

سنتز چارچوب فلزی-آلی بر پایه فلز تیتانیوم و بررسی فعالیت آن در حذف کاتالیزوری نوری ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۹ از محلول آبی

سید مسعود سید احمدیان^{۱*}، علیرضا امانی غدیم^۱، فاطمه بی پیر^۲

۱- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۱۶۱-۸۳۷۱۴

۲- کارشناس ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۱۶۱-۸۳۷۱۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۹/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۲/۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۹/۱۶

چکیده

در این کار پژوهشی، چارچوب فلزی-آلی بر پایه تیتانیوم (MIL-125) با استفاده از تیتانیوم ایزوپروپوکساید به عنوان پیش ماده توسط روش هیدروترمال سنتز شد. ویژگی های ساختاری MOF سنتز شده توسط پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیفسنجی عبور-پخش بررسی شد. سپس فعالیت کاتالیزوری نوری آن تحت تابش پرتو UV در تخریب نوری ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۹ به عنوان آلاینده، مورد مطالعه قرار گرفت. بازده تخریب بیش از ۹۰ درصد ماده رنگزا موید فعال بودن MIL-125 سنتز شده از لحاظ کاتالیزوری نوری بود. همچنین سینتیک واکنش های کاتالیزوری نوری MIL-125 مطالعه شد و مشخص گردید که این واکنش ها از سینتیک درجه اول تبعیت می کنند. در پایان مدل تجربی سینتیک برای پیش بینی ثابت های سرعت واکنش های مربوط به حذف کاتالیزور نوری ارائه شده و نتایج نشان داد که مقادیر حاصل از مدل ارائه شده با تقریب خوبی با داده های تجربی همخوانی دارد.

واژه های کلیدی: چارچوب فلزی-آلی، فعالیت کاتالیزوری نوری، تیتانیوم، راکتیو آبی ۱۹، آب آلوده شده.

Synthesize of Metal Organic Frameworks Based on the Titanium and Investigations of Its Activity in Photocatalytic Removal of Reactive Blue 19 Dye from Aqueous Solution

S. M. Seyed Ahmadian*, A. R. Amani-Ghadim, F. Bipir

Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, Azarbaijan Shahid Madani University, P.O. box 83714-161, Tabriz, Iran.

Received: 01-12-2018

Accepted: 22-04-2019

Available online: 07-12-2019

Abstract

In this study, a metal organic framework based on the Ti (MIL-125) was synthesized by the hydrothermal method and characterized using XRD, SEM and DRS. The photocatalytic activity of synthesized MIL-125 was evaluated in photocatalytic degradation of Reactive blue 19 as an organic pollutant. The degradation efficiency was more than 90% confirming photocatalytic activity of synthesized MIL-125. The kinetics of photocatalytic reactions of MIL-125 were also studied. The results of experiments showed pseudo first-order kinetics for photocatalytic process by MIL-125. Based on the first-order kinetics, the empirical kinetic model was developed to predict the rate constant and degradation efficiency. There is a good agreement between the calculated apparent rate constants and experimental ones. *J. Color Sci. Tech.* 13(2019), 253-265©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Metal organic framework, Photocatalytic activity, Titanium, Reactive blue 19, Contaminated water.

۱- مقدمه

می‌توان از انواع زیادی از لیگاندها و فلزات واسطه و آرایش‌های ساختاری متنوع استفاده کرد. این تنوع امکان انتخاب بلوک‌های ساختمانی با ساختارهای مناسب‌تر برای تولید MOF‌های کاتالیزور نوری پایدارتر را فراهم می‌کند. برخلاف نیمه‌هادی‌های قدیمی نظیر CdS، ZnS و TiO₂، MOFها تنظیم‌پذیری نوری بسیار خوبی را به نمایش می‌گذارند. به این معنی که خواص نوری MOFها را به طریق مختلف می‌توان تغییر داد. اولین عامل در تغییر خواص نوری، لیگاند آلی مورد استفاده برای سنتز MOF هاست که می‌توان از لیگاندهایی که طول موج جذبی مناسبی دارند، استفاده کرد. عموماً انتقال‌های نوری مناسب انتقال بار از لیگاند به فلز (LMCT) است. انرژی لازم برای القا این انتقال‌ها، بستگی به سطح مزدوج‌شدگی سیستم آروماتیک لیگاند روی فلزی دارد که به آن کموردینه شده است. روش دیگر برای تغییر خواص نوری MOFها، تغییر فلزها در گره‌های چهارچوب داده شده است. به وضوح انتقال‌های اصلی نوری نسبت داده شده به LMCT توسط اوربیتال‌های مراکز فلزی تحت تاثیر قرار می‌گیرد. مواردی شامل کلاسترهای Ni، Fe، Cd، Co گزارش شده که فعالیت کاتالیزور نوری در ناحیه نور مرئی همراه با انتقال‌های اصلی مربوط به فلزها را دارا هستند [۸، ۷].

مواد رنگزای راکتیو یکی از مهم‌ترین انواع مواد رنگزای آنیونی در رنگرزی الیاف نخی، پشمی، ابریشمی و نایلونی می‌باشد. روش رنگرزی با این مواد رنگزا ساده بوده و فام حاصل به دلیل ایجاد پیوند کووالانسی بین مولکول‌های ماده رنگزا و لیف دارای ثبات خوبی در مقابل شستشو می‌باشد. مواد رنگزای راکتیو دارای گروه‌هایی هستند که می‌توانند در واکنش‌های افزایشی و یا جانشینی با گروه‌های OH، SH و NH₂ موجود در مولکول‌های لیف شرکت کرده و تشکیل پیوند کووالانسی با آن‌ها دهند. دو گروه اصلی فعال در این نوع از مواد رنگزا عبارتند از: گروه مونوکلرو تری آزنیل و همچنین گروه وینیل سولفون. با وجود ایجاد پیوند کووالانسی بین مواد رنگزای راکتیو و مولکول لیف، به طور هم‌زمان آبکافت ماده رنگزا نیز می‌تواند اتفاق بیافتد که مولکول آبکافت شده ماده رنگزا دیگر تمایل به ایجاد پیوند کووالانسی ندارد. بنابراین به دلیل آبکافت مولکول‌های ماده رنگزای آلی راکتیو مقادیر قابل توجهی از آن می‌تواند وارد پساب شود. بسته به نوع ماده رنگزا، پارچه و روش رنگرزی، غلظت ماده رنگزای راکتیو در پساب می‌تواند بین ۵ تا ۱۵۰ mg/l متغیر باشد (در حدود ۴۰٪ ماده رنگزای مصرفی). معمولاً رنگرزی الیاف با ماده رنگزای راکتیو در محیطی با pH بین ۹ الی ۱۲ و در حضور نمک‌هایی همچون سدیم نیترات، سدیم سولفات و کلرید سدیم با غلظت ۱۰۰-۴۰ g/l انجام می‌گیرد [۹]. مواد رنگزای راکتیو در تماس مستقیم با پوست و یا ورود از دهان موجب ایجاد سوزش در بافت مربوطه و واکنش‌های حساسیت‌زا می‌شوند. این ترکیبات آلی قادرند که با آلبومین خون انسان ترکیب شده و تولید Dye-HSA^۱ نمایند

چهارچوب‌های فلزی-آلی دسته‌ای از مواد هیبریدی آلی-معدنی می‌باشند که از خوشه‌های (کلاستر) فلزی ساخته شده‌اند. به بیان دیگر چهارچوب‌های فلزی-آلی از دو جز اصلی تشکیل شده‌اند: یک یون فلزی و یا خوشه‌ای از یون‌های فلزی و یک و یا چند لیگاند آلی به نام اتصال‌دهنده. انتخاب فلز و اتصال‌دهنده‌ها تاثیر به‌سزایی بر ساختار و خواص چهارچوب‌های فلزی-آلی دارند. واحدهای آلی اتصال‌دهنده معمولاً لیگاندهای یک، دو، سه و یا چهار دندانه هستند (از یک، دو و یا چند طرف پیوند برقرار می‌کنند). به جز ساختار و نوع لیگاند، اولویت کموردیناسیون فلز نیز بر روی شکل و اندازه حفرات تاثیرگذار است. اینکه چه تعدادی لیگاند می‌تواند به مرکز فلزی متصل شود و چه جهت‌گیری فضایی داشته باشد، در ابتدا با انتخاب فلز تعیین می‌شود. از اتصال مراکز فلزی متفاوت به اتصال‌دهنده‌های مختلف می‌توان به شمار زیادی از حفره‌ها با ساختار هندسی متنوع دست یافت [۳-۱]. این مواد بلوری متخلخل با مساحت سطح، به دلیل توپولوژی جذاب و انعطاف‌پذیر بودن ساختارشان، کاربردهای ویژه‌ای را در زمینه‌های مختلف همچون جذب و ذخیره‌سازی گازها، تبادل‌های یونی و کاتالیزورهای ناهمگن دارند. اخیراً چهارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) به علت مساحت سطح بزرگ، ساختار منظم و متخلخل و اتصال‌دهنده‌های آلی یا کلاسترهای فلزی قابل تنظیم و تغییر، توجه زیاد و روزافزونی را در زمینه کاتالیزورهای نوری به خود جلب کرده‌اند [۵، ۴].

نیمه‌هادی‌های مختلفی می‌توانند به عنوان کاتالیزور نوری در واکنش‌های شیمیایی استفاده شوند. چنین موادی دارای یک باند ظرفیت پر و و یک باند هدایت خالی هستند. این مواد نیمه‌هادی جامد، فوتون‌ها (معمولاً تابش‌های فرابنفش) را جذب می‌کنند. زمانی که انرژی فوتون برابر یا بیشتر از باند گپ نیمه‌هادی باشد، می‌تواند یک الکترون را از باند ظرفیت برانگیخته کرده و به باند هدایت برساند. این کار موجب تشکیل فضای خالی برای الکترون می‌شود که دارای بار مثبت بوده و حفره (h⁺) نامیده می‌شود. این حفره در باند ظرفیت تشکیل می‌شود و الکترون برانگیخته شده ماده نیمه‌هادی به یک ترکیب جاذب منتقل می‌شود. MOFها می‌توانند از طریق جذب نور توسط لینکرهای آلی یا گره‌های اکسید فلزی، برانگیخته شوند. برانگیختگی نوری واحدهای جذب نور در MOFها اغلب یک جدایی بار لیگاند به فلز تولید می‌کند که باعث ایجاد فعالیت کاتالیزور نوری می‌شود. به راحتی می‌توان با تغییر و تطبیق کلاسترهای فلزی یا اتصال‌دهنده‌های آلی پل‌زن تشکیل‌دهنده MOF، نه فقط جذب نور بلکه سطح کاربردی MOFها را بهینه کرد. در نتیجه مدل‌سازی MOFها برای رسیدن به کیفیت بهتر در اثرات کاتالیزور نوری آنها در ناحیه نور مرئی از اهمیت زیادی برخوردار است [۶-۴]. یکی از مزایای عمده MOFها در مقایسه با سایر مواد این است که در سنتز آن‌ها

دی‌متیل فرمامید (C_3H_7NO)، متانل (CH_3OH) و اتانل (CH_3CH_2OH) از شرکت مرک خریداری شد. همچنین ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۹ از شرکت سولارفاين کشور تایوان تهیه شد. دی‌آمونیم اکسلات ($di\text{-Amonium oxalate}$)، پارابنزوکینون ($p\text{-Benzoquinone}$) و ترشیو بوتانول ($t\text{-BuOH}$) از شرکت سیگما خریداری شد.

۲-۲- روش سنتز MIL-125

۳ میلی مول اسید ترفتالیک و ۲ میلی مول تیتانیوم ایزوپروپوکساید به محلولی از ۱۵ میلی لیتر دی متیل فرمامید و ۲ میلی لیتر متانل اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۲۰ دقیقه در دمای اتاق روی هم‌زن قرار داده شد تا به آرامی هم زده شود. سپس به داخل اتوکلاو منتقل شده و برای ۲۴ ساعت داخل کوره با دمای $150^\circ C$ قرار داده شد. پس از رسیدن به دمای اتاق، رسوب حاصل صاف شده و با اتانل و آب دیونیزه ۴ بار شست و شو داده و به مدت ۲ ساعت در دمای $80^\circ C$ خشک شد. پودر سفید رنگی حاصل شد. برای حذف حلال باقی مانده، پودر برای ۲۰ ساعت در دمای $200^\circ C$ کلسینه شد [۱۴].

۲-۳- روش بررسی خواص کاتالیزوری نوری MIL-125 برای حذف ماده راکتیو آبی ۱۹

آزمایش‌های مربوط به بررسی تاثیر عوامل موثر از قبیل غلظت ماده رنگزا، غلظت مقدار کاتالیزور، مدت زمان واکنش، شدت نور و همچنین بررسی کارایی فرآیند کاتالیزوری نوری در حذف ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۹ (RB19) در یک راکتور نا پیوسته انجام شده است (شکل ۱).

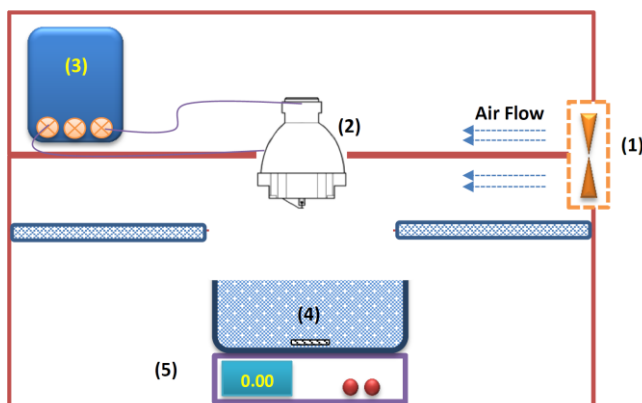
که به عنوان یک آنتی‌ژن عمل کرده و باعث آزاد شدن ترکیبات حساسیت‌زا مانند هیستامین می‌شود. ترکیبات حاصل از سوخت و ساز مواد رنگزای راکتیو از نوع آزو نیز دارای خاصیت سرطان‌زایی می‌باشند [۱۰]. ژو و همکارانش چهارچوب فلزی آلی $BiOBr/NH_2$ می‌برده‌اند [۱۱]. هو و همکارانش $NH_2\text{-MIL-125(Ti)}$ را برای حذف تخریب ماده رنگزای رودامین B به کار برده‌اند [۱۲]. اوپسی و همکارانش MOF مذکور را برای حذف به روش جذب سطحی سه ماده رنگزای کاتیونی بررسی نموده‌اند [۱۳].

هدف از این کار پژوهشی سنتز چهارچوبی بر پایه فلز تیتانیوم ($MIL-125$)، بررسی و مطالعه فعالیت کاتالیزوری نوری در تخریب کاتالیزوری نوری ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۹ (آلاینده)، تاثیر عوامل مختلف روی واکنش‌های کاتالیزوری نوری انجام شده توسط چهارچوب و سپس بررسی سنتیکی واکنش‌های انجام شده می‌باشد. در نهایت نیز براساس رابطه سینتیکی مدل تجربی جهت پیش‌بینی بازده حذف ارائه شده است. $MIL-125$ در واقع MOF متشکل از فلز تیتانیوم و لیگاند بنزن ۱،۴ دی کربوکسیلات می‌باشد. براساس بررسی منابع انجام گرفته خود چهارچوب فلزی آلی مذکور مستقیماً برای حذف مواد رنگزا به کار نرفته است. لازم به ذکر است که با توجه به مهم‌ترین ویژگی MOFها یعنی نسبت سطح به حجم بالای آنها جذب سطحی و تخریب کاتالیزوری نوری ماده رنگزا بر روی MOF در رقابت می‌باشند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

تیتانیوم ایزوپروپوکساید ($C_{12}H_{28}O_4Ti$)، اسید ترفتالیک ($C_8H_6O_4$)،



شکل ۱: شمایی راکتور نوری استفاده شده: (۱) فن خنک‌کننده، (۲) لامپ UV، (۳) راه‌انداز لامپ، (۴) محلول حاوی رنگزای RB19 و (۵) هم‌زن مغناطیسی.

که در ادامه تصاویر و نمودارهای مربوطه به همراه تجزیه و تحلیل آورده شده است.

۳-۱-۱- بررسی الگوی پراش پرتو ایکس MIL-125

الگوی XRD چهارچوب‌های فلزی-آلی غالباً در محدوده $2\theta = 5-80^\circ$ مورد بررسی قرار می‌گیرند، و در مقادیر کم 2θ خطوط باریک، متقارن و قوی نشان دهنده ساختاری با بلورینگی بالا می‌باشد. پراش پرتو X نمونه MIL-125 سنتز شده توسط دستگاه XRD، با تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) در زوایای 2θ از 5° تا 70° درجه ثبت شد. شکل ۲ الگوی XRD مربوط به MIL-125 سنتز شده را نشان می‌دهد. پیک‌های ظاهر شده در زوایای 6.79° ، 9.83° ، 11.7° ، 15.45° ، 16.63° و 22.65° درجه، پیک‌های اصلی MIL-125 خالص می‌باشند [۱۴] که در الگوی XRD به دست آمده برای MIL-125 سنتز شده نیز ظاهر شده و مؤید سنتز موفقیت‌آمیز این چهارچوب می‌باشد. زوایای ذکر شده به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۰۰۲)، (۲۲۰)، (۳۱۰) و (۳۱۰) هستند [۱۷]. الگوی پراش پرتو ایکس حاصل موید ساختار MOF با ساختار شبکه تری‌کلینیک (P1(1)) می‌باشد [۱۸]. در ساختار مذکور هشت‌وجهی‌های TiO_6 در اتصال با گروه‌های هیدروکسید در گوشه‌های ساختار بوده و موجب ایجاد شکاف در سطح و در نتیجه حفره‌های سه‌بعدی خواهد شد. نتایج بالا توسط گروه‌های تحقیقاتی مختلفی گزارش شده است [۱۹، ۱۳].

۳-۱-۲- بررسی تصاویر SEM مربوط به MIL-125 تولید شده

شکل ۳ تصاویر SEM مربوط به MIL-125 سنتز شده را در دو بزرگ‌نمایی مختلف نشان می‌دهد. این تصاویر حاکی از این است که MIL-125 به شکل ذرات کاملاً یک‌دست، یکنواخت، تقریباً کروی شکل، با اندازه حدود 30 تا 50 نانومتر و به صورت متخلخل تولید شده‌اند. لذا از جهت ریخت و شکل و به دلیل تخلخل بالا انتظار می‌رود که چهارچوب فلزی آلی سنتز شده دارای فعالیت کاتالیزوری و نیز توانایی جذب سطحی بالایی باشد. لازم به ذکر است که ریخت و شکل ذرات سنتز شده کاملاً به روش سنتز بستگی دارد. در کارهای مشابهی که در آن MIL-125 و انواع عامل‌دار آن سنتز شده بود تقریباً ریخت و شکل مشابهی حاصل شد [۱۶، ۱۳].

۳-۱-۳- بررسی نمودار DRS^۴ مربوط به MIL-125 سنتز شده

باند گپ MIL-125 با نمودار Tauc-Mott (TM) که مشتق شده از طیف جذبی UV-Vis است تعیین می‌شود. تخمین باند گپ با نمودار (TM) بر اساس رابطه ۲ انجام می‌شود.

این راکتور شامل یک لامپ (UV 30W, UVC, Philips, Germany) که به فاصله 15 سانتی‌متری از ظرف نمونه قرار می‌گیرد، یک بشر 100 میلی‌لیتری، هم‌زن مغناطیسی (IKA, Germany) و هواکش می‌باشد. بدین منظور مقدار مشخصی از کاتالیزور در حضور غلظت مشخصی از ماده رنگزا (با توجه به متغیر بودن آنها در آزمایش‌ها در توضیح هر شکل شرایط آزمایش ارائه شده است) در داخل یک بشر 100 میلی‌لیتری ریخته شد. همچنین در طول فرآیند، محلول توسط هم‌زن مغناطیسی با سرعت 300 rpm به منظور یکنواخت نگه‌داشتن محلول، هم‌زده شد. سپس لامپ UV را روشن کرده و در زمان‌های مشخص نمونه‌برداری توسط فیلتر سرنگی (Schleicher & Schuell, Germany) $0.22 \mu\text{m}$ برای حذف ذرات جامد انجام شد. سپس توسط طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش^۱ (Perkin-Elmer 550 SE, USA) در طول موج بیشینه 594 نانومتر [۱۵] غلظت ماده رنگزای باقی‌مانده تعیین و میزان آلاینده حذف شده توسط رابطه ۱ محاسبه گردید.

$$DE, \% = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

لازم به توضیح است که شدت نور UV با تغییر فاصله لامپ از سطح محلول تنظیم و توسط شدت‌سنج نور فرابنفش (Cassy Lab Company, Germany) اندازه‌گیری شد.

۲-۴- بررسی مسیر واکنش کاتالیزوری نوری MIL-125

برای بررسی مسیر واکنش کاتالیزوری نوری MIL-125، روبنده‌های مختلف شامل دی‌آمونیم اکسالات^۲ به عنوان روبنده حفره، پارابنزوکینون^۳ به عنوان روبنده آنیون رادیکال سوپر اکسید و ترشیوبوتانل (t-BuOH) به عنوان روبنده رادیکال هیدروکسیل از هر کدام به مقدار 5 میلی‌مول به محلول ماده رنگزا در سه آزمایش مجزا اضافه گردید و حجم نهایی به 50 میلی‌لیتر رسانده شد [۱۶]. سپس 200 mg/l کاتالیزور نوری به هر محلول اضافه شد و در راکتور نوری به مدت 90 دقیقه روی هم‌زن تحت تابش نور UV قرار گرفت و در فواصل معین نمونه‌برداری و جذب آن در دستگاه طیف‌سنج اندازه‌گیری شد.

۲- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی MIL-125 سنتز شده

ویژگی‌های ساختاری MOF سنتز شده توسط پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی عبور-پخش بررسی شد.

4- Diffuse Reflectance Spectroscopy

1- Ultraviolet-Visible spectroscopy

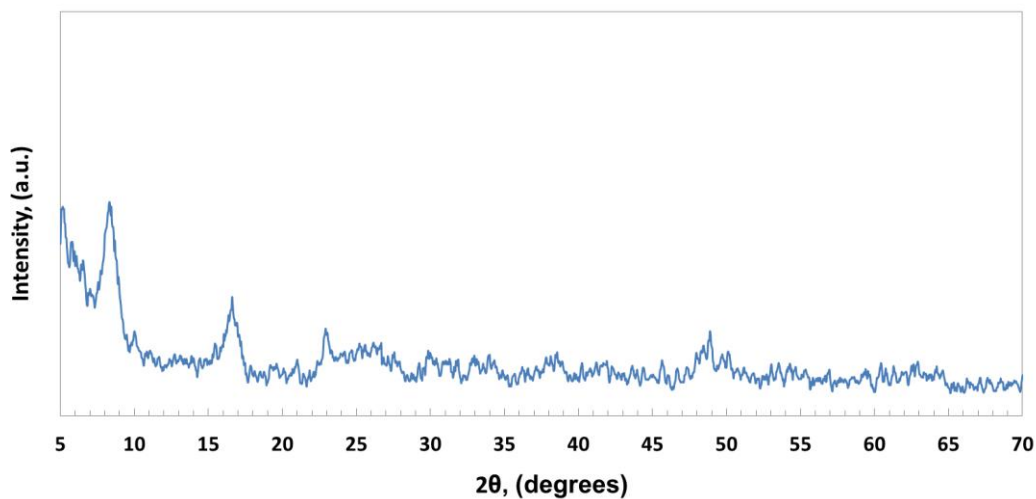
2- di-Amonium oxalate

3- p-Benzoquinone

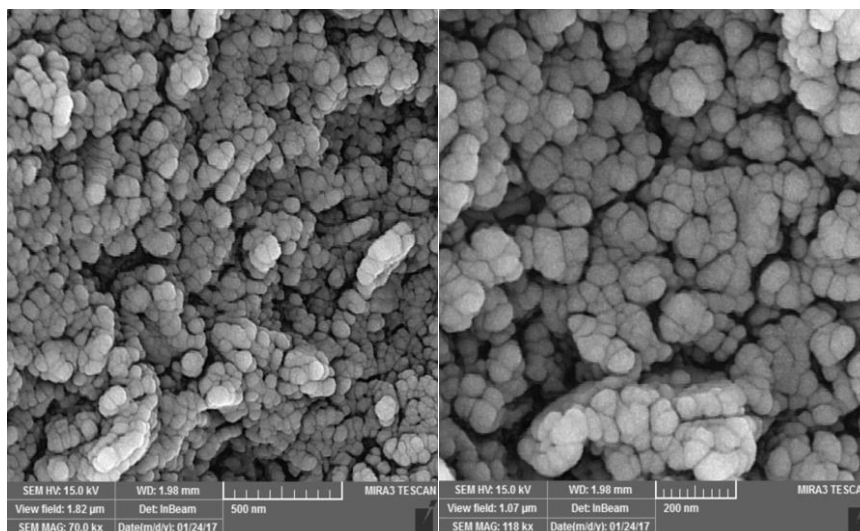
شکاف انرژی به دست می‌آید. شکل ۴ طیف جذبی و مقدار باند گپ مربوط به MIL-125 را نشان می‌دهد. همان‌طور که از اشکال مشخص است، محدوده جذبی MIL-125 بین ۲۰۰ تا ۳۵۰ نانومتر می‌باشد که مربوط به ناحیه UV است و مقدار باند گپ مربوطه نیز ۳٫۶ eV می‌باشد.

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

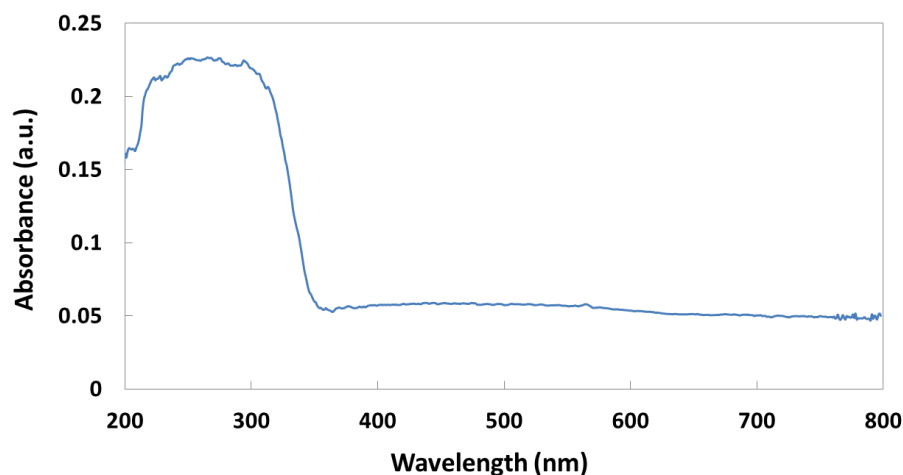
در این رابطه R انعکاس نور تابیده شده و α عامل کابلکا-مانک می‌باشد. سپس منحنی $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون ($h\nu$) رسم می‌شود [۲۰، ۲۱]. سپس با کشیدن مماس خطی بر نمودار



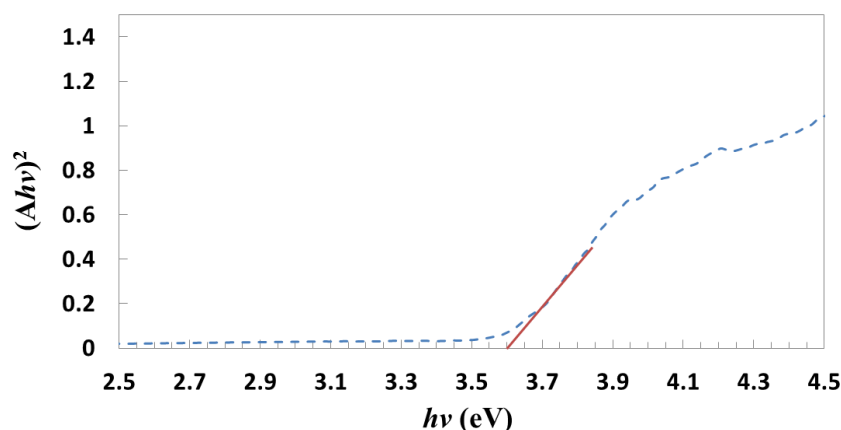
شکل ۲: الگوی XRD مربوط به MIL-125 سنتز شده.



شکل ۳: تصاویر SEM مربوط به MIL-125 سنتز شده با بزرگ‌نمایی‌های مختلف.



(الف)



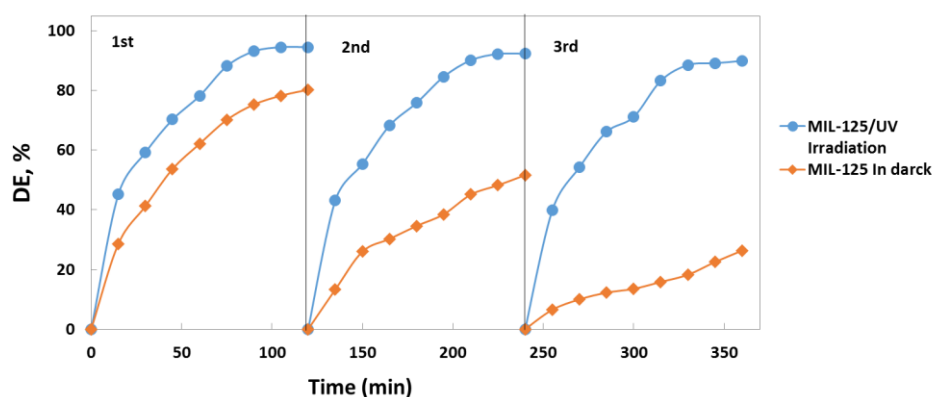
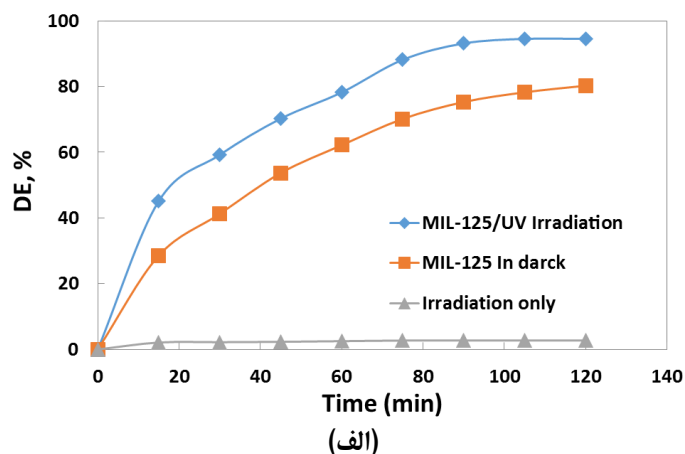
(ب)

شکل ۴: الف (طیف جذبی و ب) مقدار باند گپ مربوط به MIL-125.

مقدار ۱۰ mg/l تنظیم شد. درحالی که غلظت MIL-125 در طول آزمایش ثابت و برابر با غلظت اولیه اضافه شده به راکتور بود و نمودار بازده حذف به دست آمده برای سه چرخه متوالی رسم شد (شکل ۵ ب). همان طور که در شکل ۵ ب نشان داده شده است، بازده حذف در تاریکی در مرحله سوم نسبت به مرحله دوم و در مرحله دوم نسبت به مرحله اول کاهش پیدا می کند. که دلیل آن پرشدن منافذ MIL-125 و در نتیجه کاهش مراکز جذب سطحی و کم شدن مقدار جذب سطحی توسط MIL-125 است. درحالی که کارایی بازده تحت تابش نور UV، با وجود پرشدن منافذ و کاهش مراکز جذب سطحی، در طول سه چرخه تقریباً ثابت می ماند. بنابراین می توان نتیجه گرفت که حذف مشاهده شده تحت تابش نور UV نتیجه هم افزایی جذب سطحی تخریب کاتالیزوری نوری RB19 توسط MIL-125 می باشد. این آزمایش وجود فعالیت کاتالیزوری نوری MIL-125 را ثابت می کند.

۲-۳- مطالعه خواص کاتالیزوری نوری MIL-125

به منظور بررسی میزان جذب سطحی ماده رنگزا توسط MIL-125، آزمایش در داخل راکتور بدون حضور نور به مدت ۱۲۰ دقیقه انجام گرفت. سپس در آزمایشی دیگر برای بررسی فعالیت کاتالیزوری نوری MIL-125، آزمایشی تحت همان شرایط، این بار در معرض تابش نور UV به مدت ۱۲۰ دقیقه انجام گرفت و نمودار درصد بازده حذف براساس زمان رسم شد (شکل ۵ الف). شرایط آزمایش در توضیح شکل ارائه گردیده است. همان طور که در شکل (۵ الف) نشان داده شده است، میزان حذف ماده رنگزا توسط جذب سطحی با میزان حذف، تحت تابش UV تفاوت چندانی با هم ندارند. بنابراین احتمال می رود که حذف تحت نور UV نیز در نتیجه جذب سطحی ماده رنگزا روی MIL-125 باشد. بنابراین برای اثبات فعالیت کاتالیزوری نوری MIL-125، فرآیند کاتالیزوری نوری را طی سه چرخه متوالی تکرار شد و در پایان هر چرخه، غلظت ماده رنگزا را برای مرحله بعدی به



(ب)



(ج)

شکل ۵: منحنی‌های حذف ماده رنگزا توسط MIL-125 (الف) در تاریکی و در حضور نور UV، (ب) طی چرخه‌های متوالی و (ج) تصویر حقیقی و نمونه محلول حاوی ماده رنگزا قبل و بعد از فرآیندهای جذب سطحی و تخریب کاتالیزوری نوری (غلظت MIL-125: ۵۰۰ mg/l، غلظت ماده رنگزا ۱۰ mg/l، شدت نور: ۳۴،۲۵ W/m² و pH≈۶،۵)

یک عامل کلیدی و ثابت نگه‌داشتن عوامل دیگر مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی اثر غلظت RB19 روی فعالیت کاتالیزوری نوری MIL-125، ۴ آزمایش با غلظت‌های مختلف RB19 (محدوده ۱-۶ mg/l) در حضور نور UV انجام شد. شکل ۶-الف خطی بودن منحنی‌های $\ln(C/C_0)$ برحسب زمان را نشان می‌دهد که درجه اول

۳-۳- بررسی سنتیک فرآیند کاتالیزوری نوری MIL-125

اثر متغیرهای عملیاتی شامل مقدار کاتالیزور (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، غلظت اولیه ماده رنگزا (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی‌گرم در لیتر)، زمان تابش (۹۰-۰ در بازه‌های ۱۵ دقیقه‌ای) و شدت نور (۱۱،۵، ۱۹،۴، ۲۷،۵ و ۳۴،۲۵ وات بر متر مربع) با تغییر

$[F_i]$ و ضریب ثابت می‌باشند. مقدار ثابت‌های k_i و α به دست آمده برای متغیر غلظت ماده رنگزا توسط تجزیه و تحلیل رگرسیون غیرخطی برای فرآیند کاتالیزوری نوری MIL-125 برابر با ۱,۵۱۸۷ و ۱,۶۸۶- می‌باشد (شکل ۶-ب). البته باید به این نکته اشاره کرد که رابطه ۴ برای سایر متغیرهای عملیاتی نظیر مقدار کاتالیزور و شدت نور هم می‌توان بکار بست.

شکل ۷- الف و ب منحنی‌های $-\ln(C_t/C_0)$ برحسب زمان تابش در حضور مقادیر متفاوت از کاتالیزور نوری MIL-125 نشان می‌دهد. با تغییر غلظت کاتالیزور از ۱۰۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، به صورت تدریجی سرعت تخریب افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار کاتالیزور در محلول RB19 مکان‌های فعال در دسترس و تعداد فوتون‌های جذب‌شده و تعداد مولکول‌های ماده رنگزای جذب شده روی سطوح کاتالیزور نوری افزایش می‌یابد متعاقباً بازده حذف و k_{app} افزایش خواهد یافت.

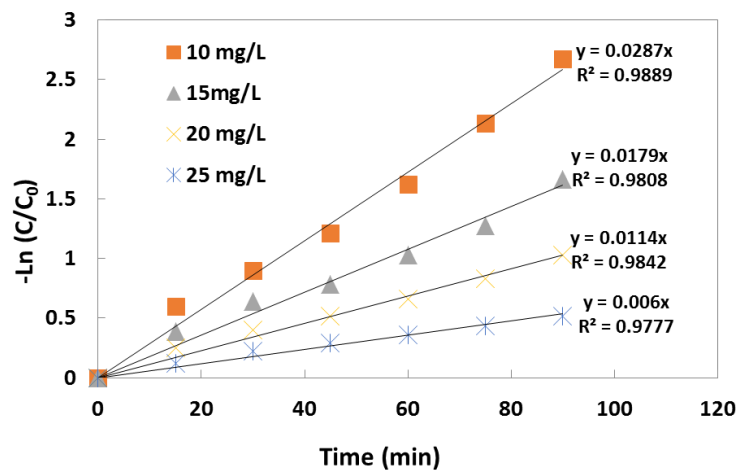
بودن سینتیک فرآیند کاتالیزوری نوری را با استفاده از MIL-125 را تأیید می‌کند (رابطه ۳).

$$C = C_0 e^{-k_{app}t} \rightarrow \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{app}t \quad (3)$$

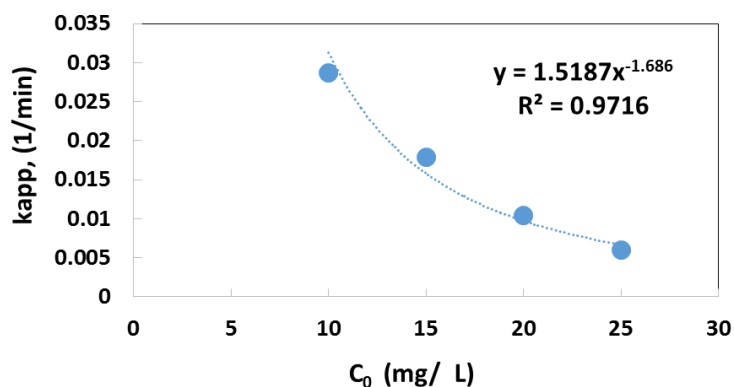
شکل ۶- ب اثر منفی غلظت اولیه ماده رنگزا را روی سرعت تخریب کاتالیزوری نوری را نشان می‌دهد و غلظت اولیه RB19 اثر معنی‌داری روی ثابت سرعت درجه اول ظاهری (k_{app}) خواهد داشت. به عبارتی دیگر، k_{app} می‌تواند به عنوان تابعی از متغیرهای عملیاتی در نظر گرفته شود. برای بررسی رابطه بین k_{app} و متغیر اشاره شده از رابطه ۴ استفاده شد.

$$k_{app} = k_i [F_i]^\alpha \quad (4)$$

که در این رابطه k_i و α به ترتیب ثابت سرعت ظاهری برای هر متغیر

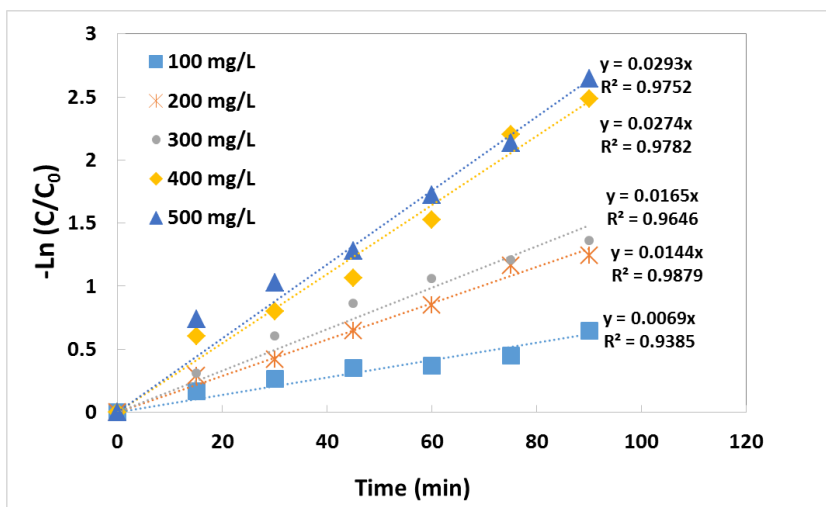


(الف)

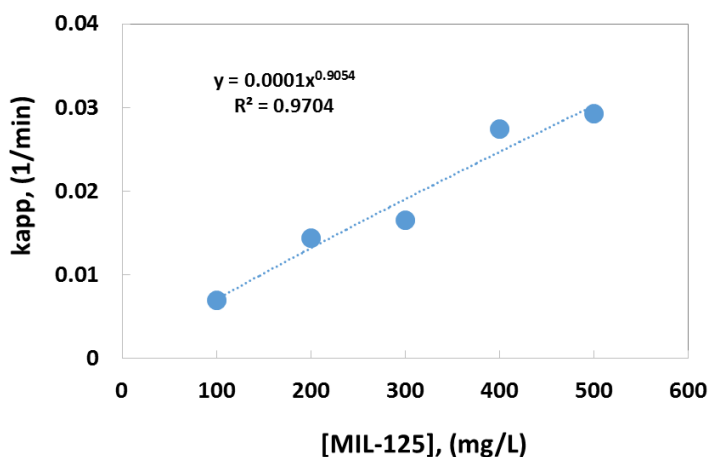


(ب)

شکل ۶: الف) منحنی $-\ln(C/C_0)$ برحسب زمان و ب) نمودار ثابت سرعت درجه اول ظاهری برحسب غلظت متغیر RB19 (غلظت MIL-125: ۵۰۰ mg/l، شدت نور: ۳۴,۲۵ W/m² و pH ≈ ۶,۵).



(الف)



(ب)

شکل ۷: الف) منحنی $-\ln(C/C_0)$ بر حسب زمان و ب) نمودار ثابت سرعت درجه اول ظاهری برحسب غلظت‌های متغیر MIL-125 (غلظت ماده رنگزا: 10 mg/l و شدت نور: $34,25 \text{ W/m}^2$ و $\text{pH} \approx 6,5$).

X_1 ، X_2 و X_3 در رابطه ۵، رابطه ۶ به دست می‌آید.

$$k_{app} = k_{im}[RB19]_0^{\alpha_1}[\text{MIL} - 125]^{\alpha_2}[\text{Light intensity}]^{\alpha_3} \quad (6)$$

در این رابطه k_{im} مقدار ثابتی است که با جایگزین شدن α_1 و α_2 و α_3 حاصل از نمودارهای ۶-ب، ۷-ب و ۸-ب در رابطه ۶ برای سیستم MIL-125 رابطه ۷ را خواهیم داشت.

$$k_{app} = 1.118 \times 10^{-3} [RB19]_0^{-1.686} [\text{MIL} - 125]^{0.9054} [\text{Light intensity}]^{0.9468} \quad (7)$$

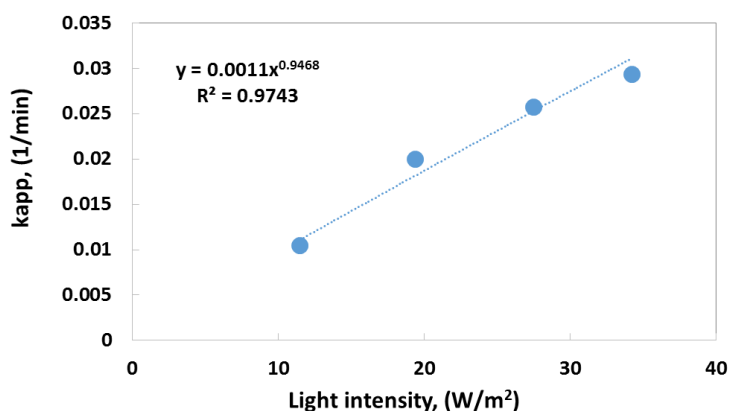
برای ارزیابی قابلیت رابطه ۷، k_{app} تجربی و محاسبه شده با هم مقایسه شدند. همانطور که شکل ۹ نشان می‌دهد، رابطه مناسبی بین k_{app} تجربی و محاسبه شده وجود دارد.

شدت نور عامل مهم دیگر در فرآیند تخریب کاتالیزوری نوری می‌باشد. شکل ۸-الف و ب اثر شدت نور تابشی روی سرعت تخریب کاتالیزوری نوری RB19 در طول ۹۰ دقیقه تابش در حضور فوتوکاتالیست MIL-125 را نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که با افزایش شدت نور فعالیت کاتالیزوری نوری و k_{app} بهبود می‌یابد. با افزایش شدت نور، در مقدار ثابت کاتالیزور الکترون و حفره ایجاد شده افزایش می‌یابد و در نتیجه سرعت فرآیند افزایش خواهد یافت.

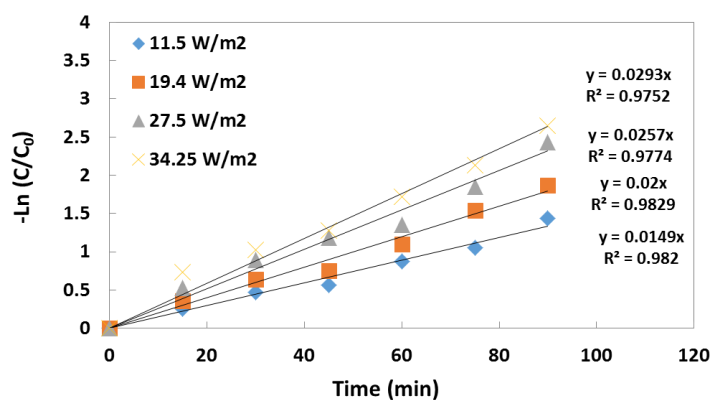
طبق رابطه ۵، رابطه جامع برای k_{app} می‌تواند بصورت زیر توصیف شود. در این رابطه k_{im} میانگین k_i ‌های محاسبه شده است.

$$k_{app} = k_{im}[X_1]^{\alpha_1}[X_2]^{\alpha_2} \dots [X_n]^{\alpha_n} \quad (8)$$

با جاگذاری متغیرهای غلظت اولیه ماده رنگزا RB19، غلظت MIL-125 کاتالیزوری نوری و شدت نور تابیده شده به ترتیب به جای

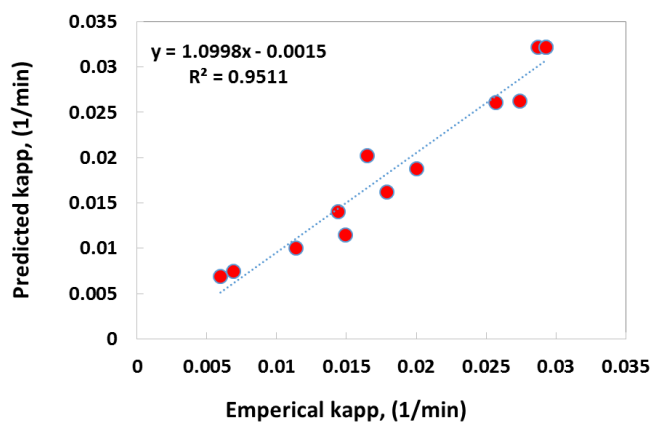


(الف)



(ب)

شکل ۸: الف) منحنی $-\ln(C/C_0)$ برحسب زمان و ب) نمودار ثابت سرعت درجه اول ظاهری برحسب شدت‌های متغیر نور UV (غلظت ماده رنگزا: 10 mg/l و غلظت MIL-125: 500 mg/l و $\text{pH} \approx 6/5$).

شکل ۹: مقایسه k_{app} به دست آمده از مدل سازی با مقادیر تجربی k_{app} .

از طرف دیگر با جایگذاری رابطه ۳ در رابطه ۸:

$$DE, \% = (1 - e^{-k_{app}t}) \times 100 \quad (9)$$

با ترکیب روابط ۷ و ۹ رابطه ۱۰ را خواهیم داشت.

از رابطه ۶ می‌توان بازده حذف را در شرایط مطالعه شده بدست

آورد. اگر بازده حذف ماده رنگزا (رابطه ۱) به صورت رابطه ۸ بازنویسی شود.

$$DE, \% = (1 - \frac{C}{C_0}) \times 100 \quad (8)$$

پایدار شدن را از H_2O و OH^- های موجود در محیط واکنش دریافت کرده و منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل (OH^\cdot) در محیط واکنش می‌شود. رادیکال‌های OH^- بسیار اکسنده و ناپایدارند و برای رسیدن به پایداری الکترون خود را از RB19 گرفته و موجب حذف و تخریب این آلاینده می‌گردند. حال اگر ماده‌ای همانند ترشیوبوتانل ($t-BuOH$) در محیط واکنش حضور داشته باشد که تمایل رادیکال‌های OH^- برای واکنش با آن بیشتر از تمایل برای واکنش با RB19 باشد، رادیکال‌های OH^- به جای واکنش با RB19 با $t-BuOH$ واکنش می‌دهند و در نتیجه بازده تخریب کاهش می‌یابد. برای بررسی پیروی واکنش حذف از سازوکار دوم، واکنش را در حضور $t-BuOH$ انجام گرفت.

سازوکار سوم- در سازوکار سوم الکترون‌های جداشده از باند ظرفیت، با O_2 موجود در محیط، واکنش داده و در نهایت منجر به تولید رادیکال O_2^\cdot رادیکالی می‌شوند. رادیکال O_2^\cdot برای رسیدن به پایداری الکترون خود را از RB19 گرفته و موجب حذف این آلاینده می‌شود. برای بررسی این سازوکار، واکنش را در حضور پارا بنزوکینون (B.Q) انجام شد. BQ قبل از RB19 با رادیکال O_2^\cdot وارد واکنش می‌شود و به عبارتی تمایل آن برای واکنش با رادیکال O_2^\cdot بیشتر از RB19 است. اگر واکنش با سازوکار سوم پیش رود، در حضور این ماده تخریب RB19 کمتر بوده و بازده حذف کمتری حاصل می‌شود. همان‌طور که گفته شد بررسی حذف ماده رنگزا توسط MIL-125 سنتز شده در حضور دی‌آمونیم اکسلات به عنوان روبنده‌ی h^+ ، پارابنزوکینون به عنوان روبنده‌ی O_2^\cdot و ترسیوبوتانل به عنوان روبنده OH^- انجام گرفت. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود بازده حذف RB19 در حضور روبنده $t-BuOH$ کاهش یافته است و این نشان‌دهنده پیروی واکنش از سازوکار دوم است.

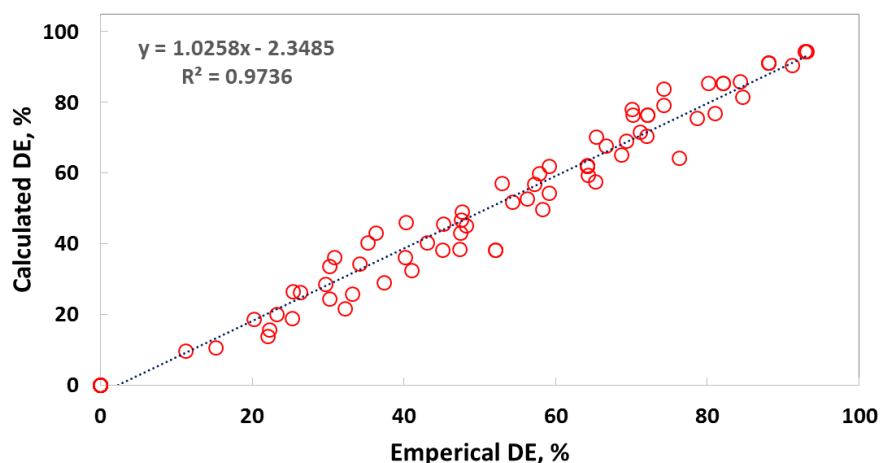
$$DE, \% = (1 - e^{-1.118 \times 10^{-3} [RB19]_0^{-1.686} [MIL-125]^{0.9054} [Light\ intensity]^{0.9468} t}) \times 100 \quad (10)$$

بنابراین با جایگذاری مقادیر متغیرهای عملیاتی در رابطه ۱۰ می‌توان بازده حذف ماده رنگزا در شرایط عملیاتی را محاسبه و پیش‌بینی نمود. برای بررسی دقت رابطه ۱۰، درصد حذف کاتالیزوری نوری محاسبه شده در مقابل مقدارهای تجربی روی نمودار نشان داده شده است (شکل ۱۰). براساس مقدار R^2 (۰٫۹۷۲۱) می‌توان نتیجه‌گیری کرد که دقت مدل سینتیکی توسعه‌یافته مطلوب می‌باشد.

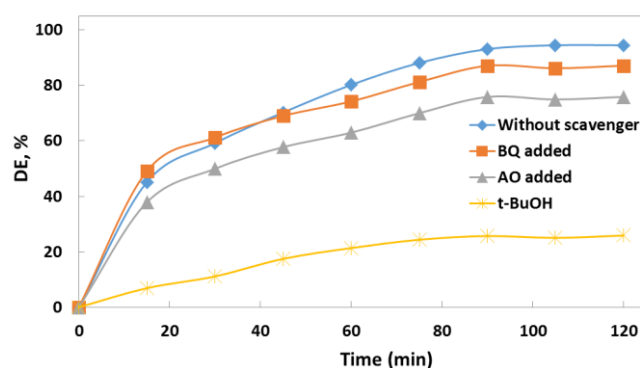
۳-۴- بررسی سازوکار حذف کاتالیزوری نوری RB19 توسط MIL-125

برای انجام فرآیند تخریب کاتالیزوری نوری یک آلاینده مانند RB19، سازوکار وجود دارد:

سازوکار اول- تخریب RB19 ممکن است به‌طور مستقیم توسط h^+ تولید شده تحت تابش نور، انجام گیرد. به این صورت که حفره برای رسیدن به پایداری، الکترون مورد نیاز خود را از RB19 گرفته و هم‌زمان با رسیدن به پایداری باعث تخریب و حذف RB19 از محیط واکنش شود. برای بررسی این که واکنش حذف ماده رنگزا توسط MIL-125 با این سازوکار پیش می‌رود، واکنش تخریب در حضور دی‌آمونیم اکسلات (A.O) انجام شد. A.O در واکنش با h^+ فعال‌تر از RB19 است. اگر چنانچه واکنش با این سازوکار پیش رود، حضور A.O باعث خواهد شد بازده حذف کاتالیزوری نوری کاهش یابد. زیرا حضور این ماده باعث می‌شود h^+ ، الکترون خود را به جای RB19 از آمونیم اکسلات گرفته و در نتیجه بازده حذف آن کاهش یابد. سازوکار دوم - در مکانیسم دوم h^+ ، الکترون مورد نیاز برای



شکل ۱۰: مقایسه بازده حذف محاسبه شده با مقدار تجربی.



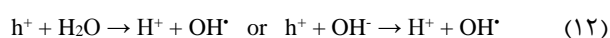
شکل ۱۱: بازده حذف RB19 در حضور روبنده‌های مختلف (غلظت MIL-125: ۵۰۰ mg/l، غلظت ماده رنگزا ۱۰ mg/l، شدت نور: ۳۴،۲۵ W/m² و pH ≈ ۶،۵).

متانل با نسبت‌های ۹ به ۲ تهیه و با روش‌های XRD، SEM و DRS شناسایی شد. سپس فعالیت کاتالیزوری نوری این ترکیب در حضور نور UV در حذف ماده رنگزای RB19 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که این ماده دارای خاصیت کاتالیزوری نوری در حضور نور UV می‌باشد و بازده فعالیت کاتالیزوری نوری MIL-125 با شدت نور و غلظت MIL-125 نسبت مستقیم و با غلظت RB19 نسبت عکس دارد. همچنین واکنش‌های حذف کاتالیزوری نوری RB19 توسط MIL-125 از سینتیک مرتبه اول تبعیت می‌کند. بازده حذف ماده رنگزا در حضور ترشیوبوتانل به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد که موید نقش موثر رادیکال‌های هیدروکسیل در فرآیند تخریب کاتالیزوری نوری است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه شهید مدنی آذربایجان صمیمانه تشکر می‌کنند.

بنابراین می‌توان گفت حفره‌های تولید شده در MIL-125 در اثر تابش نور UV برای رسیدن به پایداری، الکترون مورد نیاز خود را از H₂O و OH⁻ موجود در محیط واکنش گرفته و منجر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شوند. این رادیکال‌ها برای پایدار شدن الکترون از RB19 گرفته و منجر به تخریب و حذف این ماده رنگزا می‌شوند. واکنش‌های ۱۱-۱۳ این سازوکار را نشان می‌دهند.



۴- نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی، MIL-125 را طی روش هیدروترمال، با پیش‌ماده تیتانیم ایزوپروپوکساید و در حضور حلال‌های DMF و

۵- مراجع

1. S. Boskovic, A. J. Hill, T. W. Turney, G. W. Stevens, M. L. Gee, A. J. O'Connor, Micropore characterization of mesocellular foam and hybrid organic functional mesocellular foam materials. *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009), 21283-21292.
2. S. Kitagawa, R. Matsuda, Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. *Coord. Chem. Rev.* 251(2007), 2490-2509.
3. M. Rosseinsky, Recent developments in metal-organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility. *Microporous Mesoporous Mater.* 1(2004), 15-30.
4. A. Majedi, F. Davar, A. Abbasi, Metal-organic framework materials as nano photocatalyst. *Int. J. Nano Dimension.* 7(2016), 1-14.
5. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results *Chem. Rev.* 95(1995), 735-758.
6. T. Tachikawa, J. R. Choi, M. Fujitsuka, T. Majima, Photoinduced charge-transfer processes on MOF-5 nanoparticles: elucidating differences between metal-organic frameworks and semiconductor metal oxides. *J. Phys. Chem. C*. 112(2008) 14090-14101.
7. M. Nasalevich, M. Van der Veen, F. Kapteijn, J. Gascon, Metal-organic frameworks as heterogeneous photocatalysts: advantages and challenges. *Cryst. Eng. Comm.* 16(2014), 4919-4926.
8. K. G. Laurier, F. Vermoortele, R. Ameloot, D. E. De Vos, J. Hofkens, M. B. Roeffaers, Iron (III)-based metal-organic frameworks as visible light photocatalysts. *J. American Chem. Soc.* 135(2013), 14488-14491.

9. A. Gottlieb, C. Shaw, A. Smith, A. Wheatley, S. Forsythe, The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. *J. Biotechnol.* 101 (2003), 49-56.
10. P. Gregory, 2007, Toxicology of textile dyes. In: R. M. Christie (ed.). Environmental aspects of textile dyeing. *CRC Press*, (2007) 44-74.
11. S. R. Zhu, P. F. Liu, M. K. Wu, W. N. Zhao, G. C. Li, K. Tao, F. Y. Yi, L. Han, Enhanced photocatalytic performance of BiOBr/NH₂-MIL-125(Ti) composite for dyedegradation under visible light. *Dalton Trans.* 45 (2016), 17521-17529.
12. Shen Hu, a Min Liu, a Keyan Li, a Chunshan Song, ab Guoliang Zhangc, Xinwen Guo, Surfactant-assisted synthesis of hierarchical NH₂-MIL-125 for the removal of organic dyes, *RSC Adv.* 7 (2017), 581-590.
13. M. Oveisi, M. Alina Asli, N. M. Mahmoodi, MIL-Ti metal-organic frameworks (MOFs) nanomaterials as superior adsorbents: Synthesis and ultrasound-aided dye adsorption from multicomponent wastewater systems. *J. Hazard. Mater.* 347 (2018), 123-140.
14. C. Wang, K.E. DeKrafft, W. Lin, Pt nanoparticles@ photoactive metal-organic frameworks: efficient hydrogen evolution via synergistic photoexcitation and electron injection. *J. American Chem. Soc.* 134 (2012), 7211-7214.
15. E. Ghazalian, N. Ghasemi, A.R. Amani-Ghadim, Effect of gadollunium doping on visible light photocatalytic performance of Ag₃PO₄: Evaluation of activity in degradation of ananthraquinone dye and mechanism study. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 426 (2017), 257-270.
16. Ghazalian, N. Ghasemi, A. R. Amani-Ghadim, Enhanced visible light photocatalytic performance of Ag₃PO₄ through doping by different trivalent Lanthanide cations. *Mater. Res. Bull.* 88 (2017), 23-32.
17. M. A. Nasalevich, R. Becker, E. V. Ramos-Fernandez, S. Castellanos, S. L. Veber, M. V. Fedin, F. Kapteijn, J. N. H. Reek, J. I. van der Vlugt, J. Gascon, Co@NH₂-MIL-125(Ti): cobaloxime-derived metal-organic framework-based composite for light driven H₂ production. *Energy Environ. Sci.* 8 (2015), 364-375
18. M. A. Nasalevich, M. G. Goesten, T. J. Savenije, F. Kapteijn, J. Gascon, Enhancing optical absorption of metal-organic frameworks for improved visible light photocatalysis. *Chem. Commun.* 49 (2013), 10575-10577.
19. N. A. Rodríguez, A. Savateev, M. A. Grela, D. Dontsova, Facile synthesis of potassium poly(heptazine imide) (phik)/ti-based metal-organic framework (MIL-125-NH₂) composites for photocatalytic applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9(2017), 22941-22949.
20. H. Ali, M. Abou-Mesalam, M. El-Shorbagy, Structure and optical properties of chemically synthesized titanium oxide deposited by evaporation technique. *J. Phys. Chem. Solids.* 71 (2010), 51-55.
21. K.H. Reddy, S. Martha, K. Parida, Fabrication of novel p-BiOI/n-ZnTiO₃ heterojunction for degradation of rhodamine 6G under visible light irradiation. *Inorg. chem.* 52 (2013), 6390-6401.