



ارائه شده توسط:

سایت ترجمه فا

مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده

از نشریات معتبر

جذب انتخابی رنگ های کاتیونی از محلول آبی با کامپوزیت چارچوب آلی-

فلزی مبتنی بر پلی آکسومتالات

چکیده :

یک جاذب سازگار با محیط زیست جدید H6P2W18O62/MOF-5 با یک واکنش یک مرحله ای ساده تحت شرایط سالووترمال بوده و با تحلیل XRD، FTIR و تحلیل ترموگراویمتری و ایزوترم های جذب- دفع N2 شناسایی می شوند. سرعت حذف H6P2W18O62/MOF-5 بسیار بیش از MOF-5 می باشد و این نشان می دهد که عملکرد جذب MOF-5 متخلخل را می توان از طریق اصلاح $H_6P_2W_{18}O_{62}$ بهبود بخشید. مطالعه ما نشان داد که $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ سرعت جذب سریع و توانایی جذب انتخابی بیشتری را برای رنگ های کاتیونی در محلول آبی نشان دادند. سرعت حذف بیش از 97 درصد برای رنگ آبی متیلن بلو و 68 درصد رودامین در طی 10 دقیقه می باشد. سرعت حذف برای متیلن بلوی کاتیونی 97 درصد و 68 درصد برای رودامین B در طی ده دقیقه است. با این حال، رنگ انیونی متیل ارنج به 10 درصد رسید. اثراتی از جمله غلظت اولیه، زمان تماس، اسیدیته و دمای جذب متیلن بلو بر روی $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ به طور دقیق بررسی شد. مطالعه سینتیکی نشان داد که جذب متیلن بلو بر روی $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ از یک مدل شبه درجه دوم پیروی می کند. ایزوترم بدست آمده از تحلیل پارامتر های ترمودینامیکی نشان داد که جذب متیلن بلو بر روی MOF-5 یک فرایند گرما گیر است. به علاوه این نتایج نشان داد که طراحی یک چارچوب فلزی-آلی مبتنی بر پلی اکسالامات از پتانسیل زیادی برای حذف الاینده های آلی کاتیونی و بهبود کاربرد آن ها برخوردار است.

1- مقدمه

با توسعه و پیشرفت صنعتی سریع، الودگی آب به یک مسئله جدی تبدیل شده است که در نهایت منجر به محدودیت عرضه آب گردیده است(1). رنگ ها، ترکیبات نارنجی رنگ بوده و به طور فراوانی در پارچه ها، مواد آرایشی بهداشتی، چرم، کاغذ، غذا و صنایع دیگر استفاده می شوند(2-4). تا کنون بیش از 7×10^5 تن در سال و 10000 نوع متفاوت از در کل دنیا تولید شده اند. 10 تا 15 درصد رنگ ها به دلیل عملیات شست و شو و تخلیه

ناقص مواد رنگ آمیزی در طی فرایند رنگ زنی به محیط تخلیه می شوند(5) و این مسئله منجر به تهدید جدی برای محیط زیست و سلامت انسان به دلیل سمیت، جهش زایی و حتی سرطان زایی شده است(6-8). به علاوه، تخلیه رنگ ها بدون تصفیه به رودخانه ها نیز یکی از عوامل دیگر است زیرا رنگ ها بسیار قابل رویت هستند و برای آبریان نیز مضر می باشند(9-10). از این روی یافتن راهبرد های تصفیه ای مناسب برای حذف کارآمد رنگ ها از سیستم فاضلاب قبل از تخلیه به محیط از اهمیت زیادی برخوردار است.

تا کنون روش ها و فنون زیادی در خصوص حذف موثر مواد خطرناک از محلول های آبی نظیر روش های بیولوژیکی، فیزیکی، انعقاد الکتریکی، شیمیایی، تجزیه فتوکاتالیستی، اکسیداسیون و غیره گزارش شده اند(11-15). در میان فنون پیشنهادی، جذب ف یک روش مطلوب بوده و نتایج خوبی را نیز ارائه کرده است زیرا کارآمد، ساده و کم هزینه می باشد(16-18). از این روی این مسئله موجب شده است تا محققان به دنبال جاذب های با قابلیت دسترسی فراوان و مقرون به صرفه باشند. امروزه، حجم زیادی از جاذب های کم هزینه بررسی شده اند از جمله جاذب های رایج، محصولات کشاورزی و صنعتی نظیر کرین فعال [19]، نانولوله های کربنی [20]، سرباره فعال، نیشکر، گرد و غبار چوب، پوست میوه [21]، خاکستر ضایعات چای، پوسته برنج [22]، چارچوب آلی فلزی (MOFs) [23,24]. با این حال، هنوز نیاز زیادی به بررسی و کشف جاذب های مقرون به صرفه و جدید با ظرفیت جذب بالا، انتخاب پذیری بالا و زمان تماس کوتاه برای جذب رنگ ها وجود دارد(25).

اخیراً، جاذب هایی با انتخاب پذیری بالا در خصوص رنگ های هدف توجه زیادی را به دلیل پتانسیل بالای خود در تفکیک کنترل شده مواد شیمیایی و ترکیبات رنگی در طی تصفیه فاضلاب صنعتی به خود جلب کرده است(26). چارچوب های آلی فلزی تولید شده با یون های فلزی یا خوشه های فلزی که از طریق پیوند ها و لیکاند های قوی به هم متصل می شوند، دسته جدیدی از مواد هیبریدی متبلور آلی- غیر آلی می باشند (27). در مقایسه با مواد متخلخل غیر آلی یا معدنی، MOF ها دارای ویژگی های منحصر به فردی نظیر تخلخل بسیار بالا، نسبت سطح به حجم بالا، مکان های کوردیناسیون چند گانه، حجم تخلخل زیاد و سازگاری ساختاری می باشند که کاربرد بسیاری را نظیر تفکیک و ذخیره گاز، حسگر ها، ذخیره انرژی، حسگر ها، ذخیره انرژی، حذف الاینده، کاتالیز، دارو رسانی و غیره دارند(28-29). به این ترتیب هدف بسیاری از محققان طراحی ساختار های MOF و مطالعه کاربرد های جدید آن ها در طی دو دهه اخیر بوده است(30). با این حال MOF ها، نقاط ضعیف مختلف را نظیر پایداری

پایین در محلول و شکنندگی و یا کمبود انعطاف پذیری را نشان می دهند که موجب شده است تا کاربرد آن ها تضعیف شود. از این روی معرفی یک کارکرد یا عامل جدید برای بهبود ویژگی های واقعی بسیار مهم است

اسید ولز-داوسون $H_6P_2W_{18}O_{62}$ ، یکی از پلی اکسالومتالات POM می باشد که دارای شکل و اندازه قابل کنترل و پایداری بالا در حالت پایدار و در محلول (31) می باشد و نیز دارای سطوح بار منفی است. این ویژگی ها موجب شده است تا آن ها در جذب انتخابی و تفکیک رنگ های کاتیونی به دلیل اعمال جذب الکترواستاتیک قوی تر در رنگ های کاتیونی نسبت به رنگ های انیونی استفاده شوند (32). با این حال، $H_6P_2W_{18}O_{62}$ با انحلال در آب یا مایعات آلی قطبی و سطح مقطع نسبتا پایین موجب محدود شدن کاربرد آن ها با پیش گیری از دسترسی به سایت ها و نقاط فعال می شود. در سال های اخیر، کامپوزیت های MOF مبتنی بر POM در زمینه های مختلف مربوط به واکنش های کاتالیستی نظیر هیدرولیز استر ها کشف شده اند (33). به علاوه مواد مبتنی بر MOF در زمینه جذب هنوز بررسی نشده است.

در این جا یک جاذب انتخابی جدید $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ با یک روش سالووترمال یک مرحله ای ساده تهیه شد. جذب متیلن بلو به $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ در خصوص تاثیر غلظت اولیه، زمان تماس، PH محلول اولیه و دما در سیستم به طور سیستماتیک بررسی شد. کامپوزیت یک نرخ جذب بالا و قابلیت جذب انتخابی بالا را برای رنگ های کاتیونی نظیر متیلن بلو در مقایسه با تنها چارچوب MOF-5 نشان داد. به علاوه، ایزوترم جذب، مکانیسم سینتیک و جذب و پارامتر های ترمودینامیک متیلن بلو بر روی کامپوزیت به طور کامل تحلیل شد.

2- آزمایشی

1-2 تولید جاذب های $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$

اسید ولز-داوسون $H_6P_2W_{18}O_{62}$ بر اساس روش ارایه شده (37) با اندکی اصلاحات تولید شد. 50 گرم $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ در 60 میلی لیتر آب مقطر و 35 میلی لیتری اسید فسفوریک (85% H_3PO_4) به آرامی به محلول تحت همزنی افزوده شد. سپس ترکیب در 120 درجه به مدت 7 ساعت ریفلکس شد. پس از خنک شدن،

HCL افزوده شده و محلول اسیدی با حجم اتر استخراج شد. لایه روغنی سنگین جمع اوری شده و اتر با حرارت دهی حذف شد. در نهایت، پس از خشک شدن تحت دمای اتاق، هتروپلی اسید تولید شد.

MOF-5 با روش سالووترمال بر طبق منبع (38) تولید شد. جاذب $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ با روش مشابه قبلی تولید شد. 0.0166 گرم 1-4- دیکربوکسی بنزن در 15 میلی لیتر DMF حل شده و به مدت 10 دقیقه هم زده شد. سپس 0.149 گرم $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و 0.05 گرم $H_6P_2W_{18}O_{62}$ به محلول افزوده شد تا یک محلول ترکیب زلال تشکیل شود. سپس، ترکیب واکنش بر روی اتوکلاو فولاد ضد زنگ با استر تفلونی با ظرفیت 25 میلی لیتر بار گذاری شده و تا 393 کلوین به مدت 21 دقیقه گرما دهی شد. میکرو کریستال های سفید حاصله با ترکیب DMF/H_2O حداقل 5 بار شسته شد و تحت خلا در 353 کلوین خشک شد. از این روی $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ برای آزمایشات بعدی تولید شد

2-2 شناسایی مشخصات

$H_6P_2W_{18}O_{62}, MOF-5$ و $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ با TGA, XRD و اشعه X نمونه ها بر روی انکسار سنج با اشعه دهی $Cu K\alpha$ با سرعت اسکن $0.02^\circ s^{-1}$ و 2θ از 5 تا 40 درجه جمع اوری شد. تحلیل ترموگراویمتری $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ با استفاده از آنالیزور ترموگراویمتری THERMOGRAPHER با سرعت گرماهدهی 5 کلوین بر دقیقه و دمای 25 تا 800 درجه انجام شد. گروه های عاملی نمونه ها با طیف سنج NICOLET 5700 FT-IR در دامنه $4,000-500 cm^{-1}$ تحلیل شدند. سطح مقطع و قطر منفذی MOF-5 و $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ از جذب N_2 در 77 درجه کلوین با سیستم ASAP 2020 تعیین شد.

2-3 آزمایشات جذب رنگ

به منظور بررسی ویژگی های جذب و عوامل موثر بر جذب، آزمایشات جذب بچ متیلن بلو، با استفاده از باطری های معرف 50 میلی لیتری با حجم مشخص در غلظت اولیه معین انجام شد. اسیدیته محلول با استفاده از سدیم هیدروکسید و امونیاک تعدیل شد. پس از جذب، محلول ترکیب در 10000 دور بر دقیقه به مدت 2 دقیقه سانتریفیوژ شده و غلظت متیلن بلو با استفاده از طیف سنج فرابنفش در ماکزیمم طول موج 664 نانومتر تعیین شد. و نرخ حذف یا پالایش بر طبق معادلات زیر محاسبه شد

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

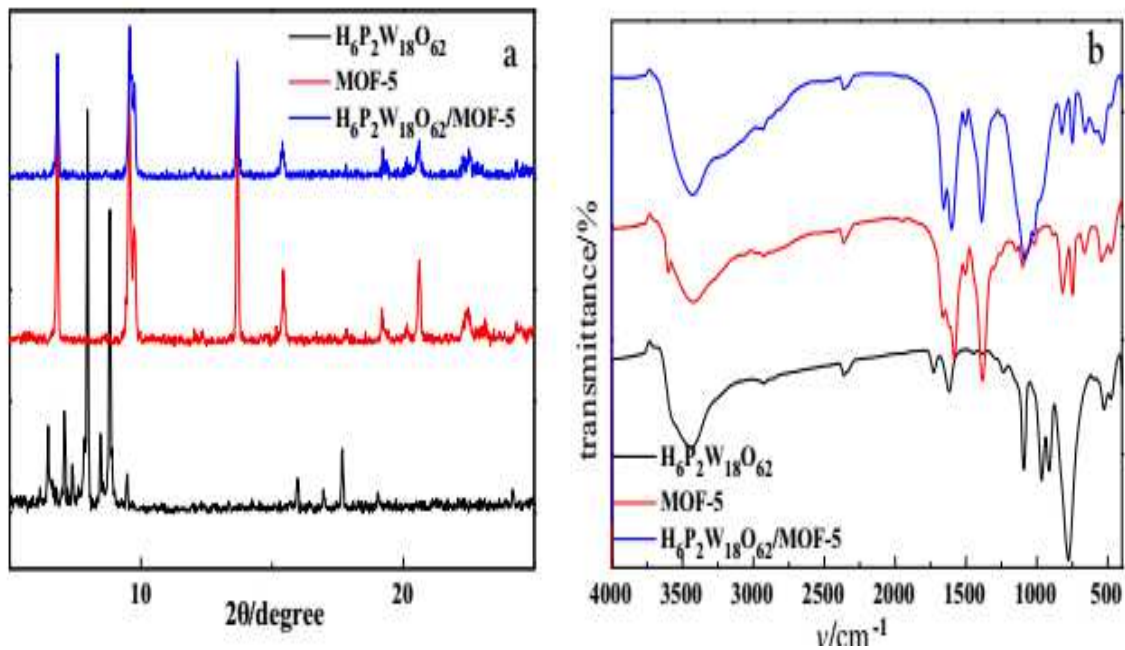
$$\frac{(C_0 - C_t)100}{C_0} = \frac{(A_0 - A_t)100}{A_0} \quad \text{درصد حذف:}$$

که C_0 و C_t ، غلظت اولیه متیلن بلو و در زمان T است. A_0 و A_t بیانگر جذب متیلن بلو قبل و بعد از جذب، است. V (mL) حجم محلول متیلن بلو و M ، وزن جاذب ها می باشند.

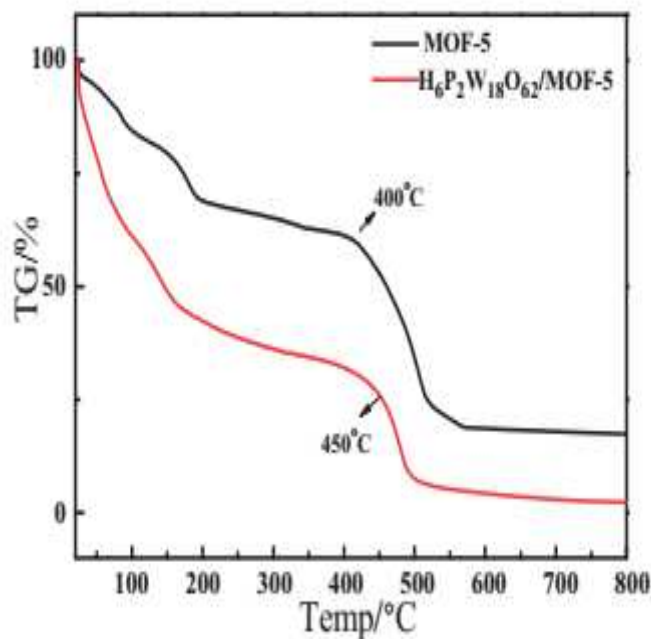
3- نتایج و بحث

1-3 مشخصات $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$

الگوهای XRD پودر $H_6P_2W_{18}O_{62}$ ، MOF-5 و $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ در شکل 1 الف نشان داده شده است. پیک های انکسار مشخص MOF-5 با تبلور بالا مطابق با منابع قبلی است (39). برای $H_6P_2W_{18}O_{62}$ ، پیک ها در $2\theta = 7-10^\circ$ ، $14-19^\circ$ ، $24-30^\circ$ مطابق با ساختار داوسن می باشد که در منابع گزارش شده است (40). الگوهای انکسار کامپوزیت $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ مشابه با الگوهای مشاهده شده برای MOF-5 می باشد و هیچ یک از پیک های $H_6P_2W_{18}O_{62}$ همانند منابع (41) شناسایی نشدند. با این حال، شدت پیک های کامپوزیت کاهش یافت که نشان می دهد ساختار بلورین حتی پس از تشکیل کامپوزیت ثابت باقی می ماند که مشابه با نتایج گزارش شده توسط کگاسکون و همکاران (34) است. بر طبق نتایج FTIR در شکل 1 ب، پیک های جذب مشخص $H_6P_2W_{18}O_{62}$ و MOF5 مطابق با پیک های گزارش شده در منابع (23-42) است. پیک های مشخص $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ در 962 cm^{-1} مشاهده شد که موید حفظ ساختار MOF-5 است. پیک مشخص در 1012 cm^{-1} به اثر متناظر با $\nu_{as}(W=O_d)$ از $H_6P_2W_{18}O_{62}$ در کامپوزیت مشاهده شده و یک پیک عریض در 1012 cm^{-1} به اثر فعل و انفعال شیمیایی بین $H_6P_2W_{18}O_{62}$ و MOF-5 نسبت داده می شود و این نشان دهنده این است که ساختار $H_6P_2W_{18}O_{62}$ در کامپوزیت $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ حفظ می شود/



شکل 1: الگوهای XRD الف و طیف های FTIR از $H_6P_2W_{18}O_{62}$, MOF-5 و $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$



شکل 2: پروفایل TG-DTG-DTA MOF-5 و $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$.

شکل 2 دو مرحله اصلی کاهش وزن هر دو MOF-5 و $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ را با افزایش دما نشان داد. اولین مرحله کاهش وزن در دمای اتاق تا 160 درجه را می توان به حذف مولکول های مهمان، آب متبلور و آب جذب شده فیزیکی نسبت داد. دومین مرحله مربوط به فروپاشی ساختارها برای هر دو نمونه است. در مقایسه با MOF-

5 خالص، دومین مرحله $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ در دمای بالا رخ داد. $H_6P_2W_{18}O_{62}$ بایستی در چارچوب MOF-5 خالص قرار گیرد.

ازمایشات جذب نیتروژن برای ارزیابی اندازه منافذ و ساختار MOF-5 و $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ استفاده شد. همان طور که در شکل 3 الف نشان داده شده است نمونه ها هر دو ویژگی مزومتخلخل را با منحنی جذب نوع 4 نشان دادند. حلقه پسماند نوع H4 در فشار نسبتا بالا را می توان به وجود مزوپور های متناظر با توزیع اندازه منفذی مواد در شکل 3 ب نسبت داد. توزیعات منافذ را می توان در اندازه منفذ گسترده 10-30 نانومتر مشاهده کرد که بر طبق مقدار 16 نانومتر محاسبه شده با مدل BJH از ایزوترم جذب N_2 می باشد. برخی از ویژگی های بافتی نمونه ها در جدول 1 نشان داده شده است. مواد مزو متخلخل بودند. سطح مقطع BET و حجم منفذی $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ بزرگ تر از مقادیر MOF-5 بود. از این روی افزایش $H_6P_2W_{18}O_{62}$ اثر زیادی بر روی ساختار MOF-5 داشت که موجب افزایش سطح مقطع و حجم منفذی می شود که یک عامل برای بهبود عملکرد جذب است.

جدول 1: ویژگی های بافتی MOF-5 و $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$

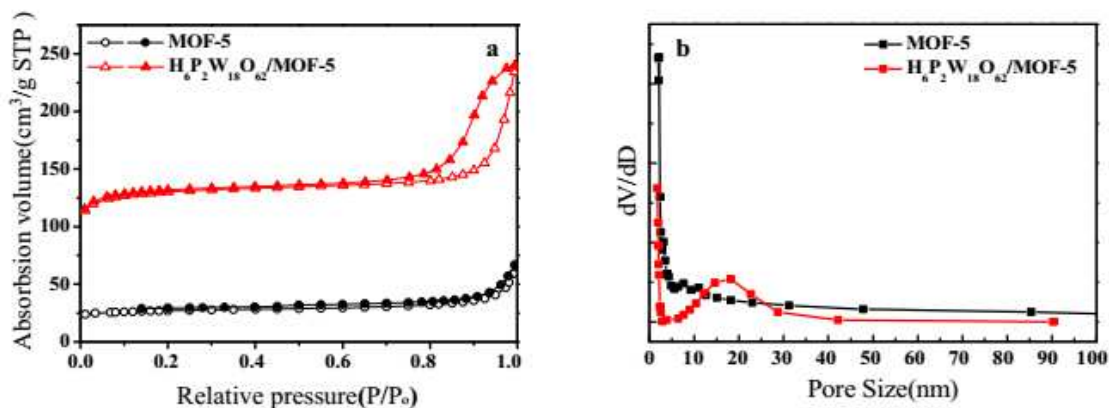
Sample	$S_{BET} (m^2 g^{-1})$	$V_{total} (cm^3 g^{-1})$	D (nm)
MOF-5	92	0.0729	3.19
$H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$	395	0.2986	3.03

2-3 جذب MB

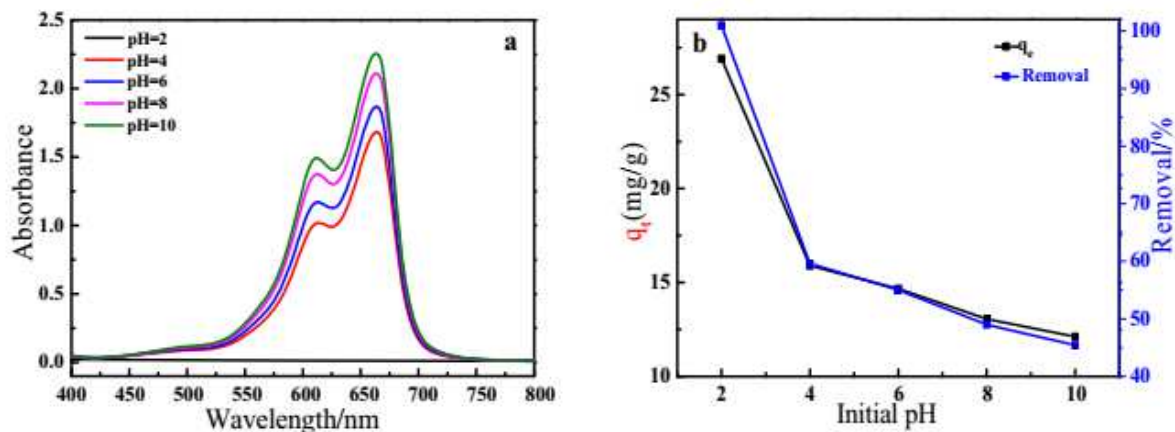
1-2-3 اثرات PH اولیه

PH محلول به صورت یک متغیر نسبتا معنی دار شناسایی شده است که موجب بهبود یا کاهش جذب مولکول ها می شود. و این ب اثر مکان های پیوندی و یا بار های جاذب یا درجه یونش و انفصال مولکول ههای رنگ نسبت داده شده است (44). اثر PH محلول بر روی جذب متیلن بلو بر روی $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ در پی اچ 2 تا 10 بررسی شد. شکل 4 الف نشان داد که جاذب ها طیف جذب UV بالایی را با افزایش اسیدیته ثبت کردند. این نشان می دهد که غلظت های باقی مانده MB در محلول در PH بالاتر بیشتر بود. به علاوه بدیهی است که ظرفیت جذب و سرعت حذف به $26.92 mg g^{-1}$ و 100 درصد در PH پایین در شکل 4 ب می رسد. بر طبق بار نقصه صفر

کامپوزیت، بار سطحی در PH از 2 تا 10 متغیر است که مطابق با توضیح و دلیل فوق است. با افزایش PH اولیه، ظرفیت جذب و سرعت حذف هر دو کم بودند. یک دلیل برای این مشاهده این است که انیون کلرید در متیلن بلو با سدیم هیدروکسید مبادله شد و تشکیل NaCl (aq) و MBS + OH (aq) می دهد. با این حال، نمک سدیم کلرید منجر به غیر فعال سازی $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{MOF-5}$ شده و موجب کاهش جذب MBS + OH (aq) و $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{MOF-5}$ می شود (24).

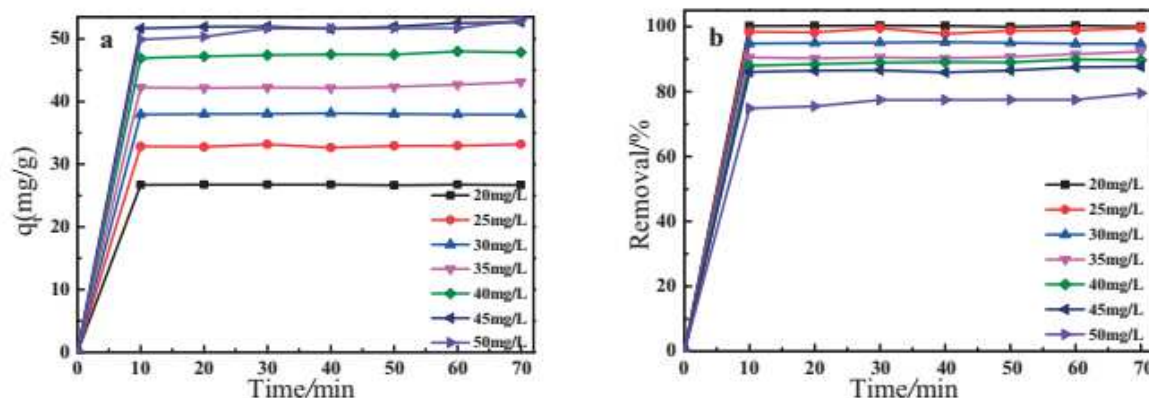


شکل 3: ایزوترم های جذب- و جذب N_2 و منحنی توزیع اندازه MOF-5 و $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{MOF-5}$



شکل 4: اثر اسیدیته بر روی ظرفیت جذب و سرعت حذف MB. ($T = 293 \text{ K}$; $m = 15 \text{ mg}$; $V = 20 \text{ mL}$,

$$C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}, t = 10 \text{ min})$$



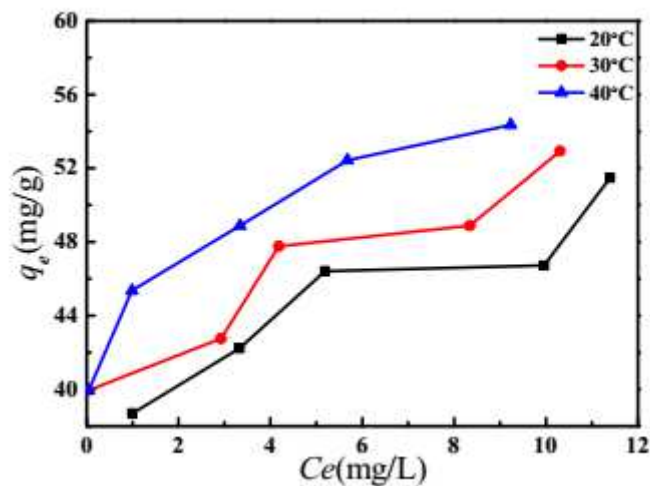
شکل 5: اثرات غلظت اولیه و زمان تماس بر روی واجذب متیلن بلو

3-2-2 اثر غلظت اولیه و زمان تماس

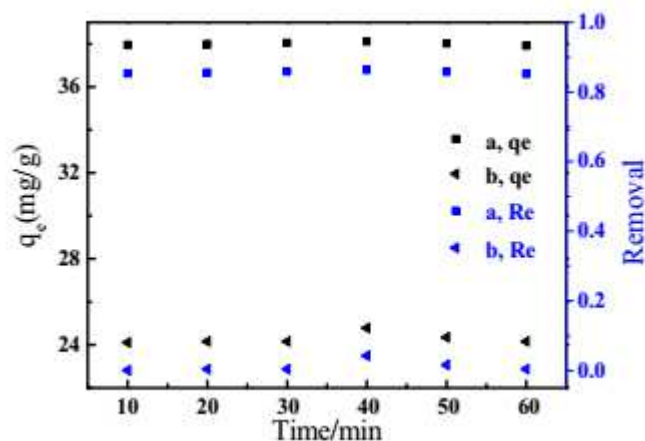
اثرات غلظت اولیه متفاوت و زمان تماس متفاوت بر روی واجذب متیلن بلو بر روی کمپلکس ها در شکل 5 الف و بنشان داده شده است. بدیهی است که ظرفیت واجذب به تدریج از 26.75 به 52.65 میلی گرم بر گرم با افزایش غلظت اولیه متیلن بلو افزایش یافت. با این حال، سرعت حذف متیلن بلو توسط کامپوزیت به 90 درصد در غلظت پایین اولیه رسید. به علاوه، فرایند واجذب به یک به حالت تعادل در ده دقیقه اول می رسد و سپس برای همه نمونه ها به دلیل مکان های سطح خالی در $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ طی مرحله اولیه می رسد و این نشان می دهد که کمپلکس ها برای حذف سریع متیلن بلو از محلول های آبی مناسب بوده اند. به علاوه، یک افزایش اولیه برای ظرفیت واجذب متناظر با غلظت اولیه متیلن بلو از 45 تا 50 میلی گرم بر لیتر وجود داشت که نشان داد ظرفیت واجذب قابل اشباع حاصل شده و غلظت اولیه یکی از پارامتر های موثر بر ویژگی واجذب جاذب در سیستم های تصفیه فاضلاب می باشد.

3-2-3 اثر دما

دما نقش مهمی در فرایند واجذب متیلن بلو بر روی $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ ایفا کرده و نتایج این اثر در شکل 6 نشان داده شده است. ظرفیت جذب اشباع شده متیلن بلو با افزایش دما افزایش می یابد و این نشان می دهد که جذب رنگ به $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ در دمای بالا مطلوب بود و این نشان می دهد که ویسکوزیته محلول یک فرایند گرماگیر است. یک دلیل این است که ویسکوزیته محلول در دمای بالا کاهش می یابد و منجر به افزایش سرعت انتشار مولکول بین لایه مرزی و منافذ درونی در جاذب می شود (45). از سوی دیگر، افزایش دما مانع از انعقاد مواد جاذب و یا مزایای جذب متیلن بلو می شود.



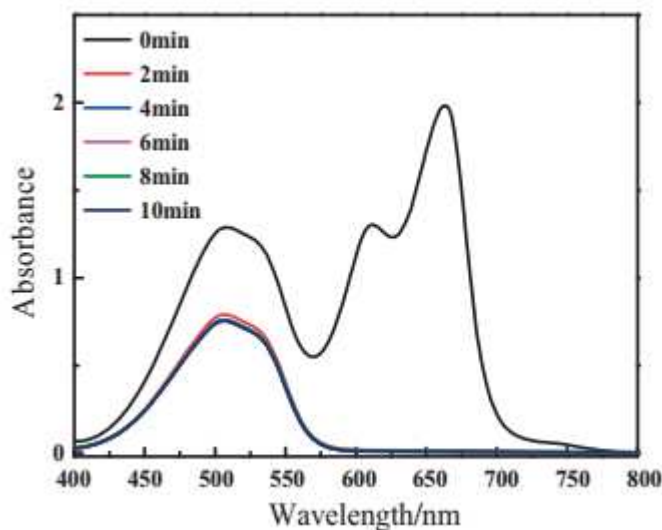
شکل 6: اثر دما بر روی جذب متیلن بلو



شکل 7: مقایسه ظرفیت جذب و سرعت حذف برای متیلن بلو در MOF-5 و $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ (a)

4-2-3 مقایسه قابلیت واجذب برای متیلن بلو در MOF-5 و $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$

ظرفیت جذب و سرعت حذف MOF-5 خالص و $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ برای متیلن بلو مقایسه شده است که در شکل 7 نشان داده شده است. ظرفیت جذب دو ماده به حالت تعادل در 10 دقیقه رسید. در مقایسه با $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ ، ظرفیت جذب MOF-5 خالص کوچک تر از ظرفیت ترکیب بود و سرعت حذف نزدیک به صفر بود. سرعت حذف کامپوزیت بیش از 85 درصد در 10 دقیقه بود.



شکل 9: ظرفیت جذب انتخابی $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ در محلول رنگ ترکیبی با متیلن بلو و MO

3-2-5 قابلیت واجذب انتخابی

با توسعه و رشد صنعت، یک انتخاب پذیری بالا نسبت به هر دو رنگ توجه زیادی را در فرایند تصفیه فاضلاب های صنعتی به خود جلب کرده است. از این روی کشف قابلیت جذب انتخابی برای برخی مواد به عنوان جاذب لازم است. همان طور که در شکل 8 الف و ب نشان داده شده استف کامپوزیت ظرفیت جذب بهتر را برای متیلن بلو و رابیدیوم به جای MO نشان داد. با این حال MO تنها به 10 درصد رسید.

با در نظر گرفتن این که فاضلاب واقعی تنها حاوی یک جزء است، از این روی محلول رنگی ترکیبی با متیلن بلو و MO به صورت سیستم های فاضلاب واقعی شبیه سازی شده برای کشف کاربرد صنعتی کامپوزیت و توانایی تفکیک کنندگی آن در مولکول های رنگی ترکیبی انتخاب شد. همان طور که در شکل 9 نشان داده شده است پیک جذب متیلن بلو در 2 دقیقه در طیف های جذبی ناپدید شدند.

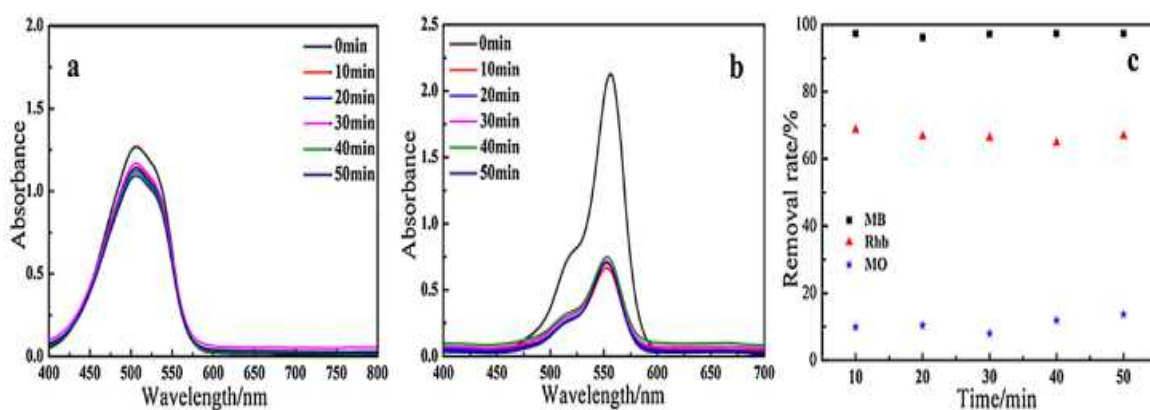
3-3 سینتیک جذب

برای درک رفتار جذب از جمله مکانیسم جذب سطحی و سرعت جذب، مدل های سینتیکی از جمله معادله سرعت درجه اول و درجه دوم برای تحلیل داده ها در غلظت های اولیه مختلف متیلن بلو استفاده شد. دو معادله خطی به صورت زیر بیان می شوند

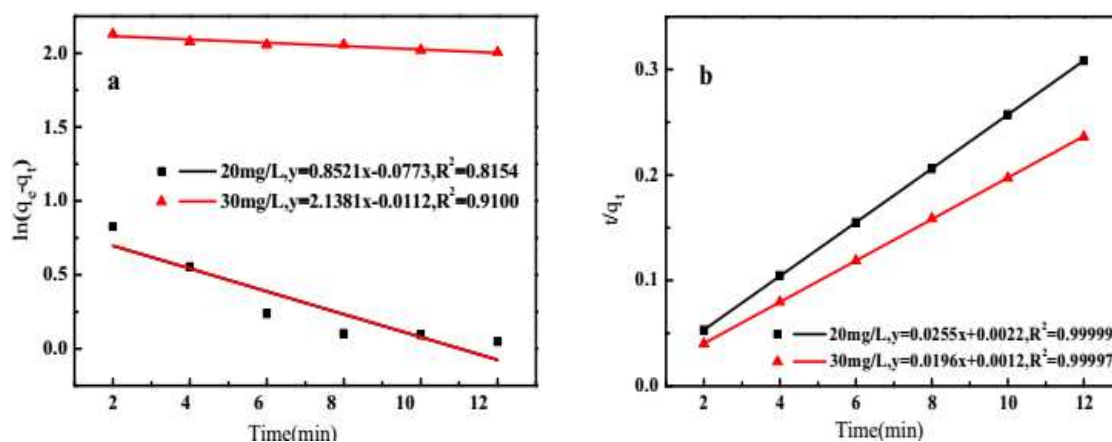
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

که q_e (mg g^{-1}) مقدار جذب در حالت تعادل و q_t (mg g^{-1}) زمان جذب t است. k_1 (min^{-1}) ثابت نرخ جذب لاگرانژ گرفته شده است که از شیب نمودار شکل 10 الف محاسبه می شود. k_2 را می توان بر طبق شیب به توان 2 تقسیم بر عرض از مبدا در نمودار 10 ب محاسبه کرد. مقادیر ضریب تبیین همبستگی (0.99999) و (0.999997) تعیین شده با مدل درجه دوم بالاتر از مدل درجه اول برای هر دو غلظت اولیه متیلن بلو بود که واجد متیلن بلو بر روی $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{MOF-5}$ را با مدل شبه درجه دوم نشان می دهد. به علاوه q_e آزمایشی نزدیک به q_e محاسبه می شود که با مدل درجه دوم تحلیل می شود.



شکل 8: ظرفیت جذب $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{MOF-5}$ برای mo ، rhb ، و نرخ حذف rhb ، MO و متیلن بلو



شکل 10: نمودار سینتیک شبه درجه اول و دوم برای جذب متیلن بلو بر روی $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{MOF-5}$

جدول 2: پارامترهای سینتیکی و ضرایب همبستگی برای معادله شبه درجه اول و معادله شبه درجه دوم

مدل سینتیک	غلظت اولیه	$q_{e-exp} (mg g^{-1})$	$q_{e-cal} (mg g^{-1})$	$k_1 (min^{-1}) k_2 (mg g^{-1} min^{-1})$	R^2
مدل شبه درجه اول	20	39.98	2.3446	0.0773	0.8154
	30	58.26	8.4833	0.0112	0.9100
مدل شبه درجه دوم	20	39.98	39.22	0.2953	0.99999
	30	58.26	51.02	0.3232	0.99997

4-3 ایزوترم های واجذب

برای توصیف پیشرفت واجذب و بررسی مکانیسم های واجذب، دو مدل ایزوترم حاوی ایزوترم لانگمویر و ایزوترم فردلیه برای رفتار جذب استفاده شد که در آن آزمایشات در سه دما انجام شدند. مدل لانگمویر بیان می دارد که فرایند جذب در نقاط همگن در سطح جاذب رخ می دهد. همان طور که در شکل 11 الف نشان داده شده است، ایزوترم های با فرم خطی به صورت نمودار با معادله لانگمویر برازش دارد

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L} \quad (5)$$

که $C_e (mg L^{-1})$ غلظت تعادلی ماده جذب شده است. $q_m (mg g^{-1})$ موسوم به ظرفیت جذب حداکثر می باشد و $K_L (L g^{-1})$ ثابت لانگمویر است و از شیب و عرض از مبدا تعیین می شود. K_L مربوط به انرژی واجذب و نزدیکی سایت های پیوندی است.

جدول 3: پارامتر های ایزوترم لانگمویر و فردلیخ برای واجذب متیلن بلو بر روی $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$.

Adsorption	Constant	293 K	303 K	313 K
Langmuir	$q_{m,c} (mg g^{-1})$	51.81	52.83	54.79
	$K_L (L g^{-1})$	1.75	2.78	5.27
	R_L	0.0145	0.0092	0.0049
	R^2	0.9898	0.9908	0.9977
Freundlich	$K_F (mg^{1-1/n} g^{-1} L^{1/n})$	38.32	44.81	46.91
	n	9.56	23.93	18.20
	R^2	0.8670	0.6362	0.9366

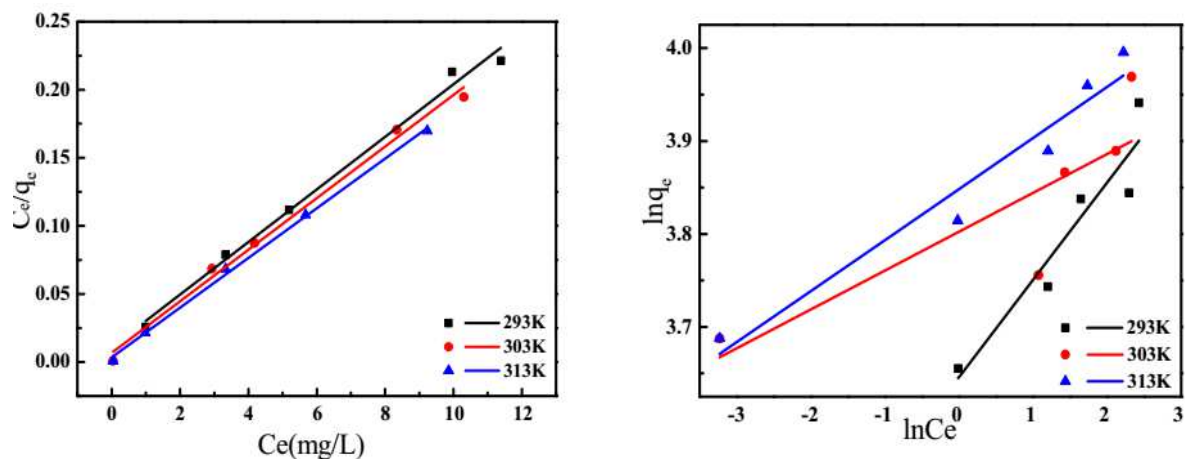
جدول 4: مقایسه ظرفیت جذب جاذب های مختلف برای متیلن بلو

مواد	ظرفیت جذب	$q_e, \text{mg g}^{-1}$	Ref.
Zn-MOF	0.75		[53]
MWCNTs/Fe ₂ O ₃	42.3		[54]
Magnetic MWCNTs	48.1		[55]
Exfoliated graphene oxide	17.3		[56]
Carbon nanotubes	35.4		[57]
Zeolite	10.86		[58]
Polyaniline nanotubes	4.8		[59]
H ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ /MOF-5	51.81		This work

ماکزیم ظرفیت جذب ترکیب در دمای اتاق 51.81 mg g^{-1} بوده با مواد دیگر در خصوص متیلن بلو مقایسه شد. مقدار q_{mc} با افزایش دما افزایش یافت. و این نشان می دهد که جذب در دمای بالا مطلوب است و یک فرایند گرما گیر است. برای پیش بینی مطلوبیت سیستم جذب، یک ضریب تفکیک بدون بعد R_L معرفی شده است

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

پارامتر نشان می دهد که ایزوترم $(R_L = 0)$ برگشت پذیر، مطلوب $(0 < R_L < 1)$ ، خطی $(R_L = 1)$ یا نامطلوب $(R_L > 1)$ است.



شکل 11: نمودار ایزوترم برای متیلن بلوی جذب شده با $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{MOF-5}$ الف: ایزوترم لانگمیر و ب: ایزوترم

فردلیخ

جدول 5: پارامترهای ترمودینامیک برای جذب متیلن بلو با $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{MOF-5}$

T(K)	K_L	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
293	1.75	-1.3633	41.94	147.5
303	2.78	-2.5759		
313	5.27	-4.3253		

مقادیر RL در جدول 3 بین 0 و 1 هستند که نشان می دهد جذب متیلن بلو بر روی H₆P₂W₁₈O₆₂/MOF-5 مطلوب است.

ایزوترم فروندلیخ برای توصیف ظرفیت جذب مربوط به غلظت رنگ در حالت تعادل استفاده می شود و فرایند جذب در سطح ناهمگن متناظر با مکانیسم جذب چند خطی است. ایزوترم های منطبق بر مدل فروندلیخ می باشد

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (7)$$

که K_F ثابت فروندلیخ بوده و N ضریب ناهمگنی مربوط به ظرفیت جذب و شدت واجذب می باشد. همان طور که در جدول 3 نشان داده شده است، این را می توان از شیب و عرض از مبدا ارزیابی کرد. بدیهی است که مدل لانگمیر برازش واجذب بهتر از مدل فروندلیخ بر اساس ضریب تبیین معادله فروندلیخ است.

3-5 مطالعه ترمودینامیک

برای محاسبه کارکرد های ترمودینامیکی و اثر دما بر روی فرایند واجذب MB بر روی H₆P₂W₁₈O₆₂/MOF-5، انرژی آزاد گیبس ΔG° ، انتالپی ΔH° و انتروپی ΔS° در مورد این پارامترها محاسبه شده و با جدول 5 با معادلات زیر نشان داده شده است

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (8)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (9)$$

که K_L (Lg⁻¹)، ثابت لانگمیر است. R (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹) ثابت گاز بوده و T (K) دما است. مقادیر منفی ΔG° برای دما های مختلف نشان داد که واجذب بر روی کامپوزیت ها، فرایند آنی است. هم چنین پارامتر نشان داد که فرایند جذب جذب فیزیکی ($-20 \text{ kJ mol}^{-1} < \Delta G^\circ < 0$) است تا جذب شیمیایی ($-400 \text{ kJ mol}^{-1} < \Delta G^\circ < -80 \text{ kJ mol}^{-1}$) (4، 62). مقدار مثبت ΔH° نشان داد که فعل و انفعال متیلن بلو جذب شده با H₆P₂W₁₈O₆₂/MOF-5 یک فرایند اندوترمیک بر طبق افزایش ظرفیت جذب مرتبط با افزایش دما است.

4- نتیجه گیری

به طور خلاصه یک جاذب جدید $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ با روش سالووترمال ساده تهیه شده و ویژگی جذبی رنگ کاتیونی متیلن بلو بررسی شد. نتایج نشان داد که کارایی جذب $MOF-5$ برای متیلن بلو در محلول آبی با تغییر $H_6P_2W_{18}O_{62}$ بهبود یافته و $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ توانایی جذب انتخابی وس ریع را برای متیلن بلوی کاتیونی به جای MO رنگ انیونی در محلول آبی نشان داد. داده های آزمایشی را می توان با مدل لانگیمر و مدل سینتیک درجه دوم توصیف کرد. پارامتر های ترمودینامیکی $\Delta G^\circ < 0$ and $\Delta H^\circ > 0$ نشان داد که جذب متیلن بلو بر روی $H_6P_2W_{18}O_{62}/MOF-5$ گرماگیر بود. نتایج حذف رنگ ها نشان می دهد که طراحی یک ماده جدید با کاربرد ویژه بر اساس POM و MOF ، یک راهبرد مطلوب است.



این مقاله، از سری مقالات ترجمه شده رایگان سایت ترجمه فا میباشد که با فرمت PDF در اختیار شما عزیزان قرار گرفته است. در صورت تمایل میتوانید با کلیک بر روی دکمه های زیر از سایر مقالات نیز استفاده نمایید:

لیست مقالات ترجمه شده ✓

لیست مقالات ترجمه شده رایگان ✓

لیست جدیدترین مقالات انگلیسی ISI ✓

سایت ترجمه فا ؛ مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده از نشریات معتبر خارجی