOF-199 برای بنزن و زایلین به دست آمد و در مورد اتیل بنزن و تولوئن به ترتیب  $107/526$  (mg/g) و  $83/333$  به دست آمد که این نتیجه‌ها نشان دهنده قابلیت MOF-199 برای جذب سطحی فیزیکی BTEX از محلول‌های آبی است.

**واژگان کلیدی:** پساب‌های صنعتی، BTEX، MOF-199، فناوری HPLC، ظرفیت جذب.

**KEYWORDS:** Industrial wastewaters, BTEX, MOF-199, HPLC technique, Adsorption capacity.

## مقدمه

قطبی و خارج از دسترس انسان است. بنابراین درصد بسیار کمی از آب دنیا برای ما قابل استفاده می‌باشد. بر اساس پیش‌بینی پژوهشگران دانشگاه کلرادو ذخایر آب شیرین جهان هر سال کاهش می‌یابد و تا ۲۵ سال دیگر نیمی از جمعیت جهان با مشکل کمبود آب شیرین

مسئله کمبود آب یک هشدار جهانی است که از دو دیدگاه کاهش منابع آب و آلودگی آب قابل بررسی و مطالعه می‌باشد. تنها ۳ درصد از کل آب‌های کره زمین که برای مصرف‌های انسانی مانند کشاورزی، صنعت و شرب مناسب می‌باشد که از این مقدار نیز سه چهارم در یخ‌های

\*Email: alikh@merc.ac.ir

\* عهده‌دار مکاتبات

در این مطالعه، برای اولین بار با روش تجربی، جذب شاخص این دسته از آلاینده‌ها (VOCs) یعنی BTEX که مخفف بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و سه ایزومر (ارتو، متا و بتا) زایلین است، انجام شده است. نخست MOF-199 به روش هیدروترمال سنتز شد، سپس اندازه گیری‌ها و آزمون جذب در آزمایشگاه انجام شد.

### بخش تجربی

#### سنتز MOF-199

سنتز نانوجاذب MOF-199 بر اساس روش گزارش شده در مقاله عمریاقی (بنیان گذار این مواد) و همکاران انجام شده است [۱۸]. نخسب محلول دارای ۰/۵۶۶ گرم از نمک  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  و ۲/۶ میلی لیتر آب یون زدایی شده را آماده کرده و سپس ۰/۳۰۶ گرم از لیگاند BTC و ۳/۹ میلی لیتر از حلال DMF به آن افزوده شده و همچنین ۵/۲ میلی لیتر اتانول با محلول مخلوط شد، به این ترتیب محلول اولیه تهیه شد. محلول به درون یک اتوکلاو شیشه‌ای منتقل شد و به مدت ۲۵ ساعت درون آن ۸۵ درجه سلسیوس قرار داده شد. در مرحله بعد نمونه با حلال شستشو داده تا مواد اضافی درون ساختار و از روزه‌ها خارج شوند. مرحله‌های شستشو به این صورت است که پس از خشک شدن اتوکلاو حلال اضافی خارج شد و سه مرتبه با استفاده از ۱۰ میلی لیتر حلال DMF (هر کدام ۱۵ دقیقه) و سپس دو مرتبه با اتانول که بار دوم به مدت ۱۸ ساعت شستشو انجام شد و شستشوی پایانی توسط استون و به مدت ۵ ساعت صورت گرفت. در مرحله پایانی محلول از کاغذ صافی بتمن کوچک عبور داده شد و به مدت ۴۰ دقیقه درون آن ۱۰۵ درجه سلسیوس قرار گرفت تا خشک شود (به دلیل نبودن پمپ خلا کاغذهایی روی نمونه گذاشته شد تا ناخالصی به وسیله هوا وارد نشود). نمونه سنتز شده به سرعت درون یک ظرف مانند میکروتیوپ برای محافظت در برابر رطوبت و سایر آلودگی‌های محیطی منتقل شد که البته به دلیل آلوده بودن محیط آزمایشگاه بهتر است که نمونه سنتز شده در بیرون آزمایشگاه نگاه‌داری شود.

#### آماده‌سازی محلول استاندارد BTEX

برای تهیه محلول استاندارد BTEX، با غلظت ۲۰ ppm نخست یک بالن ژوژه ۲۵۰ میلی لیتری انتخاب و تمیز شسته شد تا بدون آلودگی شود. BTEX یعنی محلول دارای چهار ترکیب بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و مخلوط زایلین باشد. نخست محاسبه‌های لازم انجام شد

روبه رو خواهند بود [۱]. بحران آب را می‌توان از چهار منظر بررسی کرد: (۱) کمبود آب به دلیل پراکندگی آب شیرین تجدیدپذیر. (۲) افزایش تقاضا: مصرف آب طی ۵۰ سال ۳ برابر شده است و در سال ۲۰۲۵ میلادی حدود ۳/۲ میلیارد نفر به آب آشامیدنی دسترسی نخواهند داشت. (۳) آلودگی: به تقریب همه منابع آب در کشورهای در حال توسعه و آلودگی‌های ثانویه در کشورهای پیشرفته. (۴) رابطه مستقیم آب آلوده و سلامتی: هر سال ۳/۵ میلیون انسان از بیماری‌هایی که به علت آب است می‌میرند (۱۵۳ میلیون نفر در سال ۲۰۲۵ میلادی). سمیت بنزن و مشتق‌های بنزن در پساب‌های صنایع گوناگون از جمله نفت، داروسازی، شیمیایی با روش اوربیتال مولکولی بررسی شده است [۲]. مقدار مجاز حضور بنزن در پساب و آب نوشیدنی به ترتیب ۰/۵ و ۰/۰۰۵ میلی گرم بر لیتر (ppm) می‌باشد [۳]. مطالعه‌های بسیاری برای حذف این ترکیب‌های آلی انجام شده است، از جمله استخراج [۴]، اکسایش کاتالیستی [۵]، روش‌های غشایی [۴]، تابش الکترون با انرژی بالا [۵]، کاتالیست نوری [۶]، روش فنتون [۷] و جذب [۸] است که در میان این روش‌ها جذب ساده‌ترین و ارزان‌ترین روش می‌باشد.

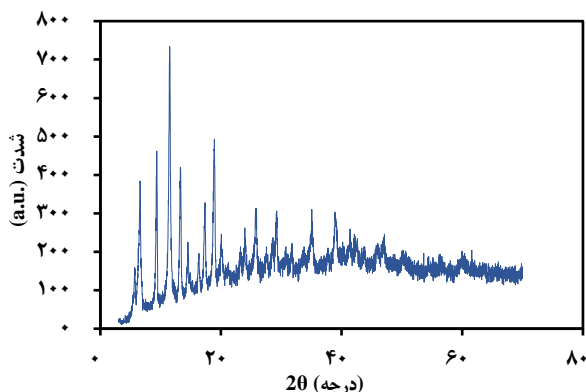
در روش جذب، انتخاب جاذبی مؤثر با ظرفیت جذب بالا گزینش پذیری مناسب از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد. چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs) به دلیل طبیعت متخلخل و مساحت سطح بالا در جذب‌های فاز گازی و مایع کاربرد گسترده‌ای دارند و در دهه اخیر توسعه یافته‌اند [۹-۱۱]. MOFs می‌توانند در آب بسته به هر دو اثر موقعیت فضایی و الکترونی لیگاند بر روی سایت‌های فلزی، پایدار بمانند.

MOF-199 یا HKUST-1<sup>۲</sup> به علت ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی خود در میان پژوهشگران بسیار مورد علاقه می‌باشد [۱۲] به گونه‌ای که تا سال ۲۰۱۵ بیش از ۲۸۰۰ مقاله علمی از آن با کاربری‌های گوناگون به چاپ رسیده است [۱۳] مطالعه آنریولین و همکار بر روی حذف P-نیتروفتول از آب نشان داد که MOF-199 به عنوان جاذبی مؤثر و با ظرفیت جذب به تقریب ۴۰۰ میلی گرم بر گرم می‌باشد [۱۴]. مطالعه‌های دیگری نیز در زمینه جذب انواع ترکیب‌های آلی فرار<sup>۳</sup> (VOCs) از محلول‌های آبی توسط جاذب MOF-199 و همچنین جذب در فاز گازی صورت گرفته است [۱۵-۱۷] که نتیجه آن‌ها نشان از قابلیت‌های بالای ساختاری این جاذب از جمله مساحت سطح درونی بالا و وجود سایت‌های فعال جذب زیاد که به علت وجود نانوروزه‌ها است و همچنین ویژگی کم نظیر انعطاف پذیری و حالت دم و بازدم موجب انتخاب این ماده برای این پژوهش بوده است.

(۱) Metal-Organic Frameworks

(۳) Volatile Organic Compounds

(۲) Hong Kong University of Science and Technology



شکل ۱ - الگوی پراش پرتو ایکس MOF-199 (XRD)

تحلیل شدند. سرانجام با استفاده از داده‌های به دست آمده و معادله (۴) درصد حذف شده به دست آمد:

$$\text{درصد حذف شده} = \frac{100 \times (20 - C_e)}{20} \quad (۳)$$

که در آن  $C_e$  غلظت تعادلی جذب می‌باشد. سپس به وسیله معادله (۴) مقدار ظرفیت تعادلی جذب یعنی  $q_e$  محاسبه شد.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (۴)$$

که در آن  $m$  جرم جاذب،  $V$  حجم محلول،  $C_0$  غلظت اولیه و  $C_e$  غلظت تعادلی می‌باشد.

## نتیجه‌ها و بحث

### مشخصه یابی MOF-199 سنتز شده

#### تجزیه و تحلیل XRD

ساختار بلوری پودر سنتز شده MOF-199 با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) همان گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. الگوی XRD از MOF-199 مطابقت خیلی خوبی با الگوهای گزارش شده آن در مقاله‌ها [۲۰-۱۸] دارد. صفحه بلوری (۲۲۲) که در زاویه  $2\theta$  حدود ۱۲ درجه نمایان شده است، دارای بیشترین سطح زیر پیک و بنابراین بیشترین درصد فاز نسبت به سایر صفحه‌ها است.

#### تجزیه و تحلیل FE-SEM

میکروفوتوگراف FE-SEM برای بررسی ریخت‌شناسی، بلورینگی و میکروساختار MOF-199 استفاده شد.

با توجه به داده‌ها، دارای ساختار اکناهدرال با قطر میانگین ذره‌های به تقریب بین ۱۲-۲۰ میکرومتر می‌باشد. در شکل ۲، تصویرهای

و هر کدام از این حلال‌ها را با استفاده از میکروبیپیت به بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری انتقال داده و با آب یون‌زدایی شده به حجم رسانده شد تا محلول استاندارد آماده شد. چگالی هر چهار ترکیب برابر با ۰/۸۸ (g/L) و درصد خلوص ۹۹/۵ درصد مرک<sup>۱</sup> آلمان است. با استفاده از معادله چگالی یعنی:

$$d = \frac{m}{V} \quad (۱)$$

که در آن  $m$  جرم بر حسب گرم و  $V$  حجم بر حسب لیتر می‌باشد مقدار حجم مورد نیاز به دست آمد.

جرم با استفاده از معادله:

$$m = \frac{500 \text{ ml} \times 0.02 \text{ gr}}{100 \text{ ml}} \quad (۲)$$

محاسبه شد که مقدار آن برابر با ۰/۰۱ گرم به دست آمد. سپس این مقدار را در معادله ۱ قرار داده و حجم ۱۱/۴ میکرولیتر به دست آمد که این مقدار از هر چهار ترکیب با استفاده از میکروبیپیت‌های جداگانه به درون بالن منتقل شد و سپس به وسیله آب به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر رسانده شدند و چون ترکیب‌های فرار هستند درب بالن با استفاده از نوار تفلون بسته شد و به مدت ۵ دقیقه درون فراصوت قرار داده شد و به این ترتیب محلول استاندارد آماده شد.

## روش تجربی فرایند جذب

برای مشخص کردن ظرفیت جذب MOF-199 آزمون‌های جذب با مقدار ثابت جاذب ( $m=0.02 \text{ gr}$ ) و همچنین غلظت اولیه محلول استاندارد ثابت ( $C_0=20 \text{ mg/L}$ ) و حجم‌های به ترتیب ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲ لیتری از محلول استاندارد در دمای محیط آزمایشگاه (۲۵ درجه سلسیوس) جاذب انجام شد. به این صورت که ۵۰ میلی‌لیتری از استاندارد درون بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد و سپس ۰/۰۲ گرم از MOF-199 به آن افزوده شد، پس از بستن درب ظرف با نوار تفلون آن را به مدت ۲۴ ساعت بر روی شیکر صفحه‌ای (ساخت شرکت KUHNER آلمان، مدل Lab-shaker LS-X) با دور ۲۵۰ rpm قرار داده شد تا جذب به تعادل برسد. سپس با دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا HPLC<sup>۲</sup> (ساخت شرکت KNAUER آلمان، مدل Wellchrom و مشخصه‌ها: دکتور UV-K2500، HPLC PUMP K-1001 و شماره سریال: ۴۵۷۲۶) تجزیه و تحلیل انجام شد. روش آماده‌سازی نمونه‌ها برای انجام این آزمون به این صورت بود که با استفاده از سرنگی که به سر آن صافی نصب شده بود تا ذره‌های جاذب از محلول جدا شوند، به میزان ۵ میلی‌لیتر به بالن‌های کوچک منتقل و آماده تجزیه و

(۱) Merck

(۲) High-performance liquid chromatography

نیز به کار برده می‌شود که در مورد عرض‌های روزنه کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر (۱۰۰۰ آنگستروم) استفاده می‌شود. در نمونه سنتزی در این پژوهش، بر اساس نمودار به دست آمده از تجزیه و تحلیل BET، عرض میانگین روزنه‌ها، ۷ نانومتر گزارش شده است که نشان از مزوروزنه بودن ساختار متخلخل دارد و هم‌دما نوع ۴ می‌باشد.

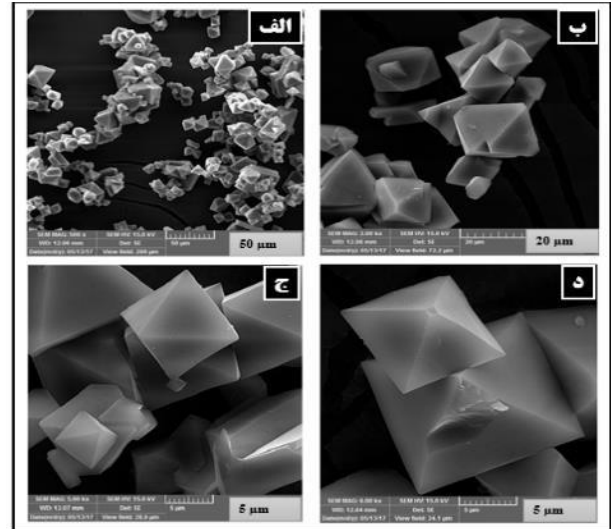
ب) مساحت سطح، عرض روزنه و حجم روزنه، به عنوان ویژگی‌های بافت روزنه برای هر ماده جاذبی بسیار مهم می‌باشد. مساحت سطح می‌تواند با روش‌های گوناگونی مشخص شود ولی یکی از معمول‌ترین آن‌ها، مساحت سطح BET<sup>۲</sup> است. مساحت سطح MOF-199 سنتز شده در این پروژه، ۷۸۳ (m<sup>2</sup>/g) می‌باشد.

#### محاسبه ظرفیت جذب BTEX

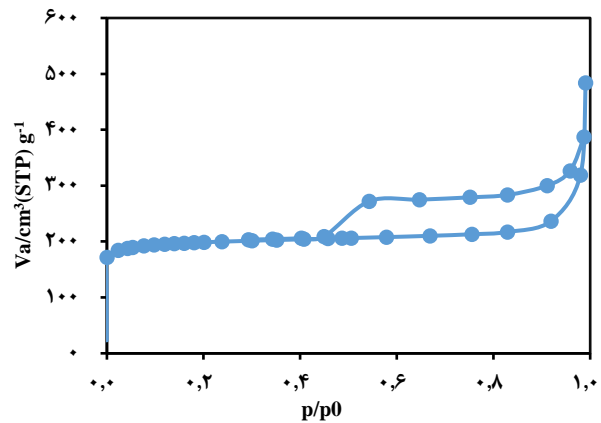
پس از انجام آزمون جذب، تجزیه و تحلیل جذب BTEX توسط MOF-199 با استفاده از روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) انجام شده است. در ادامه نمودارهای به دست آمده از انجام تجزیه و تحلیل HPLC که در آن‌ها، هر دو منحنی استاندارد و منحنی پس از جذب آورده شده است تا بتوان با بررسی آن‌ها میزان جذب را محاسبه کرد. با استفاده از معادله ریاضی درصد حذف، می‌توان مقدار Ce (غلظت تعادلی پس از جذب) را به دست آورد تا بتوان سرانجام هم‌دمای جذب را با استفاده از این‌ها محاسبه شده رسم کرد و بیشینه ظرفیت جذب را برای MOF-199 گزارش کرد. در سه شکل ۴، ۵ و ۶ منحنی‌های استاندارد و جذب برای نمونه یک (حجم ۵۰ میلی‌لیتری)، نمونه دو (حجم ۱۰۰ میلی‌لیتری) و نمونه سه (حجم ۲۰۰ میلی‌لیتری) رسم شده‌اند.

#### هم‌دمای جذب BTEX توسط MOF-199

به منظور تجزیه و تحلیل داده‌های هم‌دما جذب به دست آمده از آزمون‌های جذب، هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ به کار گرفته شده‌اند. هم‌دما لانگمویر یکی از بیش‌ترین مدل‌های مورد استفاده برای تجزیه و تحلیل هم‌دما جذب می‌باشد. در هم‌دما لانگمویر، پدیده جذب به صورت تک لایه بر روی سطح همگن که دارای سایت‌های جذب محدود شده‌ای است، اتفاق می‌افتد به طوری که اگر یک سایت جذب اشغال شده باشد، آن سایت نمی‌تواند مولکول دیگری را جذب کند. بنابراین، یک ظرفیت جذب اشباع (مانند بیشینه ظرفیت جذب، q<sub>max</sub>) توسط هم‌دما جذب لانگمویر بیان می‌شود که به صورت معادله (۵) بحث می‌شود:



شکل ۲ - تصویرهای FE-SEM از نمونه پودر سنتز شده MOF-199 در مقیاس (الف) ۵۰ میکرومتر، (ب) ۲۰ میکرومتر، (ج) و (د) ۵ میکرومتر



شکل ۳ - نمودارهای جذب و واجذب نیتروژن

FE-SEM در سه مقیاس ۵۰، ۲۰ و ۵ میکرومتری از جذب سنتز شده MOF-199 آورده شده است.

#### تجزیه و تحلیل BET

الف) تعیین نوع تخلخل: روزنه‌ها جزء مشخصه‌های اصلی هر نوع از جاذب‌ها هستند. بر طبق اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی<sup>۱</sup> (IUPAC)، روزنه‌ها می‌توانند در سه دسته طبقه بندی شوند: (۱) میکروروزنه‌ها: عرض روزنه‌ها کم‌تر از ۲ نانومتر یا ۲۰ آنگستروم؛ (۲) مزوروزنه‌ها: عرض روزنه‌ها بین ۲-۵۰ تا ۲۰-۵۰۰ آنگستروم؛ (۳) درشت‌روزنه‌ها: عرض روزنه‌ها بزرگ‌تر از ۵۰ نانومتر یا ۵۰۰ آنگستروم باشد. در کنار این دسته‌بندی، همچنین یک عنوان رایج به نام "نانوروزنه"<sup>۲</sup>

(۱) International Union of Pure and Applied Chemistry

(۲) Brunauer-Emmett-Telle

جدول ۱ - پارامترهای مدل هم‌دما جذب لانگمویر برای چهار جزء BTEX

ترکیب	$q_{max}$ (mg/g)	$K_L$ (l/mg)	$R_L^2$
بنزن	۱۰۸/۶۹۵	۰/۰۱۱	۰/۷۸۸
تولون	۸۳/۳۳۳	۰/۳۳۸	۰/۹۸۶
اتیل‌بنزن	۱۰۷/۵۲۶	۰/۳۸۹	۰/۹۹۰
زایلن	۱۰۸/۶۹۵	۰/۴۰۸	۰/۹۹۶

جدول ۲ - پارامترهای مدل هم‌دما جذب فروندلیچ برای چهار جزء BTEX

ترکیب	n	$K_f$ ((mg/g)(l/mg) <sup>1/n</sup> )	$R_f^2$
بنزن	۱/۷۸۰	۱۵/۸۲۵	۰/۷۴۶
تولون	۲/۸۱۸	۲۸/۲۶۱	۰/۸۸۷
اتیل‌بنزن	۲/۸۹۷	۳۸/۶۹۸	۰/۹۹۹
زایلن	۲/۸۰۰	۳۸/۷۱۰	۰/۹۹۸

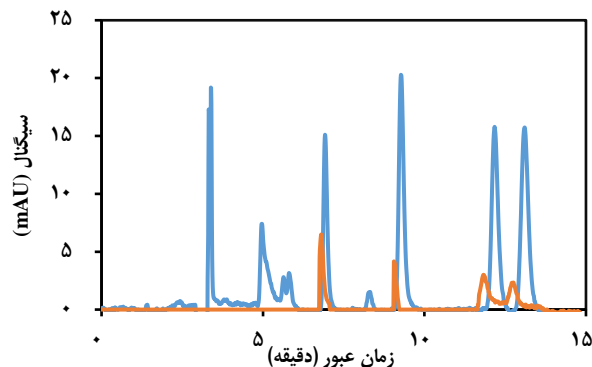
پیرسون استفاده شده است. داده‌های هم‌دما با استفاده از مدل لانگمویر برازش شده‌اند و مقدار  $R_L^2$  به دست آمده از برازش داده‌های آزمایشگاه در جدول لیست شده‌اند.

با توجه به داده‌های جدول ۱، هم‌دما جذب BTEX توسط MOF-199 (شکل ۷) می‌تواند با هم‌دما لانگمویر بحث شود. همچنین در جدول ۱ مقدارهای بیشینه ظرفیت جذب  $q_{max}$  برای هر یک از ترکیب‌ها محاسبه و تخمین زده شده است.

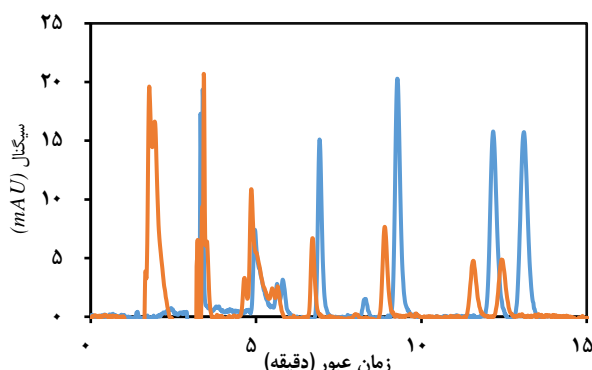
همچنین داده‌های هم‌دما جذب با استفاده از مدل فروندلیچ نیز تجزیه و تحلیل شده‌اند. هم‌دما فروندلیچ، یک مدل نیمه تجربی می‌باشد که بر اساس آن جذب به صورت تک‌لایه و چندلایه بررسی می‌شود. بنابراین، جذب سطحی شیمیایی و جذب سطحی فیزیکی هر دو به وسیله هم‌دما فروندلیچ بحث می‌شوند که معادله این مدل به صورت

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (۶)$$

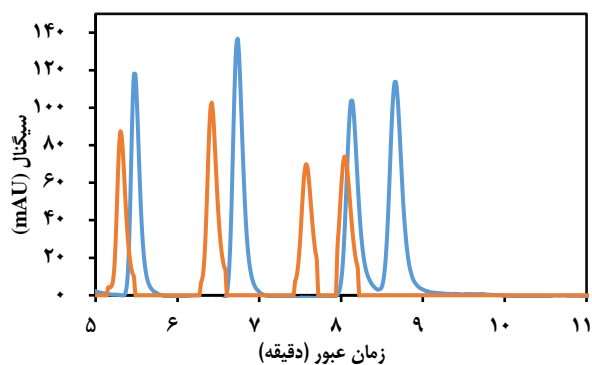
که  $K_F$  ثابت فروندلیچ و  $1/n$  فاکتور ناهمگنی جاذب است که مربوط به ناهمگنی سطح جاذب می‌باشد. داده‌های هم‌دما با استفاده از هم‌دماهای فروندلیچ که با خطچین در شکل مشخص شده است، برازش شده‌اند. مقدارهای  $R_L^2$  به دست آمده از برازش نمودارها در جدول ۲ نیز آورده شده‌اند. مقدارهای  $R_L^2$  در هر دو مدل، نشان از مناسب بودن و قابل بررسی بودن داده‌ها با هر دو مدل می‌باشد. مقدار  $n$  اگر بزرگ‌تر از ۱ باشد جذب سطحی فیزیکی است ولی کوچک‌تر از یک باشد نشان از جذب سطحی شیمیایی است. مطابق با مقدارهای محاسبه شده که در جدول آمده‌اند در مورد همه ترکیب‌ها مقدار  $n$  از یک بیش‌تر است که بیانگر جذب سطحی فیزیکی بر روی سطح می‌باشد. سرانجام نمودار هم‌دما جذب برای



شکل ۴ - منحنی استاندارد (آبی) و جذب (نارنجی) BTEX در غلظت ۲۰ ppm و حجم ۵۰ میلی‌لیتر (نمونه یک)



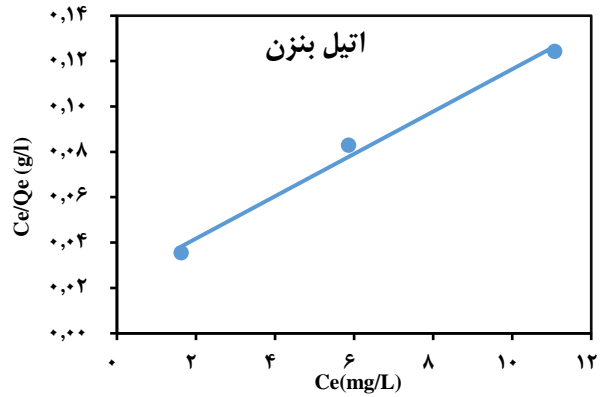
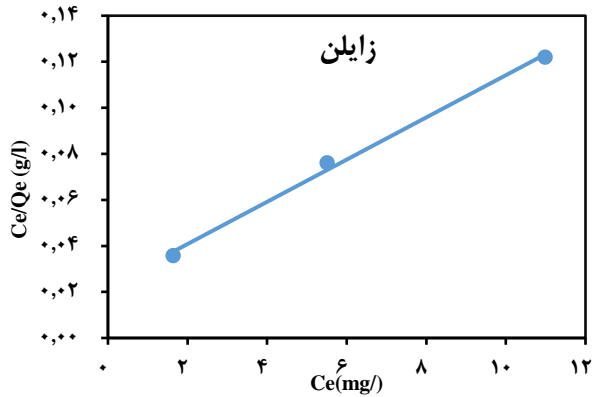
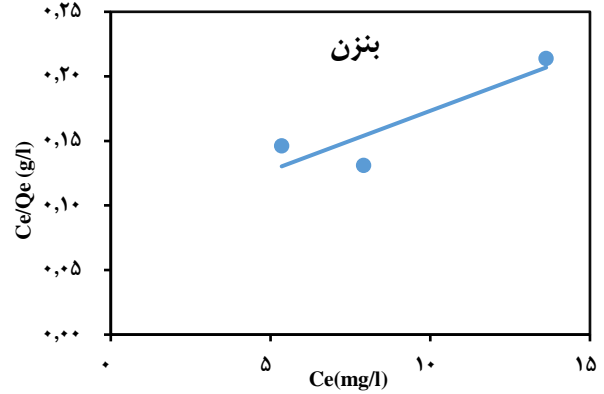
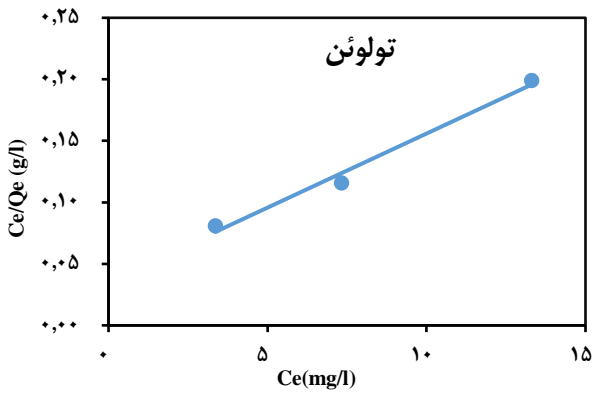
شکل ۵ - منحنی استاندارد (آبی) و جذب (نارنجی) BTEX در غلظت ۲۰ ppm و حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر (نمونه دو)



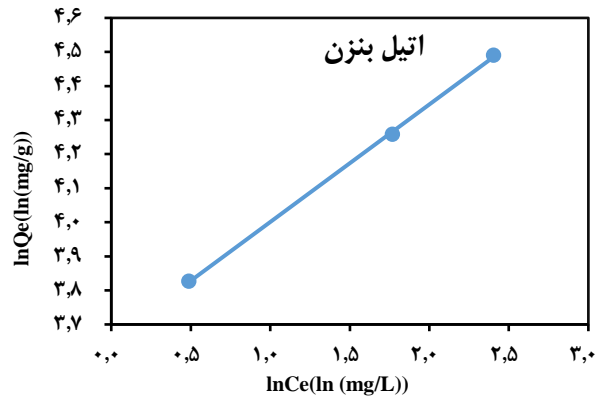
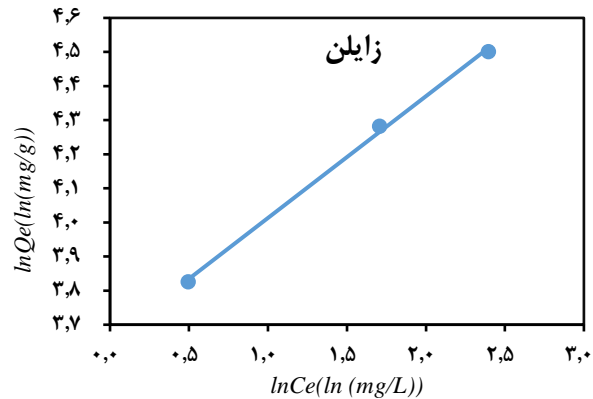
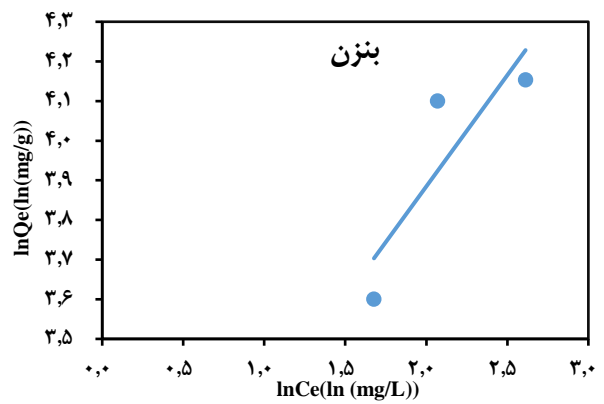
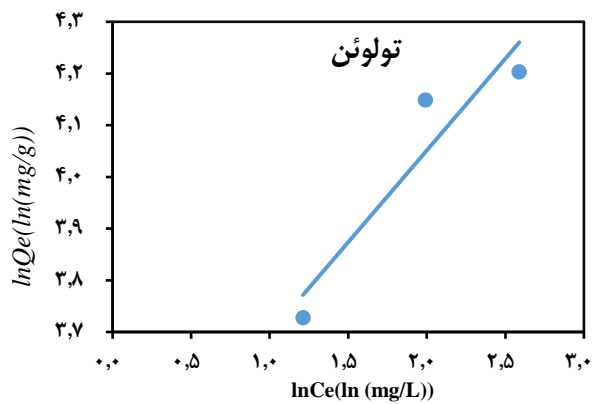
شکل ۶ - منحنی استاندارد (آبی) و جذب (نارنجی) BTEX در غلظت ۲۰ ppm و حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر (نمونه سه)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (۵)$$

که  $K_L$  ثابت جذب لانگمویر است که مرتبط با انرژی پیوندی جذب (انرژی آزاد جذب) می‌باشد. برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار Origin نسخه ۲۰۱۶ و روش‌های آماری برازش و ضریب همبستگی



شکل ۷ - نمودارهای خطی مدل لانگمویر برای چهار جزء BTEX: بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن



شکل ۸ - نمودارهای خطی مدل فروندلیچ برای چهار جزء BTEX: بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، زایلن



جدول ۳- مقادیر ثابت تعادل و تغییر انرژی آزاد گیبس چهار جزء BTEX

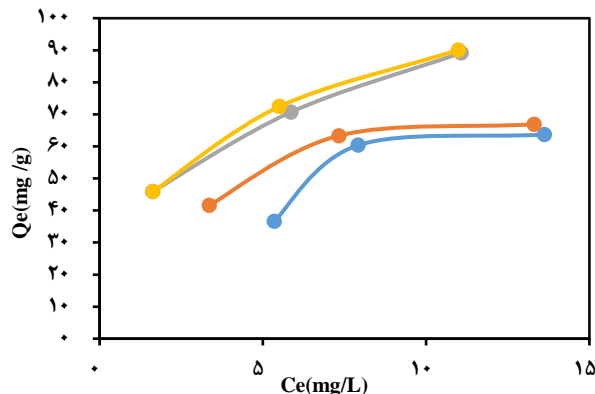
ترکیب	$K_1$ (L/g)	$\Delta G$ (kcal/mol)
بنزن	۱۱	-۱/۳۵۷
تولوئن	۳۳۸	-۳/۲۹۶
اتیل بنزن	۲۸۹	-۳/۳۷۶
زایلن	۴۰۸	-۳/۴۰۳

میانگین ترکیب‌های BTEX که حدود ۵ آنگستروم می‌باشد می‌توان به پدیده نفوذ ترکیب‌های BTEX به درون دو نوع روزنه بزرگ‌تر اشاره کرد و همچنین وجود حلقه‌های بنزن در ساختار جاذب و ترکیب‌های جذب شونده، ایجاد برهمکنش‌های  $\pi-\pi$  بین حلقه‌های بنزن ترکیب‌های BTEX و حلقه‌های بنزن موجود در دیواره‌های روزنه‌های جاذب، محتمل‌ترین پدیده‌ها در این فرایند جذب سطحی می‌باشند. بر اساس نتیجه‌های به دست آمده، جذب سطحی فیزیکی آلاینده‌ها توسط MOF-199 صورت گرفته شده است که این نتیجه برابر با موفقیت اجرای این مطالعه در راستای تعریف اولیه این پژوهش بوده است.

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه، استفاده از چارچوب آلی فلزی MOF-199 به عنوان جاذب مواد خطرناک BTEX از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. منحنی‌های به دست آمده از داده‌های HPLC نشان داد که در مقدار ثابت جاذب ۰/۰۲ گرم و غلظت ثابت ۲۰ ppm محلول آبی دارای آلاینده BTEX، با افزایش حجم محلول طبق روال طبیعی فرایند جذب در اثر اشباع شدن سایت‌های فعال جذب کاهش می‌یابد. این پژوهش نشان داد که هم‌دما جذب BTEX توسط MOF-199 می‌تواند با هر دو مدل هم‌دما لانگمویر و فروندلیچ بحث شود و تطابق خوبی با این مدل دارد و با مقایسه مقادیرهای بیشترین ظرفیت جذب ( $q_{max}$ ) ترکیب‌ها، می‌توان متوجه شد که میزان ظرفیت جذب MOF-199 برای بنزن و زایلن ۱۰۸/۶۹۵ (mg/g) به دست آمد و همچنین برای اتیل‌بنزن و تولوئن ۱۰۷/۵۲۶ (mg/g) و ۸۳/۳۳۳ به دست آمد. با توجه به بررسی‌های انجام شده می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از MOF-199 در حذف مواد خطرناک BTEX کارایی مناسبی دارد.

تاریخ دریافت: ۲۷/۰۶/۱۳۹۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۰/۰۲/۱۳۹۸



شکل ۹- هم‌دما جذب چهار جزء BTEX (بنزن-آبی، تولوئن- نارنجی، اتیل بنزن-طوسی و زایلن-زرد)

جزء BTEX با یکدیگر در شکل ۹ رسم شده‌اند.

در مقایسه با پژوهش‌های انجام شده که بر روی جذب BTEX از محلول آبی توسط سایر جاذب‌ها از جمله رزین‌های Macroreticular [۲۱] و نانولوله‌های کربنی که سطح آن‌ها اصلاح شده [۲۲] انجام شده است، MOF-199 دارای میزان جذب قابل پذیرشی می‌باشد.

### محاسبه تغییرهای انرژی آزاد ( $\Delta G$ ) جذب

ارتباط میان هم‌دما جذب و دما نیز می‌تواند تحلیل شود تا بتوان پارامترهای ترمودینامیکی همانند تغییر انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) را تعیین کرد که از مهم‌ترین ویژگی‌های یک فرایند جذب برای کاربردهای عملی است. در این مطالعه نیز پس از رسم هم‌دمای جذب و به دست آوردن ثابت‌های جذب پارامتر  $\Delta G$  برای چهار ترکیب BTEX محاسبه شد. با استفاده از ثابت جذب لانگمویر  $K_1$  (l/mol) و بر اساس معادله زیر می‌توان مقدار تغییر انرژی آزاد گیبس را محاسبه کرد:

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_1 \quad (7)$$

که در این معادله R ثابت جهانی گازها است که مقدار آن بر حسب کلون و  $R = 0/0019$  (kcal/mol.K) و  $R = 8/314$  (J/mol.K) است و دما ثابت لانگمویر می‌باشد که واحد آن تبدیل به (l/g) شده است.

مقادیر منفی  $\Delta G$  در دمای ۲۹۸ درجه کلون، طبیعت خودبه‌خودی فرایند جذب را نشان می‌دهد. بزرگی مطلق  $\Delta G$  بین -۴/۷۴ تا -۹۴/۸۰ صفرکیلوکالری بر مول نشانه جذب فیزیکی و بین -۱۸/۹۶ تا -۹۴/۸۰ به معنی جذب شیمیایی است [۲۳، ۲۴]. در رابطه با مکانیسم جذب، با توجه ساختار متخلخل MOF-199 که شامل سه نوع روزنه با عرض‌های به ترتیب ۵، ۱۱ و ۱۳/۵ آنگستروم می‌باشد [۲۵] و عرض

## مراجع

- [1] [www.talayehind.com](http://www.talayehind.com)
- [2] Ji G., Sun T., Sui X., **Toxicity Effect of Substituted Benzenes in Oilfield Wastewater by Molecular Orbital Method**, *The Journal of Applied Ecology*, **4**: 471-475 (2002).
- [3] Tang W.Z., "Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes", CRC Press (2016).
- [4] Chuang K.T., Cheng S., Tong S., **Removal and Destruction of Benzene, Toluene, and Xylene from Wastewater by Air Stripping and Catalytic Oxidation**. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **31(11)**: 2466-2472 (1992).
- [5] Kujawski W., Warszawski A., Ratajczak W., Porebski T., Capała W., Ostrowska I., "Removal of Phenol from Wastewater by Different Separation Techniques." *Desalination*, **163(1-3)**: 287-296 (2004).
- [6] Nickelsen M.G., Cooper W.J., Kurucz C.N., Waite T.D., **Removal of Benzene and Selected Alkyl-Substituted Benzenes from Aqueous Solution Utilizing Continuous High-Energy Electron Irradiation**. *Environmental Science & Technology*, **26(1)**: 144-152 (1992).
- [۷] مثمیری ح، علایی ا، شوندی م، دستغیب س.م.م، تشریفی س، پاک سازی آب زیرزمینی آلوده به بنزن به روش فنتون اصلاح شده، تشریح شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۷(۲)**: ۱۴۹ تا ۱۵۹ (۱۳۹۷).
- [8] Konggidinata M.I., Chao B., Lian Q., Subramaniam R., Zappi M., Gang D.D., **Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies for Adsorption of BTEX onto Ordered Mesoporous Carbon (OMC)**. *Journal of Hazardous Materials*, **336**: 249-259 (2017).
- [9] Agrios A.G., Pichat P., **Recombination Rate of Photogenerated Charges Versus Surface Area: Opposing Effects of TiO<sub>2</sub> Sintering Temperature on Photocatalytic Removal of Phenol, Anisole, and Pyridine in Water**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **180(1-2)**: 130-135 (2006).
- [10] Zhou W., Wöll C., Heinke L., **Liquid-and Gas-Phase Diffusion of Ferrocene in Thin Films of Metal-Organic Frameworks**. *Materials*, **8(6)**: 3767-3775 (2015).
- [11] Liu H., Liu B., Lin L.-C., Chen G., Wu Y., Wang J., Gao X., Lv Y., Pan Y., Zhang X., Zhang X., Yang L., Sun C., Smit B., Wang W., **A Hybrid Absorption-Adsorption Method to Efficiently Capture Carbon**. *Nature Communications*, **5**: 5147 (2014).
- [12] Khan, N.A., Hasan Z., Jhung S.H., **Adsorptive Removal of Hazardous Materials using Metal-Organic Frameworks (MOFs): A Review**. *Journal of Hazardous Materials*, **244**: 444-456 (2013).
- [13] Hendon C.H., Walsh A., **Chemical Principles Underpinning the Performance of the Metal-Organic Framework HKUST-1**. *Chemical Science*, **6(7)**: 3674-3683 (2015).
- [14] Lin, K.-Y.A., Hsieh Y.-T., **Copper-based Metal Organic Framework (MOF), HKUST-1, as an Efficient Adsorbent to Remove P-Nitrophenol from Water**. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **50**: 223-228 (2015).



- [15] Feng Y., Jiang H., Li S., Wang J., Jing X., Wang Y., Chen M., [Metal–Organic Frameworks HKUST-1 for Liquid-Phase Adsorption of Uranium](#). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **431**: 87-92 (2013).
- [16] Kim, Y.-H., Kim K.-H., [Extent of Sample Loss on the Sampling Device and the Resulting Experimental Biases when Collecting Volatile Fatty Acids \(Vfas\) in Air using Sorbent Tubes](#). *Analytical Chemistry*, **85(16)**: 7818-7825 (2013).
- [17] Nguyen, L.T.L., Nguyen T.T., Nguyen K.D., Phan N.T.S., [Metal–Organic Framework MOF-199 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Aza-Michael Reaction](#). *Applied Catalysis A: General*, **425-426**: 44-52 (2012).
- [18] Mao Y., Shi L., Huang H., Cao W., Li J., Sun L., Jin X., Peng X., [Room Temperature Synthesis of Free-Standing HKUST-1 Membranes from Copper Hydroxide Nanostrands for Gas Separation](#). *Chemical Communications*, **49(50)**: 5666-5668 (2013).
- [19] Sun B., Kayal S., Chakraborty A., [Study of HKUST \(Copper Benzene-1, 3, 5-Tricarboxylate, Cu-BTC MOF\)-1 Metal Organic Frameworks for CH<sub>4</sub> adsorption: an Experimental Investigation with GCMC \(Grand Canonical Monte-Carlo\) Simulation](#). *Energy* **76**: 419-427 (2014).
- [20] Bany-Aiesh H., Banat R., Al-Sou'od K., [Kinetics and Adsorption Isotherm of Ibuprofen onto Grafted \[Beta\]-CD/Chitosan Polymer](#). *American Journal of Applied Sciences*, **12(12)**: 917-930 (2015).
- [21] Lin S.H., Huang C.Y., [Adsorption of BTEX from Aqueous Solution by Macroreticular Resins](#). *Journal of Hazardous Materials*, **70(1-2)**: 21-37 (1999).
- [22] Lu C., Su F., Hu S., [Surface Modification of Carbon Nanotubes for Enhancing BTEX Adsorption from Aqueous Solutions](#). *Applied Surface Science*, **254(21)**: 7035-7041 (2008).
- [23] Jaycock M.J., Parfitt G.D., “[Chemistry of Interfaces](#)”, Onichester Ellis Horwood Ltd, (1981).
- [24] Mahmoodi N.M., [Nickel Ferrite Nanoparticle: Synthesis, Modification by Surfactant and Dye Removal Ability](#). *Water, Air, & Soil Pollution*, **224(2)**: 1419 (2013).
- [25] Mason J.A., Veenstra M., Long J.R., [Evaluating Metal–Organic Frameworks for Natural Gas Storage](#). *Chemical Science*, **5(1)**: 32-51 (2014).