

چارچوب‌های آلی-فلزی بر پایه کاتیون‌های چند ظرفیتی به منظور حذف مواد رنگزا از پساب‌های رنگی

هومن پزند^{۱،۲}، علی‌اصغر صباغ الوانی^{۳،۴،۵}، حسن سامعی^۶، رضا سلیمی^۶، حسین سعیدی^۷

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، کد پستی: ۱۵۹۱۶۳۴۳۱۱.

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، پژوهشکده پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، کد پستی: ۱۵۹۱۶۳۷۱۴۴.

۳- دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، کد پستی: ۱۵۹۱۶۳۴۳۱۱.

۴- دانشیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، کد پستی: ۱۵۹۱۶۳۷۱۴۴.

۵- گروه مواد پیشرفته، انجمن علمی رنگ ایران، تهران، ایران، کد پستی: ۱۵۹۱۶۳۷۱۴۴.

۶- استاد پژوهشگر، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، کد پستی: ۱۵۹۱۶۳۷۱۴۴.

۷- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، کد پستی: ۱۵۹۱۶۳۴۳۱۱.

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۳/۰۵ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۸/۰۷/۲۰ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۷/۲۱ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۸/۰۸/۱۸

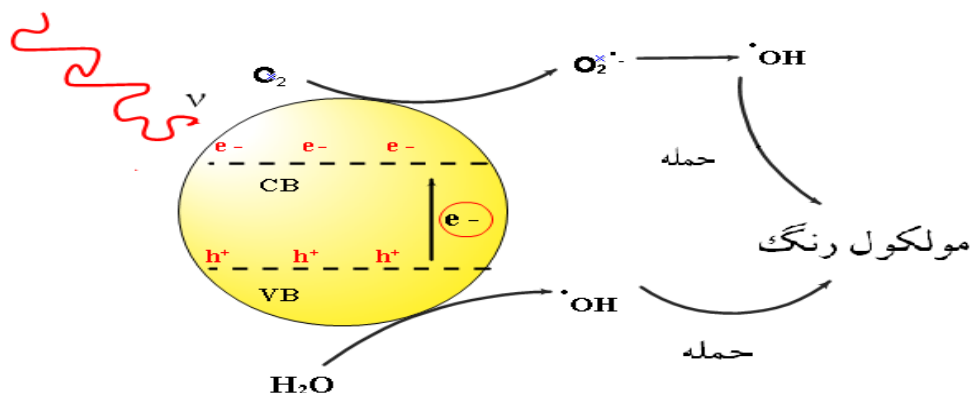
چکیده

امروزه، رشد بسیار زیاد جمعیت و کاهش بارندگی‌ها به دلیل تغییر روند آب وهوایی کره زمین از یک سو و از سوی دیگر به دلیل رشد صنایع پر مصرف آب، مانند صنایع نساجی، منابع آب شرب به میزان زیادی مورد تهدید قرار گرفته‌اند. اکسایش پیشرفته به دلیل هزینه کمتر و بازده بالاتر گزینه مناسب‌تری به منظور تصفیه پساب می‌باشد. از میان مواد مورد استفاده در روش اکسایش پیشرفته، چارچوب‌های آلی-فلزی که به پلیمرهای کونوردیناسیونی نیز مشهور هستند به دلیل راحت‌تر بودن جداسازی در انتهای فرآیند، داشتن دو رفتار جذبی و تخریبی به منظور حذف مواد رنگزا، سنتز آسان، مقاومت مناسب در برابر عوامل شیمیایی و همچنین مساحت سطح بسیار بالا نسل جدیدی از مواد، برای تصفیه پساب را به وجود آورده‌اند. در این مطالعه سعی شده است که چارچوب‌های آلی-فلزی و همچنین کاربرد آن‌ها به منظور حذف مواد رنگزا از پساب‌های رنگی معرفی و تشریح شوند.

واژه‌های کلیدی

چارچوب‌های آلی-فلزی، تصفیه پساب، اکسایش پیشرفته، تخریب مواد رنگزا.

چکیده تصویری





Cationic Metal-organic Frameworks (MOFs) for Dye Degradation in Waste Water

Hooman Pazhand^{1,2}, Ali Asghar Sabbagh Alvani^{*1,2,3}, Hassan Sameie², Reza Salimi², Hossain Saeedi¹

1- Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology, P. O. Code: 1591634311, Tehran, Iran.

2- Color and Polymer Research Center (CPRC), Amirkabir University of Technology, P. O. Code: 1591637144, Tehran, Iran.

3- Advanced Materials Group, Iranian Color Society, P. O. Code: 1591637144, Tehran, Iran.

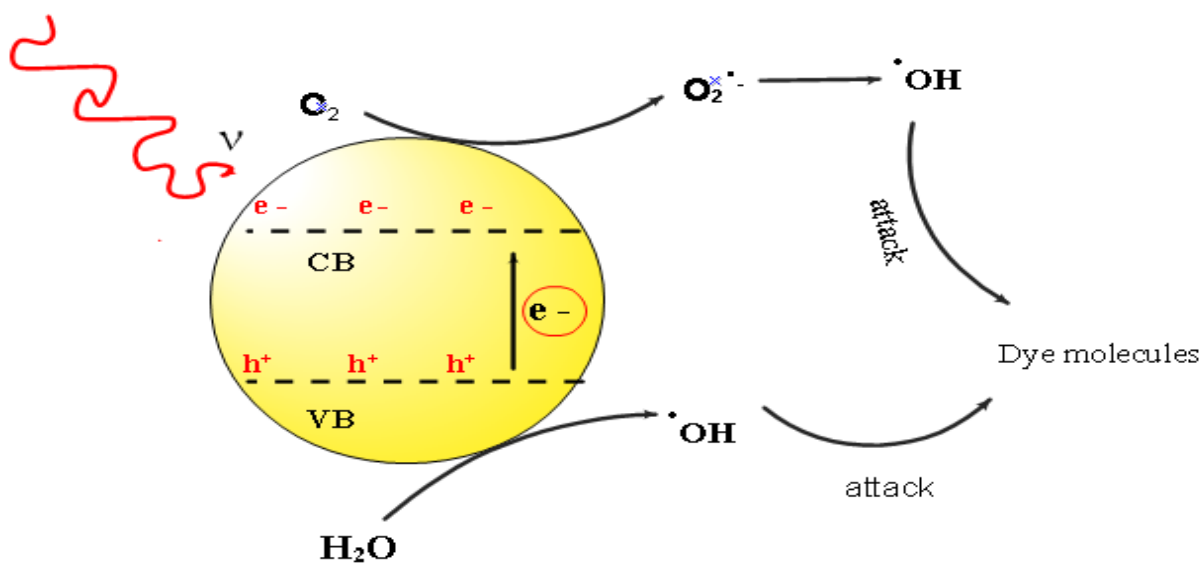
Abstract

Nowadays, the facts such as population growth, climate change, development in industries e.g. (textile industry) and so on threaten the water resources. Waste water which produces by industries contains millions of organic compounds which is so dangerous to ecology and human health. To solve this important issue, researchers carried out a huge number of studies on it and suggest various solutions including water recycling and water treatment. Water treatment is classified in four major aspects such as chemical, physical, biological and advanced oxidation process method (AOP). Among them, advanced oxidation process and the use of materials like photo catalysts have received great attention due to their low cost and high efficiency. Among photo catalysts, MOFs are assumed as the new generation of porous materials which are utilized due to the degradation and adsorption behavior, the feasibility of synthesis, and high chemical and physical resistance. This paper aims to investigate the water treatment process using MOFs.

Keywords

Metal-organic frameworks, Water treatment, Advanced oxidation process, Dye degradation.

Graphical abstract



۱- مقدمه

هنگام جداسازی از محیط واکنشی، دچار خوردگی می‌شوند و همچنین تعداد زیادی از آن‌ها نیز دارای شکاف انرژی پهن و غیرقابل استفاده در ناحیه نور مرئی می‌باشند، بنابراین کاربرد آن‌ها کمی محدودتر شده و نهایتاً این عوامل، تحقیقات را به سمت یافتن موادی جدیدتر، هدایت کرده است [۱۱]. چارچوب‌های آلی-فلزی نسل جدیدی از مواد بوده که به دلیل تنوع ساختار، شکاف انرژی مناسب، سطح ویژه بسیار زیاد و همچنین ساختار متخلخل به صورت گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۲، ۴]. چارچوب‌های آلی-فلزی نسل جدیدی از مواد بوده که به دلیل تنوع ساختار، شکاف انرژی مناسب، سطح ویژه بسیار زیاد و همچنین ساختار متخلخل به صورت گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۲، ۴]. از آنجایی که چارچوب‌های آلی-فلزی به دو صورت نانو و غیرنانو تهیه می‌شوند و همچنین امروزه کاربرد آن‌ها به عنوان یک کاتالیزور نوری در مقیاس نانو، بسیار رواج دارد، بنابراین در ابتدا درباره نانو مواد و کاتالیزورهای نوری توضیحات مختصری داده می‌شود و در گام بعدی درباره چارچوب‌های آلی-فلزی بحث خواهد شد.

۲- نانو مواد و کاربرد آن‌ها در تصفیه پساب

امروزه نانو فناوری در این زمینه به مانند شاخه‌های دیگر از علوم نقش بسیار پررنگی را ایفا می‌کند. سطح ویژه بسیار زیاد و توانایی این مواد در واکنش با مواد آلاینده منجر به ایفای نقش پر رنگ آن‌ها در تصفیه پساب شده است. به همین دلیل موادی نظیر زئولیت‌ها، کاتالیزورهای نوری نیمه‌رسانا، نانومیله‌های کربنی، فیلترهای پلیمری، پلیمرهای زیستی و غیره از گذشته تا کنون به منظور حذف مواد رنگزا از پساب‌های رنگی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۴، ۱۳، ۹].

۳- کاتالیزورهای نوری نیمه‌رسانا

در صورتی که بخواهیم به تاریخچه استفاده از این مواد اشاره داشته باشیم می‌بایستی گفت که فوجیشیم^۳ و هند^۴ نخستین کسانی بودند که از TiO_2 جهت تجزیه آب به هیدروژن و اکسیژن استفاده کردند [۱۵]. تحقیقات در حوزه کاتالیزورنوری طی ۴ دهه گذشته رشد بسیار زیادی داشته است و این امر به جهت کاربرد بسیار زیاد این مواد در زمینه‌های مختلف، خصوصاً در زمینه‌های زیستی و همچنین انرژی بوده است. این مواد به دلیل نظم ساختاری در جهات مختلف در بسیاری از علوم مانند علم سطح، شیمی-فیزیک، مهندسی مواد و همچنین مهندسی شیمی کاربرد دارند اما با این وجود، امروزه از آن‌ها بیشتر به عنوان مواد تصفیه‌کننده آب و هوا استفاده می‌شود (البته لازم به ذکر است که این مواد در غلظت‌های زیاد مواد آلاینده نیز دارای بازده مناسب جهت حذف آن‌ها هستند) [۱۶، ۱۵]. مطالعات، در سال‌های اخیر بیشتر به آن سمت متمرکز شده است که از کاتالیزورهای نوری به عنوان موادی تخریب‌کننده، جهت حذف مواد آلی و معدنی مضر استفاده شود برای مثال امروزه از TiO_2 در تصفیه پساب کارخانجات صنعتی و یا برای شیرین‌سازی آب خوراکی استفاده می‌گردد که این امر ناشی از قابلیت اکسیدکنندگی کاتالیزورهای نوری می‌باشد [۱۶]. کاتالیزورهای نوری به

امروزه با توجه به تغییرات اقلیمی، رشد جمعیتی و گسترش صنایعی مانند نساجی، فولاد، شرکت‌های سازنده مواد شوینده و شیمیایی و با توجه به استفاده فراوان این کارخانجات از آب و مواد سمی، تولید پساب‌های صنعتی آلوده به این مواد به صورت چشم‌گیری افزایش یافته است به گونه‌ای که این موضوع باعث صدمات زیست‌محیطی بسیار جدی مانند آلودگی رودخانه‌ها، آب‌های زیر زمینی و آب شرب شده است [۵-۱۱]. برای برطرف کردن این مشکل تاکنون راه حل‌های مختلفی ارائه شده است که می‌توان آن‌ها را به چند دسته تقسیم‌بندی کرد. دسته اول روش‌های فیزیکی (استفاده از غشای)، مانند پلیمرهای زیستی و غیره می‌باشد اما این مواد برخلاف بازده بسیار مناسب، از نظر اقتصادی کمی گران قیمت هستند [۵، ۴]. دسته دوم، استفاده از روش‌های شیمیایی (مواد منعقد کننده) است که این مواد نیز برخلاف کاربرد زیاد در صنعت تصفیه پساب به دلیل امکان به وجود آمدن ماده آلی ثانویه خطرناک‌تر و همچنین عدم توانایی آن‌ها در حذف کامل مواد سمی و یا تبدیل آن‌ها به موادی غیرسمی، توجه زیادی را به استفاده از روش‌های دیگر سوق داده است [۶، ۴]. روش‌های زیستی (استفاده از لجن‌ها و میکروارگانیسم‌ها) به عنوان یک راه‌حل جایگزین مطرح گردیده است که البته این روش نیز به دلیل آنکه مواد زیستی (لجن‌ها) در غلظت‌های بالا مواد آلی، از بین می‌روند، قابل استفاده در غلظت‌های بالا از مواد آلاینده نیستند. در نتیجه، مجموعه این عوامل، منجر به جایگزینی این روش با سایر روش‌ها شده است [۷، ۴]. از جمله روش‌هایی که امروزه توجهات بسیار زیادی را به خود اختصاص داده است، تحقیق بر روی فرآیندهای اکسایش پیشرفته^۱ از قبیل واکنش‌های ازن‌زنی، واکنش‌های فنشن^۲، کاتالیزورهای نوری و غیره می‌باشد [۸]. واکنش‌های اکسایش پیشرفته به دلیل سهولت، بازدهی بالا، کنترل ساده فرآیند و همچنین قابلیت بازتولید، به میزان زیادی مورد توجه قرار گرفته‌اند از میان انواع روش‌های اکسایش پیشرفته، کاتالیزورهای نوری به دلیل محیطی بودن دما و فشار شروع واکنش در آن‌ها دارای کاربرد بیشتری هستند [۸]. از میان روش‌های موجود در اکسایش پیشرفته، کاتالیزورهای نوری به دلیل دارا بودن مزایای بیشتر نسبت به سایر انواع این واکنش‌ها از قبیل محیطی بودن دما و فشار شروع واکنش در آن‌ها دارای کاربرد بیشتری هستند از طرف دیگر این مواد می‌توانند بدون آنکه ماده آلی ثانویه خطرناکی ایجاد کنند ترکیبات آلی خطرناک را به مواد معدنی بی‌خطر و یا کم‌خطر به مانند گاز CO_2 و یا H_2O تبدیل نمایند و همچنین هزینه تمام شده این ترکیبات نیز نسبت به سایر روش‌ها کمتر می‌باشد [۹]. از نخستین نسل‌های مورد استفاده در کاتالیزورهای نوری می‌توان به نیمه‌رساناها اشاره داشت. این مواد در شرایط واکنش در برابر نور پایدار نیستند و از این طریق می‌توانند با تولید رادیکال و حمله آن‌ها به ماده آلی، منجر به از بین رفتن آن‌ها گردند [۱۰]. اما از آنجایی که این مواد اغلب به

^۱ Advanced Oxidation Process

^۲ منظور از واکنش‌های فنشن، تولید رادیکال به وسیله واکنش‌هایی است که در آن فرآیندها عنصر آهن دخیل است

^۳ Fujishima
^۴ Honda

مقاله

روی آن‌ها را فراهم ساختند [۲۰]. در ساختار چارچوب‌های آلی-فلزی کلیه پیوندها از نوع کوئوردیناسیونی می‌باشند بدان معنا که اتم فلزی مرکزی در آن‌ها دارای اوربیتال d بوده و از طرفی، لیگاندهای آلی دارای یک جفت الکترون قابل اشتراک می‌باشند بنابراین از تبادل الکترون، ما بین دو گونه آلی-فلزی، این مواد تشکیل خواهند شد [۲۱]. شکل ۲ تصویر چارچوب آلی-فلزی زئولیت ایمید آزولیت را نشان می‌دهد.

این مواد به دلیل ساختار متخلخل، مساحت سطح بسیار زیاد، چگالی پایین، پایداری حرارتی بالا، قابلیت کنترل پذیری گروه‌های عاملی و سنتز آسان، امروزه از توجه زیادی برخوردار هستند. از جمله کاربردهای این مواد عبارتند از: حوزه‌های کاتالیزور نوری [۴]، انتقال دارو^۵ [۲۲]، کاتالیزور [۲۱]، سطوح جذب [۲۳] و غیره. از گذشته تاکنون چارچوب‌های آلی-فلزی بسیاری ساخته شده است که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به زئولیت ایمید آزولیت^۶، متریال انستیتو لاوازیره^۷، MOF-5، IR MOF، UiO-66 MOF ها اشاره کرد [۲۴، ۲۱].

۵- انواع روش‌های سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی

به طور کلی چارچوب‌های آلی-فلزی دارای چهار نوع روش سنتز ۱- سولوترمال، ۲- ماکروویو، ۳- فراصوت و ۴- اختلاط فیزیکی می‌باشند [۲۱].

هنگام قرارگیری در معرض نور، بسته به شکاف انرژی^۱ در آن‌ها می‌توانند توسط طول موج‌های مختلف برانگیخته شوند. بدان معنا که الکترون از لایه‌های پایین‌تر و حالت پایه به لایه‌های بالاتر و با انرژی بیشتر برانگیخته می‌شوند. با برانگیخته شدن الکترون، ماده به صورت ناپایدار و پر انرژی در آمده و می‌تواند طی واکنش‌هایی (شکل ۱) باعث تولید مواد پر انرژی مانند رادیکال‌ها گردد [۱۹-۱۷]. در شکل ۱ سازوکار تخریب مواد آلاینده توسط TiO_2 به صورت شمایی نشان داده شده است.

۴- معرفی چارچوب‌های آلی-فلزی^۲

چارچوب‌های آلی-فلزی، پلیمرهای کوئوردیناسیونی هستند که دارای تخلخل بالا می‌باشند [۲۱، ۲۰]. همان‌طور که از نام این مواد پیدا است آن‌ها از دو بخش آلی و فلزی تشکیل شده‌اند. در واقع ساختار این مواد را می‌توان به مانند گوی‌های فلزی تشبیه کرد که توسط لیگاندهای آلی به یکدیگر متصل شده‌اند. هاسکینز^۳ و رابسون^۴ از نخستین کسانی بودند که تحقیق بر روی این مواد را آغاز کردند. آن‌ها با سنتز کمپلکس‌هایی نظیر $Zn(Cn)_2$ و $Cd(Cn)_2$ به بررسی خواص و ساختار آن‌ها پرداخته و به این موضوع پی بردند که این مواد دارای ویژگی‌های منحصر به فرد بسیار زیادی نظیر سطح ویژه بسیار زیاد، چگالی پایین و درصد تخلخل بالا می‌باشند و بدین ترتیب زمینه کار بر

⁵ Drug delivery

⁶ ZIF (zeolite imidazole framework)

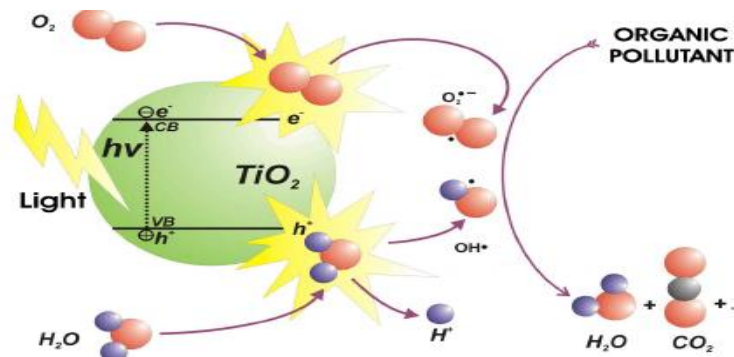
⁷ MIL (Materials of Institute Lavoisier)

¹ Band Gap

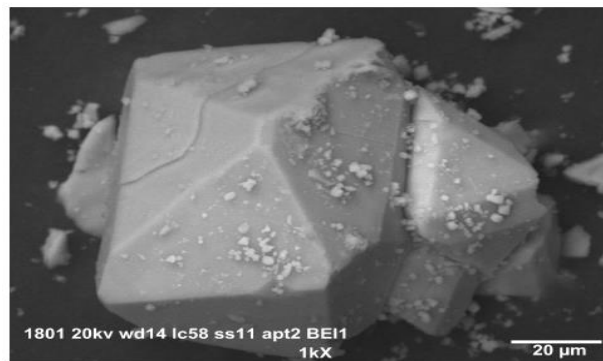
² Metal-Organic Frameworks (MOFs)

³ Hoskins

⁴ Robson



شکل ۱- سازوکار تخریب ماده آلی توسط TiO_2 به وسیله خاصیت فتوکاتالیستی [۱۵].



شکل ۲- تصویر SEM از چارچوب آلی-فلزی ZIF8 [۲۱].

۵-۱- روش سولوترمال

متداول ترین روش برای سنتز MOFها روش سولوترمال می باشد. در این روش کلیه مواد واکنش دهنده درون اتوکلاو قرار می گیرد و سپس اتوکلاو را درون یک منبع حرارتی (عموما آون)^۱ قرار می دهیم. دمای واکنشی در این روش معمولاً در بازه ۱۰۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد می باشد. نکته حائز اهمیت در این روش تاثیر دما بر شکل و نوع ساختار ذره می باشد برای نمونه می توان گفت که هر چه میزان دمای واکنش بالاتر انتخاب گردد اندازه ذرات بیشتر می شود و همچنین ذرات نهایی دارای میزان تخلخل کمتری می باشند [۲۱].

۵-۲- روش ماکروویو^۲

در این روش کلیه اجزای واکنشی با یکدیگر ترکیب می گردد و محلول حاصل، درون بشر و یا بروی زمینه قرار می گیرد سپس ظرف حاوی مواد واکنش، در معرض امواج ماکروویو قرار داده می شود. این روش دارای مدت زمان واکنش بسیار کوتاه بوده و اغلب مواد واکنشی بین ۵ ثانیه تا ۳۰ دقیقه به صورت کامل واکنش داده و محصول نهایی بدست خواهد آمد [۲۱].

۵-۳- روش فراصوت

امروزه این روش به جهت سادگی، زمان کوتاه واکنش و همچنین بالا بودن بازده در آن، توجهات بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. در این روش مواد واکنشی در ظرف قرار می گیرد و سپس با قرار دادن فراصوت پروب در ظرف، در زمانی ما بین ۱۵ دقیقه تا ۱ ساعت واکنش انجام خواهد شد [۲۱].

۶- کاربرد MOFها جهت حذف مواد رنگزا

همان طور که گفته شد از جمله کاربردهای مهم چارچوبهای آلی-فلزی، استفاده از آنها به عنوان کاتالیزور نوری و یا سطوح جاذب می باشد. برای نمونه می توان به مطالعه زها دانگ^۳ اشاره کرد که از MOF جهت تخریب رودامین بی^۴ استفاده کرد [۲۴]. به طور کلی MOFها می توانند برای از

بین بردن مواد رنگزا دارای دو نوع رفتار تخریبی و یا جذبی باشند [۲۵، ۲۳].

۶-۱- جذب مواد رنگزا در داخل محلول آبی توسط MOF

در این سازوکار، چارچوبهای آلی-فلزی به منظور حذف مواد رنگزا با این مواد واکنش می دهند و از طریق پیوندهای فیزیکی و شیمیایی منجر به درگیر شدن مولکولهای ماده رنگزا با خود می گردند. به طور کلی برهم کنشهایی که می توانند بین MOF و مواد رنگزا، صورت گیرند از نوع الکترواستاتیکی، هیدروژنی و یا واندروالسی می باشند. همچنین چارچوبهای آلی-فلزی می توانند از طریق حفرات موجود در ساختار خود، مواد را حبس کرده و از این طریق آنها را خارج سازی کنند. البته باید گفت که حبس فیزیکی مواد توسط MOFها روشی قابل اطمینان برای حذف آنها نمی باشد زیرا اغلب اندازه ذرات نسبت به اندازه حفرات در ساختار چارچوبهای آلی-فلزی بزرگتر می باشد [۲۳]. این نوع سازوکار در تحقیقات بسیاری مورد ارزیابی و استفاده قرار گرفته است از جمله خان حسن^۵ و همکارانش از MOFها به منظور جذب ترکیبات حاوی گوگرد و نیتروژن استفاده کردند [۲۶].

۶-۲- تخریب مواد رنگزا در محلولهای آبی توسط MOF

سازوکار دوم، حذف مواد رنگزا از طریق رفتار تخریبی چارچوبهای آلی-فلزی می باشد. ای زنگ^۶ و همکارانش از جمله نفراتی هستند که در این زمینه تحقیقاتی را انجام داده اند [۲۷]. در این سازوکار چارچوبهای آلی-فلزی به صورت کاتالیزور نوری عمل می کنند به این ترتیب که با توجه به شکاف انرژی در آنها با قرارگیری در معرض امواج مریی و یا فرابنفش، الکترون در آنها برانگیخته شده و از تراز انرژی پایین تر به سمت ترازای با انرژی بالاتر برانگیخته می شوند در این مرحله رادیکالهای پرانرژی هیدرواکسیل از دو مسیر متفاوت تولید خواهند شد (شکل ۳).

۱- الکترونهای برانگیخته شده به ترازهای بالاتر، اکسیژن موجود در محیط را به سوپر اکسید رادیکالها^۷ تبدیل می کنند و در نهایت این گونه های فعال به رادیکالهای هیدرواکسیل تبدیل می شوند.

⁵ Khan Hassan

⁶ Ai Zhang

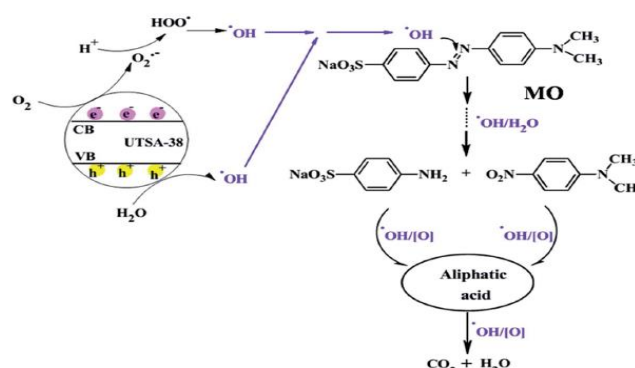
8. Super Oxide Radicals

¹ Oven

² Microwave

³ Zhao Dong

⁴ RodaminB



شکل ۳- سازوکار ارایه شده برای تخریب ماده رنگزای متیل نارنجی از طریق چارچوبهای آلی-فلزی [۴].

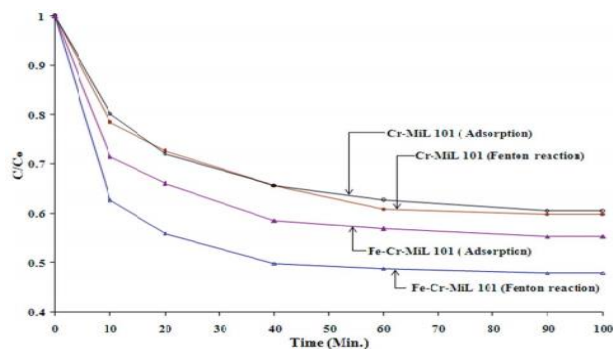
مقاله

بعد از ۹۰ دقیقه، ۵۰ درصد از ماده رنگزا را تخریب کرده است درحالی‌که Cr-MIL101 در همان مدت زمانی تنها ۳۰ درصد از ماده رنگزا را تخریب نمود. بنابراین می‌توان مشاهده کرد، با یکسان باقی ماندن قسمت آلنی در ساختمان چارچوب‌های آلنی-فلزی و تغییر قسمت فلزی در آن‌ها این امر می‌تواند تاثیر بسزایی در نتایج داشته باشد. همچنین در انتهای این مطالعه قابلیت استفاده مجدد از MILFe-Cr 101 بررسی گردید و نشان داده شد که این نوع چارچوب آلنی-فلزی قابلیت استفاده برای سه مرتبه، بدون کاهش بازده را دارد (شکل ۴) [۲۸]. شکل ۵، عملکرد تخریبی و جذب دو چارچوب آلنی-فلزی را نشان داده است.

۷-۲- اثر تغییر لیگاند بر روی چارچوب‌های آلنی-فلزی به منظور حذف ماده رنگزا

یانفی جی^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۵ از جمله کسانی هستند که در باره اثر لیگاند بر ساختار نهایی چارچوب‌های آلنی-فلزی مطالعاتی را انجام دادند. در این تحقیقات، آن‌ها تعدادی چارچوب آلنی-فلزی با بخش فلزی یکسان (Zn) و بخش لیگاندی متفاوت سنتز کردند (بخش‌های لیگاندی از منابع متفاوت کربوکسیلیک‌ها تشکیل شده بودند). مطالعات آن‌ها نشان داد برخلاف آنکه کلیه لیگاندها از منابع اسید کربوکسیلیک بودند، اما به دلیل متفاوت بودن تعداد و موقعیت گروه‌های کربوکسیلیک، این امر منجر به متفاوت شدن اندازه حفرات در چارچوب‌های آلنی-فلزی و همچنین میزان جذب ماده رنگزا توسط آن‌ها شد [۲۹]. در شکل ۶ ظاهر چارچوب آلنی-فلزی قبل و بعد از جذب ماده رنگزا نشان داده شده است.

² Yanfei Gao



شکل ۵- عملکرد Cr-MIL101 و Fe-Cr MIL101 به منظور حذف ماده رنگزای راکتیو قرمز [۲۸].

۲- به هنگام برانگیخته شدن الکترون‌ها به ترازهای انرژی بالاتر، حفرات باقیمانده در ترازهای پایین‌تر باعث می‌شوند که آب موجود در محلول به رادیکال‌های هیدروکسیل تبدیل گردند [۲۵، ۴].

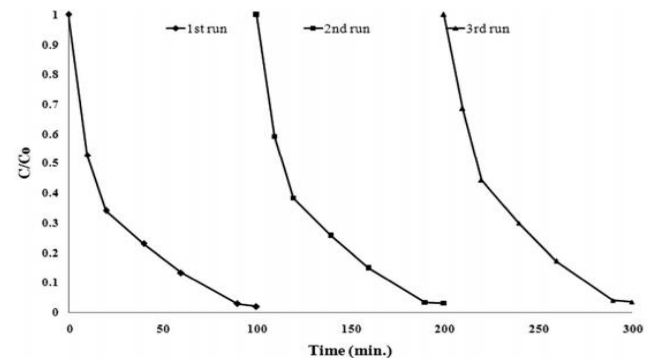
۷- اثر متغیرهای مختلف بر روی MOFها

به طور کلی متغیرهای مختلفی از جمله لیگاندهای آلنی، روش سنتز، pH، دمای سنتز، مدت زمان سنتز، فلز مرکزی و غیره می‌توانند بر روی ساختار نهایی چارچوب‌های آلنی-فلزی تاثیرگذار باشند که در ادامه درباره متغیرهای ذکر شده و اثر آن‌ها در کاربرد نهایی MOFها توضیح داده خواهد شد [۲۰].

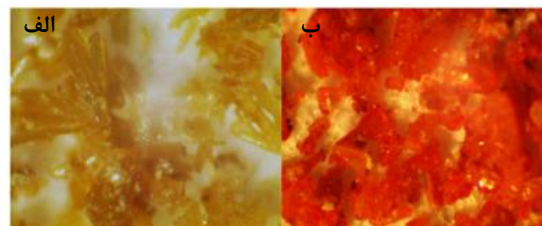
۷-۱- اثر تغییر فلز مرکزی بر روی چارچوب‌های آلنی-فلزی به منظور حذف مواد رنگزا

همان‌طور که گفته شد چارچوب‌های آلنی-فلزی از دو بخش فلزی و لیگاندهای آلنی تشکیل شده‌اند که هر دوی این بخش‌ها می‌توانند بر روی بازده آن‌ها جهت حذف مواد رنگزا اثر داشته باشند. توانا و همکارانش در سال ۲۰۱۴ به بررسی این موضوع پرداختند. آن‌ها MOFهای Fe-Cr MIL101 و Cr-MIL101 را جهت رنگبری ماده رنگزای راکتیو قرمز (RR100) مقایسه نمودند و سپس با استفاده از آزمون‌های BET، XPS و UV-Vis به بررسی نتایج پرداختند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که از نظر جذب و تخریب ماده رنگزا، MIL101 Fe-Cr نسبت به Cr-MIL101 عملکرد بهتری داشت، به گونه‌ای که MOF اول در ۹۰ دقیقه نزدیک به ۱۰۰ درصد ماده رنگزا را جذب کرد، در حالی‌که MOF دوم تنها ۵۰ درصد از ماده رنگزا را در مدت زمانی یکسان جذب کرد. از طرفی دیگر با بررسی و مقایسه رفتار تخریبی این دو نوع چارچوب آلنی-فلزی مشخص شد، Fe-Cr MIL101

¹ TuanA.Vu

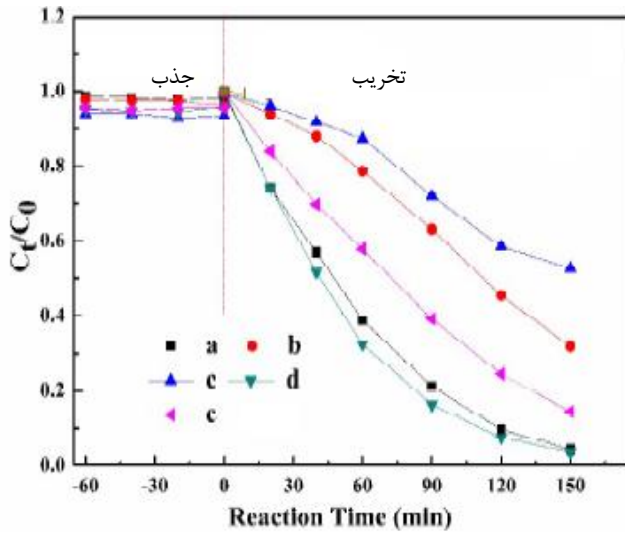


شکل ۴- تعداد دفعات تخریب ماده رنگزا توسط Cr-MIL101 تحت لامپ ساز نور خورشید [۲۸].

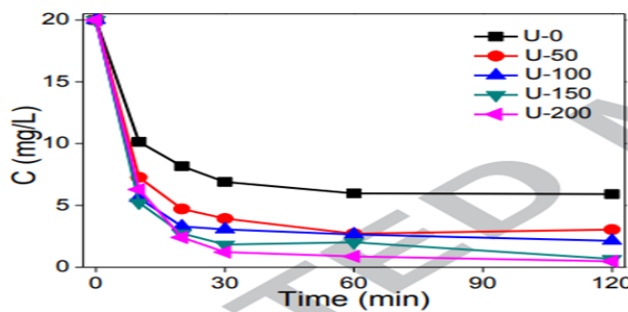


شکل ۶- ظاهر چارچوب‌های آلنی-فلزی (الف) قبل و (ب) بعد از جذب ماده رنگزا [۲۹].

شده در کنار U نشان‌دهنده‌ی میزان نسبت مولی Zr^{4+} / اسید استیک است. در شکل ۹ شکل ۹ شکل UiO-66 سنتز شده در pH های مختلف گزارش شده است [۳۱].



شکل ۷- میزان تخریب و جذب ماده رنگزای متیل نارنجی G در مجاورت نمونه‌های سنتز شده در (a) ۶۵ درجه سانتی‌گراد/۲ ساعت، (b) ۶۵ درجه سانتی‌گراد/۶ ساعت، (c) ۶۵ درجه سانتی‌گراد/۱۲ ساعت، (d) ۸۵ درجه سانتی‌گراد/۲ ساعت و (e) ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد/۲ ساعت [۳۰].



شکل ۸- نمودار جذبی ماده رنگزای آنیونی توسط چارچوب آلی-فلزی UiO-66 [۳۱].

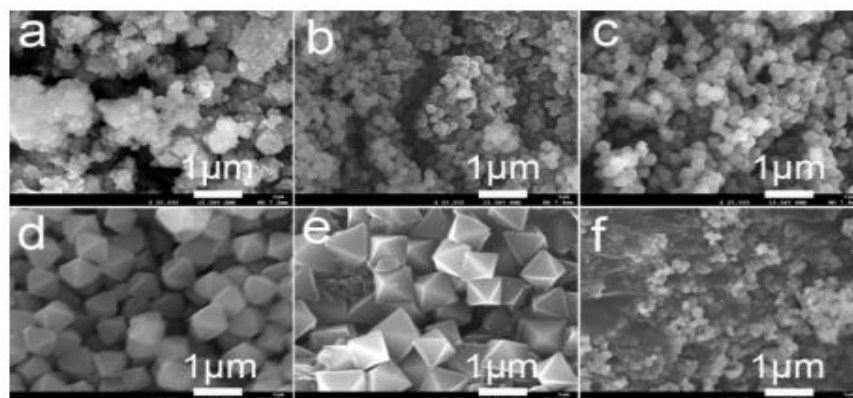
۷-۳- اثر تغییر دما بر روی چارچوب‌های آلی-فلزی به منظور حذف ماده رنگزا

در سال ۲۰۱۶ ونگ^۱ و همکارانش بر روی سنتز MIL-88A تحقیقاتی را انجام دادند. آن‌ها با سنتز MIL-88A در دما و زمان‌های مختلف بدان نتیجه دست یافتند که با تغییر دو عامل زمان و دمای سنتز می‌توان باعث تغییر در رفتار تخریبی چارچوب آلی-فلزی شد. در این تحقیقات چارچوب آلی-فلزی MIL-88A در شرایط متفاوت سنتز شد (۸۵ درجه سانتی‌گراد/۲ ساعت، ۶۵ درجه سانتی‌گراد/۲ ساعت، ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد/۲ ساعت، ۶۵ درجه سانتی‌گراد/۶ ساعت، ۶۵ درجه سانتی‌گراد/۱۲ ساعت) سپس با انجام آزمون‌های پراکنش پرتو ایکس، رامان، آزمون تخریب کاتالیزوری نوری، BET و SEM به بررسی پنج نمونه ذکر شده پرداختند [۳۰]. همان‌طور که از شکل ۷ مشخص است بهترین نتیجه مربوط به نمونه‌ای است که در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد و در مدت زمان ۲ ساعت سنتز شده بود. علت این امر بیشتر بودن مساحت سطح ویژه این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها ذکر شده است [۳۰].

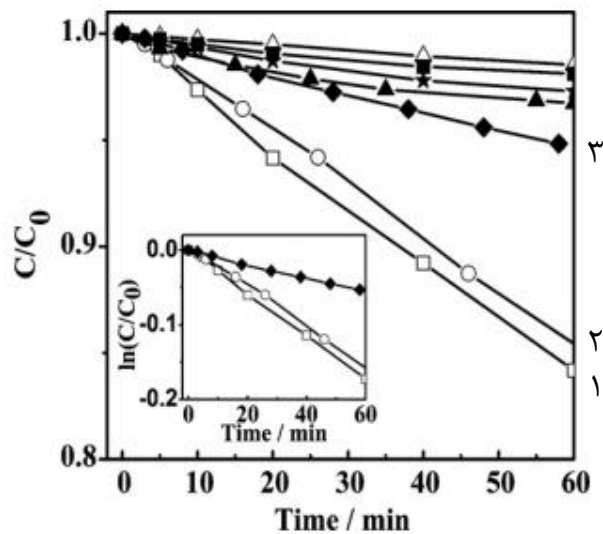
۷-۴- اثر pH سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی بر روی عملکرد آن‌ها در حذف ماده رنگزا

در سال ۲۰۱۷ جیانهو^۲ و همکارانش با تحقیق بر روی چارچوب آلی-فلزی UiO-66 به نتایج ارزشمندی دست یافتند. آن‌ها با تغییر pH در محیط سنتز UiO-66 رابطه مستقیمی را بین اسیدی‌تر شدن pH محیط سنتز و افزایش میزان جذب ماده رنگزای آنیونی توسط این چارچوب آلی-فلزی ذکر کردند. برای انجام این تحقیق آن‌ها چارچوب آلی-فلزی UiO-66 را در نسبت‌های مولی مختلف از اسید استیک سنتز کردند و یک نمونه را نیز توسط مقدار مشخصی از اسید هیدروکلریک تهیه کردند [۳۱]. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود با کاهش pH محیط سنتز، میزان جذب ماده رنگزای آنیونی افزایش یافته است (اعداد گزارش

¹ Wang
² Jianhao Qiu



شکل ۹- تصاویر SEM از UiO-66 سنتز شده در نسبت‌های مولی Zr^{4+} / اسید استیک (a) صفر، (b) ۵۰، (c) ۱۰۰، (d) ۱۵۰، (e) ۲۰۰ و (f) نمونه‌ی سنتز شده در حضور اسید هیدروکلریک [۳۱].



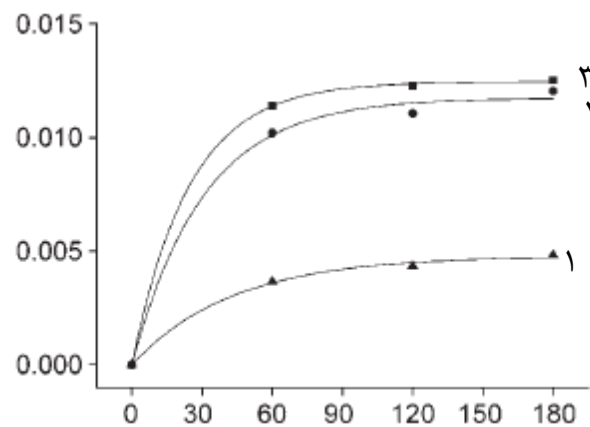
شکل ۱۱- نمودار تخریب ماده رنگزای متیلن آبی (۱) در مجاورت نور مرئی و *MIL53(Fe)* (۲) در مجاورت TiO_2 و نور مرئی و (۳) در مجاورت نور مرئی [۳۳].

۹- نتیجه‌گیری

امروزه با توجه به محدودیت‌های موجود در منابع آبی، تصفیه و استفاده مجدد از آب مصرف شده به عنوان یک راه‌حل، حائز اهمیت بسیار زیادی است. چارچوب‌هایی آل-فلزی با توجه به آسان بودن روش سنتز، قابلیت استفاده مجدد، تنوع مواد واکنش‌دهنده در سنتز آن‌ها، شکاف انرژی مناسب، تنوع اندازه ذرات و اندازه حفرات و دارا بودن دو رفتار تخریبی و جذبی برای حذف مواد آلاینده، دارای پتانسیل زیاد به منظور استفاده از آن‌ها به عنوان جایگزینی برای کاتالیزورهای نوری متداول نظیر TiO_2 ، ZnS ، PbS و غیره به منظور تصفیه پساب‌های رنگی هستند و دور از ذهن نیست که در آینده، جایگزین کاتالیزورهای فعلی در مقیاس صنعتی شوند.

۸- مقایسه عملکرد کاتالیزور نوری MOF و سایر کاتالیزورهای نوری متداول

در سال ۲۰۰۷ مرسدس آلواردو^۱ و همکارانش با تحقیق بر روی رفتار کاتالیزور نوری ZnO و TiO_2 به نتایج قابل ملاحظه‌ای دست یافتند. آن‌ها مشاهده کردند که تخریب فنل از طریق MOF5 بسیار بیشتر از کاتالیزورهای نوری نظیر ZnO و TiO_2 می‌باشد (شکل ۱۰) [۳۲]. همچنین در سال ۲۰۱۱ جینگ جینگ دو^۲ و همکارانش نشان دادند که ماده رنگزای متیلن آبی در مجاورت چارچوب آل-فلزی Fe ($MIL53$) از شدت تخریب بیشتری نسبت به تخریب آن در مجاورت TiO_2 برخوردار است (شکل ۱۱) [۳۳].



شکل ۱۰- نمودار تخریب فنل در مجاورت $MOF5$ (۱) و ZnO (۲) و TiO_2 (۳) [۳۲].

¹ Mercedes Alvarado

² Jing Jing Due

۱۰- مراجع

1. A. A. Adeyemo, I. O. Adeoye, O. S. Bello, "Metal organic frameworks as adsorbents for dye adsorption: overview, prospects and future challenges", *Toxicol. Environ. Chem.* 94, 1846-1863, 2012.
2. م. گل محمدی، ع. ا. صباغ الوانی، ح. سامعی، ر. سلیمی، "مروری بر ویژگی‌های فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های حاوی اکسید گرافن جهت استفاده در غشاهای پلیمری به منظور تخریب پساب‌های رنگی"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، ۱، ۱۳-۲۲، ۱۳۹۸.
3. D. B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K. G. Linden, J. E. Drewes, U. Hubner, "Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—a critical review", *Water Res.* 139, 118-131, 2018.
4. C. C. Wang, J. R. Li, X. L. Lv, Y. Q. Zhang, G. Guo, "Photocatalytic organic pollutants degradation in metal-organic frameworks." *Energy Environ. Sci.* 7, 2831-2867, 2014.
5. A.O. Ibadon, P. Fitzpatrick, "Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications", *Catal.* 3, 189-218, 2013.
6. ا. سهولی، ف. شه دوست فرد، ف. نظریان، "ارزیابی کارایی مهمترین روش‌های حذف مواد رنگزا"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، ۴، ۹۳-۹۷، ۱۳۹۷.
7. J. Dasgupta, J. Sikder, S. Chakraborty, S. Curcio, E. Derioli, "Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: a state of the art review." *J. Environ. Manage.* 147, 55-72, 2015.
8. H. M. Coleman, V. Vimonses, G. Leslie, R. Amal, "Degradation of 1, 4-dioxane in water using TiO_2 based photocatalytic and H_2O_2/UV processes", *J. Hazard. Mater.* 146, 496-501, 2007.
9. J. Theron, J. A. Walker, T. E. Cloete "Nanotechnology and water treatment: applications and emerging opportunities", *Crit. Rev. Microbiol.* 34, 43-69, 2008.

10. D. Friedmann, C. Mendive, D. Bahnemann, "TiO₂ for water treatment: parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis", *Appl. Catal. B-Environ.* 99, 398-406, **2010**.
11. M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review", *Water Res.* 44, 2997-3027, **2010**.
12. M.H. Sun, S.Z. Huang, L.H. Chen, Y. Li, X.Y. Yang, Z.Y. Yuan, B.L. Su, "Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine", *Chem. Soc. Rev.* 45, 3479-3563, **2016**.
13. C. Han, M. Pelaez, V. Likodimos, A.G. Kontos, P. Falaras, K. O Shea, D.D. Dionysiou, "Innovative visible light-activated sulfur doped TiO₂ films for water treatment." *Appl. Catal. B-Environ.* 107, 77-87, **2011**.
14. S. Y. Lee, S. J. Park, "TiO₂ photocatalyst for water treatment applications", *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 1761-1769, **2013**.
15. L. R. MacGillivray "Metal-organic frameworks: design and application", US, John Wiley & Sons, **2010**.
16. C. C. Kaan, A. A. Aziz, S. Ibrahim, M. Matheswaran, P. Saravanan, "Heterogeneous photocatalytic oxidation an effective tool for wastewater treatment—a review", *Studies on Water Management Issues. IntechOpen*, 219-236, **2012**.
17. W. Y. Teoh, J. A. Scott, R. Amal, "Progress in heterogeneous photocatalysis: from classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors." *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 629-639, **2012**.
18. A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryck, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena", *Surf. Sci. Rep.* 63, 515-582, 2008.
19. A. Ajmal, I. Majeed, R. N. Malik, H. Idriss, M. A. Nadeem, "Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview", *Rsc Advances.* 4, 37003-37026, **2014**.
20. N. Stock, S. Biswas, "Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites", *Chem. Rev.* 112, 933-969, **2011**.
21. X. Liu, "Syntheses, Structures and Properties of Metal-Organic Frameworks", master Thesis, Department of chemistry, Kentucky University, US, **2015**.
22. P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, "Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging", *Nat. Mater.* 9, 172, **2010**.
23. E. M. Dias, C. Petit, "Towards the use of metal-organic frameworks for water reuse: a review of the recent advances in the field of organic pollutants removal and degradation and the next steps in the field", *J. Mater. Chem. A.* 3, 22484-22506, **2015**.
24. L. R. Parent, M. S. Denny, J. P. Patterson, P. Abellan "Analytical STEM Investigation of the Post-Synthetic Modification (PMS) of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Metal-and Ligand-Exchange in UiO-66", *Microsc. Microanal.* 24, 1970-1971, **2018**.
25. J. Zhao, W. W. Dong, Y.P. Wu, Y. N. Wang, C. Wang, D. S. li, Q. C. Zhang, "Two (3, 6)-connected porous metal-organic frameworks based on linear trinuclear [Co₃ (COO)₆] and paddlewheel dinuclear [Cu₂ (COO)₄] SBUs: gas adsorption, photocatalytic behaviour, and magnetic properties." *J. Mater. Chem. A.* 3, 6962-6969, **2015**.
26. N.A. Khan, Z. Hasan, S.H. Jhung, "Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): a review", *J. Hazard Mater.* 244, 444-456, **2013**.
27. L. Ai, C. Zhang, L. Li, J. Jiang, "Iron terephthalate metal-organic framework: revealing the effective activation of hydrogen peroxide for the degradation of organic dye under visible light irradiation", *Appl. Catal. B.* 148, 191-200, **2014**.
28. T. A. Vu, G. H. Le, C.D. Dao, L. Q. Dang, K. T. Nguyen, "Isomorphous substitution of Cr by Fe in MIL-101 framework and its application as a novel heterogeneous photo-Fenton catalyst for reactive dye degradation", *RSC Advances.* 4, 41185-41194, **2014**.
29. X. Zhang, Y. Gao, H. Liu, Z. Liu, "Fabrication of porous metal-organic frameworks via a mixed-ligand strategy for highly selective and efficient dye adsorption in aqueous solution", *Cryst. Eng. Comm.* 17, 6037-6043, **2015**.
30. J. Wang, J. Wan, Y. Ma, Y. Wang, M. Pu, Z. Guan, "Metal-organic frameworks MIL-88A with suitable synthesis conditions and optimal dosage for effective catalytic degradation of Orange G through persulfate activation", *RSC Adv.* 6, 112502-112511, **2016**.
31. J. Qiu, Y. Feng, X. Zhang, M. Jia, J. Yao, "Acid-promoted synthesis of UiO-66 for highly selective adsorption of anionic dyes: Adsorption performance and mechanisms", *J. Colloid Interface Sci.* 499, 151-158, **2017**.
32. M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F.L. Xamena, "Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF)", *Chem. Eur. J.* 13, 5106-5112, **2007**.
33. J. J. Du, Y. P. Yuan, J. X. Sun, F. M. Peng, X. Jiang, L. G. Qiu, A. Xie, Y. H. Shen, J. F. Zhu, "New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye", *J. Hazard. Mater.* 190, 945-951, **2011**.