

ORIGINAL RESEARCH PAPER

Study of the dynamic adsorption process of toluene by a microporous copper metal-organic framework

Amir Hossein Khoshakhlagh¹, Farideh Golbabaee², Mojtaba Beygzadeh³, Seyed Jamaledin Shahtaheri^{2*}

¹ Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Health, Kashan University of Medical Sciences, Kashan, Iran.

² Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

³ Department of Energy, Materials & Energy Research Center, Tehran, Iran.

Received: 2020-07-20

Accepted: 2021-06-13

ABSTRACT

Introduction: Toluene is considered as a group of chemical contaminants, causing problems for people's health. Due to the high rate of evaporation and rapid emission in the surrounding environment, it leads to the exposure of many employees and people at risk and, subsequently, its irreparable effects on their health in different jobs. Therefore, its removal is very important. In the present study, this contaminant was removed using the copper metal-organic framework (MOF) under different operating conditions.

Material and Methods: In this study, the copper MOF was synthesized using the one-pot and in situ method. Physical and morphological properties of the adsorbent were investigated using BET, XRD, FTIR and SEM techniques. The efficiency of the adsorbent in removing toluene from the air stream under the dynamic adsorption system was investigated by examining the effect of the variables of adsorbent mass, pollutant concentration and humidity. Isotherm, thermodynamics and kinetics equations were used to evaluate the data.

Results: The results of experiments determining the properties of the metal-organic framework showed the formation of pure Cu-BDC crystals with mean and particle size distribution of 1.95 nm. The specific surface area calculated by the BET method for the mentioned sample was 686 m² g⁻¹ and the total volume of structural pores was 0.335 g³ cm³. The presence of micropores increased the dynamic adsorption capacity of toluene. The findings follow the Langmuir isotherm model and the Pseudo-second order kinetic model. Based on the results of thermodynamic studies, entropy change (ΔS°) and enthalpy change (ΔH°) were equal to -0.44 kJ mol⁻¹ K⁻¹ and -15.67 kJ mol⁻¹, respectively. Gibbs free energy change (ΔG°) was also calculated negatively, indicating that the adsorption process was spontaneous and exothermic. The regeneration of the adsorbent was 77% after three cycles.

Conclusion: According to the results of this study, the microporous copper MOF can be used as a result of cheapness, high access, high adsorption capacity and appropriate regeneration rate in different operating conditions for adsorption of toluene.

Keywords: Toluene, Adsorption, Metal-organic framework, Isotherm, Thermodynamics

1. INTRODUCTION

Toluene is one of the aromatic hydrocarbon which includes a methyl group attached to the benzene ring with the same properties similar to benzene but is much less dangerous than this material. Toluene is found in large amounts in

coal tar. The emerge of the primary sources of this substance is due to human activities in the environment through the engines of vehicles and aircraft, and leaks caused by the distribution of gasoline and oil in stations and cigarette smoke. Toluene can easily affect the nervous system and cause fatigue, memory loss, insomnia.

* Corresponding Author Email: shahtaheri@tums.ac.ir

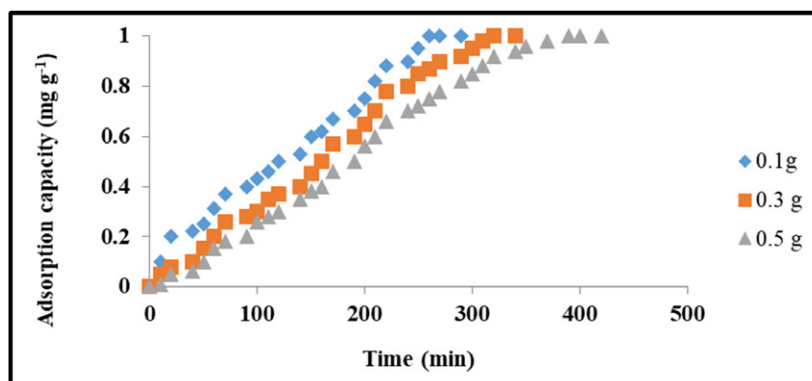


Fig. 1. Effect of different adsorbent mass values on adsorption capacity under constant operating conditions

About 10 % of the removal methods used in the industry is based on the adsorption process. There are several adsorbents for the adsorption of volatile organic compounds, including activated carbon, graphene, zeolites, and metal-organic frameworks.

Metal-Organic Frameworks (MOFs) have high porosity due to the shape of the pores. They can be used as adsorbents, including volatile organic compounds. Copper MOF has received much attention due to its excellent stability against hydrolysis as well as high-temperature tolerance.

The main aim of this study is to introduce the copper metal-organic framework adsorbent as a promising and low-cost adsorbent for the purification of air stream contaminated with toluene vapor as a representative of volatile organic compounds with high removal performance and appropriate regeneration efficiency.

2. MATERIAL AND METHODS

In this study, the performance of the copper MOF as an adsorbent was investigated for the removal of toluene in the gas phase on a laboratory scale.

The copper MOF was synthesized using in situ simple hydrothermal method. In order to study the adsorbent, a system consisting of a charcoal tube, humidifier, air pump, thermostated bath, flow meter, syringe pump, humidity/temperature controller, PID VOC detector, adsorbent bed and a U-shaped manometer was designed. We performed XRD, FTIR, SEM and BET to study properties of the adsorbent. Also, we applied MP and BJH methods to define pore size distribution (PSD).

Isotherms (Langmuir and Freundlich models), kinetics (pseudo-first-order and pseudo-second-order models) and thermodynamic parameters

(ΔS° , ΔH° and ΔG°) were examined to determine the surface adsorption process.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The SEM of copper MOF shows the structure of a single cubic crystal and intertwined crystals that match the results of the XRD test. The copper MOF adsorbent isotherm is classified as type I isotherm categorized as containing micropores (< 2 nm in pore). Based on the BET analysis, the specific surface area and total volume of pores and the mean diameter of the adsorbent were obtained as 686 m² g⁻¹, 0.335 cm³ g⁻¹ and 1.95 nm, respectively. According to MP and BJH methods, the adsorbent mainly has a micropore structure with some mesopore.

The adsorption capacity of the adsorbent was determined 180.28 mg g⁻¹ under constant operating conditions (mass: 100 mg, flow rate: 150 ml min⁻¹, initial concentration: 350 ppm, temperature: 40 °C, humidity: 50%). The results of the present study showed that micropores are of the important factors in the removal of toluene.

Fig. 1 shows the toluene adsorption over the adsorbent with different adsorbent mass values. In this experiment, the constant operating parameters were the flow rate of 150 ml min⁻¹, the concentration of 350 ppm, the temperature of 40 °C and the humidity of 50%. The results of the effect of adsorbent mass on adsorption capacity show that the adsorption capacity decreases with increasing adsorbent mass. Increasing the amount of adsorbent will cause faster adsorption of pollutants. This reduces the available molecules to create maximum surface coverage, which will decrease the amount of pollutants adsorbed per unit weight of the adsorbent.

The results of the effect of toluene concentration

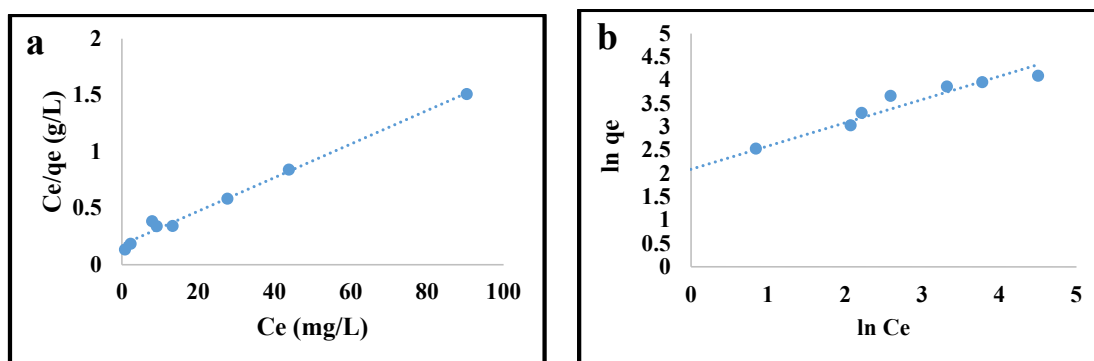


Fig. 2. The adsorption isotherm of toluene: (a) Langmuir; (b) Freundlich

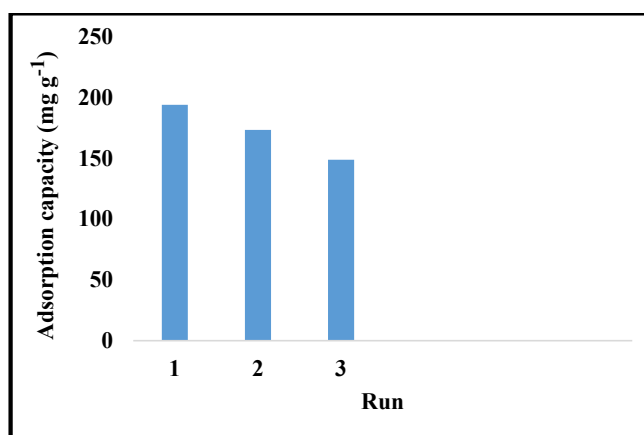


Fig. 3. The regenerability of copper metal-organic framework

on the adsorption capacity show that as the concentration increases, the breakthrough time decreases and the adsorption capacity increases. Concentration gradient occurs faster and this factor increases the amount of dynamic adsorption capacity of the adsorbent. On the other hand, as the concentration of pollutant increases, the ratio of the number of pollutant molecules to the number of active sites at the adsorbent surface increases, and adsorption will occur more rapidly due to the increase in diffusion rate and penetration rate inside the adsorbent pores. Therefore, full saturation of the adsorbent sites at the adsorbent surface will occur in a shorter time.

The adsorption parameters in relative humidity conditions of 80% were significantly reduced compared to adsorption in relative humidity conditions of 30% and 50%. At higher relative humidity levels, water adsorption occurs due to capillary density. The presence of water molecules in the adsorbent structure prevents the adsorption of toluene molecules..

Isotherm parameters were obtained according to the linear evaluation of the models. According to Figs. 2 a,b, the regression coefficients and the higher R^2 of the Langmuir model than the Freundlich model, the Langmuir model was determined more suitable for adsorption data. The agreement of adsorption data with Langmuir isotherm indicates that the adsorbent surface has a homogeneous structure and similar active sites.

Thermodynamic parameters for the adsorption of toluene at different temperatures show that the adsorption process of toluene in the gas phase over the adsorbent is a spontaneous, exothermic and physical reaction.

By comparison of R^2 coefficient values in the two kinetic models, the adsorption process is better described with the pseudo-second-order model, which indicates the physical and chemical adsorption complex in the present study over the adsorbent.

As shown in Fig. 3, the adsorption capacity of toluene was obtained 148.93 mg g⁻¹ in the third

recycling. The synthesized adsorbent showed sustainable capacity and high regeneration efficiency.

4. CONCLUSIONS

In this study, the copper MOF adsorbent was used to remove toluene from the air stream. The structure of the adsorbent pores played an essential role in the adsorption properties of toluene. The results showed that micropores had a positive effect on toluene adsorption capacity. The results also showed that the adsorption capacity increases with decreased adsorbent mass values from 0.5 to 0.1 g, an increase in toluene concentration rates from 100 to 400 ppm and a decrease in the

humidity levels from 80 to 30%. Based on the study of isotherms and kinetics, the adsorption process of toluene over the adsorbent can be better explained using the pseudo-second-order model and the Langmuir model. Thermodynamic findings show that the adsorption of toluene over the adsorbent is a spontaneous, exothermic and physical reaction. The microporous copper MOF adsorbent is promising and highly efficient in toluene removal due to its high adsorption capacity and appropriate regeneration efficiency.

5. ACKNOWLEDGMENT

The study was founded by Tehran University of Medical Sciences (TUMS).

مطالعه فرآیند دینامیک جذب سطحی تولوئن توسط جاذب میکروپروس چارچوب

فلز-آلی مس

امیرحسین خوش اخلاق^۱، فریده گلبابایی^۲، مجتبی بیگزاده^۲، سید جمال‌الدین شاه طاهری^{۳*}

^۱ گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان، کاشان، ایران

^۲ گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

^۳ گروه انرژی، پژوهشکده انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی کرج، کرج، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۴/۳۰، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۳/۲۳

چکیده

مقدمه: تولوئن یکی از آلاینده های شیمیایی تلقی می شود که می تواند مشکلاتی را بر سلامتی افراد بویژه کارگران شاغل در معرض مواجهه با آن ایجاد نماید و به علت سرعت تبخیر بالا و انتشار سریع در محیط پیرامون، منجر به مواجهه بسیاری از شاغلین و افراد در معرض و متعاقب آن اثرات جبران ناپذیر بر سلامت آنان در مشاغل مختلف می گردد. بنابراین حذف آن بسیار حائز اهمیت می باشد. در تحقیق حاضر با استفاده از چارچوب فلز-آلی مس، تحت شرایط مختلف عملیاتی به مطالعه روش حذف این آلاینده پرداخته شده است.

روش کار: در این مطالعه چارچوب فلز-آلی مس با استفاده از روش تک ظرف و درجا سنتز شد. ویژگی های فیزیکی و مورفولوژی جاذب توسط تکنیک های BET، XRD، FTIR و SEM مورد بررسی قرار گرفت. کارایی جاذب در حذف تولوئن از جریان هوا تحت سیستم جذبی دینامیک با بررسی تاثیر متغیرهای وزن جاذب، غلظت آلاینده و رطوبت صورت پذیرفت. برای ارزیابی داده ها از معادلات ایزوترم، ترمودینامیک و سینتیک استفاده گردید.

یافته ها: نتایج آزمایش های تعیین ویژگی های چارچوب فلز-آلی مذکور، بیانگر تشکیل کریستال های خالص Cu-BDC با میانگین و توزیع اندازه ذرات برابر ۱/۹۵ nm بود. سطح ویژه محاسبه شده به روش BET برای نمونه مذکور برابر $686 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و حجم کلی حفرات ساختاری $0.335 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ بود. وجود میکروپورها باعث افزایش ظرفیت جذب دینامیک تولوئن شد. براساس یافته ها، جذب سطحی تولوئن بر روی جاذب مذکور از مدل ایزوترم لانگمویر و مدل سینتیک شبه درجه دو پیروی می نماید. براساس نتایج مطالعات ترمودینامیک، تغییرات آنتروپی (ΔS°) برابر $0.44 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ و تغییرات آنتالپی (ΔH°) برابر $15.67 \text{ kJ mol}^{-1}$ محاسبه شد. همچنین میزان انرژی آزاد گیبس (ΔG°) منفی محاسبه گردید که بیانگر خودبه خودی و گرمازا بودن فرآیند جذب سطحی می باشد. واجذب دمایی تولوئن از جاذب پس از سه آزمایش ۷۷٪ حاصل شد.

نتیجه گیری: با توجه به نتایج این مطالعه می توان از چارچوب فلز-آلی میکروپروس مس بدلیل ارزان بودن، دسترسی بالا، ظرفیت جذب بالا و واجذب دمایی مناسب در شرایط عملیاتی مختلف برای جذب سطحی تولوئن استفاده نمود.

کلمات کلیدی: تولوئن، جذب سطحی، چارچوب فلز-آلی، ایزوترم، ترمودینامیک

* پست الکترونیکی نویسنده مسئول مکاتبه: shahtaheri@tums.ac.ir

ترکیبات آلی فرار، آلاینده های آلی شیمیایی می باشند که می توانند مشکلات حادی بر سلامتی افراد ایجاد نمایند و به سادگی تبخیر شده و به سرعت در فاز گازی در محیط پیرامون انتشار یافته و باعث مواجهه بسیاری از افراد و متعاقب آن موجب اثرات جبران ناپذیری نظیر سرطانی و آسیب به سیستم عصبی افراد شود. ترکیباتی از این دسته که از لحاظ شیمیایی فعال هستند در اتمسفر و در حضور نور خورشید با اکسیدهای نیتروژن وارد واکنش های فتوشیمیایی می شوند و سبب تولید ازن در لایه تروپوسفر می شوند (۱-۳).

تولونن یک هیدروکربن حلقوی آروماتیک می باشد که شامل یک گروه متیل متصل به حلقه بنزنی است، دارای خواصی مشابه بنزن ولی بسیار کم خطرتر از این ماده است. این ماده شیمیایی به مقدار زیادی در قطران زغال سنگ یافت می شود. منابع عمده تولونن ناشی از فعالیت های بشری در محیط زیست از طریق موتور وسایل نقلیه و هواپیما و نشستی های ناشی از توزیع بنزین و نفت در جایگاه ها و دود سیگار می باشد. تماس مزمن با تولونن، سبب خستگی، سرگیجه، ضعف، رفتار نامتعادل، نقصان حافظه، بی خوابی و کم اشتها می گردد (۱، ۴، ۵).

امروزه تعدادی از تکنیک های کنترلی، از جمله تکنیک های تخریبی (بیوفیلتراسیون، اکسیداسیون حرارتی و اکسیداسیون کاتالیزوری) و تکنیک های بازیابی (جذب، جذب سطحی و جداسازی غشایی) بمنظور کنترل انتشار ترکیبات آلی فرار توسعه یافته اند. در بین این تکنیک ها، جذب سطحی با استفاده از مواد متخلخل به عنوان جاذب، یک روش موثر و کارآمد برای حذف و بازیابی ترکیبات آلی فرار از هوا قلمداد می شود. حدود ۱۰٪ روش های حذف مورد استفاده در صنایع براساس فرآیند جذب سطحی می باشند. جاذب های مختلفی برای جذب ترکیبات آلی فرار وجود دارند که میتوان به کربن فعال، گرافن ها، انواع ژئولیت ها و چارچوب های فلز-آلی اشاره نمود (۴، ۶).

چارچوب های فلز-آلی (MOFs: Metal-Organic Frameworks) دارای تخلخل بالا هستند و به دلیل

شکل منافذ از آنها می توان به عنوان جاذب آلاینده ها از جمله ترکیبات آلی فرار استفاده نمود. چارچوب های فلز-آلی، از جنبه های مختلف به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته اند. چارچوب های فلز-آلی از دو بخش تشکیل شده اند: پیوند دهنده (لیگندهای آلی) و گره (خوشه های فلزی). در ساختار چارچوب های فلز-آلی انواع مختلف فلزات از جمله مس به عنوان خوشه های فلزی مورد استفاده قرار می گیرند (۷-۹).

در چارچوب فلز-آلی مس، یون فلزی Cu^{2+} توسط اتم های اکسیژن به یکدیگر متصل می شوند و چارچوبی منحصر به فرد را ایجاد می نماید. وجود منافذی با اندازه نانو و لیگندهای آلی در ساختار MOFs سبب ایجاد خصوصیات شیمیایی تنظیم پذیری در این چارچوب فلز-آلی می شود. نسبت به تمامی MOFs، Cu-BDC به دلیل پایداری مناسب در مقابل هیدرولیز شدن و همچنین تحمل دماهای بالا مورد توجه زیادی قرار گرفته است. با روش هایی مانند سنتز درجا و با استفاده از حلال های آلی مانند دی متیل فرمامید (DMF: Dimethylformamide) این چارچوب های فلز-آلی سنتز می شوند (۸، ۱۰).

با توجه به بررسی متون صورت گرفته، مطالعه ای که در مورد رفتارشناسی (بررسی ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک) جذب سطحی تولونن به عنوان نماینده ترکیبات آلی فرار از جریان هوا توسط جاذب Cu-BDC در یک سیستم دینامیک تحت شرایط مختلف عملیاتی انجام شده باشد، یافت نشد. با وجود روش های نوین در سنتز جاذب های جدید، هنوز موانع مهمی از جمله هزینه بالای سنتز برای تجاری سازی آنها وجود دارد (۱۱).

در این مطالعه، از روش سنتز سریع، آسان و سازگار با محیط زیست تک ظرف جهت سنتز چارچوب فلز-آلی مس، که از لیگندهای مقرون به صرفه بنزن دی کربوکسیلیک اسید (BDC) بمنظور حذف تولونن در فاز گازی استفاده شد. ایزوترم های جذب سطحی، سینتیک و پارامترهای ترمودینامیکی برای تعیین فرآیند جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفتند. سرانجام، واجذب دمایی

پ- آزمون های تعیین ساختار و مشخصات جاذب مورد مطالعه

برای مطالعه مشخصات جاذب از دستگاه تفرق اشعه ایکس (XRD) مدل X'pert MPD Philips (ساخت کشور هلند) جهت تعیین ساختار کریستالی استفاده گردید. برای اندازه گیری سطح ویژه و توزیع اندازه حفرات با جذب/وا جذب N_2 در نیتروژن مایع در دمای ۱۹۶- درجه سانتیگراد از تحلیگر سطح ویژه (Brunauer-Emmett-Teller:BET) استفاده شد (Gemini 2375 (Bel, Belsorp-Mini II (Japan Inc). برای دستیابی به این هدف، بمنظور خارج نمودن مولکول های آب و ناخالصی های احتمالی، هر نمونه تحت خلاء (۱۰-۵ Torr) در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد بمدت ۴ ساعت گاززدایی شد. همچنین توزیع اندازه حفرات با استفاده از روش های (MP method) BJH (Barrett, Joyner and Halenda) و MP محاسبه گردید.

برای بررسی مورفولوژی این جاذب از SEM مدل فیلمان تنگستنی ساخت شرکت Cambridge انگلستان مدل Stereo Scan S360 و در نهایت برای بررسی پیوندهای موجود در ساختار جاذب سنتز شده از FTIR مدل Bruker V33 (ساخت کشور آلمان) استفاده شد.

ج- تست جاذب ها در سیستم جذبی در شرایط مختلف عملیاتی

پس از طراحی و ساخت سیستم جذبی و سنتز جاذب مورد مطالعه ابتدا متغیرهای دما (۵۰-۲۵ درجه سانتی گراد)، رطوبت (۸۰-۳۰٪) و میزان غلظت بخار تولوئن (۴۰۰-۱۰۰ پی پی ام) جهت ورود به سیستم جذبی و عبور از روی جاذب مورد مطالعه تنظیم گردید. این عمل با استفاده از تنظیمات طراحی شده توسط بورد الکترونیکی صورت پذیرفت. در نتیجه نمونه مورد نظر (بخار

تولوئن از چارچوب فلز-آلی مس نیز مورد مطالعه قرار گرفت. هدف اصلی از این مطالعه معرفی چارچوب فلز-آلی مس به عنوان یک جاذب امیدوارکننده و کم هزینه برای تصفیه جریان هوای آلوده به بخار تولوئن به عنوان نماینده ترکیبات آلی فرار از جریان هوا با عملکرد حذف بالا و بازده مطلوب واجذب می باشد.

روش کار

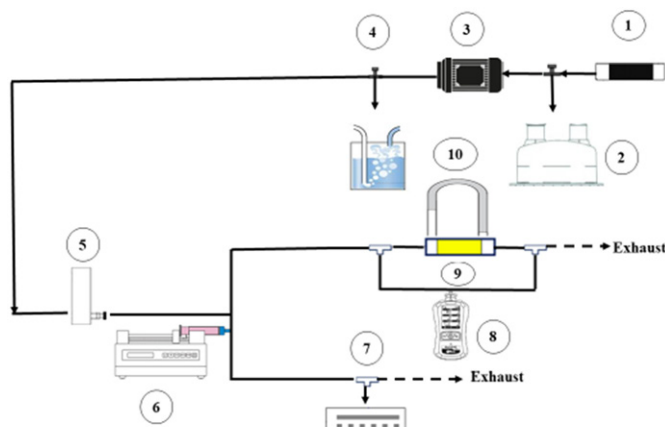
این مطالعه، یک مطالعه تجربی کاربردی بود که در سیستم دینامیک صورت پذیرفت. در این پژوهش، عملکرد چارچوب فلز-آلی مس به عنوان یک جاذب در حذف تولوئن در فاز گازی در مقیاس آزمایشگاهی، مورد بررسی قرار گرفت.

الف- مواد شیمیایی

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده شامل تولوئن، ترفتالیک اسید، تری هیدرات نیترات مس (II)، ان و ان-دی متیل فرمامید (DMF)، نیتریک اسید ۶۵٪ و هیدروکلریک اسید 1^{-1} mol (شرکت مرک آلمان)، دارای خلوص آزمایشگاهی بوده اند.

ب- سنتز چارچوب فلز-آلی مس

سنتز چارچوب فلز-آلی مس با استفاده از روش سنتز هیدروترمال تک ظرف و درجا صورت پذیرفت. برای سنتز چارچوب فلز-آلی مس، ابتدا به نسبت ۱:۱ میلی مول از نیترات مس ۳ آبه (۶ میلی مول، ۱/۴۵ گرم) و ترفتالیک اسید (۶ میلی مول، ۱ گرم) در ۷۵ میلی لیتر DMF مخلوط شد و این مخلوط به مدت ۳۶ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد در آن حرارت داده شد. در پایان چارچوب فلز-آلی آبی رنگ حاصله را چندین بار به مدت ۲۴ ساعت با حلال DMF شسته و در دمای $220^{\circ}C$ به مدت ۲۴ ساعت خشک شد (۱۲).



شکل ۱. سیستم جذبی و اجزاء مختلف آن

استفاده گردید. به این صورت که در شرایط یکسان، ۶ روز متوالی و سپس در یک روز ۶ بار مورد آزمایش قرار گرفت و انحراف استاندارد نسبی محاسبه شد. برای محاسبه ظرفیت جذب جاذب های مورد مطالعه از معادله ۱ استفاده شد (۱۳).

$$q = \frac{Q}{M} \left(\int_0^{t_e} (C_0 - C) dt \right) \quad (1)$$

q = ظرفیت جذب سطحی (mg g^{-1})

C_0 : غلظت ورودی (mg m^{-3})

C : غلظت خروجی (mg m^{-3})

Q = میزان گذر حجمی هوا ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)

t_e : زمان تعادل (h)

ترمودینامیک جذب سطحی

برای بررسی ترمودینامیک جذب تولوئن از معادلات

۲-۵ استفاده گردید.

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (2)$$

$$\ln k_c = \left(\frac{-\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{RT} \right) + \frac{\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}}{R} \quad (3)$$

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -RT \ln K_c \quad (4)$$

$$\Delta S_{\text{ads}}^{\circ} = \left(\frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} - \Delta G_{\text{ads}}^{\circ}}{T} \right) \quad (5)$$

تولوئن) در فشار ۱ اتمسفر به صورت دینامیک از روی جاذب عبور داده شد و با استفاده از دستگاه قرائت مستقیم MultiRAE Lite (مجهز به لامپ FID- ساخت کشور ایالات متحده آمریکا) نتایج قبل و بعد از جاذب به صورت برخط قرائت شد (شکل ۱).

در مطالعه حاضر راکتور از جنس پلکسی گلاس و دارای قطر داخلی ۱۰ میلی متر، قطر خارجی ۱۲ میلی متر و طول ۱۵۰ میلی متر بود. روش کار بدین صورت بود که در ابتدا هوا توسط پمپ از محفظه حاوی چارکول که بمنظور حذف آلاینده های احتمالی از جریان هوا تعبیه شده بود، به داخل سیستم پمپ می شد و پس از آن رطوبت و دما توسط بورد الکتریکی تنظیم و ثابت می شدند. سپس غلظت معین از آلاینده تولوئن توسط پمپ سرنگی به داخل سیستم تزریق می شد و سپس غلظت آلاینده قبل و بعد از جاذب توسط دستگاه قرائت مستقیم بصورت برخط قرائت می گردید. به منظور جلوگیری از نفوذ ذرات جاذب و همچنین حفظ ساختار و عدم تاثیر کاذب رطوبت بر جاذب، در دو طرف جاذب از فیلتر MCE با سایز ۳۷ mm (SKC) استفاده شد. جهت بررسی کارایی جاذب های مورد مطالعه، زمان شکست آلاینده در ده درصد غلظت اولیه بخار تولوئن گزارش شد. جهت اعتبار سنجی دقت و صحت روش تحقیق از مطالعات روش تکرار پذیری "روز به روز" و "در یک روز"

یک براساس معادله ۸ به شرح زیر می باشد:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (8)$$

q_e و q_t بترتیب مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب در زمان t و در زمان تعادل (mg g^{-1}) و K_1 ثابت سرعت جذب شبه درجه یک (min^{-1}) می باشد. رسم نمودار $\text{Log} (q_e - q_t)$ در برابر t برای تعیین مقدار ثابت k و ضریب R^2 استفاده می شود.

معادله شبه درجه دو براساس معادله ۹ عبارتست از:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

در این معادله، K_2 ثابت سرعت جذب شبه درجه دو ($\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{-1/2})$) می باشد. رسم نمودار t/qt در برابر t برای بدست آوردن پارامترهای سرعت به کار برده می شود و نتایج تطابق این مدل سینتیکی را با داده های تجربی پیشنهاد می نماید. مقادیر q_e و k_2 از محاسبه شیب و عرض از مبدأ رسم این نمودار تعیین می شوند.

≡ یافته ها

شکل ۲ تصویر آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی چارچوب فلز-آلی مس با ساختار تک کریستال مکعبی شامل کریستال های درهم رفته بصورت صفحات دوبعدی بر روی هم را نشان می دهد که با نتایج آزمون پراش اشعه ایکس مطابقت دارد. متوسط طول هر یال صفحات دوبعدی حدود ۸ نانومتر می باشد.

شکل ۳ نمودار جذب/واجذب چارچوب فلز-آلی مس را نشان می دهد. ایزوترم چارچوب فلز-آلی مس از نوع اول و در دسته میکرومتخلخل ها قرار دارد. براساس تحلیل BET سطح ویژه و حجم کل حفرات چارچوب فلز-آلی مس بترتیب $686 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و $0.335 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ و متوسط قطر حفرات $1/95 \text{ nm}$ بدست آمد. مشخص گردید که ایزوترم جاذب مذکور از نوع I می باشد که مربوط به مواد میکروپور می باشد (۱۵). توزیع اندازه حفرات با سائز میکرو توسط روش MP بخوبی مشخص می شود که

K_C ثابت تعادل ترمودینامیکی می باشد، «T» دما برحسب K و «R» ثابت جهانی گازها (8.314 J mol^{-1}) است. پارامتر q_e ظرفیت جذب تعادل است (mg g^{-1}). C_e غلظت نهایی تولوئن (mg L^{-1}) می باشد. « ΔG° » تغییرات انرژی آزاد گیبس (kJ mol^{-1})، « ΔH° » تغییرات آنتالپی استاندارد ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) و « ΔS° » آنتروپی استاندارد ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) می باشد. پس از محاسبه ثابت تعادل ترمودینامیکی برای دماهای مختلف و محاسبه انرژی آزاد مربوطه، نمودار $\ln K$ در برابر $1/T$ رسم شد. شیب و عرض از مبدأ این نمودار برای تعیین مقادیر ΔH° و ΔS° استفاده گردید (۱۴).

ایزوترم جذب سطحی

بمنظور مطالعات ایزوترم های جذب سطحی، داده های آزمایش با استفاده از معادلات ایزوترم لانگمویر و فرنرندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. اشکال خطی این معادلات را میتوان به شرح زیر بیان نمود (معادلات ۶ و ۷):

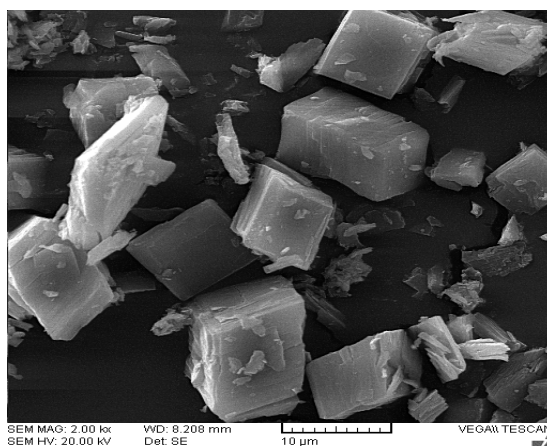
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (6)$$

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

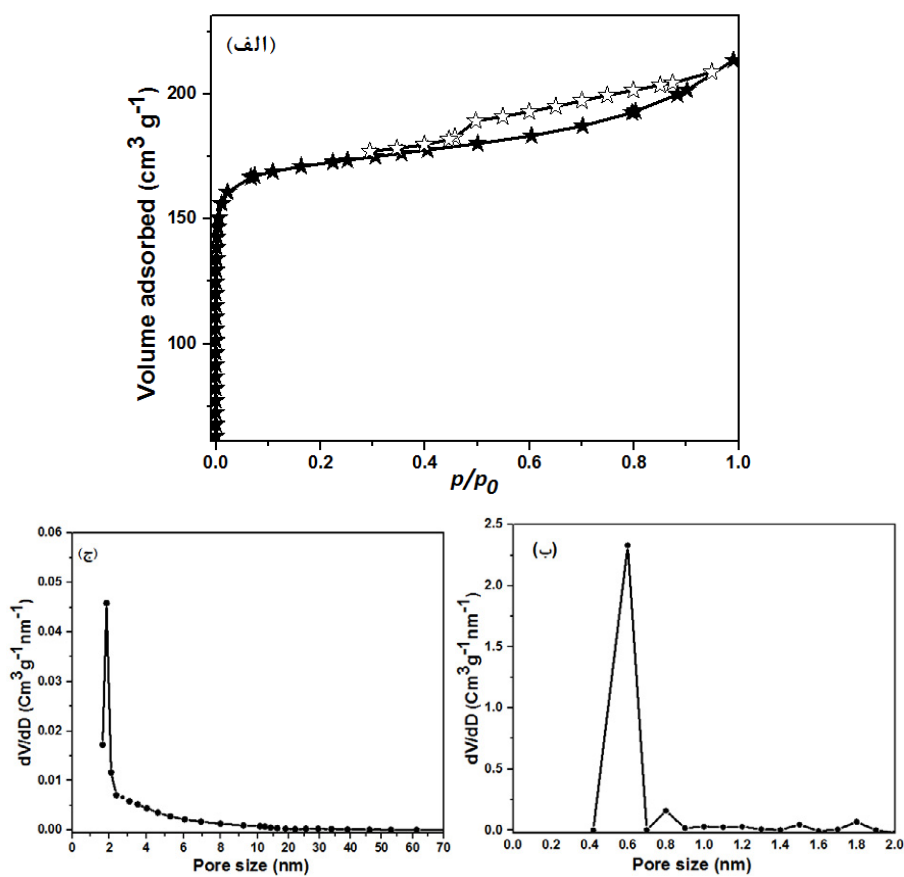
در این معادلات، « q_e » ظرفیت جذب سطحی تولوئن در زمان تعادل بر حسب (mg g^{-1})، « q_m » ماکزیمم مقدار جذب سطحی بر حسب (mg g^{-1})، « k_L » ثابت تعادل جذب سطحی لانگمویر بر حسب (mg g^{-1})، « K_F » ثابت فرنرندلیچ بر حسب (L mg^{-1}) که نشاندهنده ظرفیت جذب سطحی و « n_F » ثابتی است که نشاندهنده شدت جذب سطحی است.

سینتیک جذب سطحی

بمنظور مطالعه سینتیک جذب سطحی، دو مدل رایج شبه درجه یک و شبه درجه دو استفاده شد تا داده های تعادلی مورد بررسی قرار گیرند. مدل سینتیکی شبه درجه



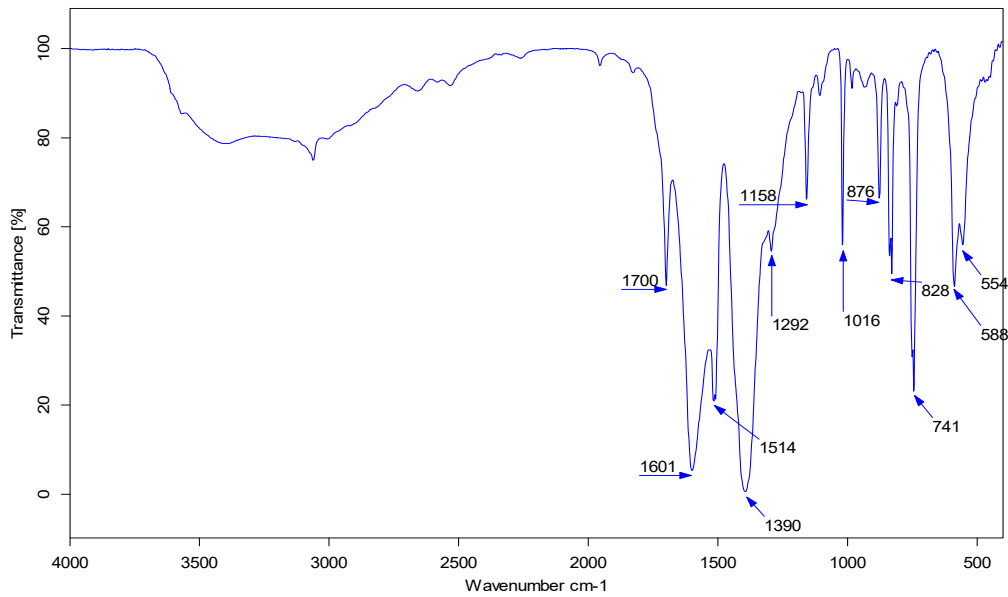
شکل ۲. تصویر SEM چارچوب فلز-آلی Cu-BDC



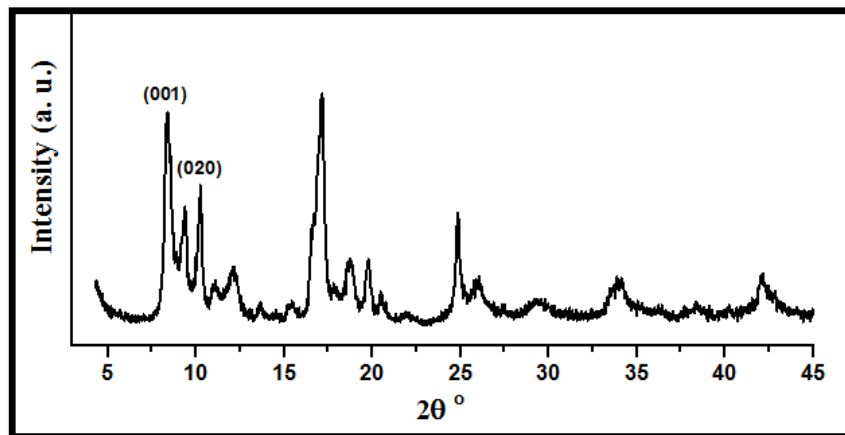
شکل ۳. (الف) ایزوترم های جذب-واجذب N_2 و توزیع اندازه حفرات با استفاده از روش (ب) MP و (ج) BJH چارچوب فلز-آلی میکروپروس مس سنتز شده

حفرات در مقیاس مزو بکار می رود در حالیکه روش MP مختص حفرات میکرو می باشد. بنابراین همانطور که از شکل ۳-ج مشخص می باشد نمونه سنتز شده چارچوب

در شکل ۳-ب توزیع اندازه حفرات بطور عمده در اندازه ۰/۶ نانومتر می باشد که نشان از یکنواخت و منظم بودن حجم حفرات دارد. روش BJH برای تشخیص توزیع اندازه



شکل ۴. طیف FT-IR چارچوب فلز-آلی مس



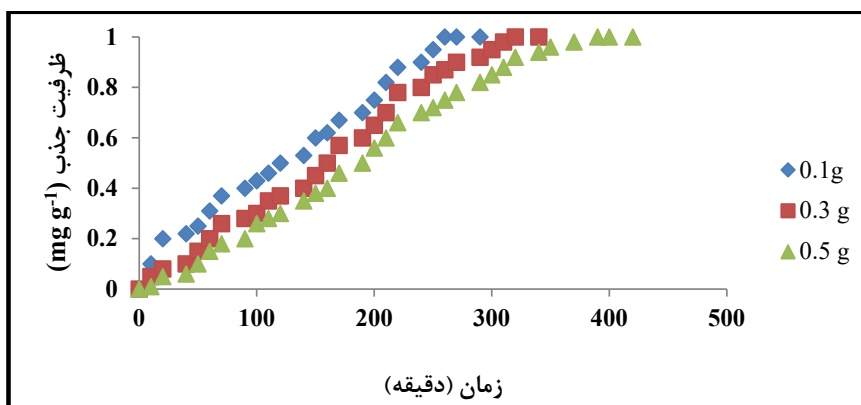
شکل ۵. الگوی پراش اشعه ایکس چارچوب فلز-آلی مس

باشد. دو باند جذبی 1514 cm^{-1} و 741 cm^{-1} مربوط به گروه های CH کششی آروماتیک مربوط به حلقه فنیل می باشد. پیک های جذبی 468 cm^{-1} و 554 cm^{-1} مربوط به ارتعاش Cu-O می باشند (۱۲، ۱۶).

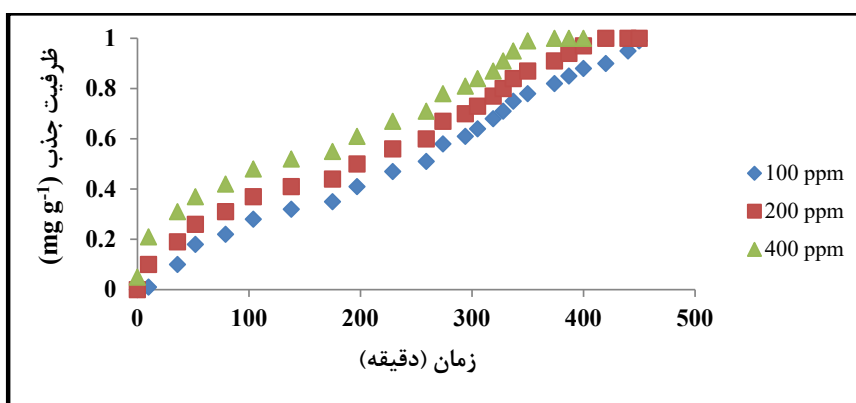
الگوی XRD چارچوب فلز-آلی مس، در شکل ۵ ارائه شده است. صحت روش سنتز این چارچوب فلز-آلی با مقایسه پیک های اصلی این سنتز یعنی $2\theta = 8/93$ ، $2\theta = 9/91$ که نشاندهنده صفحات 001 و 020 ساختار

فلز-آلی مس دارای حدود کمتر از ۱۰ درصد حفرات مزو ($> 2 \text{ nm}$) می باشد.

شکل ۴، طیف FT-IR چارچوب فلز-آلی مس سنتز شده را نشان می دهد. باند جذبی 1601 cm^{-1} نشانه جذب کششی نامتقارن و باند کششی 1390 cm^{-1} متعلق به جذب کششی متقارن گروه کربوکسیلیک اسید می باشد. پیک جذبی 1700 cm^{-1} مربوط به پیوند C-O کششی در اسیدهای آزاد کربوکسیلیک (H_2BDC) می



شکل ۶. منحنی نقطه شکست تولوئن برای جرم های مختلف در شرایط عملیاتی ثابت



شکل ۷. منحنی نقطه شکست تولوئن برای غلظت های اولیه مختلف در شرایط عملیاتی ثابت

روی پارامترهای جذب سطحی تولوئن مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایش مقدار جاذب ۰/۱ گرم، میزان دبی گاز ورودی 350 ml min^{-1} ، دما 40°C و رطوبت ۵۰٪ بود. همانطور در شکل ۷ مشاهده می شود افزایش مقدار غلظت تولوئن بر روی نمودار نقطه شکست تاثیرگذار می باشد.

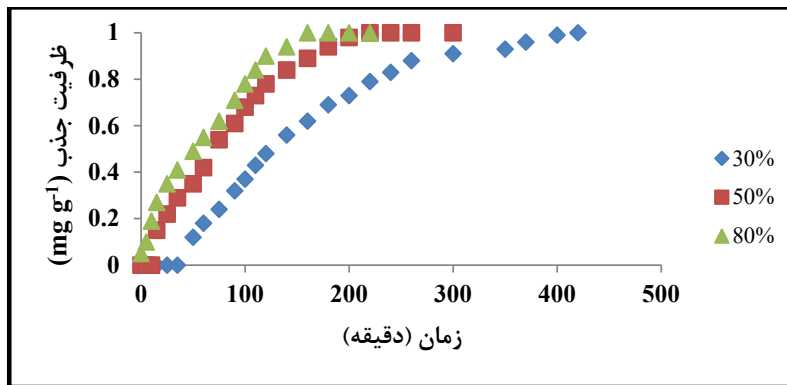
شکل ۸ تاثیر حضور رطوبت نسبی با درصد های ۳۰، ۵۰ و ۸۰ بر جذب سطحی تولوئن را نشان می دهد. در این آزمایش مقدار جاذب ۰/۱ گرم، غلظت 350 ppm ، دبی گاز ورودی 350 ml min^{-1} و دما 40°C بود. انحراف استاندارد نسبی برای جاذب ۲/۱٪ بدست آمد که نشاندهنده عملکرد قابل قبول روش جذب سطحی تولوئن می باشد.

کریستالی می باشد با مطالعات پیشین قابل تایید است (۱۶، ۱۷).

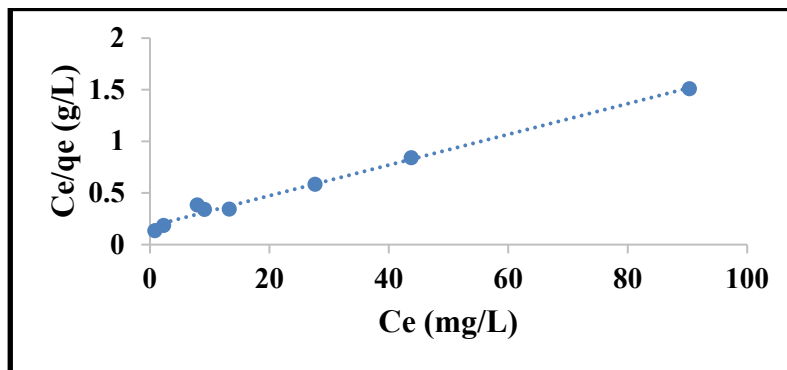
ظرفیت جذب جاذب در شرایط عملیاتی ثابت (جرم: 100 mg ، دبی: 150 ml min^{-1} ، غلظت اولیه: $180/28 \text{ mg g}^{-1}$ ، دما: 40°C ، رطوبت: ۵۰٪)، مشخص گردید.

شکل ۹ جذب سطحی تولوئن بر روی جاذب با مقادیر جرم مختلف جاذب را نشان می دهد. در این آزمایش میزان دبی گاز ورودی 150 ml min^{-1} ، غلظت 100 ppm ، دمای 40°C و رطوبت ۵۰٪ بود. همانطور در نمودار ۱ مشاهده می شود افزایش مقدار جرم جاذب بر روی نمودار نقطه شکست تاثیرگذار است.

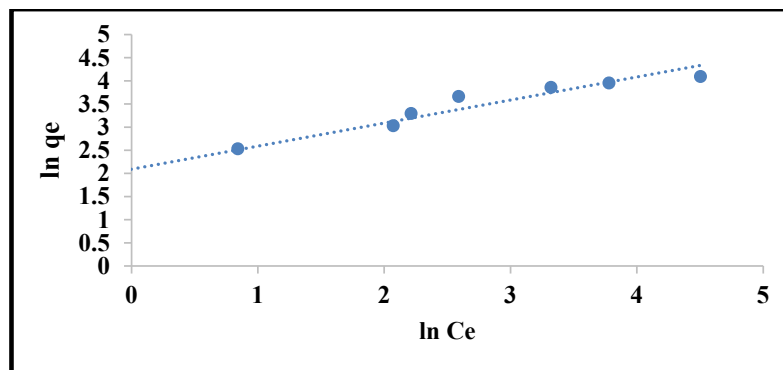
تاثیر مقادیر غلظت های 100 ، 200 و 400 بر



شکل ۸. منحنی نقطه شکست تولوئن برای میزان رطوبت های مختلف در شرایط عملیاتی ثابت



شکل ۸. بررسی مدل ایزوترم لانگمویر در جذب تولوئن



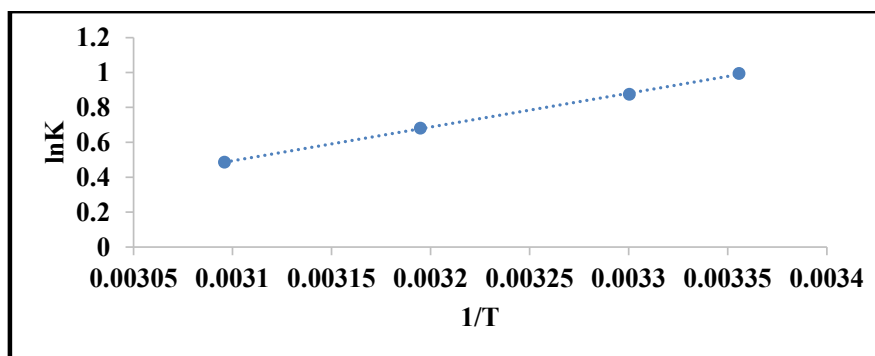
شکل ۹. بررسی مدل ایزوترم فروندلیچ در جذب تولوئن

چهار درجه حرارت مختلف (۲۹۸، ۳۰۳، ۳۱۳ و ۳۲۳ K) صورت پذیرفت. پارامترهای ΔH° و ΔS° براساس شیب و عرض از مبدا پلات خطی محاسبه گردید. شکل ۱۰ داده های $\ln K$ در مقابل $1/T$ را نشان می دهد. مقدار $\ln K$ رابطه خطی مناسب با $1/T$ را نمایان می سازد و

در این قسمت نتایج دو نمونه از پرکاربردترین ایزوترم ها که شامل فروندلیچ و لانگمویر می باشد، ارائه شده است (شکل های ۹ و ۸). خلاصه نتایج و ثابت های ایزوترم جذب در جدول ۱ آمده است. برای محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی، مطالعه در

جدول ۱. ثابت مدل های ایزوترم برای جذب تولوئن

ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمویر		
R ²	K _f (mg g ⁻¹)	n _f	R ²	K _L (L mg ⁻¹)	q _m (mg g ⁻¹)
۰/۹۵۴	۸/۰۹۳	۲/۰۰۷	۰/۹۹	۰/۰۸۴	۶۷/۱۱۴



شکل ۱۰. رسم خطی lnK در برابر 1/T برای جذب سطحی تولوئن

جدول ۲. پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده جذب سطحی تولوئن

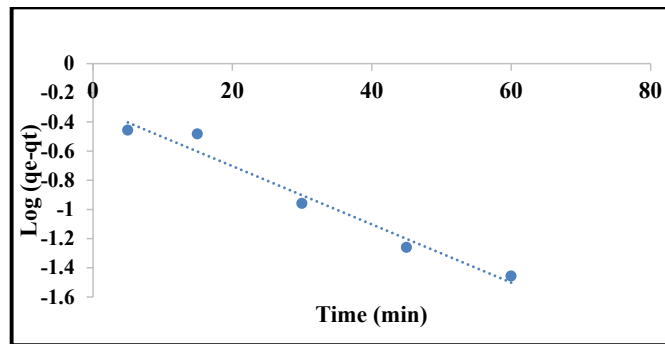
دما (K)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
۲۹۸	-۱۵/۶۷۶	-۲/۴۶۱	-۰/۰۴۴
۳۰۳		-۲/۲۰۴	
۳۱۳		-۱/۷۷۰	
۳۲۳		-۱/۳۰۵	

دمای ۱۵۰ °C در آون تحت حلاء بمدت ۲ ساعت، تحت فشار ۳۰ میلی بار صورت پذیرفت. ظرفیت جذب و زمان شکست جاذب سنتز شده پس از سه سیکل واجذب دمایی صورت پذیرفت (نمودار ۸). همانطور که در نمودار ۸ نشان داده شده است، ظرفیت جذب تولوئن توسط جاذب در آزمایش سوم، ۱۳۹/۹۳ میلی گرم بر گرم جاذب بدست آمد. جاذب سنتز شده ظرفیت پایدار و واجذب قابل ملاحظه ای از خود نشان داد. همانطور که در شکل ۱۳ نمایان است ظرفیت جذب جاذب بطور جزئی کاهش یافته است که در حقیقت این موضوع بیان کننده واجذب دمایی مناسب این جاذب می باشد.

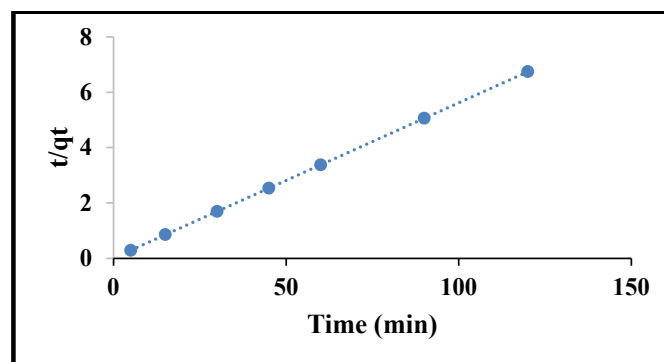
مقدار R²، ۰/۹۹۶۷ می باشد. در جدول ۲ پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب تولوئن در دماهای مختلف ارائه شده است.

شکل های ۱۱ و ۱۲ بترتیب مدل سینتیکی خطی شبه درجه یک و دو را نشان می دهد. پارامترهای سینتیکی حاصل از بررسی فرآیند جذب سطحی تولوئن در جدول ۳ ارائه شده است.

بررسی قابلیت استفاده مجدد جاذب سنتز شده در این تحقیق، قابلیت استفاده مجدد جاذب سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. عمل واجذب دمایی در



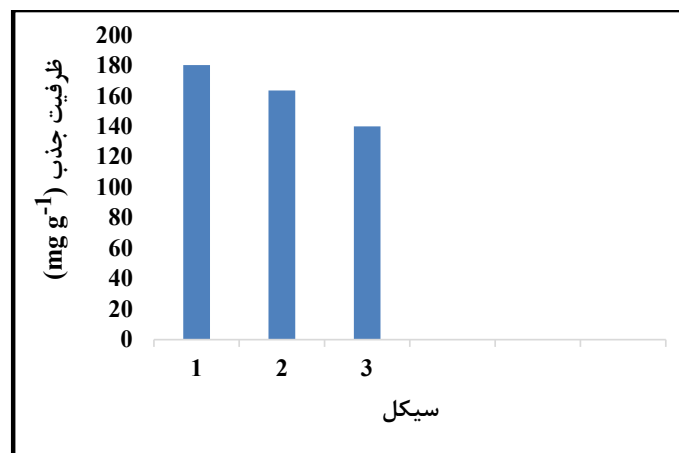
شکل ۱۱. مدل سینتیکی خطی شبه درجه یک برای جذب سطحی تولوئن



شکل ۱۲. مدل سینتیکی خطی شبه درجه دو برای جذب سطحی تولوئن

جدول ۳. ثابت های مدل های سینتیکی محاسبه شده جذب سطحی تولوئن

سینتیک شبه درجه دو				سینتیک شبه درجه یک		
R ²	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg min ⁻¹ g ⁻¹)	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	R ²	k ₁ (min ⁻¹)	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)
۰/۹۹۹	۰/۲۷۸	۸۸/۴۹	۱۷/۸۲	۰/۹۶۷	۰/۰۴۶	۰/۴۹۷



شکل ۱۳. عملکرد واجذب دمایی برای جاذب مورد مطالعه در ۳ سیکل متوالی

جدول ۴. مقایسه جذب تولوئن در جاذب های مختلف

جاذب	شرایط متغیرهای عملیاتی	ظرفیت جذب تولوئن (mg g ⁻¹)	رفرنس
Cu-BDC	غلظت اولیه: ۳۵۰ ppm، دما: ۴۰ °C، رطوبت: ۵۰٪	۱۸۰/۲۸	مطالعه حاضر
QCM-β-MnO ₂ ^a	دما: ۱۶۰ °C	۱۵۹	(۲۱)
Hyper-resin ^b	غلظت اولیه: ۴۶ ppm، دما: ۴۰ °C	۱۵۷/۶	(۲۲)
UiO-66(Zr) ^c	غلظت اولیه: ۱۰۰۰ ppm، دما: ۲۵ °C	۱۳۰	(۲۳)
GAC ^d	غلظت اولیه: ۷۰۰۰ ppm، دما: ۲۵ °C	۱۱۸	(۲۴)

^a- quartz crystal microbalances coated with β-manganese dioxide

^b- Hypercrosslinked polymeric resin

^c- Universitetet i Oslo-66

^d- Commercial granular activated carbon

بحث

تعیین ویژگی ها و مشخصات جاذب

نتایج ایزوترم جذب/واجذب نیتروژن در دمای ۱۹۶- درجه سانتیگراد چارچوب فلز-آلی مس نشان داد که ایزوترم حاصل از نوع اول و در دسته میکرومتخلخل ها قرار دارد. براساس تحلیل BET سطح ویژه و حجم کل حفرات چارچوب فلز-آلی مس بترتیب $686 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و $0.335 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ و متوسط قطر حفرات 1.95 nm بود. نتایج حاصل از ایزوترم جذب/واجذب نیتروژن نشان داد که جاذب مذکور از نوع I می باشد که مربوط به مواد میکروپور می باشد. در ایزوترم های جذب/واجذب N_2 جاذب چارچوب فلز-آلی مس، یک حلقه کوچک هیستریزس H_2 در فشارهای بالاتر از متوسط مشاهده شد که نشانگر وجود مقدار محدودی حفرات مزو در ترکیب می باشد (۱۵). براساس نمودار ایزوترم جذب/واجذب نیتروژن (نمودار ۳-الف) حجم میکروپور بزرگ نمونه مس منجر به ظرفیت جذب بالاتر N_2 در فشارهای کم گردید.

براساس نتایج الگوی XRD وجود دو پیک اصلی $2\theta = 9.01^\circ$ ، $2\theta = 8.03^\circ$ نشاندهنده سنتز موفق نمونه چارچوب فلز-آلی مس بود. تحلیل SEM ساختار تک کریستال مکعبی بصورت صفحات دوبعدی بر روی هم را برای نمونه چارچوب فلز-آلی مس نشان داد.

بررسی ظرفیت جذب جاذب مورد مطالعه برای تولوئن و مقایسه با سایر مطالعات

ظرفیت جذب جاذب در شرایط عملیاتی ثابت (جرم: ۱۰۰ mg، دبی: 150 ml min^{-1} ، غلظت اولیه: 350 ppm ، دما: 40°C ، رطوبت: ۵۰٪)، $180/28 \text{ mg g}^{-1}$ مشخص گردید.

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که حفرات میکروپور عامل مهمی برای حذف تولوئن می باشد و مطابق با گزارش های موجود در سایر متون می باشد (۱۸-۲۰). همچنین ساختار میکروپور یک ویژگی مهم می باشد که اثبات شده است رفتار غالب جذب سطحی ترکیبات آلی فرار بر روی جاذب ها می باشد (۱۸-۲۰).

در جدول ۴ ظرفیت جذب تولوئن توسط جاذب های مختلف مورد مقایسه قرار گرفته است. همانطور که ملاحظه می شود جاذب سنتز شده در این مطالعه بالاترین میزان جذب تولوئن را نسبت به جاذب های مقایسه شده سایر مطالعات دارا می باشد.

مساحت سطح ویژه و حفرات وسیع جاذب سنتز شده منجر به تسهیل انتقال و انتشار مولکول های تولوئن بین حفرات خواهد شد که نتیجه آن ظرفیت جذب بالای این جاذب نسبت به بقیه جاذب های مقایسه شده خواهد بود. همچنین نتایج طیف FTIR نشان داد که گروه های فنیل در این جاذب وجود دارد که این عامل منجر به ضعیف

توسط کامپوزیت Cu-BTC@ZSM-5 و Kutluay و همکاران در جذب سطحی بنزن بر روی کربن فعال تایید کننده این موضوع می باشد که ظرفیت جذب سطحی با افزایش غلظت ورودی آلاینده، افزایش می یابد (۲۰، ۳۱).

بررسی تأثیر رطوبت نسبی بر پارامترهای جذب تولوئن توسط جاذب

رطوبت نسبی موجود در جریان گاز ورودی در پارامترهای جذب و همچنین شکل نمودار نقطه شکست تأثیرگذار می باشد (نمودار ۳). در خصوص جذب در شرایط رطوبت نسبی ۸۰٪ پارامترهای جذب نسبت به جذب در شرایط رطوبت نسبی ۳۰٪ و ۵۰٪ به طور قابل ملاحظه ای کاهش یافت.

ساختار چارچوب های فلز-آلی مس دو خصلتی می باشد. بدین معنا که در چارچوب های فلز-آلی، خوشه های فلزی مس آبدوست و لیگاند های آلی آبگریز هستند. از طرف دیگر ساختارهای ترکیبات چارچوب های فلز-آلی به عنوان محل های جذب عمل می کنند و جذب مولکول های دارای حلقه بنزنی توسط لیگاندها یا بخش آلی ترکیبات چارچوب های فلز-آلی به دلیل ایجاد پیوند نسبتاً قوی رخ می دهد. در شرایط رطوبت نسبی ۳۰٪، جذب مولکول های آب تأثیر کمی بر محل های جذب تولوئن دارند اما در شرایط رطوبت ۸۰٪، گردانیدان غلظتی آب و محل های جذب در ساختار جاذب نسبت به شرایط قبلی بسیار بالاتر بوده، به طوری که در هر کدام از محل های جذب تعداد بسیار زیادی از مولکول های آب جذب می شوند. حضور مولکول های آب در ساختار جاذب، مانع از جذب مولکول های تولوئن می شود (۳۲، ۳۳).

مطالعه مدل های ایزوترم جذب

ایزوترم های جذب، بمنظور توصیف تعادل و چگونگی فرایند جذب سطحی مورد استفاده قرار می گیرند (۳۱). ایزوترم جذب سطحی لانگمویر براساس جذب یک لایه ای و همگن ماده جذب شونده بر روی سطح جاذب می باشد، در صورتیکه ایزوترم فروندلیچ براساس جذب چند

شدن خاصیت آبدوستی سطح و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب آلاینده خواهد شد. همچنین فلز مس بعنوان یک فلز واسطه، یک اوربیتال S خالی (کمبود الکترون) دارد؛ این اوربیتال S می تواند با تشکیل پیوند σ الکترون های π تولوئن را دریافت کند. از طرفی الکترون های لایه d مس می توانند با انتقال به اوربیتال پرنرزی ضد پیوندی π^* باند دوگانه الفینی حلقه آروماتیک تولوئن، پیوند فلز-الفین را تشکیل دهند. این اثر سینرژیک باند های σ و پیوند فلز-الفین، تداخل باندی را تقویت می نماید و همچنین تشکیل باندهای کمپلکس π را ارتقا می دهد که نتیجه آن افزایش تعداد سایت های فعال جذب سطحی تولوئن بر روی جاذب خواهد بود (۲۵-۲۷).

بررسی تأثیر مقدار جاذب در جذب تولوئن توسط جاذب نتایج حاصل از تأثیر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب نشان می دهد که با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب کاهش می یابد. به طوری که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ به ۰/۵ گرم، ظرفیت جذب از $180/28 \text{ mg g}^{-1}$ به $137/69$ کاهش یافته است. افزایش مقدار جاذب به معنی جذب سریع تر آلاینده خواهد بود. این موضوع باعث کاهش مولکول های قابل دسترس برای ایجاد حداکثر پوشش سطح می شود که منجر به کاهش مقدار آلاینده جذب شده به ازاء واحد وزن جاذب خواهد شد (۲۸).

بررسی تأثیر میزان غلظت تولوئن در جریان ورودی به بستر جاذب

نتایج حاصل از تأثیر غلظت تولوئن ورودی بر ظرفیت جذب نشان می دهد که افزایش غلظت ورودی تأثیر مثبت بر روی ظرفیت جذب سطحی دارد بطوریکه با افزایش غلظت از ۱۰۰ ppm به ۴۰۰، ظرفیت جذب از $163/48 \text{ mg g}^{-1}$ به $185/38$ افزایش یافته است. افزایش دسترسی مولکول های تولوئن به جایگاه های فعال در سطح جاذب، دلیل افزایش ظرفیت جذب سطحی در مقابل افزایش غلظت تولوئن ورودی می باشد (۲۹، ۳۰). نتایج مطالعات Li و همکاران در جذب تولوئن

در دمای پایین انجام می شود (۳۱). مقادیر ΔG° بین kJ mol^{-1} ۰ و -۲۰ نشان می دهد که فرآیند جذب سطحی از نوع فیزیکی است (۳۵). ΔH° ($-\text{kJ mol}^{-1}$) ۱۵/۶۷۶- کمتر از ۰ می باشد که نشاندهنده این می باشد که جذب فیزیکی، مکانیسم غالب جذب تولوئن در فاز گازی بر روی جاذب مورد مطالعه می باشد (۳۱، ۳۵).

مقدار آنتروپی جذب سطحی (ΔS°) $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ۰/۰۴۴- بود که مقدار منفی بیانگر افزایش راندمان با کاهش بی نظمی در فاز مشترک جامد و گاز می باشد (۳۵). مطالعات زیادی نتایج مشابهی را گزارش نموده اند. به عنوان مثال، نتایج ترمودینامیکی مطالعه ای با هدف حذف H_2S توسط نانوذرات ZnO-TiO_2 و Ni-ZnO-TiO_2 حذف H_2S توسط نانوذرات ZnO-TiO_2 نشان داد که مقادیر ΔS° برای جاذب های Ni-ZnO-TiO_2 و ZnO-TiO_2 بترتیب ۳۰/۵۷- و ۲۲/۵- و ΔH° بترتیب ۱/۰۹- و ۹/۱۳- می باشد و همچنین مقادیر ΔG° منفی گزارش شدند که با نتایج مطالعه حاضر همخوانی دارد (۳۶).

بررسی سینتیک جذب سطحی تولوئن

از سینتیک جذب می توان جهت بررسی پارامترهای موثر بر سرعت واکنش استفاده نمود (۲۰، ۳۱). براساس نتایج، مقادیر ضریب رگرسیون مدل های سینتیکی شبه درجه یک و دو بترتیب ۰/۹۶۷ و ۰/۹۹۹ تعیین شد. همچنین مقادیر ظرفیت جذب حاصل از داده های آزمایشگاهی (q_e (exp)) (۱۷/۸۴) همخوانی بیشتری با مقادیر ظرفیت جذب سطحی محاسباتی ($q_{e,cal}$) مدل سینتیک درجه دوم (۱۷/۸۲) دارد. با توجه به نتایج، فرآیند جذب با مدل سینتیکی شبه درجه دو بهتر توصیف می شود. در نتیجه مدل سینتیکی شبه درجه دو عامل اصلی کنترل کننده سرعت جذب تولوئن می باشد (۲۰). در مطالعه ای که Kutluay و همکاران بمنظور جذب سطحی بنزن بر روی کربن فعال انجام دادند، نتایج نشان داد که فرآیند جذب سطحی از مدل سینتیکی شبه درجه دو پیروی می نماید (۳۱).

لایه ای و غیریکنواخت ماده جذب شونده بر روی سطح جاذب می باشد (۳۱).

پارامترهای ایزوترم با توجه به ارزیابی خطی مدل ها به دست آمد. با توجه به نمودار ها، ضرایب رگرسیونی و R^2 بالاتر مدل لانگمویر نسبت به مدل فروندلیچ، مدل لانگمویر برای داده های جذب مناسبتر تعیین شد. توافق داده های جذب با ایزوترم لانگمویر نشان می دهد که توزیع محل های فعال بر روی سطح جاذب بصورت همگن می باشد و به عبارت دیگر جذب بصورت تک لایه صورت پذیرفته است و هیچ تداخلی بین مولکول های جذب شونده بر روی جاذب رخ نداده است (۳۱، ۳۴). براساس نتایج ارائه شده در جدول ۱، حداکثر ظرفیت جذب توسط مدل لانگمویر ۶۷/۱۱۴ میلی گرم بر گرم جاذب و مقدار ثابت سرعت ۰/۰۸۴ بدست آمد (۳۱، ۳۴). پارامتر n بدست آمده توسط مدل فروندلیچ ۲/۰۰۷ می باشد. در صورتیکه مقدار این پارامتر بین ۱۰-۱ باشد نشاندهنده جذب مناسب آلاینده بر روی جاذب می باشد، که براساس مقدار ۲/۰۰۷، تولوئن بطور مطلوب بر روی جاذب مذکور جذب شده است (۳۱). در مطالعه ای که بمنظور حذف تولوئن از جریان گازی با استفاده از کامپوزیت Cu-BTC@ZSM-5 صورت پذیرفت، فرآیند جذب تولوئن بر روی جاذب مذکور از ایزوترم لانگمویر پیروی نمود (۲۰).

بررسی تأثیر دما و ترمودینامیک جذب سطحی تولوئن

پارامترهای ترمودینامیکی (تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG°))، تغییر آنتالپی (ΔH°) و تغییر آنتروپی (ΔS°) اطلاعات با ارزشمندی را در مورد تغییرات انرژی در رابطه با جذب سطحی فراهم می آورند. مطالعه در چهار درجه حرارت مختلف (298 K ، 303 ، 313 و 323) برای محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی صورت پذیرفت. براساس نتایج ارائه شده در جدول ۲ علامت منفی ΔG° نشان می دهد که روند جذب تولوئن در فاز گازی بر روی جاذب یک فرآیند گرمازا است که بطور خودبخود

نتیجه گیری

در این تحقیق از جاذب چارچوب فلز-آلی میکروپروس مس برای حذف تولوئن از جریان هوا استفاده شد. ساختار حفرات جاذب نقش مهمی در ویژگی های جذبی تولوئن ایفاء نمود. نتایج نشان داد که حفرات میکروپور تأثیر مثبتی در جذب تولوئن دارند. همچنین نتایج تحقیق نشان داد که کارایی جاذب با کاهش جرم جاذب از ۰/۵ به ۰/۱ گرم، افزایش غلظت تولوئن از ۱۰۰ ppm به ۴۰۰ و کاهش رطوبت از ۸۰ به ۳۰ درصد افزایش می یابد. براساس بررسی ایزوترم های جذب و سینتیک، فرآیند جذب تولوئن بر روی جاذب را می توان با استفاده از مدل سینتیک شبه درجه دو و مدل لانگمویر بهتر توضیح داد.

یافته های ترمودینامیکی نشان داد که جذب تولوئن بر روی جاذب از نوع جذب فیزیکی گرمازا خودبخودی می باشد. جاذب میکروپروس چارچوب فلز-آلی مس، یک جاذب امیدوارکننده و بسیار کارآمد در حذف تولوئن به دلیل ظرفیت جذب بالا و قابلیت واجذب مناسب آن می باشد.

تشکر و قدردانی

این پروژه توسط صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (شماره گرنت: ۹۷۰۲۵۳۷۶) تحت حمایت مالی قرار گرفت. همچنین این مطالعه توسط دانشگاه علوم پزشکی تهران تحت پروژه دکتری مورد حمایت مالی قرار گرفت. شماره پایان نامه (شماره: ۹۴۲۱۱۳۸۰۰۱).

REFERENCES

- Alves LP, Vieira DS, Nunes LSS, Cruz LP, Reis ACS, Gomes IV, et al. Relationship between symptoms, use of PPE and habits related to occupational exposure to BTEX compounds in workers of gas stations in Bahia, Brazil. *Journal of Environmental Protection*. 2017;8(5):650-661.
- Mellouki A, Wallington T, Chen J. Atmospheric chemistry of oxygenated volatile organic compounds: impacts on air quality and climate. *Chemical reviews*. 2015;115(10):3984-4014.
- Durmusoglu E, Taspinar F, Karademir A. Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment. *Journal of hazardous materials*. 2010;176(1-3):870-7.
- Rouquerol J, Rouquerol F, Llewellyn P, Maurin G, Sing KS. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*: Academic press; 2013.
- Jahangiri M, Shahtaheri SJ, Adl J, Rashidi A, Kakooei H, Rahimi Forushani A, et al. The adsorption of benzene, toluene and xylenes (BTX) on the carbon nanostructures: the study of different parameters. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2011;20(4a):1036-45.
- Sen TK. *Air, Gas, and Water Pollution Control Using Industrial and Agricultural Solid Wastes Adsorbents*: CRC Press; 2017.
- Farrusseng D. *Metal-organic frameworks: applications from catalysis to gas storage*: John Wiley & Sons; 2011.
- Bahri M, Haghghat F, Kazemian H, Rohani S. A comparative study on metal organic frameworks for indoor environment application: Adsorption evaluation. *Chemical Engineering Journal*. 2017;313:711-23.
- Ma F-J, Liu S-X, Liang D-D, Ren G-J, Wei F, Chen Y-G, et al. Adsorption of volatile organic compounds in porous metal-organic frameworks functionalized by polyoxometalates. *Journal of Solid State Chemistry*. 2011;184(11):3034-9.
- Yang K, Sun Q, Xue F, Lin D. Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MIL-101: Influence of molecular size and shape. *Journal of hazardous materials*. 2011;195:124-31.
- Rubio-Martinez M, Avci-Camur C, Thornton AW, Imaz I, MasPOCH D, Hill MR. New synthetic routes towards MOF production at scale. *Chemical Society Reviews*. 2017;46(11):3453-80.
- Kakaei H, Beygzadeh M, Golbabaei F, Ganjali MR, Jahangiri M, Shahtaheri SJ. Preparation of a sepiolite/Cu-BDC nanocomposite and its application as an adsorbent in respirator cartridges for H₂S removal. *New Journal of Chemistry*. 2019;43(29):11575-84.
- Rahmanzadeh E, Golbabaei F, Faghihi Z, Zandi A, Moussavi SG, Baneshi M. Investigation of activated carbon efficiency in hexavalent chromium adsorption from airflow. *Health and Safety at Work*. 2017;7(3): 191-202.
- Saadati Z, Gilani M. Kinetics, isotherms, and

- thermodynamic modeling of liquid-phase adsorption of Rhodamine B dye onto Fe/ZnO-shrimp shell nanocomposite. *Desalin Water Treat.* 2017;85:175-83.
15. Li Y-J, Wang Y-L, Liu Q-Y. The highly connected MOFs constructed from nonanuclear and trinuclear lanthanide-carboxylate clusters: selective gas adsorption and luminescent pH sensing. *Inorganic Chemistry.* 2017;56(4):2159-64.
 16. Huang K, Xu Y, Wang L, Wu D. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of simulated phenol wastewater by copper metal-organic frameworks. *RSC Advances.* 2015;5(41):32795-803.
 17. Phan NT, Nguyen TT, Nguyen KD, Vo AX. An open metal site metal-organic framework Cu (BDC) as a promising heterogeneous catalyst for the modified Friedländer reaction. *Applied Catalysis A: General.* 2013;464:128-35.
 18. Zhang W, Qu Z, Li X, Wang Y, Ma D, Wu J. Comparison of dynamic adsorption/desorption characteristics of toluene on different porous materials. *Journal of Environmental Sciences.* 2012;24(3):520-528.
 19. Mao H, Zhou D, Hashisho Z, Wang S, Chen H, Wang HH, et al. Microporous activated carbon from pinewood and wheat straw by microwave-assisted KOH treatment for the adsorption of toluene and acetone vapors. *RSC Advances.* 2015;5(45):36051-8.
 20. Li M, Li Y, Li W, Liu F, Qi X, Xue M, et al. Synthesis and application of Cu-BTC@ ZSM-5 composites as effective adsorbents for removal of toluene gas under moist ambience: kinetics, thermodynamics, and mechanism studies. *Environmental Science and Pollution Research.* 2020;27(6):6052-65.
 21. Tang C-W, Zhen J-W, Wu R-C, Ou P-Y, Wang C-C, Wang C-B. Study on toluene adsorption and desorption performance on nanostructured manganese dioxide-coated quartz crystal microbalance. *Materials Letters.* 2020:127942.
 22. Shi Q, Yang X, Wu L, Liu H, Zhang J, Zhang F, et al. Binary adsorption equilibrium and breakthrough of toluene and cyclohexane on macroporous and hypercrosslinked polymeric resins. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2018;271:73-82.
 23. Vo TK, Le VN, Yoo KS, Song M, Kim D, Kim J. Facile synthesis of UiO-66 (Zr) using a microwave-assisted continuous tubular reactor and its application for toluene adsorption. *Crystal Growth & Design.* 2019;19(9):4949-56.
 24. Gupta KN, Rao NJ, Agarwal GK. Gaseous phase adsorption of volatile organic compounds on granular activated carbon. *Chemical Engineering Communications.* 2015;202(3):384-401.
 25. Takahashi A, Yang RT. New adsorbents for purification: Selective removal of aromatics. *AIChE journal.* 2002;48(7):1457-68.
 26. Takahashi A, Yang FH, Yang RT. Aromatics/aliphatics separation by adsorption: New sorbents for selective aromatics adsorption by π -complexation. *Industrial & engineering chemistry research.* 2000;39(10):3856-67.
 27. Lei B, Liu B, Zhang H, Yan L, Xie H, Zhou G. CuO-modified activated carbon for the improvement of toluene removal in air. *Journal of Environmental Sciences.* 2020;88:122-32.
 28. Kalavathy H, Regupathi I, Pillai MG, Miranda LR. Modelling, analysis and optimization of adsorption parameters for H₃PO₄ activated rubber wood sawdust using response surface methodology (RSM). *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 2009;70(1):35-45.
 29. Moussavi G, Rashidi R, Khavanin A. The efficacy of GAC/ MgO composite for destructive adsorption of benzene from waste air stream. *Chemical Engineering Journal.* 2013;228:741-7.
 30. Zhang X, Yang Y, Song L, Chen J, Yang Y, Wang Y. Enhanced adsorption performance of gaseous toluene on defective UiO-66 metal organic framework: equilibrium and kinetic studies. *Journal of hazardous materials.* 2019;365:597-605.
 31. Kutluay S, Baytar O, Şahin Ö. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for dynamic adsorption of benzene in gas phase onto activated carbon produced from elaeagnus angustifolia seeds. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2019;7(2):102947.
 32. Qi S, Hay KJ, Cal MP. Predicting humidity effect on adsorption capacity of activated carbon for water-immiscible organic vapors. *Advances in Environmental Research.* 2000;4(4):357-62.
 33. Sitthikhankaew R, Chadwick D, Assabumrungrat S, Laosiripojana N. Effects of humidity, O₂, and CO₂ on H₂S adsorption onto upgraded and KOH impregnated activated carbons. *Fuel processing technology.* 2014;124:249-57.
 34. Wang B, Gao B, Wan Y. Comparative study of calcium

- alginate, ball-milled biochar, and their composites on aqueous methylene blue adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019;26(12):11535-41.
35. Zhou X, Yi H, Tang X, Deng H, Liu H. Thermodynamics for the adsorption of SO₂, NO and CO₂ from flue gas on activated carbon fiber. *Chemical Engineering Journal*. 2012;200:399-404.
36. Mohammadi A, Saadati Z, Joohari S. Comparison of the adsorption of H₂S by ZnO-TiO₂ and Ni-ZnO-TiO₂ nanoparticles: An adsorption isotherm and thermodynamic study. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2019;38(6):e13258.