



چارچوب های فلز-آلی اصلاح شده به عنوان جاذب مناسب برای جذب آلاینده مولیبدن از محلول آبی

ساقیان، مهدیه^(۱) - دهقان پور، سعید*^(۱) - شربت داران، معصومه^(۲)

دانشگاه الزهرا، دانشکده فیزیک-شیمی، گروه شیمی

سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده شناگرها

چکیده:

چارچوب های فلز-آلی به دلیل ویژگی های منحصر به فرد و قابلیت اصلاح ساختار به عنوان بستری مناسب برای بارگذاری گونه های مختلف به کار گرفته می شوند. در این پروژه جذب آلاینده مولیبدن از محلول آبی با استفاده از MOF های اصلاح شده بررسی شد. به این منظور چارچوب $UIO-66-NH_2$ با استفاده از تراکم ایمینی اصلاح شد و به عنوان جاذب برای جذب موثر آلاینده مولیبدن از محلول آبی استفاده شد. فرآیند جذب از مدل لانگمویر تبعیت کرد و جذب به صورت یکنواخت و تک لایه صورت گرفت. سینتیک جذب نیز مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و جذب شیمیایی را نشان داد. پارامترهای ترمودینامیکی منفی گرمازا بودن فرآیند جذب و خودبه خودی بودن آن را نشان دادند. چارچوب اولیه توانایی جذب مولیبدن را ندارد اما بعد از اصلاح، چارچوب با ظرفیت جذب $666/6$ میلی گرم بر گرم قادر به جذب مولیبدن می باشد.

کلمات کلیدی: چارچوب فلز-آلی، اصلاح پسا سنتزی، آلاینده مولیبدن، ظرفیت جذب بالا

مقدمه:

چارچوب های فلز-آلی (MOF ها) شبکه های نامحدودی از مراکز فلزی یا کلاسترهای معدنی هستند که به وسیله ی مولکول های صلب آلی که به عنوان اتصال دهنده به کار می روند، از طریق ایجاد پیوندهای فلز-لیگاند به هم متصل می شوند و ساختارهای یک، دو و سه بعدی را به وجود می آورند [۱]. از مهم ترین ویژگی این شبکه های منظم بلوری می توان به ساختار منظم بلوری آنها، استحکام بسیار زیاد، تخلخل بالای آنها، انعطاف پذیری و پایداری گرمایی زیاد آنها اشاره کرد، به گونه ای که اغلب آنها در محیط های اسیدی و بازی و در دماهای بالا پایدار هستند [۲]. به همین دلیل این ترکیبات می توانند برای کاربردهای متنوعی از جمله جذب ترکیبات گوناگون، ذخیره گازها، حمل دارو، کاتالیزگر و غیره مورد استفاده قرار بگیرند.



یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های MOFها، تنوع بالای ساختارهای ایجاد شده می‌باشد. یکی از راه‌های به‌دست آوردن چارچوب‌های فلز-آلی عامل‌دار شده اصلاح پساسنتزی (PSM) آن‌ها است. در این روش بعد از سنتز چارچوب و تشکیل شبکه‌ی جامد، با استفاده از یک روش ناهمگن اصلاح ساختاری در آن صورت می‌گیرد. به‌وسیله‌ی این روش می‌توان MOFهایی را که امکان سنتز مستقیم آن‌ها از اجزاء ساختاریشان وجود ندارد، تهیه کرد. بنابراین در این روش چارچوب‌هایی با توپولوژی یکسان اما با گروه‌های عاملی متفاوت سنتز می‌شوند [۳].

مواد متخلخل در جذب ترکیبات مختلف مانند انواع آلاینده‌های آب، گازها و بخارات سمی، ترکیبات گوگرد دار و نیتروژن دار سوخت‌ها و غیره، خصوصیات بی‌نظیری نسبت به مواد غیرمتخلخل از خود نشان می‌دهند [۴]. با تغییر اندازه‌ی حفرات و ویژگی‌های ساختاری مواد متخلخل، می‌توان به عملکردهای متفاوت در جذب گونه‌های مختلف دست پیدا کرد. در میان مواد متخلخل، MOFها پتانسیل بسیار بالایی برای استفاده به‌عنوان جاذب برای جذب انواع آلاینده‌های گوناگون را دارا می‌باشند. از انواع آلاینده‌ها می‌توان به فلزات سنگین اشاره کرد. فلزات سنگین از طریق پدیده‌های طبیعی یا فعالیت‌های انسانی مانند فعالیت‌های صنعتی و معدن‌کاری، احتراق سوخت‌های فسیلی، تخلیه‌ی پسماندها و... وارد محیط زیست می‌شوند. ورود فلزات سنگین به منابع آبی سبب اضافه شدن این ترکیبات به زنجیره‌ی مواد غذایی و در نتیجه بروز مشکلات متعدد خواهد شد.

مولیبدن به‌عنوان یکی از عناصر واسطه بیولوژیک فعال شناخته شده است. این ترکیب از طریق پساب‌های صنعتی وارد محیط زیست می‌شود که در نتیجه‌ی مصرف آن به‌وسیله‌ی انسان، منجر به اختلالات گوناگون در عملکرد اعضای بدن شخص خواهد شد. بنابراین حذف این یون از فاضلاب و آب‌های سطحی از نقطه نظر زیست محیطی از اهمیت قابل توجهی برخوردار است. برای حذف یون‌های فلزی از نمونه‌های آبی روش‌های گوناگونی وجود دارند که در میان آن‌ها می‌توان تبادل یونی، ته‌نشینی، جداسازی به‌وسیله‌ی غشا و جذب نسبت به سایر روش‌ها بیشتر توسعه یافته‌اند [۵].

^{99}Mo از مهم‌ترین رادیونوکلئیدهای مورد استفاده در پزشکی هسته‌ای می‌باشد. این رادیونوکلئید دارای نیمه عمر ۶۶/۷ ساعت می‌باشد و به $^{99\text{m}}\text{Tc}$ زوال پیدا می‌کند. ^{99}Tc یک ایزوتوپ ایده‌آل است که در تصویربرداری پزشکی هسته‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابراین ^{99}Mo به‌طور گسترده‌ای در تهیه ژنراتور $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ استفاده می‌شود [۶]. ^{99}Mo عمدتاً از طریق شکافت هسته‌ای ^{235}U و بمباران هسته‌ای MoO_3 تولید می‌شود. استخراج و خالص‌سازی ^{99}Mo بسیار دشوار می‌باشد. از طرف دیگر پسماندهای واکنش‌پذیر حاصل از تولید ^{99}Mo باید به گونه‌ای مدیریت شوند که حفاظت از مردم و محیط زیست، در حال حاضر و در آینده تضمین شود. روش‌های گوناگونی برای جذب ^{99}Mo از محلول‌های آبی وجود دارد که عبارت از استخراج با حلال، تصعید، رسوب‌دهی، جذب و... می‌باشد. بررسی نتایج گزارش شده



نشان می‌دهد که استخراج با حلال از متداول‌ترین روش برای استخراج ^{99}Mo می‌باشد [۷]. از جمله معایب این روش مصرف مقدار نسبتاً زیادی از حلال‌های آلی و اسیدهای معدنی می‌باشد [۸]. جذب یکی از روش‌های مقرون به صرفه برای خارج کردن و حذف فلزات کمیاب از آب می‌باشد. ترکیبات مختلفی از جمله اکسیدهای فلزات، کیتوسان، غشاهای مختلف، ژئولیت و... می‌توانند برای جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرند [۹]. در سال ۲۰۱۸ بلو و همکارانش از کیتوسان به‌عنوان جاذب برای جذب مولیبدات از محلول‌های آبی استفاده کردند و ظرفیت جذب قابل قبولی را ارائه دادند [۱۰]. هم‌چنین پن و همکارانش از پلی استایرن به‌عنوان جاذب برای جذب مولیبدات از محلول آبی استفاده کردند. تحقیقات آن‌ها نشان داده است که جاذب تهیه شده می‌تواند به‌طور گزینش پذیر آنیون مولیبدات را از محلول آبی حاوی آنیون‌های مختلف، جذب کند [۱۱]. در این پژوهش چارچوب UIO-66-NH_2 تهیه و با استفاده از تراکم ایمینی اصلاح شد و به‌عنوان جاذب برای جذب آلایندگی مولیبدات از محلول آبی استفاده شد.

روش کار :

تمامی مواد از شرکت سیگما و مرک خریداری شدند.

سنتز چارچوب UIO-66-NH_2

چارچوب UIO-66-NH_2 به‌وسیله‌ی روش رفلاکس از واکنش کلرید زیرکونیوم، ۲-آمینو ترفتالیک اسید و اسید کلریدریک تهیه شد. این ترکیب در ساختار خود دارای گروه‌های آمین آزاد می‌باشد که می‌توان برای انجام اصلاح پسا سنتزی از آن استفاده کرد [۱۲]. بدین منظور فعال سازی چارچوب UIO-66-NH_2 با قرار دادن ترکیب در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس صورت گرفت. شنا سایی این چارچوب به‌وسیله‌ی آنالیزهای FT-IR، XRD، TGA، BET و SEM انجام گرفت.

اصلاح چارچوب UIO-66-NH_2

با استفاده از روش اصلاح پسا سنتزی تثبیت گروه عاملی آلدهیدی، بر روی چارچوب تهیه شده صورت گرفت. تثبیت گروه عاملی مورد نظر بر روی ساختار، با پراکنده کردن چارچوب UIO-66-NH_2 در حلال اتانول و اضافه کردن آلدهید مربوطه همراه با بازروانی انجام شد. گروه عاملی سالیسیل آلدهید برای اصلاح پسا سنتزی استفاده شد. چارچوب اصلاح شده به‌صورت $\text{UIO-66-NH}_2\text{-SA}$ نشان داده شد.

روش کلی جذب آلایندگی مولیبدات از محلول آبی

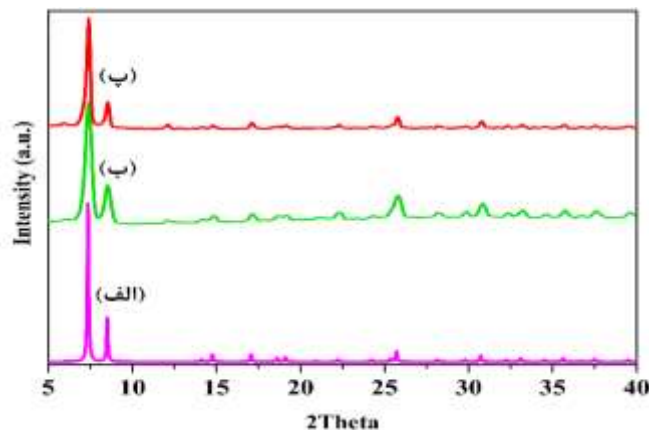
جذب آلایندگی مولیبدات از محلول آبی با استفاده از جاذب $\text{UIO-66-NH}_2\text{-SA}$ بررسی شد. برای انجام فرآیند جذب، ۲۵ میلی‌لیتر محلول‌هایی با غلظت اولیه در گستره ۲۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم/لیتر از نمک آمونیوم هپتا مولیبدات ۴ آبه تهیه شد و

۱۰۰ میلی گرم از جاذب تازه تهیه شده به محلول‌های فوق اضافه شد. مخلوط تهیه شده در دمای محیط هم زده شد. پس از مدت زمان مورد نظر، جاذب با استفاده از سانتریفیوژ جدا شد و غلظت مولیبدن باقی مانده با استفاده از آنالیز ICP تعیین شد. مقدار مولیبدن جذب شده از تفاوت غلظت اولیه و نهایی در محلول تعیین شد. برای دستیابی به شرایط بهینه واکنش، اثر پارامترهای مختلف مانند زمان، دما، مقدار جاذب و pH مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج

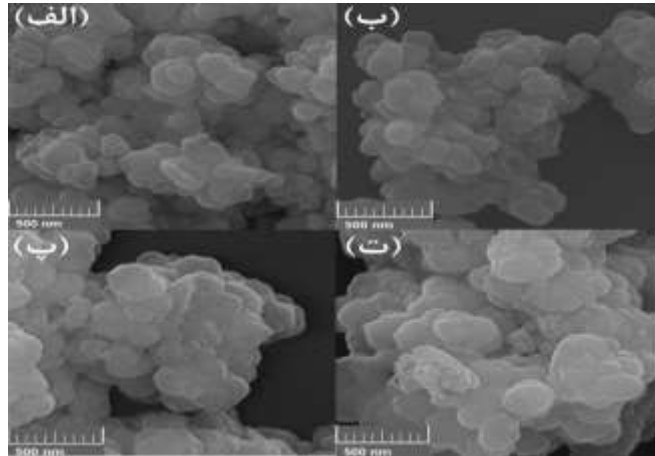
بررسی ساختار ترکیبات تهیه شده

الگوی XRD مربوط به ترکیبات UIO-66-NH_2 شبیه سازی شده، UIO-66-NH_2 سنتز شده، $\text{UIO-66-NH}_2\text{-SA}$ در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل مشاهده می شود که الگوی XRD ترکیبات پس از اصلاح چارچوب UIO-66-NH_2 ، با الگوی اصلی منطبق است [۱۲]. بنابراین اصلاح چارچوب به ساختار آن آسیبی نرسانده است و ساختار چارچوب حفظ شده است.



شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) مربوط به ترکیبات UIO-66-NH_2 (الف) شبیه سازی شده، (ب) سنتز شده (پ) $\text{UIO-66-NH}_2\text{-SA}$.

میکروگراف‌های SEM مربوط به ترکیبات UIO-66-NH_2 ، $\text{UIO-66-NH}_2\text{-SA}$ در شکل ۲ نشان داده شده است. تصاویر ذرات به هم چسبیده با اندازه ذرات یکنواخت در حدود ۱۰۰ nm را نشان می دهد. هم چنین مورفولوژی ترکیبات بعد از اصلاح چارچوب تغییری نمی کند.



شکل (۲) میکروگراف SEM مربوط به (الف و ب) UIO-66-NH₂ (پ و ت) UIO-66-NH₂-SA.

بررسی قابلیت جذب جاذب تهیه شده

مقدار ظرفیت جذب و درصد حذف آلاینده از معادله های (۱) و (۲) محاسبه شدند. ظرفیت جذب و میزان حذف آلاینده مولیبدن در جدول شماره (۱) نشان داده شده است.

$$Q_e = \frac{v(c_0 - c_e)}{m} \quad (1)$$

در این معادله، c_0 غلظت اولیه ماده‌ی جاذب شونده در محلول (بر حسب mg/L)، V حجم محلول (بر حسب ml) و m وزن جاذب مورد استفاده (بر حسب mg) می‌باشد.

$$D.R. (\%) = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} * 100 \quad (2)$$

جدول شماره (۱) قابلیت جذب جاذب تهیه شده.

ظرفیت جذب (mg/g)	درصد حذف مولیبدن	جاذب
-----	-----	UIO-66-NH ₂
۶۶۶/۶	۹۳	UIO-66-NH ₂ -SA

بررسی ایزوترم های جذب سطحی

در پروژه انجام شده، ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر برای بررسی فرآیند جذب به کار گرفته شدند و فرآیند جذب به وسیله‌ی این دو مدل مورد مقایسه شدند.



تئوری لانگمویر به صورت معادله‌ی (۳) بیان می‌شود.

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{c_e}{Q_{max}} + \frac{1}{k_L Q_{max}} \quad (3)$$

تئوری فروندلیچ به صورت معادله‌ی (۴) بیان می‌شود.

$$\ln Q_e - \ln k_F = \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

مقادیر مربوط به این پارامترها در جدول (۲) نشان داده شده است.

جدول شماره (۲) پارامترهای محاسبه شده مدل لانگمویر و فروندلیچ برای جذب مولیبدن

فروندلیچ			لانگمویر				دما	جاذب
R ₂	K _F	n _F	R ₂	R _L	K _L (L mg ⁻¹)	Q(mg/g)	(K)	
۰/۹۷۵	۶/۹۵	۱/۱۱۲	۰/۹۹۰	۰/۶۶۸	۰/۰۰۶۹۷۳	۶۶۶/۶	۲۹۸	UIO-66-NH ₂ -SA

در ایزوترم‌های بررسی شده، مقادیر R₂ برای مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب برابر با ۰/۹۹ و ۰/۹۷ محاسبه گردید. بزرگتر بودن مقادیر R₂ برای مدل لانگمویر نسبت به فروندلیچ، نشان داد که فرآیند جذب از مدل لانگمویر تبعیت کرده است و بنابراین جذب به صورت یکنواخت و تک لایه صورت گرفته است. پارامترهای ترمودینامیکی شامل آنتالپی استاندارد (ΔH°)، آنتروپی استاندارد (ΔS°) و انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°) می‌باشد که با استفاده از معادله‌های (۵) و (۶) قابل محاسبه می‌باشد.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5)$$

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (6)$$

مقادیر مربوط به هر یک از پارامترهای ترمودینامیکی در حضور جاذب UIO-66-NH₂-SA در جدول (۳) نشان داده شده است. مقادیر منفی ΔH° (آنتالپی واکنش) تأیید کننده‌ی گرمازا بودن فرآیند جذب می‌باشد. هم‌چنین با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که مقادیر مربوط به ΔG° برای جاذب تهیه شده، منفی می‌باشد. منفی بودن این پارامتر نشان می‌دهد که فرآیند جذب امکان‌پذیر و خودبه‌خودی است.

جدول شماره (۳) پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده برای جذب مولیبدن

ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	LnK ₀	دما (K)	جاذب
-۱۱۴/۴۸	-۴۳/۱۸	-۵/۶۷	۳/۶۰	۲۹۸	UIO-66-NH ₂ -SA



بحث و نتیجه گیری

چارچوب UIO-66-NH₂ با استفاده از تراکم ایمینی با موفقیت اصلاح و شناسایی آن‌ها با به‌کارگیری طیف سنجی FT-IR، XRD، BET، TGA و SEM تأیید شد. ترکیب تهیه شده به ترتیب به‌عنوان جاذب برای جذب آلایندگی مولیبدن از محلول آبی استفاده شد.

چارچوب اولیه به هیچ‌عنوان قادر به جذب مولیبدن نیست و توانایی جذب آن را ندارد. اصلاح چارچوب UIO-66-NH₂ موجب افزایش قابل توجهی در ظرفیت جذب و درصد حذف آلایندگی شد. جاذب تهیه شده از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و لانگمویر تبعیت کرده است که شیمیایی، یکنواخت و تک‌لایه بودن فرآیند جذب بر روی سطح جاذب را نشان می‌دهد. مقادیر منفی آنتالپی واکنش و تغییرات انرژی آزاد گیبس برای جاذب، گرمازا و خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب را نشان داده است.

مراجع :

- [1]. B. Yu, G. Ye, J. Chen and S. Ma, *Environ. Pollut.*, 2019, **253**, 39-48.
- [2]. W. Kukulka, K. Cendrowski and E. Mijowska, *Electrochim. Acta.*, 2019, **307**, 582-594.
- [3]. A. Kirchon, L. Feng, H. F. Drake, E. A. Joseph and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 8611-8638.
- [4]. S. Kato, K.-i. Otake, H. Chen, I. Akpinar, C. T. Buru, T. Islamoglu, R. Q. Snurr and O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 2568-2576.
- [5]. N. Abdullah, N. Yusof, W. J. Lau, J. Jaafar and A. F. Ismail, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2019, **76**, 17-38.
- [6]. P. G. Vernig, *Health phys.*, 2001, **81**, S11-12.
- [7]. W. J. Maeck, M. E. Kussy and J. E. Rein, *Anal. Chem.*, 1961, **33**, 237-238.
- [8]. H. Sepehrian, S. Waqif-Husain, J. Fasihi and M. K. Mahani, *Sep. Sci. Technol.*, 2010, **45**, 421-426.
- [9]. R. Bhateria and R. Singh, *J. Water. Process. Eng.*, 2019, **31**, 100845.
- [10]. F. A. Bertoni, J. C. González, S. I. García, L. F. Sala and S. E. Bellú, *Carbohydr. Polym.*, 2018, **180**, 55-62.
- [11]. J. Li, D. Chen, X. Liao and B. Pan, *Sci. Total. Environ.*, 2019, **691**, 64-70.
- [12]. E. Žunkovič, M. Mazaj, G. Mali, M. Rangus, T. Devic, C. Serre and N. Z. Logar, *J. Solid State Chem.*, 2015, **225**, 209-215