

بررسی جذب اسید هیومیک از محلول آبی با استفاده از UiO-66 عامل دار شده با گروه آمینی

منصور قادرپوری^۱ ID، علی جعفری^{۲*} ID، مهدیه جانبرزگی^۳ ID

۱- دانشیار مرکز تحقیقات بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، ایران

۲- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، ایران

۳- کارشناس ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، ایران

یافته / دوره ۲۵ / شماره ۱ / بهار ۱۴۰۲ / مسلسل ۹۵

چکیده

دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۱۰/۵ پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۳/۶

مقدمه: مواد آلی طبیعی در بسیاری از آب‌ها وجود دارند و باعث مشکلات زیادی در فرایندهای تصفیه و کیفیت آب می‌گردند و اثرات نامطلوبی بر روی سلامتی انسان می‌گذارند، بنابراین باید به نحو مناسبی از آب حذف گردند. چارچوب‌های فلزی-آلی جاذب‌های نوظهوری هستند که در سال‌های اخیر به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند. هدف از این مطالعه سنتز و استفاده از جاذب $Uio-66-NH_2$ به‌عنوان یک جاذب جدید، برای حذف اسید هیومیک از آب بود.

مواد و روش‌ها: این مطالعه در یک راکتور ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. ابتدا مشخصات جاذب سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. سپس تأثیر پارامترهای مختلف از قبیل pH، مقدار جاذب و غلظت اولیه اسید هیومیک بر روی فرایند جذب بررسی شد. همچنین ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب اسید هیومیک بر روی جاذب $Uio-66-NH_2$ تعیین شد و برای تحلیل داده‌ها و مقایسه ایزوترم‌ها از رگرسیون خطی و ضریب تعیین استفاده گردید.

یافته‌ها: آنالیزهای تعیین، مشخصات ساختار و ویژگی‌های جاذب ساخته‌شده را تأیید کرد و مساحت سطح جاذب $673/4$ مترمربع به ازای هر گرم به دست آمد. نتایج نشان داد که pH بهینه برای جذب اسید هیومیک در محدوده ۵ تا ۷ بود و مقدار بهینه جاذب $0/8$ گرم بر لیتر بود و حداکثر جذب اسید هیومیک $2/2$ میلی‌گرم به ازای هر گرم جاذب بود.

بحث و نتیجه‌گیری: ایزوترم جذب اسید هیومیک بر روی جاذب با مدل ایزوترمی لانگمویر متناسب بود و سینتیک جذب آن از مدل سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت نمود. این مطالعه نشان داد که با بهینه‌سازی فرایند می‌توان از این جاذب برای حذف مواد آلی استفاده کرد. واژه‌های کلیدی: چارچوب فلزی آلی، جذب سطحی، اسید هیومیک، ایزوترم جذب، سینتیک جذب.

*آدرس مکاتبه: کرمانشاه، میدان ایثار، جنب بیمارستان فارابی، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط.

پست الکترونیک: Jafari_a99@yahoo.com

مقدمه

مواد آلی طبیعی (Natural Organic Matters: NOMs) مجموعه‌ای از مواد آلی و ترکیباتی هستند که در خاک، آب و رسوبات یافت می‌شوند. وجود NOMs در منابع آب آشامیدنی معمولاً به دلیل واکنش متقابل بین چرخه هیدرولوژی بیوسفر و ژئوسفر است (۱،۲). بیشترین قسمت NOM مربوط به اسیدهای آب‌گریز است که تقریباً نیمی از کل کربن آلی محلول را تشکیل می‌دهند که اسیدهای آب‌گریز به‌عنوان مواد گیاهی شناخته می‌شوند که شامل اسید هیومیک، اسید فولویک و هیومین‌ها هستند (۲).

NOM باعث بروز مشکلات متعددی در آب آشامیدنی می‌شوند. به‌عنوان مثال مزه، بو و رنگ در آب آشامیدنی ایجاد می‌کند. مصرف مواد شیمیایی برای فرایندهای اکسیداسیون، انعقاد و گندزدایی را بالا می‌برد و باعث گرفتگی در غشاهای می‌شوند. بعلاوه این ترکیبات پیش‌ساز اصلی محصولات جانبی گندزدایی هستند (۱-۳).

ترکیبات NOM ماتریکس پیچیده‌ای هستند که دارای گروه‌های عاملی مختلفی مثل استر، فنول، کینین، کربوکسیلیک، هیدروکسیل، آمینو و نیتروس هستند. این ترکیبات معمولاً در pHهای طبیعی بار منفی دارند (۲). در طی دهه‌های اخیر، گزارش‌ها نشان داده‌اند که افزایش رنگ و NOM در آب‌های سطحی اثرات نامطلوبی بر روی تصفیه آب آشامیدنی می‌گذارند (۲،۴). بیش از ۷۰۰ نوع محصولات جانبی مختلف ناشی از گندزدایی در آب آشامیدنی تأیید شده است که دو گروه عمده یعنی تری‌هالومتان‌ها و هالواستیک اسیدها با غلظت‌های مختلف در اثر گندزدایی آب با کلر و در حضور NOM در آب‌ها گزارش شده است (۲)؛ بنابراین حذف NOM از آب یک موضوع در حال رشد بوده و

فناوری‌های تصفیه‌ی کارا و مؤثر برای حل این مشکلات مورد نیاز است.

حذف NOM با یک روش خاص به خاطر تنوع بالای آنها عملاً مشکل است. فرایندهای زیادی مانند فیلتراسیون غشایی، اکسیداسیون پیشرفته و جذب سطحی برای حذف NOM بررسی و به کار گرفته شده‌اند. با این وجود این روش‌ها محدودیت‌ها و مشکلات خاصی دارند، برای مثال منعقد کننده‌های معدنی مثل نمک‌های آلومینیوم یا آهن فقط بخشی از NOM را حذف می‌کنند (۱).

علاوه بر این حذف NOM توسط فرایندهای متداول و پیشرفته تصفیه آب مثل لخته‌سازی، اکسیداسیون و فرایندهای غشایی با توجه به راندمان حذف، مصرف انرژی و مواد شیمیایی و مدیریت مواد باقی‌مانده همیشه مورد بحث بوده است (۱).

جذب سطحی به عنوان یکی از بهترین روش‌های تصفیه آب به دلیل راحتی، سهولت در بهره‌برداری و طراحی ساده مدنظر است. این روش راندمان زیادی برای حذف NOM دارد (۵،۶)، برای غلظت‌های مختلف آلاینده‌ها و حجم‌های مختلف سیال قابل استفاده بوده و قادر به حذف بخش آب‌گریز NOM است (۷).

جاذب‌های موجود و متداول مثل کربن فعال و زئولیت‌ها امکان تنظیم ساختار و عملکردشان وجود ندارد، بنابراین باید از جاذب‌های جدیدتر با مشخصات بهتر که معایب جاذب‌های مرسوم را نداشته باشد استفاده کرد (۸).

اخیراً جاذب‌های MOFs به دلیل مساحت سطح ویژه بالا، تخلخل زیاد، قابلیت تنظیم شکل و اندازه و کاربرد راحت، مورد توجه قرار گرفته‌اند. MOFs دارای دو ترکیب عمده هستند که شامل یون فلزی یا خوشه یون‌های فلزی و یک ملکول آلی که به آن پیونددهنده می‌گویند. واحدهای آلی معمولاً لیگاندهای دو، سه یا چهار

جذب از مدل سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت نمود (۱۴).

در سال ۲۰۱۵ Kun-Yi Andrew Lin و همکاران مطالعه‌ای را باهدف کارایی جذب اسید هیومیک با ZIF-8 انجام دادند. نتایج آنها نشان داد که جذب هیومیک اسید بر روی ZIF-8 در شرایط اسیدی بهبودیافته و فرایند جذب در محلول‌های NaCl پایداری زیادی دارد (۱۵).

در مطالعه‌ای دیگر Kun-Yi Andrew Lin و همکاران در سال ۲۰۱۶ از جاذب UiO-66-NH₂ برای جذب فلوراید باهدف بررسی پایداری، سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک آن انجام دادند. نتایج آنها حاکی از آن بود که ظرفیت جذب فلوراید توسط جاذب UiO-66-NH₂ در pH بیشتر از ۷ کم شده بود (۱۶).

در سال ۲۰۱۵ Tuan. A. Vu و همکاران از چارچوب‌های فلز-آلی بر پایه زیرکونیوم برای حذف فسفات از آب و ادرار استفاده کردند. نتایج نشان داد که چارچوب‌های فلز-آلی UiO فسفات را جذب می‌کنند و فسفات رقیق شده در ادرار را به‌طور کامل حذف می‌کنند (۱۷). در سال ۲۰۱۵ Tuan. A. Vu و همکاران برای حذف آرسنیک از چارچوب فلز-آلی MIL-53(Fe) استفاده کردند. این جاذب ظرفیت بالای جذب آرسنیک در محیط آبی داشت که ماکزیمم جذب به‌دست‌آمده ۲۱/۲۷ میلی‌گرم بر گرم بود. سینتیک‌های جذب مطابق با ایزوترم لانگموئر بود و رابطه سینتیکی آن از مدل شبه درجه دوم تبعیت نمود (۱۸).

در سال ۲۰۲۲ Xi Ping و همکاران در خصوص حذف اسیدهیومیک با استفاده از Zr-MOF متخلخل، نشان داد در شرایط بهینه ۹۳/۱۰۸ میلی‌گرم به ازای هر گرم جاذب جذب وجود داشت (۱۹).

با توجه به مطالعات انجام‌شده و نتایج متفاوت گزارش شده ناشی از پارامترهای عملیاتی مختلف،

دندان‌هستند (۸،۹). چارچوب‌های فلز-آلی دارای کاربردهای زیادی هستند (۹،۱۰). طیف گسترده‌ای از روش‌ها برای سنتز چارچوب‌های فلز-آلی مورد بررسی قرار گرفته‌اند مانند روش انتشار، روش هیدروترمال، روش‌های ماکروپو و اولتراسونیک و روش تبخیر حلال که یکی از سنتی‌ترین و معمولی‌ترین روش‌های تولید کریستال است (۱۱).

پژوهش‌های زیادی در ایران و جهان در خصوص کاربرد این نانو مواد به‌عنوان جاذب صورت گرفته است.

کمره‌ئی و همکاران در سال ۲۰۱۸، جذب فلوراید با استفاده از دو جاذب چارچوب فلز-آلی (ZIF-8 و UiO-66) را مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنها نشان داد که بهترین pH برای جذب فلوراید حدود ۷ بود. حداکثر جذب برای ZIF-8 و UiO-66 به ترتیب در مقدار ۰/۲ و ۰/۶ گرم در لیتر مشاهده شد. بهترین مدل برای شرح سینتیک و ایزوترم جذب فلوراید به ترتیب مدل شبه درجه دوم و ایزوترم لانگموئر بود. بر پایه مدل لانگموئر ظرفیت جذب فلوراید توسط ZIF-8 و UiO-66 به ترتیب ۲۵ میلی‌گرم بر گرم و ۲۰ میلی‌گرم بر گرم گزارش شد (۱۲).

محمدی و همکاران در سال ۲۰۱۷ از UiO-66 برای حذف رنگ متیلن بلو از محیط آبی استفاده کردند. نتایج آنها نشان داد که حداکثر جذب به‌دست‌آمده در pH حدود ۹ بود و حداکثر جذب UiO-66 برای متیلن بلو ۹۱ میلی‌گرم بر گرم بود. ایزوترم لانگموئر یک مدل مناسب برای شرح ایزوترم جذب بود و سینتیک شبه درجه اول یک مدل مناسب برای شرح سینتیک متیلن بلو بر UiO-66 بود (۱۴). در سال ۲۰۱۵ ملکی و همکاران برای حذف کروم شش ظرفیتی از محیط آبی چارچوب فلز-آلی (Cu-BTC) استفاده کردند که بیشترین حذف حاصل در pH=۷ اتفاق افتاد و ایزوترم جذب با مدل ایزوترم لانگموئر سازگار بود و سینتیک

در این مطالعه از اسید هیومیک با خلوص بالا (۹۹/۹۹) به عنوان نماینده NOM استفاده شد. مقدار ۱ گرم از این ماده در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر دیونیزه با pH حدود ۷ قرار داده شد. این محلول اولیه به مدت ۲۴ ساعت به وسیله یک همزن مغناطیسی در دمای آزمایشگاه به هم زده شده و با استفاده از یک صافی ۰/۴۵ میکرون واتمن به منظور حذف ذرات حل نشده صاف گردید. این ماده در یک ظرف دور از نور نگهداری و برای تهیه غلظت‌های موردنظر در این مطالعه (۲، ۵، ۷، ۱۰، ۱۵ میلی گرم در لیتر) استفاده شد. محدوده pH-های موردنظر در این مطالعه (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱) با استفاده از اسیدکلریدریک و سود نرمال تنظیم گردید.

به منظور سنجش و اندازه‌گیری اسید هیومیک، یک منحنی استاندارد با غلظت‌های معلوم از محلول اولیه تهیه شد و جذب آنها با استفاده از اسپکتروفتومتر (DR 5000, Hach Germany) در طول موج ۲۵۴ نانومتر قرائت شد. برای این منظور سه بار تکرار انجام شد و متوسط سنجش‌ها ترسیم گردید. منحنی‌های استاندارد مورد استفاده در شکل ۱ ارائه شده است. رابطه حاصل با ضریب R^2 قابل قبول، برای تعیین مقدار نمونه‌های مجهول استفاده گردید.

برای انجام آزمایش‌های جذب، مقادیر مختلف جاذب (۰،۲، ۰،۴، ۰،۶، ۰،۸، ۱ گرم لیتر) محلول در شرایط مختلف و زمان‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور حصول اطمینان بیشتر و کاهش خطا تمام آزمایش‌ها با ۳ بار تکرار صورت گرفت و میانگین تکرارها گزارش گردید.

مطالعات تعادلی و سینتیکی

به منظور محاسبه ظرفیت جذب و راندمان حذف اسید هیومیک از روابط ۱ استفاده گردید (۲۰):

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

که در آن q_e : اسید هیومیک جذب شده در واحد جرم جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم، C_0 : غلظت اولیه اسید هیومیک بر حسب میلی گرم در لیتر، C_e = غلظت تعادلی اسید هیومیک بعد از جذب سطحی بر حسب میلی گرم در

همچنین با توجه به کاربرد وسیع این جاذب‌های جدید و عدم آگاهی کافی از عملکرد آنها در حذف مواد آلی، مطالعه حاضر باهدف حذف اسید هیومیک به عنوان نماینده مواد آلی طبیعی توسط UiO-66-NH₂ مورد انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی آزمایشگاهی و در راکتور ناپیوسته (بسته) و در آزمایشگاه دانشکده بهداشت و تغذیه دانشگاه علوم پزشکی لرستان انجام گرفت.

سنتز چارچوب فلزی آلی UiO-66-NH₂

تمام مواد مورد استفاده در این مرحله ساخت شرکت مرک آلمان و با درجه آزمایشگاهی بودند. برای سنتز UiO-66 ابتدا ۴ mmol کلرید زیرکونیوم و ۴ mmol از NH₂-H₂BDC را آماده کرده و در ۲۰ میلی لیتر محلول دی متیل فورمامید (DMF) مخلوط گردید. محلول به دست آمده به اتوکلاو تفلونی منتقل و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در دستگاه آون قرار داده شد. بعد از آن اجازه داده شد تا نمونه به دمای محیط برسد. آنگاه نمونه حاصل به طور کامل با اتانول و DMF شست‌وشو داده شد. نهایتاً نمونه تحت شرایط خلأ در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک و فعال شد (۱۸).

تعیین مشخصات جاذب

برای تعیین ساختار کریستالی چارچوب فلزی آلی UiO-66-NH₂ از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) و برای تعیین مشخصات سطح و تغییرات حاصل شده جاذب چارچوب فلزی آلی سنتز شده از طیف‌سنجی مادون قرمز-تبدیل فوریه (FTIR) استفاده گردید.

مرفولوژی چارچوب فلزی آلی UiO-66-NH₂ به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی-میدانی (FESEM) و سطح ویژه چارچوب فلزی آلی UiO-66-NH₂ با دستگاه آنالیز BET و تعیین عناصر نمونه سنتز شده توسط طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (ECXS) صورت گرفت.

برای تعیین سرعت فرایند جذب از سینتیک‌های جذب از مدل سینتیک شبه درجه اول (رابطه ۶) و مدل سینتیک شبه درجه دوم (رابطه ۷) استفاده شد (۲۲).

$$\ln(q_e - q) = \ln(q_e) - \frac{tK_1}{2.303} \quad (۶)$$

که در آن q_e : مقدار ماده جذب‌شده در حالت تعادل (mg/g)، K_1 : ثابت سرعت معادله شبه درجه اول (1/min) هستند.

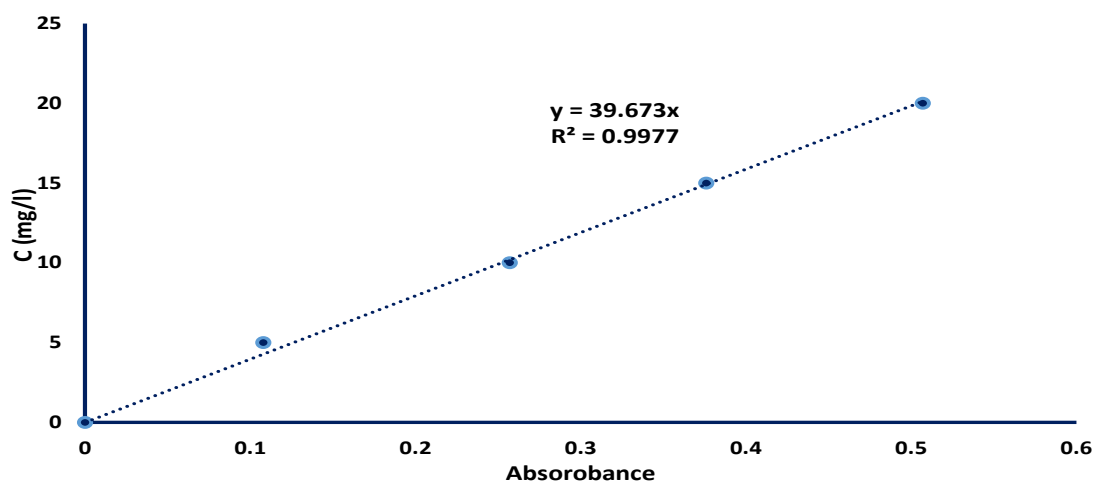
$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (۷)$$

K_2 : ثابت سرعت معادله شبه درجه دوم (g/mg.min)

به منظور مقایسه مدل‌های مورد استفاده در این مطالعه از ضریب تبیین (R^2) استفاده گردید، همچنین جهت رسم نمودارها از نرم‌افزار اکسل استفاده شد.

یافته‌ها

نمودار استاندارد اسید هیومیک در شکل ۱ نمایش داده شده است. این شکل به خوبی ارتباط بین میزان جذب و غلظت اسید هیومیک را نشان می‌دهد ($R^2 > 0.99$). از این منحنی و معادله خط رگرسیون آن برای سنجش غلظت‌های اسید هیومیک در مطالعه استفاده شد.



شکل ۱. نمودار استاندارد اسید هیومیک

شکل ۲ ارائه گردیده است. این شکل و نتایج آن برای بررسی ساختار کریستالی جاذب UiO-66-NH₂ به کار گرفته شد.

لیتر، V = حجم محلول برحسب لیتر، M = جرم جاذب برحسب گرم است. برای به دست آوردن درصد حذف اسید هیومیک از رابطه ۲ استفاده شد.

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (۲)$$

که در این رابطه E درصد حذف اسید هیومیک، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و ثانویه اسید هیومیک برحسب میلی-گرم در لیتر است. ایزوترم جذب معادله یا مدلی است که برای توصیف انتقال ماده جذب‌شونده از فاز محلول به فاز جاذب در حالت تعادل است (۲۱).

برای شرح ایزوترم‌های تعادلی جذب از مدل‌های لانگمویر (رابطه ۴) و مدل فروندلیچ (رابطه ۵) استفاده شد (۵).

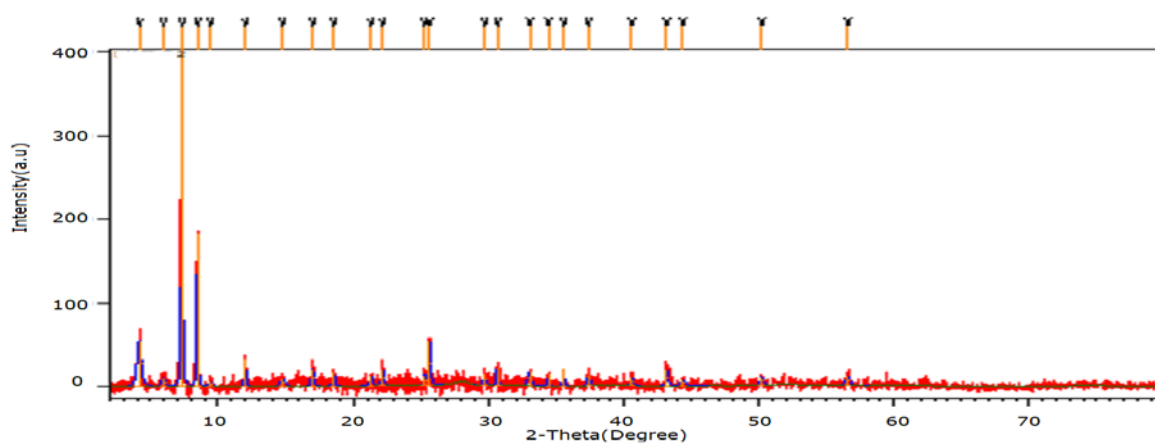
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (۴)$$

که در آن K_L : ثابت لانگمویر (L/mg)، C_e : غلظت ماده جذب‌شونده در حالت تعادل (mg/l)، q_m : حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)، q_e : مقدار ماده جذب شده در حالت تعادل (mg/l) است.

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (۵)$$

که در این رابطه n و K_f ثابت‌های فروندلیچ هستند.

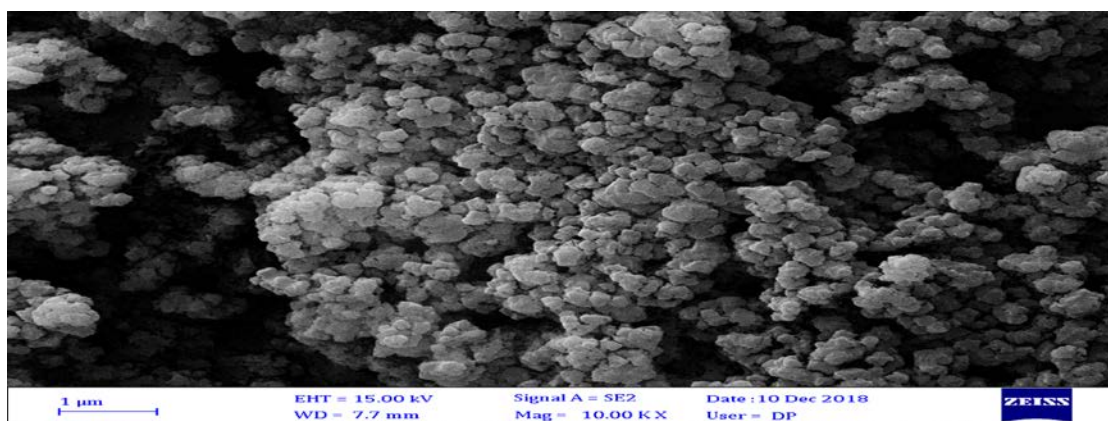
برای تعیین مشخصات جاذب سنتز شده UiO-66-NH₂ آنالیزهای تخصصی انجام گرفت که در ادامه ارائه می‌گردد. نتایج مربوط به XRD جاذب سنتز شده UiO-66-NH₂ در



شکل ۲. الگوی پراش XRD جاذب UiO-66-NH₂

ساختار و شکل جاذب UiO-66-NH₂ استفاده شد. ذرات جاذب UiO-66-NH₂ حاصل به صورت پودری زردرنگ نمایان شد.

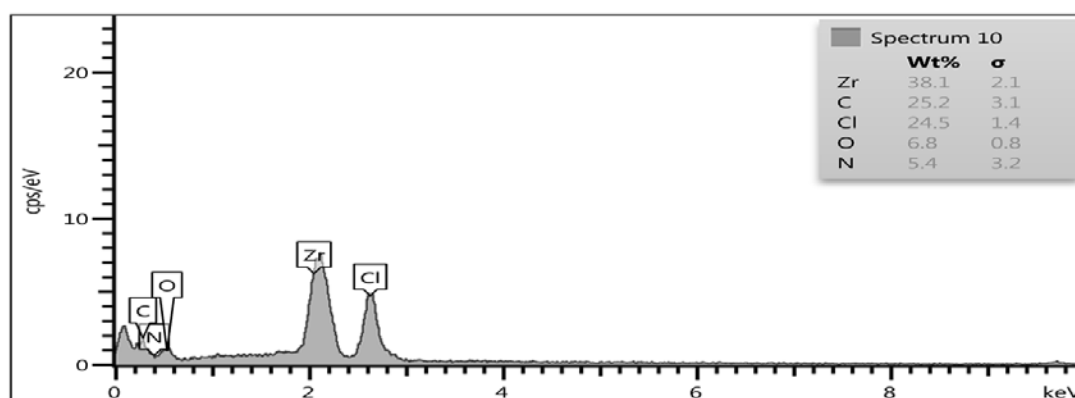
نتایج مربوط به آنالیز تصویربرداری میکروسکوپی FE-SEM در شکل ۳ ارائه شده است. تحلیل تصاویر FE-SEM برای بررسی



شکل ۳. نمایی از تصویر میکروسکوپی الکترونی UiO-66-NH₂ سنتز شده

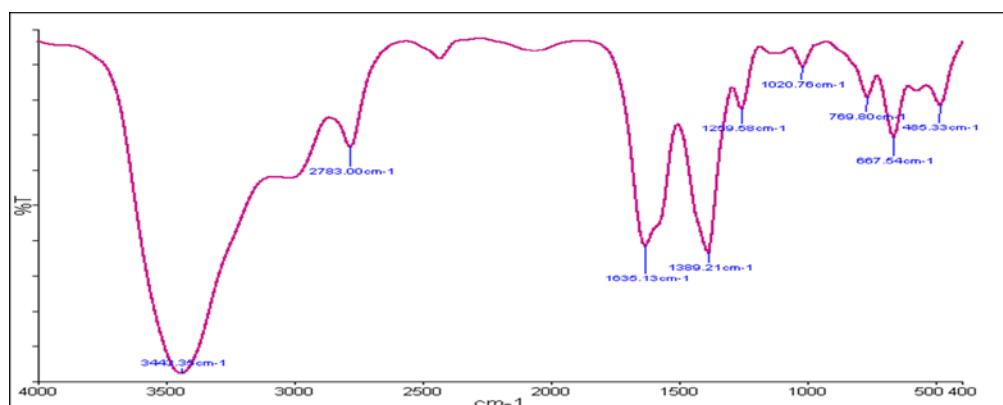
همان طور که مشاهده می شود، در جاذب UiO-66-NH₂ عناصر عمده شامل زیرکونیوم، کلر، کربن، اکسیژن و نیتروژن هستند.

آنالیز عنصری (EDAX) برای تعیین درصد عناصر موجود در جاذب UiO-66-NH₂ سنتز شده انجام گرفت. نتایج حاصل از این آنالیز در شکل ۴ ارائه گردیده است. بر اساس شکل



شکل ۴. نمایی از آنالیز EDAX جاذب UiO-66-NH₂ سنتز شده

نتایج مربوط به آنالیز FTIR جاذب UiO-66-NH₂ در شکل ۵ ارائه گردیده است.



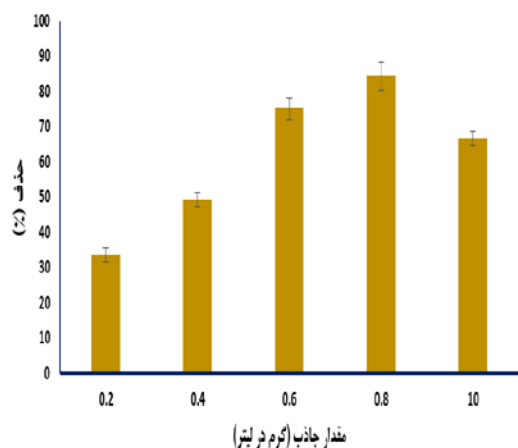
شکل ۵. طیف FTIR جاذب UiO-66-NH₂ سنتز شده

در جدول ۱ مشخصات جاذب سنتز شده ارائه گردیده است. در این جدول نتایج آنالیز مربوط به قطر، سطح ویژه و تخلخل ذرات سنتز شده ارائه شده است.

جدول ۱. ویژگی‌های جاذب UiO-66-NH₂

| نمونه | سطح ویژه BET | سطح ویژه لانگمویر | حجم کل تخلخل | قطر تخلخل |
|------------------------|--------------|-------------------|--------------|-----------|
| UiO-66-NH ₂ | ۵۶۸/۶۸ | ۶۷۳/۶ | ۰/۳۱۲۴ | ۲/۱۹۷ |

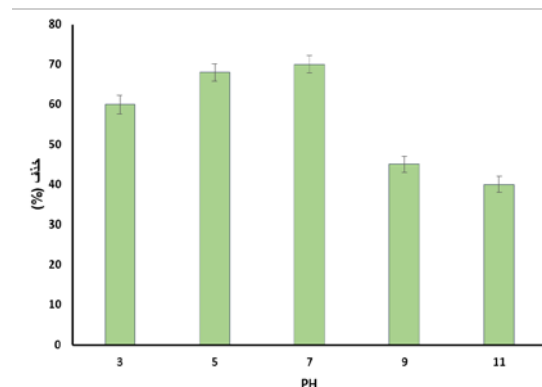
نتایج حاصل از غلظت‌های مختلف جاذب (۰/۱، ۰/۸، ۰/۶، ۰/۴، ۰/۲ گرم بر لیتر) با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر اسید هیومیک در شکل نشان داده شده است و بالاترین راندمان حذف اسید هیومیک در مقدار جاذب ۰/۸ گرم در لیتر محلول مشاهده گردید.



شکل ۷. نمودار تأثیر مقدار جاذب UiO-66-NH₂ در حذف اسید هیومیک

(نتایج به صورت میانگین تکرارها و انحراف معیار در نمودارهای میله‌ای نشان داده شده است)

نتایج مربوط به تأثیر pH محلول در شکل ۶ نشان داده شده است که این نتایج مربوط به اثر pH در گستره ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ است که در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۰۵ و ۱۲۰ دقیقه و با مقدار جاذب ۰/۶ گرم بر لیتر و غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر اسید هیومیک اندازه‌گیری شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیشترین راندمان حذف در محدوده ۷ تا ۵ pH به‌دقت آمد.



شکل ۶. نمودار تأثیر pH محلول در حذف اسید هیومیک توسط جاذب UiO-66-NH₂

(نتایج به صورت میانگین تکرارها و انحراف معیار در نمودارهای میله‌ای نشان داده شده است)

| | | | |
|--------|-------|---------|----------|
| ۱/۳۳۹۴ | K_L | نوع I | لانگمویر |
| ۰/۹۹۸۷ | R^2 | | |
| ۲/۱۹۰۶ | q_m | | |
| ۱/۶۷۲۸ | K_L | نوع II | |
| ۰/۹۹۴۸ | R^2 | | |
| ۲/۰۰۰۲ | q_m | | |
| ۱/۵۳۳۳ | K_L | نوع III | |
| ۰/۹۷۲۳ | R^2 | | |
| ۲/۰۸۷۶ | q_m | | |
| ۱/۴۹۰۸ | K_L | نوع VI | |
| ۰/۹۷۲۳ | R^2 | | |
| ۲/۱۱۲۵ | q_m | | |

سینتیک‌های جذب اسید هیومیک توسط جاذب

Uio-66-NH₂

جدول ۳ مدل‌های سینتیکی استفاده شده و همچنین ثابت‌های سینتیکی محاسبه شده را نشان می‌دهد. در این مطالعه دو معادله شبه درجه اول و دوم بررسی گردید و ضریب تعیین در معادله شبه درجه دوم بالاترین مقدار (۰/۹۹۶) است.

جدول ۳. مدل‌ها و ثابت‌های سینتیکی برای جذب اسید

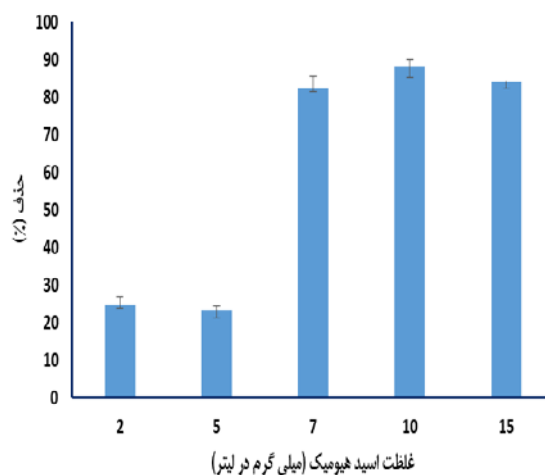
هیومیک توسط جاذب Uio-66-NH₂

| غلظت اسید هیومیک (mg/l) | | پارامترها | سینتیک |
|-------------------------|---------|-----------|--------------|
| ۱۰ | ۵ | | |
| ۰/۷۲۴۲ | ۰/۳۷۳۹ | R^2 | شبه درجه اول |
| ۰/۷۲۶۹ | ۱/۰۷۲۱ | q_e | |
| -۰/۰۱۲۳ | -۰/۰۰۶۱ | K_{1p} | |
| ۰/۷۵۲۲ | ۰/۹۹۶۰ | R^2 | شبه درجه دوم |
| ۱۳/۶۷۵۴ | ۶/۲۱۲۹ | q_e | |
| ۰/۰۰۱۱ | ۰/۰۲۳۹ | K_{2p} | |

بحث و نتیجه‌گیری

بر اساس الگوی XRD جاذب مربوطه در شکل ۲، پیداست که پیک انکسار اصلی در $2\theta = 7/32$ و $8/47$ قرار دارد. ساختار جاذب موردنظر مشابه با مطالعه قبلی گزارش شده و همخوانی نزدیکی با مطالعات مشابه دارد و نشان می‌دهد که نانوذره سنتز شده مشابه ساختار کریستالی جاذب موردنظر است (۲۰، ۲۴).

نتایج مربوط به غلظت اولیه اسید هیومیک (۱۵، ۱۰، ۷، ۵، ۲ میلی‌گرم بر لیتر) با مقدار جاذب ۰/۸ گرم در لیتر محلول در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۸. نمودار نتایج مربوط به غلظت اولیه اسید هیومیک (نتایج به‌صورت میانگین تکرارها و انحراف معیار در نمودارهای میله‌ای نشان داده شده است)

بر اساس شکل ۸ با شرایط مورد استفاده از این سری از آزمایش‌ها با افزایش غلظت اسید هیومیک در محدود مورد مطالعه راندمان‌های حذف بالاتری مشاهده گردید.

ایزوترم‌های جذب اسید هیومیک توسط جاذب

Uio-66-NH₂

در جدول ۲ نتایج بررسی مدل‌های ایزوترم مورد استفاده در این مطالعه نشان داده شده است. بعلاوه در این جدول ثابت‌های ایزوترمی و مقادیر ضریب تعیین محاسبه و ارائه گردیده است.

در این مطالعه دو مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است که ضریب تعیین در مدل ایزوترم لانگمویر نوع اول (I) بالاترین مقدار (۰/۹۹۸۷) را دارد.

جدول ۲. مدل‌ها و ثابت‌های ایزوترمی محاسبه شده برای جذب

اسید هیومیک توسط جاذب Uio-66-NH₂

| نوع ایزوترم | ثابت‌ها | مقادیر |
|-------------|---------|--------|
| فروندلیچ | N | ۲/۵۶۸۸ |
| | K_f | ۱/۰۷۵۹ |
| | R^2 | ۰/۹۷۹۲ |

بیشتر است که جذب اسید هیومیک در $\text{pH}=5$ برابر با 68% و در $\text{pH}=7$ برابر با 66% مشاهده گردید. با افزایش pH راندمان حذف کاهش یافت و در $\text{pH}=11$ جذب اسید هیومیک به 40% رسید که کمترین جذب صورت گرفته است. این امکان وجود دارد که ساختار ملکول‌های اسید هیومیک در pH ‌های پایین‌تر به صورت کروی است ولی در pH ‌های بالاتر به صورت خطی یا کشیده است از این رو افزایش در اندازه ماکرو ملکول‌های اسید هیومیک با افزایش pH می‌تواند یک فاکتور مداخله‌ای در کاهش ظرفیت جذب اسید هیومیک با افزایش pH محسوب شود (۲۲).

افزایش ظرفیت جذب در pH کمتر از ۷ ممکن است به دلیل پروتون‌دار شدن گروه آمینی جاذب و اندازه کوچک‌تر ملکول‌های اسید هیومیک باشد و کاهش ظرفیت جذب در pH بالاتر از ۷ می‌تواند به علت نیروهای دافعه الکترواستاتیکی بین جاذب و اسید هیومیک اتفاق باشد (۲۲).

همچنین ساختار کریستالی UiO-66-NH_2 پایداری بالایی در آب مخصوصاً در شرایط اسیدی دارد (۱۶).

از طرفی pH نقطه صفر برای جاذب UiO-66-NH_2 در حدود ۷ است، در pH کمتر از ۷ بار سطح جاذب مثبت است و با افزایش pH یون‌های هیدروکسیل بر روی سطح جاذب افزایش می‌یابند و باعث منفی شدن بار سطح جاذب می‌گردند. چون بار سطحی اسید هیومیک منفی است جاذب UiO-66-NH_2 در pH اسیدی بهتر می‌تواند اسید هیومیک را جذب کند. نتایج این مطالعه با مطالعات قبلی همخوانی دارد (۱۶).

در این مطالعه جاذب UiO-66-NH_2 در مقادیر 0.2 ، 0.4 ، 0.8 و 1.0 گرم در لیتر برای جذب اسید هیومیک مورد استفاده قرار گرفت. نتایج مربوط به مقدار جاذب در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است که راندمان جذب اسید هیومیک با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد. همچنین نتایج نشان داد که در مقدار جاذب 0.2 گرم کمترین حذف اسید هیومیک صورت گرفته است و در

با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۳، ذرات جاذب سنتز شده به صورت مکعبی تا دایره‌ای شکل هستند که به مطالعات قبلی که مشخصات این نانوذره را گزارش نموده‌اند نزدیک است (۱۶، ۲۰).

به منظور بررسی عناصر تشکیل‌دهنده جاذب مورد نظر توسط آزمون EDAX مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل نمایش داده شده است، ترکیبات عمده موجود در جاذب مورد نظر زیرکونیوم، کربن، کلر، اکسیژن و نیتروژن هستند که این ترکیبات همان مواد اولیه تشکیل‌دهنده و بکار رفته برای سنتز جاذب است و درصد وزنی آنها به ترتیب $38/1$ ، $25/2$ ، $6/8$ ، $5/4$ درصد بوده که نیتروژن موجود در این ترکیب مربوط به گروه آمینی جذب شده است. شدت انکسار پیک‌ها با مطالعه مسعودی نژاد و همکاران که از جاذب مربوطه برای جذب فلوراید استفاده کردند همخوانی دارد. علت تفاوت در درصد وزنی عناصر در مقایسه با نتایج به دست آمده در این تحقیق ممکن است به علت تفاوت در روش سنتز جاذب UiO-66-NH_2 باشد.

در این مطالعه از FTIR به منظور تأیید گروه عاملی جاذب سنتز شده استفاده شد که نتایج این آزمون در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، گروه آمینی در باند $3443/35$ بر سانتی‌متر متناسب با باند نیتروژن-هیدروژن (N-H) ظاهر شده است، باندها در $1389/21$ بر سانتی‌متر مرتبط با باند کربن-کربن (C-C) بوده و باندها در $1635/13$ مرتبط با باند کربن-اکسیژن (C-O) است (۱۶، ۲۰، ۲۵). نتایج مشاهده شده با مطالعات گزارش شده قبلی مطابقت دارد (۱۶، ۲۵).

در این مطالعه متغیر pH در گستره ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل پیداست بیشترین راندمان حذف در pH بین ۵ تا ۷ صورت گرفت که این نتایج نشان می‌دهد که جذب اسید هیومیک در pH اسیدی و خنثی

مقدار جذب ۰/۸ گرم بیشترین حذف اسید هیومیک مشاهده گردید و این مقدار به عنوان مقدار جذب بهینه معرفی گردیدند.

وقتی مقدار جذب افزایش می یابد سطح ویژه و محل های جذب جذب بیشتر می شوند و در نتیجه جذب ملکول های اسید هیومیک بیشتر می شود. نتایج به دست آمده با مطالعه ملکی و همکاران همخوانی دارد (۱۴).

برای تعیین غلظت بهینه اسید هیومیک با جاذب مورد نظر با غلظت های اولیه ۲، ۵، ۷، ۱۰ و ۱۵ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مورد نظر در شکل ۸ نشان داده شده است. بر اساس شکل ۸، با افزایش غلظت اولیه اسید هیومیک میزان جذب اسید هیومیک افزایش می یابد. در این مطالعه در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر میزان حذف ۸۸/۱٪ مشاهده شد و غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر به عنوان غلظت بهینه اسید هیومیک به دست آمده است.

وقتی غلظت اسید هیومیک افزایش می یابد باعث افزایش برخورد مؤثر اسید هیومیک با جاذب می شود و در نتیجه جذب اسید هیومیک در غلظت های بالاتر، بیشتر می شود (۵). درخشانی و همکاران که از نانو ذرات مونت موریلونیت و بنتونیت برای جذب اسید هیومیک استفاده کردند به این نتیجه رسیدند که جذب اسید هیومیک در غلظت های بالاتر، بیشتر می شود (۵).

مدل های ایزوترمی جذب به منظور تشریح رابطه بین مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب و غلظت ماده جذب شونده محلول در مایع در حالت تعادل به کار گرفته می شوند. برای مشخص کردن ظرفیت جذب جاذب UiO-66-NH₂ و همچنین مکانیسم های جذب مدل های ایزوترمی جذب مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند که در این مطالعه از مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ استفاده گردید.

با توجه به مقادیر و نتایج به دست آمده در جدول ۲، ضریب تعیین در مدل ایزوترمی لانگمویر نوع I بالاترین مقدار (۰/۹۹۸) را دارد که حاکی از آن است که جذب اسید

هیومیک بر روی جاذب UiO-66-NH₂ از این مدل تبعیت می کند. مدل ایزوترمی لانگمویر برای تشریح جذب تک لایه ای ماده جذب شونده بر روی سطح جاذب به کار گرفته می شود. طبق نتایج به دست آمده از این مدل حداکثر ظرفیت جذب جاذب ۲/۱۹ میلی گرم به ازای هر گرم جاذب به دست آمد. مسعودی نژاد و همکاران در سال ۲۰۱۶ از این جاذب برای جذب فلوراید استفاده کردند و به این نتیجه رسیدند که جذب یون فلوراید بر روی جاذب UiO-66-NH₂ از مدل ایزوترمی لانگمویر پیروی می کند (۲۰). ژی پینک و همکاران در حذف اسید هیومیک با استفاده از Zr-MOF متخلخل، نشان داد در شرایط بهینه ۹۳/۱۰۸ میلی گرم به ازای هر گرم جاذب امکان جذب وجود دارد. این بدان معناست که ساختار متخلخل تر و متفاوت تر می تواند ظرفیت های جذب بالاتری را حاصل نماید (۱۹).

سینتیک های جذب برای تعیین سرعت فرایند جذب به کار گرفته می شوند (۲۳). به منظور محاسبه سینتیک های واکنش جذب، از مدل های شبه درجه اول و شبه درجه دوم استفاده گردید. جدول ۳ مدل های سینتیک و همچنین ثابت های سینتیک محاسبه شده را نشان می دهد. نتایج به دست آمده در جدول نشان می دهد که ضریب تعیین در مدل شبه درجه دوم بالاترین مقدار (۰/۹۹۶) است در نتیجه جذب اسید هیومیک بر روی جاذب UiO-66-NH₂ از مدل سینتیک شبه درجه دوم پیروی می کند. مدل سینتیک شبه درجه دوم برای بیان حالتی است که جذب شیمیایی ممکن است مرحله کند کننده واکنش باشد و فرایند جذب سطحی را کنترل می کند (۲۶). مسعودی نژاد و همکاران از جاذب UiO-66-NH₂ برای جذب فلوراید استفاده کردند و به این نتیجه رسیدند که جذب فلوراید بر روی این جاذب از مدل سینتیک شبه درجه دوم پیروی می کند (۲۰).

در این مطالعه برای حذف آلاینده زیست محیطی اسید هیومیک از چارچوب فلزی آلی UiO-66-NH₂ استفاده شد و به این منظور جاذب UiO-66-NH₂ سنتز گردید. نتایج

می‌گردد میزان رهایش این ترکیبات به محیط و همچنین اثرات بهداشتی و سمیت آنها نیز مورد مطالعه قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان‌نامه مقطع کارشناسی ارشد با کد ۸۳۰ ثبت شده در سامانه پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی لرستان است. نویسندگان این مقاله از تمام کسانی که در انجام این پروژه همکاری نموده‌اند تقدیر و تشکر می‌نمایند.

آنالیزهای تعیین مشخصات نشان داد که این جاذب با موفقیت سنتز شده است. سطح ویژه این جاذب ۶۷۳/۴ مترمربع به ازای هر گرم بود.

نتایج آزمایش‌های جذب اسید هیومیک بر روی جاذب UiO-66-NH₂ نشان داد که حداکثر جذب اسید هیومیک ۲/۱۹ میلی‌گرم به ازای هر گرم جاذب است. مقدار بهینه برای جاذب ۰/۸ گرم بر لیتر به دست آمد.

نتایج آزمایش‌ها این مطالعه همچنین نشان داد که بیشترین جذب اسید هیومیک در محدوده pH ۵ تا ۷ صورت گرفت و چون pH آب‌های طبیعی و مصرفی در حدود خنثی است این ویژگی باعث سهولت استفاده از این جاذب در حذف اسید هیومیک در آب است. همچنین بر اساس این مطالعه، فرایند جذب سطحی اسید هیومیک بر روی جاذب UiO-66-NH₂ از مدل ایزوترم لانگمویر و مدل سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می‌کند.

پیشنهاد می‌گردد از این ترکیبات برای جذب سایر ترکیبات آلی استفاده گردد و مطالعات واجذب و روش‌های احیا این ترکیبات نیز مدنظر قرار گیرد. همچنین پیشنهاد

References

1. Bhatnagar A, Sillanpää M. Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption—A review. *Chemosphere*. 2017;166:497-510.
2. Sillanpää M. Natural organic matter in water: Characterization and treatment methods: Butterworth-Heinemann. UK;2014.
3. Campinas M, Rosa MJ. Assessing PAC contribution to the NOM fouling control in PAC/UF systems. *Water research*. 2010;44(5):1636-44.
4. Matilainen A, Gjessing ET, Lahtinen T, Hed L, Bhatnagar A, Sillanpää M. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere*. 2011;83(11):1431-42.
5. Derakhshani E, Naghizadeh A. Optimization of humic acid removal by adsorption onto bentonite and montmorillonite nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*. 2018;259:76-81.
6. Zhao Z, Sun W, Ray MB. Adsorption isotherms and kinetics for the removal of algal organic matter by granular activated carbon. *Science of The Total Environment*. 2022;806:150885.
7. Lin R-B, Li T-Y, Zhou H-L, He C-T, Zhang J-P, Chen X-M. Tuning fluorocarbon adsorption in new isorecticular porous coordination frameworks for heat transformation applications. *Chemical Science*. 2015;6(4):2516-21.
8. Hasan Z, Khan NA, Jung SH. Adsorptive removal of diclofenac sodium from water with Zr-based metal-organic frameworks. *Chemical Engineering Journal*. 2016;284:1406-13.
9. Khan NA, Hasan Z, Jung SH. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): a review. *Journal of hazardous materials*. 2013;244:444-56.
10. Hasan Z, Jung SH. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): plausible mechanisms for selective adsorptions. *Journal of Hazardous Materials*. 2015;283:329-39.
11. Qiu S, Zhu G. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties. *Coordination Chemistry Reviews*. 2009;253(23-24):2891-911.
12. Kamarehie B, Noraee Z, Jafari A, Ghaderpoori M, Karami MA, Ghaderpoury A. Data on the fluoride adsorption from aqueous solutions by metal-organic frameworks (ZIF-8 and UiO-66). *Data in brief*. 2018;20:799-804.
13. Mohammadi A, Alinejad A, Kamarehie B, Javan S, Ghaderpoury A, Ahmadpour M, et al. Metal-organic framework UiO-66 for adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2017;14(9):1959-68.
14. Maleki A, Hayati B, Naghizadeh M, Joo SW. Adsorption of hexavalent chromium by metal organic frameworks from

- aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;28:211-6.
15. Lin K-YA, Chang H-A. Efficient adsorptive removal of humic acid from water using zeolitic imidazole framework-8 (ZIF-8). *Water, Air, & Soil Pollution*. 2015;226(2):10.
 16. Lin K-YA, Liu Y-T, Chen S-Y. Adsorption of fluoride to UiO-66-NH₂ in water: stability, kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Journal of colloid and interface science*. 2016;461:79-87.
 17. Lin K-YA, Chen S-Y, Jochems AP. Zirconium-based metal organic frameworks: Highly selective adsorbents for removal of phosphate from water and urine. *Materials Chemistry and Physics*. 2015;160:168-76.
 18. Vu TA, Le GH, Dao CD, Dang LQ, Nguyen KT, Nguyen QK, et al. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption using novel MIL-53 (Fe) as a highly efficient adsorbent. *Rsc Advances*. 2015;5(7):5261-8.
 19. Zhu Z, Jiang Y, Wang Z, He M, Zhou P. Effective removal of humic acid by mesoporous Zr-MOF adjusted through SDBS. *Environmental Science and Pollution Research*. 2022;29(48):73043-51.
 20. Massoudinejad M, Ghaderpoori M, Shahsavani A, Amini MM. Adsorption of fluoride over a metal organic framework UiO-66 functionalized with amine groups and optimization with response surface methodology. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;221:279-86.
 21. Gholizadeh A, Kermani M, Gholami M, Farzadkia M. Kinetic and isotherm studies of adsorption and biosorption processes in the removal of phenolic compounds from aqueous solutions: comparative study. *Journal of environmental health science and engineering*. 2013;11(1):29.
 22. Dong C, Chen W, Liu C. Preparation of novel magnetic chitosan nanoparticle and its application for removal of humic acid from aqueous solution. *Applied Surface Science*. 2014;292:1067-76.
 23. Parsaei A, Baezzat MR, Rahbar N. Metoprolol Removal from Water Using Fe₃O₄/TiO₂/Activated Carbon Nanocomposite: Adsorption Isotherm, Kinetics and Thermodynamics. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*. 2022;9(3):281-91.
 24. Luu CL, Van Nguyen TT, Nguyen T, Hoang TC. Synthesis, characterization and adsorption ability of UiO-66-NH₂. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2015;6(2):025004.
 25. Kandiah M, Usseglio S, Svelle S, Olsbye U, Lillerud KP, Tilset M. Post-synthetic modification of the metal-organic framework compound UiO-66. *Journal of Materials Chemistry*. 2010;20(44):9848-51.

Investigating Humic Acid Adsorption from Aqueous Solution using UiO-66 Functionalized with Amine Group

Ghaderpoori M¹, Jafari A^{2*}, Janbozorgi M³

1. Associate Professor, Department of Environmental Health, Faculty of Health and Nutrition, Lorestan University of Medical Sciences, Khorramabad, Iran

2. Associate Professor, Department of Environmental Health, School of Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran, Jafari_a99@yahoo.com

3. MSc in Environmental Health, Department of Environmental Health, Faculty of Health and Nutrition, Lorestan University of Medical Sciences, Khorramabad, Iran

Received: 2022/12/26

Accepted: 2023/5/27

Abstract

Background: Natural Organic Matters (NOMs) are pollutants that exist in many drinking water resources, cause many problems in drinking water treatment processes, and have adverse effects on human health. For this reason, these substances must be removed from drinking water via a proper method. Metal Organic Frameworks (MOFs) are novel adsorbents that have been widely considered in recent years. In this study, UiO-66 functionalized with NH₂ was synthesized and applied for humic acid adsorption (as a natural organic matter) removal from water.

Materials and Methods: The present study was conducted in a batch reactor and on a laboratory scale. Firstly, the characteristics of the synthesized adsorbent were investigated. Then, the effect of different parameters such as pH, adsorbent dosage, and initial concentration of humic acid on adsorption process was also investigated. Additionally, isotherms and kinetics of humic acid adsorption on UiO-66-NH₂ adsorbent were determined. The data analysis and isotherms comparisons were conducted using linear regression and determination coefficient.

Results: In this study, the analysis confirmed the structure and properties of the fabricated nanoparticles. The adsorbent surface area was 673.4 m²/g. The results also showed that the optimal pH for adsorption of humic acid was in the range of 5 to 7, the optimal dose of adsorbent was 0.8 g/L, and the maximum adsorption of humic acid was 2.2 mg/g of adsorbent.

Conclusion: Based on the findings of the present research, humic acid adsorption isotherm on the adsorbent was in accordance with the Langmuir isotherm model and its adsorption kinetics followed the pseudo-second-order kinetic model. The current study revealed that by optimization of the condition, the adsorbent can be used for organic matter removal.

Keywords: Adsorption kinetics, Adsorption isotherm, Humic acid, Metal organic framework, Surface adsorption.

***Citation:** Ghaderpoori M, Jafari A, Janbozorgi M. Investigating Humic Acid Adsorption from Aqueous Solution using UiO-66 Functionalized with Amine Group. *Yafte*. 2023; 25(1):1-14.