

سنتز، شناسایی و کاربرد چارچوب فلز-آلی MIL-100 (Fe) به عنوان جاذب حشره کش ایمیداکلوپرید

ترانه حاجی اشرفی^{۱*}، سارا کامل شیخ رجه^۲، عطیه حسین جانی^۳ و معصومه محمدنژاد^۴

۱. استادیار گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران.

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران.

۳. دانشجوی دکتری شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران.

۴. استادیار گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران.

دریافت: آذر ۱۴۰۳ بازنگری: بهمن ۱۴۰۳ پذیرش: اسفند ۱۴۰۳



DOI: 10.30495/JACR1.1403.1193373

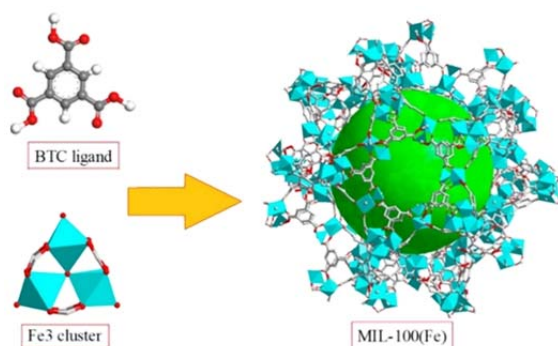
چکیده

ایمیداکلوپرید به عنوان حشره کش یکی از این آفت کش ها با سمیت بالا، حلالیت به نسبت بالا و پایداری طولانی در آب است و موجب نگرانی زیست محیطی زیادی شده است. در این پژوهش، حذف آفت کش ایمیداکلوپرید به وسیله جاذب MIL-100 (Fe) با طیف-سنجی فرابنفش-مرئی بررسی شد. اثر عامل های متفاوت مانند زمان، pH و مقدار جاذب بر فرایند بر جذب بررسی شد. بهینه سازی عامل های ذکر شده نشان داد که در pH برابر ۳، مدت ۶۰ دقیقه و مقدار جاذب ۵ میلی گرم، ۶۶ درصد از آلاینده مذکور از محیط آبی حذف می شود. همدمای جذب و سینتیک این آلاینده بر MIL-100(Fe) نیز مطالعه شد و نشان داد مدل همدمای جذبی لانگمویر همخوانی بیشتری نسبت به مدل همدمای جذبی فرنلچ دارد و سینتیک این واکنش از معادله درجه دوم پیروی می کند.

واژه های کلیدی: آفت کش، ایمیداکلوپرید، چارچوب های فلز-آلی، MIL-100(Fe)، بر جذب.

مقدمه

مزیت چشمگیری برای حذف دارند [۳ و ۶]. تا به امروز، MIL-100(Fe) برای حذف یون‌های فلزهای سنگین و آلودگی‌های آلی از پساب‌های صنعتی استفاده و بررسی شده است [۴، ۶ و ۷]. در شکل ۱ طرح‌واره ساختار کلی MIL-100(Fe) نشان داده شده است.



شکل ۱ آهن هشت‌وجهی و لیگاند BTC، طرح‌واره ساختار سه بعدی MIL-100 (Fe)

ایمیداکلوپرید از گروه شیمیایی نئونیکوتینوئیدها است و یکی از پرمصرف‌ترین حشره‌کش‌های جهان است که به‌صورت تماسی و گوارشی به‌ویژه بر حشره‌های مکنده اثر خود را برجای می‌گذارد. ایمیداکلوپرید به‌عنوان یک نوروتوکسین عمل می‌کند که در سامانه اعصاب مرکزی با عمل آنتاگونیستی^۴ که در محل سیناپس گیرنده‌های نیکوتینی ایجاد می‌کند، اختلال به‌وجود می‌آورد و موجب مرگ حشره می‌شود. مواد شیمیایی با دخالت در انتقال محرک‌ها در سامانه عصبی حشره به‌طورویژه، موجب بسته‌شدن مسیر نورونی نیکوتینرژیک می‌شوند. با مسدودکردن گیرنده‌های استیل‌کولین نیکوتین، ایمیداکلوپرید مانع از انتقال امواج از راه اعصاب و موجب فلج حشره‌ها و مرگ ناگهانی می‌شود [۳]. از آنجایی که ایمیداکلوپرید بیشتر به گیرنده‌های نورونی حشره‌ها متصل می‌شود تا به گیرنده‌های نورونی پستانداران، این حشره‌کش سمیت بیشتری برای حشره‌ها نسبت

در دهه‌های اخیر، پیچیدگی‌های محیط‌زیست و سلامت انسان موجب شده است تا پژوهشگران با جدیت بیشتری در جستجوی راهکارهای نوین برای کاهش خطرهای ناشی از حشره‌کش‌ها برآیند. در این راستا، نانومواد و چارچوب‌های فلز-آلی^۱ به‌دلیل ویژگی‌های یگانه ساختاری و عملکردی خود، به‌عنوان یکی از گزینه‌های نویدبخش مطرح شده‌اند. چارچوب‌های فلز-آلی یکی از گروه‌های مهم مواد متخلخل هستند که کاربرد گسترده‌ای در جذب و جداسازی دارند [۱ و ۲]. یکی از نمونه‌های مهم در بین MOF‌های سنتز شده تاکنون، MIL-100(Fe) با فرمول شیمیایی $\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2)_3]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ است که به‌دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی یگانه کاربردهای قابل‌توجهی پیدا کرده است. این چارچوب فلز-آلی از خانواده MIL‌ها است که توسط کریستین سره^۳ و همکارانش نخستین بار موفق به سنتز آن شده‌اند. این گروه از چارچوب‌های فلز-آلی توسط این گروه پژوهشی و به افتخار موسسه مواد لاوازیه فرانسه، MIL نامیده شده است [۳]. به‌دلیل پایداری شیمیایی زیاد و پایداری در آب، این ماده از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. همچنین، MIL-100(Fe) دو مجموعه منفذ مزومتخلخل (با قطر ۲۵ تا ۲۹ آنگستروم) دارد که از راه پنجره‌های میکرومتخلخل (با قطر ۵/۵ تا ۶/۸ آنگستروم) در دسترس است و مساحت سطح بالا دارد [۲ تا ۵]. در این ترکیب، مکان‌های اسید لوئیس آهن با حذف دو مولکول آب انتهایی از آهن هشت‌وجهی و خروج جزئی آنیون‌ها از راه فعالسازی در خلأ در دسترس قرار می‌گیرند. بدین ترتیب MIL-100(Fe) تعداد زیادی از مکان‌های اسید لوئیس آهن تأییدشده را در منافذ خود دارد. این مشخصه‌های ساختاری حاکی از آن است که این مواد

1. Metal-organic framework (MOF)

2. Material Institute Lavoisier (MIL)

3. Christian Serre

4. Antagonistic

سنتز، شناسایی و کاربرد چارچوب فلز-آلی (Fe)-100 MIL به عنوان جاذب ...

سنتز جاذب MIL-100(Fe)

MIL-100(Fe) به روش بازروانی سنتز شد. ابتدا ۰/۳۷۸ گرم ۱،۳،۵-بنزن تری کربوکسیلیک اسید با ۰/۸۰۸ گرم آهن (III) نیترات ۹ آبه مخلوط و ۲ میلی لیتر آب یون زدوده به- عنوان حلال به آن افزوده شد. سپس، مخلوط به دست آمده به- مدت ۱۲ ساعت در دمای ۹۵ درجه سلسیوس بازروانی شد. در مرحله بعد و به منظور استخراج حلال، مخلوط ۱:۱ اتانول/آب یون زدوده، (۷۰ میلی لیتر اتانول و ۷۰ میلی لیتر آب یون زدوده) تهیه و به محلول به دست آمده از مرحله اول افزوده و دوباره در دمای ۷۰ درجه سلسیوس و ۳۵۰ rpm به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. لازم به ذکر است که در طی ۲۴ ساعت مرحله استخراج حلال، حلال ۱:۱ اتانول/آب یون زدوده ۳ بار به کمک دستگاه گریزانه با سرعت ۱۰۰۰۰ rpm و در مدت ۱۰ دقیقه تعویض شد. در مرحله آخر ترکیب به کمک گریزانه از حلال جدا شد و به بوتله چینی انتقال یافت تا در مدت ۹ ساعت در آون خلاء با دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس خشک و فعالسازی شود [۱۱].

شناسایی فاز جاذب MIL-100(Fe) سنتز شده

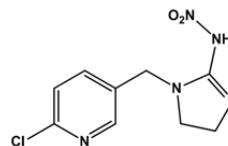
برای شناسایی ساختاری فاز جاذب MIL-100(Fe)، طیف سنجی FTIR و پراش پرتو ایکس پودری (XRD) به کار گرفته شد. همچنین، روش BET برای به دست آوردن مساحت سطح، میانگین قطر حفره ها و حجم حفره ها و برای بررسی ویژگی های ظاهری و ریخت شناسی MOF سنتز شده، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به کار گرفته شد.

نتیجه ها و بحث

بررسی طیف FTIR

در طیف ارائه شده در شکل ۳ نوار پهنی که در ناحیه cm^{-1} ۳۴۰۴ مشاهده می شود، بیانگر ارتعاش های کششی OH- و خمشی OHO مربوط به آب آزاد و آب کتوردینه شده است. نوار

به پستانداران دارد. همچنین، این حشره کش از راه برگ، ساقه و ریشه جذب گیاه می شود و به آسانی با شیره گیاهی به سایر نقاط گیاه منتقل می شود و آفات مقاوم به ویژه مقاوم در مقابل سموم فسفره دار آلی را به خوبی واپایش می کند [۸]. از نظر علم شیمی، ایمیداکلوپرید یک سامانه کلرونیوکوتینیل است و سازوکار عمل آن بدین صورت است که با پیوند برگشت ناپذیر به گیرنده های استیل کولین نیکوتین حشره، نقش خود را ایفا می کند. نام شیمیایی ایمیداکلوپرید، نیتروژن [۱]-[۶-کلرو-۳-پیریدیل (متیل)]-۵،۴-دی هیدرو ایمیدازول-۲-یل [نیترا مید است که در شکل ۲ ساختار شیمیایی آن نمایش داده شده است.



شکل ۲ ساختار شیمیایی ایمیداکلوپرید

در راستای علاقمندی این گروه پژوهشی به بررسی کاربرد چارچوب های فلز-آلی به عنوان جاذب آلاینده های زیست محیطی [۹ و ۱۰]، در این پژوهش حذف آفت کش ایمیداکلوپرید از محیط آبی با جاذب MIL-100(Fe) با طیف-سنجی UV-Vis مطالعه شد. عامل های متفاوت مانند زمان، pH، مقدار جاذب بر فرایند جذب و همچنین، هم دماهای جذب و سینتیک این آلاینده بر MIL-100(Fe) بررسی شد. نتیجه-های بررسی های انجام شده نشان داد که این چارچوب فلز-آلی که یک ماده هیبریدی معدنی-آلی است می تواند به عنوان یک جاذب قدرتمند در جذب آلاینده ایمیداکلوپرید از محیط آبی عمل کند.

کارهای تجربی

نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی (JARC)

سال هجدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۳

می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود الگوی ترکیب سنتز شده با الگوی پراش MIL شبیه‌سازی شده هم‌خوانی دارد که نشان‌دهنده سنتز موفقیت‌آمیز MIL-100(Fe) است [۱۱].

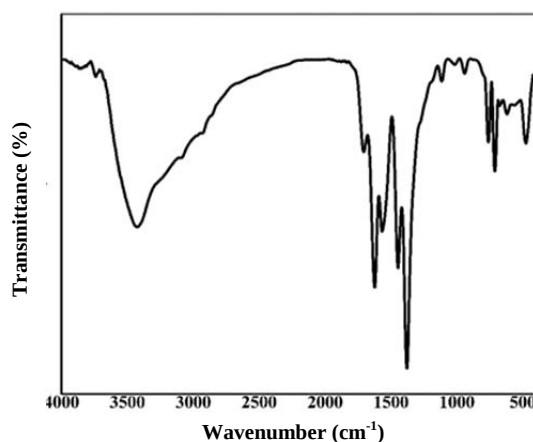
ریخت‌شناسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل ۴ نتیجه‌های به‌دست‌آمده از تصاویر دریافتی از FESEM نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ترکیب سنتز شده به‌واسطه تجمع ذره‌های مجزای چندوجهی به‌صورت توده‌هایی انباشته شده به‌دست آمده است. این ریخت‌شناسی، مطابق با ریخت‌شناسی هشت وجهی ساختار MIL-100 است که در متون علمی اشاره شده است [۱۳]. همچنین، تجزیه و تحلیل محاسباتی BFDH برای تخمین سطوحی که به‌احتمال در ریخت خارجی پدیدار می‌شوند، انجام شد [۱۴]. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در MIL-100(Fe)، صفحه (111) که در 2θ برابر با 21° پدیدار می‌شود و صفحه‌های معادل آن از نظر بلورشناسی، مهم‌ترین نقش را در تعیین شکل بلوری^۱ هشت‌وجهی دارند (شکل ۴).

نتیجه‌های به‌دست‌آمده از روش BET

نتیجه‌های به‌دست‌آمده از روش BET نشان می‌دهد که مساحت سطح ترکیب سنتز شده $1.0638 \times 10^3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ و حجم حفره‌ها $0.1299 \text{ m}^3.\text{g}^{-1}$ و میانگین شعاع حفره‌ها ۱۷ تا ۱۵ نانومتر است که با مقدارهای گزارش شده [۱۵] هم‌خوانی دارد. هم‌دمای جذب و واجذب N_2 نمونه MIL-100(Fe) سنتز شده در دمای 150°C درجه سلسیوس، در شکل ۱۲-ب نشان داده شده است.

بررسی کاربرد MIL-100(Fe) به‌عنوان جاذب حشره کش /ایمیداکلوپرید

جذبی در ناحیه 3087 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی ArC-H است. ارتعاش‌های خمشی آروماتیک در 709 و 760 cm^{-1} را می‌توان به ArC-H نسبت داد. نوارهایی که در گستره‌های 1569 تا 1627 cm^{-1} و 1379 تا 1448 cm^{-1} مشاهده می‌شود، به‌ترتیب مشخص‌کننده ارتعاش‌های نامتقارن و متقارن گروه کربوکسیل متصل به فلز (COO-M) هستند که کمتر از گستره عدهای موج مربوط به شیوه‌های ارتعاشی متناظر گروه کربونیل در لیگاند بنزن تری‌کربوکسیلیک اسید آزاد (cm^{-1}) $1690-1760$ هستند. این وضعیت نشان می‌دهد که گروه‌های کربوکسیلیک اسید در لیگاند بنزن تری‌کربوکسیلیک اسید، به‌طور کامل پروتون‌زدایی شده و با یون‌های فلز واکنش داده است. نوارهای جذبی در 1112 و 711 تا 759 cm^{-1} ، به‌ترتیب نمایانگر ارتعاش‌های داخل صفحه‌ای و خارج صفحه‌ای گروه‌های C-H است. وجود نوار جذبی در ناحیه 428 cm^{-1} بیانگر ارتعاش‌های خمشی مربوط به Fe-O-Fe است [۱۰] تا [۱۲].



شکل ۳ طیف FTIR متعلق به MIL-100(Fe) سنتز شده

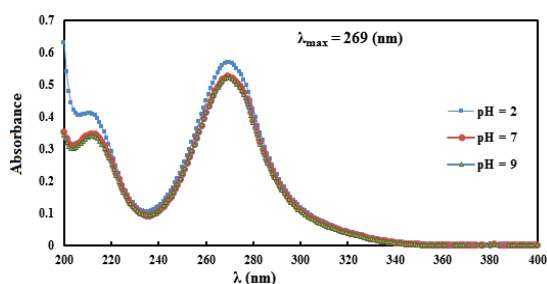
الگوی پراش پرتو ایکس MIL-1015-f0(Fe)

شکل ۱۱-ب الگوی پراش MIL سنتز شده و مقایسه آن با الگوی پراش MIL شبیه‌سازی شده (شکل ۱۱-الف) را نشان

سنتز، شناسایی و کاربرد چارچوب فلز-آلی MIL-100 (Fe) به عنوان جاذب ...

بررسی طیف جذبی/ایمیداکلوپرید

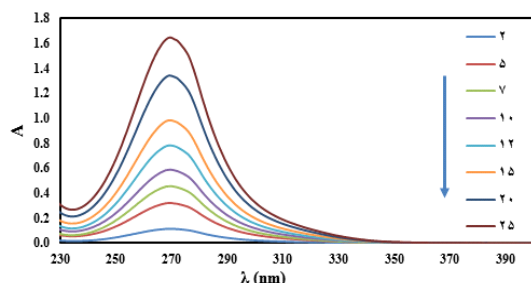
برای محاسبه $\lambda_{\max}$ محلول‌هایی از ایمیداکلوپرید در pH های اسیدی، بازی و خنثی تهیه و طیف جذبی مربوط به ایمیداکلوپرید گرفته شد که در شکل ۵ نشان داده شده است. بیشینه جذب برای محلول ایمیداکلوپرید در طول موج ۲۶۹ nm ثبت شد. بنابراین، آزمایش‌های موردنظر در $\lambda_{\max}$ تعیین شده، انجام شدند.



شکل ۵ طول موج بیشینه ایمیداکلوپرید در pH های متفاوت

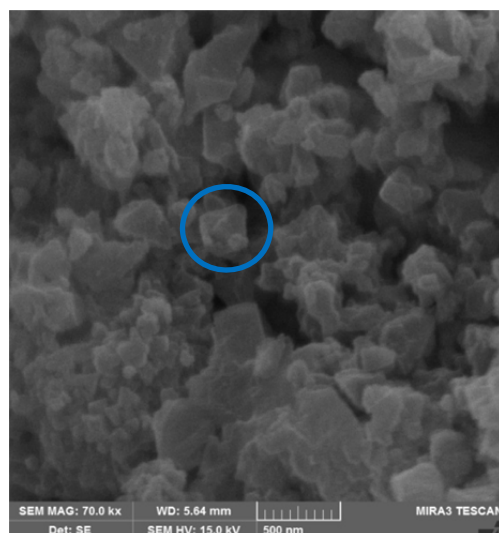
رسم منحنی واسنجی محلول‌های استاندارد/ایمیداکلوپرید

منحنی واسنجی، برای پیدا کردن ناحیه خطی و ارتباط شدت قله جذبی با غلظت، رسم شد. محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت با رقیق‌سازی از محلول مادر ایمیداکلوپرید ساخته شد که در شکل ۶ طیف جذبی آن‌ها نشان داده شده است و برپایه شکل ۷، منحنی واسنجی از معادله خط $A = 0.0671 C - 0.0268$ پیروی کرد و مقدار R^2 برابر با ۰/۹۹۷۷ به دست آمد.

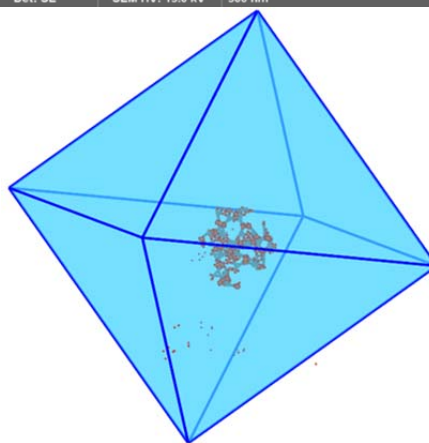


شکل ۶ طیف جذبی تغییرهای قله UV-Vis ناشی از تغییرهای غلظت محلول آبی ایمیداکلوپرید

رفتارهای برجذب ایمیداکلوپرید بر روی MIL-100(Fe)، در شرایط متفاوت بررسی شد تا شرایط بهینه برای حذف بیشترین مقدار ایمیداکلوپرید از محلول آبی مشخص شود. برای بررسی عامل‌های موثر بر فرایند برجذب ایمیداکلوپرید، عامل‌هایی مانند زمان، pH و مقدار جاذب بررسی شد.



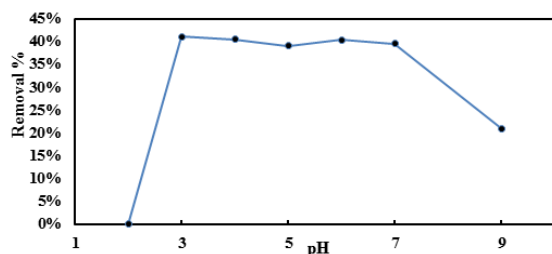
(الف)



(ب)

شکل ۴ تصویر FESEM از MIL-100(Fe) سنتز شده (الف) و نتیجه شکل بلوری به دست آمده از تجزیه و تحلیل BFDH (ب)

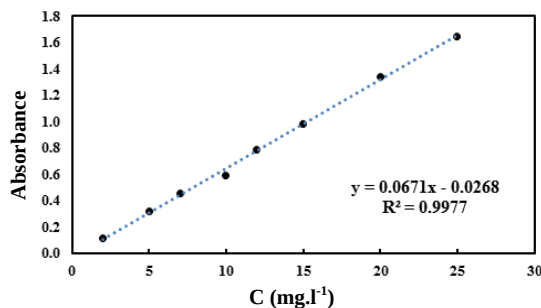
شد. شکل ۸ نتیجه‌های به‌دست‌آمده از بررسی اثر pH بر فرایند حذف ایمیداکلوپرید را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود بیشترین حذف در pH برابر با ۳ رخ داده است. بنابراین، pH برابر با ۳ به‌عنوان مقدار بهینه برای حذف ایمیداکلوپرید از محلول آبی انتخاب شد. به‌طور کلی بسیاری از MOFها تحت شرایط اسیدی (pH برابر با ۳ تا ۵) بهترین عملکرد را دارند که با پروتونه‌شدن گروه‌های عاملی و برهم‌کنش‌های بار سطحی هم‌خوانی دارد.



شکل ۸ تاثیر pH (۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۹) بر جذب ایمیداکلوپرید با MIL-100(Fe)

بررسی اثر زمان در فرایند بر جذب

یکی دیگر از عامل‌های موثر در برهم‌کنش بین جاذب و جذب‌شونده زمان تماس است. برای بررسی اثر زمان، محلولی از ایمیداکلوپرید با غلظت 10 mg.l^{-1} تهیه شد. پیش از افزودن جاذب و انجام فرایند جذب، طیف جذبی UV-Vis محلول گرفته شد. سپس، ۲ میلی‌گرم از MIL-100(Fe) به محلول افزوده شد و در گستره زمانی ۶۰ دقیقه به‌فاصله ۱۵ دقیقه و در گستره ۶۰ تا ۱۵۰ دقیقه به‌فاصله ۳۰ دقیقه، پس از جداسازی جاذب، از محلول باقی‌مانده، دوباره طیف جذبی گرفته شد. برای به‌دست آوردن زمان بهینه، درصد حذف ایمیداکلوپرید با معادله ۱ محاسبه و نمودار تغییرهای آن نسبت به زمان رسم شد که نتیجه‌های آن در شکل ۹ قابل مشاهده است.



شکل ۷ منحنی واسنجی ایمیداکلوپرید

بررسی عامل‌های موثر در جذب ایمیداکلوپرید با MIL-100(Fe)

در فرایند بر جذب، عامل‌های بسیاری مانند pH محلول، زمان تماس بین جاذب و جذب‌شونده و وزن جاذب تاثیرگذار هستند. بنابراین، هر یک از این عامل‌ها بررسی شد تا شرایط بهینه برای جذب مشخص شود. لازم به ذکر است که برای مقایسه بهتر تاثیر عامل موردبررسی، عامل‌های دیگر در شرایط ثابت نگه داشته شد. درصد کاهش حذف‌شونده با معادله ۱ محاسبه شد.

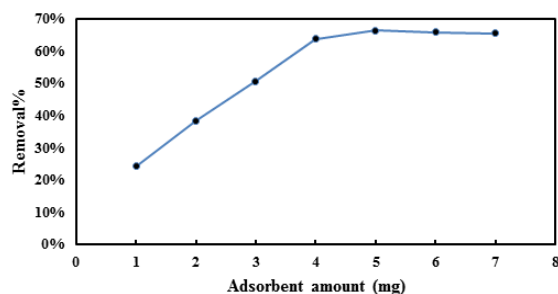
$$(۱) \quad \text{درصد کاهش حذف‌شونده} = ((C_0 - C_e) / C_0) \times 100$$

که در آن C_0 (mg.l^{-1}) غلظت اولیه آلاینده و C_e (mg.l^{-1}) غلظت تعادلی آلاینده است.

بررسی اثر pH در فرایند بر جذب

یکی از عامل‌های موثر در برهم‌کنش بین جاذب و جذب‌شونده، pH محلول است. برای بهینه‌سازی pH محلول، محلول‌هایی از ایمیداکلوپرید با غلظت 10 mg.l^{-1} در pH های متفاوت ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۹ تهیه شدند و پیش از افزودن جاذب و انجام فرایند جذب، از آن‌ها طیف جذبی گرفته شد. پس از افزودن جاذب و انجام فرایند جذب، مقدار حذف ایمیداکلوپرید از معادله ۱ محاسبه و نمودار تغییرهای آن نسبت به pH رسم

سنتز، شناسایی و کاربرد چارچوب فلز-آلی MIL-100 (Fe) به عنوان جاذب ...



شکل ۱۰ تاثیر مقدار MIL-100(Fe) مصرفی در حذف ایمیداکلوپرید

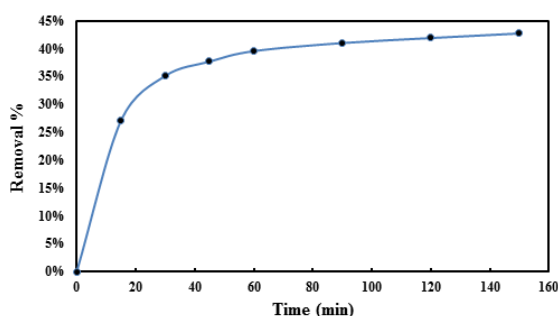
با توجه به شکل ۱۰ با افزایش مقدار جاذب تا ۵ mg، درصد حذف افزایش یافته و پس از این مقدار مکان‌های جذبی جاذب موجود اشباع و در نهایت با حضور مقادیر بیشتر جاذب، تعادل بین جذب و دفع مولکول‌های آلاینده برقرار شده است. با توجه به این نتیجه‌ها، مقدار ۵ میلی‌گرم به عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب شد. بنابراین، شرایط بهینه برای حذف ایمیداکلوپرید شامل ۵ میلی‌گرم جاذب، pH برابر با ۳ و مدت زمان ۶۰ دقیقه بود که حذفی برابر ۶۶ درصد از آنالیت ایمیداکلوپرید با جاذب MIL-100(Fe) را دربرداشت.

شناسایی فاز جاذب MIL-100(Fe) سنتز شده پس از عمل جذب

برای بررسی ساختار جاذب MIL-100(Fe) پس از انجام عمل جذب سم ایمیداکلوپرید و پی‌بردن به آن که پس از عمل جذب ساختار دستخوش چه تغییری شده بود، پراش پرتو ایکس و روش BET به کار گرفته شد.

مطالعه‌های پراش پرتو ایکس

در الگوی پراش پرتو ایکس پودری پس از جذب سم ایمیداکلوپرید با جاذب MIL-100(Fe) (شکل ۱۱) تغییر خاصی مشاهده نشد که نشان می‌داد جذب سم بر ساختار بلوری جاذب

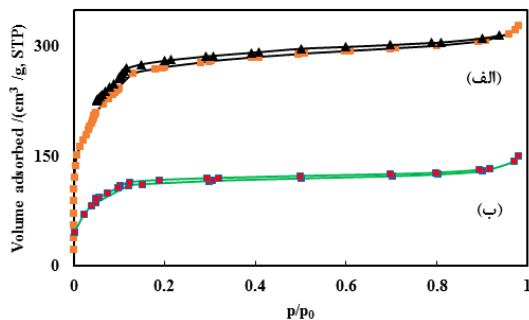


شکل ۹ نمودار درصد حذف ایمیداکلوپرید بر حسب زمان با MIL-100(Fe)

با توجه به منحنی شکل ۹، تا زمان ۶۰ دقیقه، مقدار جذب ایمیداکلوپرید با جاذب MIL-100(Fe) از محلول آبی افزایش یافته و از زمان ۶۰ دقیقه به بعد با گذشت زمان، ظرفیت جذب جاذب ثابت است. در توجیه این اثر باید اشاره کرد که در ابتدای فرایند جذب، تعداد مکان‌های جذب در دسترس، در جاذب زیاد است، ولی با گذشت زمان این مکان‌ها اشغال می‌شوند. در نتیجه، با کاهش مکان‌های جذبی، درصد حذف این آلاینده با جاذب ثابت باقی می‌ماند. از این رو، زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد.

بررسی تاثیر مقدار MIL-100(Fe) در فرایند بر جاذب

از دیگر عامل‌های موثر در برهم‌کنش بین جاذب و جذب‌شونده، مقدار جاذب است. برای بررسی این عامل، ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ میلی‌گرم MIL-100(Fe) به محلول‌های ایمیداکلوپرید با غلظت 10 mg.l^{-1} افزوده شد. درصد حذف با معادله ۱ محاسبه شد. با افزایش مقدار MIL-100(Fe)، درصد بر جاذب ایمیداکلوپرید، افزایش می‌یابد (شکل ۱۰) که به دلیل افزایش مکان‌های جذبی موجود در سطح MIL-100(Fe) است.



شکل ۱۲ همدماهای جذب و واجذب N_2 نمونه‌های (الف) Imid/MIL-100(Fe) و (ب) MIL-100(Fe)

مطالعه همدماهای جذب

همدم لانگمویر

همدم لانگمویر در مورد جذب سطحی تک لایه معتبر است و با معادله ۲ نمایش داده می‌شود.

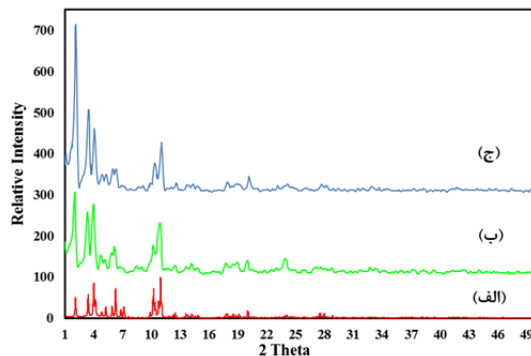
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2)$$

در معادله ۲، عامل‌های q_m بیانگر بیشینه ظرفیت جذب سطحی ($mg\ g^{-1}$)، q_e غلظت تعادلی آنالیت بر روی جاذب ($mg\ g^{-1}$) که از معادله ۳ به دست می‌آید، C_e غلظت تعادلی آنالیت در محلول در حالت تعادلی ($mg\ l^{-1}$) و b ثابت لانگمویر ($l\ mg^{-1}$) هستند.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)v}{m} \quad (3)$$

در معادله ۳، C_0 ($mg\ l^{-1}$) غلظت اولیه آلاینده، v حجم محلول و m وزن جاذب مورد استفاده است. برپایه معادله ۲ و با رسم نمودار $1/q_e$ بر حسب $1/C_e$ ، معادله خطی به دست می‌آید که با توجه به شیب و عرض از مبدا آن می‌توان مقادیر q_m و b را محاسبه کرد. این همدم با استفاده از نتیجه‌های آزمایش و معادله‌های ۲ و ۳ برای مدل لانگمویر به دست آمد و برپایه آن، نمودار جذبی همدم رسم شد که در شکل ۱۳ نشان

سنتز شده تغییری ایجاد نکرده بود. همچنین، هیچ قله جدیدی در الگوی پراش Imid/MIL-100(Fe) دیده نشد.



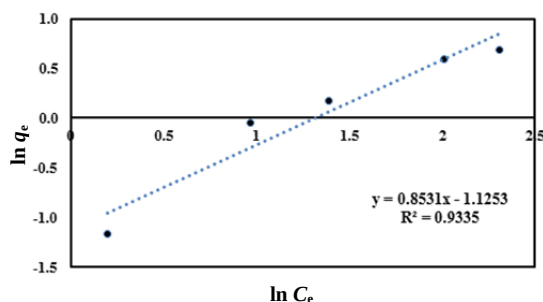
شکل ۱۱ الگوهای پراش شبیه‌سازی شده (الف)، MIL-100(Fe) سنتز شده (ب) و Imid/MIL-100(Fe) (ج)

بررسی همدمای جذب و واجذب آنالیز BET

در شکل ۱۲ همدماهای جذب و واجذب برای MIL-100(Fe) و Imid/MIL-100(Fe) آورده شده است. حجم حفره‌های جاذب پس از جذب سم ایمیداکلوپرید، به مقدار چشمگیری کاهش یافت (۴۷/۳۹ درصد). این کاهش حجم به علت حضور مولکول‌های سم ایمیداکلوپرید در حفره‌های MIL-100(Fe) است. همچنین، مساحت سطح MIL-100(Fe) نیز پس از جذب سم، ۵۹/۴۸ درصد کاهش پیدا کرد. از طرفی مقایسه داده‌های ارائه شده در شکل ۱۲ حاکی از آن است که هر دو همدم از همدمای جذب نوع I پیروی می‌کنند. (این نوع همدم که بیشتر با نام لانگمویر خوانده می‌شود، بیانگر ترکیب‌هایی است که حفره‌های بسیار کوچکی دارند ($< 2\ nm$)).

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

که در آن C_e غلظت آنالیت در محلول در حالت تعادلی (l) mg^{-1} و K_f ثابت فرندلیچ $((1/n) \text{ l mg}^{-1})$ هستند. برپایه معادله خطی ۵، $\ln K_f$ عرض از مبدا و $\frac{1}{n}$ شیب خط و نشان‌دهنده شدت جذب و K نمایانگر ظرفیت جذب است. ثابت n در این معادله ماهیت برهم‌کنش بین جاذب و جذب‌شونده را توصیف می‌کند. بزرگ‌تر بودن مقدار این ثابت از عدد یک نشان‌دهنده فیزیکی بودن ماهیت برهم‌کنش است، ولی اگر n کوچکتر از یک باشد جذب به طریق شیمیایی انجام می‌گیرد. با معادله‌های ۳ و ۵ برای مدل فرندلیچ، نمودار هم‌دما جذبی رسم شد (شکل ۱۴). این نمودار از معادله $Y = 0.7424 X - 0.9581$ با مقدار R^2 برابر با ۰/۹۳۳۵، پیروی می‌کند.



شکل ۱۴ نمودار خطی آزمایش هم‌دما جذبی فرندلیچ ایمیداکلوپرید با MIL-100(Fe) در pH برابر با ۳ و با ۵ میلی گرم جاذب

بررسی نمودارهای هم‌دما به دست آمده

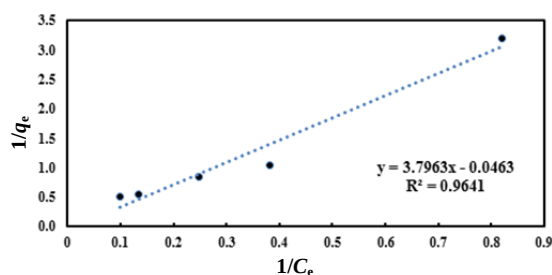
با بررسی دو هم‌دما مطالعه شده و مقایسه R^2 نمودار هم-دما لانگمویر برابر با ۰/۹۶۴۱ و R^2 نمودار هم‌دما فرندلیچ برابر ۰/۹۳۳۵ می‌توان بیان کرد که مدل جذب ایمیداکلوپرید بر جاذب MIL-100(Fe) با هم‌دما جذبی لانگمویر همخوانی بیشتری دارد. البته نزدیکی ضریب‌های وایزش^۱ برای دو مدل بررسی شده گویای آن است که جذب ایمیداکلوپرید بر جاذب

داده شده است. این نمودار از معادله $Y = 3.728 X - 0.288$ با مقدار R^2 برابر با ۰/۹۶۴۱، پیروی می‌کند.

عامل اصلی معادله لانگمویر که صورت منحنی هم‌دما را نشان می‌دهد، یک ثابت بدون بعد به نام عامل تعادل (RL) است که با معادله ۴ تعیین می‌شود که در آن C_e غلظت تعادلی آلاینده (mg l^{-1}) و b عدد ثابت مدل هم‌دما جذبی لانگمویر است. (mg l^{-1})

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_e} \quad (4)$$

هم‌دما با توجه به مقدار این فاکتور می‌تواند به صورت غیرمطلوب، خطی، مطلوب یا برگشت‌ناپذیر مطرح شود. زمانی - که مقدار این فاکتور بین عدد صفر و یک باشد نشان‌دهنده این است که جذب ماده جذب‌شونده بر روی جاذب مطلوب است. اگر این فاکتور بزرگ‌تر از یک باشد بیانگر هم‌دما نامطلوب، اگر برابر یک باشد بیانگر هم‌دما خطی و زمانی که برابر صفر شود، بیانگر هم‌دما غیرقابل بازگشت است.



شکل ۱۳ نمودار خطی آزمایش هم‌دما جذبی لانگمویر ایمیداکلوپرید با MIL-100(Fe) در شرایط pH برابر با ۳ و ۵ میلی گرم جاذب

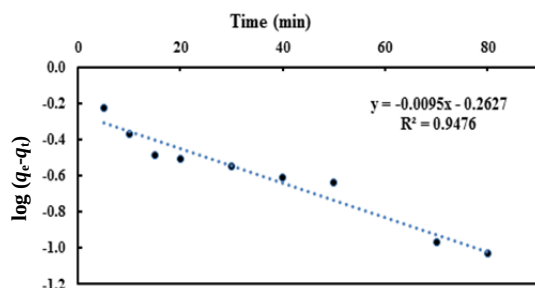
هم‌دما فرندلیچ

معادله دیگر برای جذب سطحی هم‌دما، هم‌دما فرندلیچ است که برای تعیین کمی سامانه‌های جذب سطحی تعادلی به-کار می‌رود. در این هم‌دما انرژی‌های سطح ناهمگن است. صورت عمومی معادله فرندلیچ از معادله ۵ پیروی می‌کند.

یکی از مطالعه‌های مهم در فرایند جذب، بررسی سینتیک جذب و محاسبه ثابت سرعت فرایند است که به مطالعه‌های سینتیک معروف است. برای تعیین ثابت سرعت واکنش جذبی و اینکه کدام مدل سینتیکی برای فرایند جذب سطحی ایمیداکلوپرید بر MIL-100(Fe) صدق می‌کند، از نتیجه‌های به‌دست‌آمده در این پژوهش، استفاده شد.

برای بررسی مدل سینتیکی شبه‌درجه اول برپایه معادله ۷، نمودار $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t رسم شد (شکل ۱۵). با توجه به معادله به‌دست‌آمده $(Y = -0.0095 X - 0.2627)$ ، مقدار k_1 ثابت سرعت برابر با 0.0095 min^{-1} و مقدار R^2 برابر با ۰.۹۴۴۱ به‌دست آمد.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (۷)$$



شکل ۱۵ مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای جذب ایمیداکلوپرید با MIL-100(Fe)

برای بررسی مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم برپایه معادله ۹ نمودار $\frac{t}{q_t}$ بر حسب t رسم شد (شکل ۱۶). با توجه به معادله به‌دست‌آمده

$(Y = 0.5071 X + 1.6351)$ ، مقدار k_2 ثابت سرعت برابر با 0.5071 min^{-1} و مقدار R^2 برابر با ۰.۹۹۵۳، به‌دست آمد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۹)$$

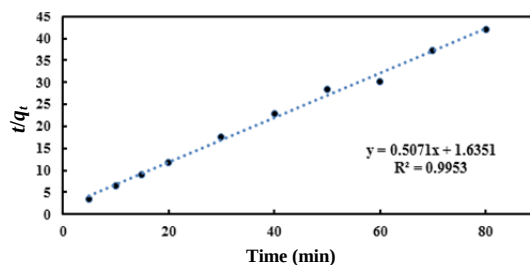
MIL-100(Fe) از هر دو الگوی جذبی پیروی می‌کند. مقدار عامل q_m در هم‌دما لانگمویر که بیشینه ظرفیت جذب جاذب است، ۲۱/۵۹ میلی‌گرم بر گرم است که نشان‌دهنده آن است که جاذب MIL-100(Fe) دارای ظرفیت مطلوبی برای جذب است. عامل b در هم‌دما لانگمویر که نشان‌دهنده میل ترکیبی بین جاذب و جذب‌شونده است، برابر ۰/۱۷۵۷ است. یکی دیگر از عامل‌ها R_L است که با معادله‌های ۲ تا ۴ مقدار آن، برای واکنش جذب سطحی ایمیداکلوپرید بر روی MIL-100(Fe) محاسبه شد و مقدار آن بین صفر و یک $(0 < R_L < 1)$ به‌دست آمد. بنابراین، جذب ایمیداکلوپرید بر روی MIL-100(Fe) مطلوب است. ثابت K_f در هم‌دما فرندلیچ که نشان‌دهنده ظرفیت جذب جاذب است، برابر با ۰/۳۳۴۵ به‌دست آمد. با توجه به اینکه مدل جذبی از هم‌دما لانگمویر پیروی می‌کند، ظرفیت جذب جاذب در مدل فرندلیچ می‌بایست کمتر از مدل لانگمویر محاسبه شود که این موضوع تایید شد. از طرفی عامل دیگر در مدل فرندلیچ ثابت n است که در این معادله ماهیت برهم‌کنش بین جاذب و جذب‌شونده را توصیف می‌کند. بزرگ‌تر بودن مقدار این ثابت از عدد یک، نشان‌دهنده فیزیکی بودن ماهیت برهم‌کنش است، اما اگر n کوچکتر از یک باشد جذب به طریق شیمیایی انجام می‌گیرد. در این پژوهش مقدار آن ۱/۱۷۲۱ محاسبه شد. عامل‌های محاسبه‌شده این دو مدل جذبی در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ ثابت‌های مدل لانگمویر و فرندلیچ برای جذب ایمیداکلوپرید با MIL-100(Fe)

لانگمویر				فرندلیچ		
R_L	R^2	b	Q_m	R^2	n	K_f
$R_L < 1$	۰.۹۴۴۱	۰/۱۷۵۷	۲۱/۵۹۸۲	۰/۹۳۳۵	۱/۱۷۲۱	۰/۳۳۴۵

بررسی سینتیک جذب ایمیداکلوپرید بر MIL-100(Fe)

سنتر، شناسایی و کاربرد چارچوب فلز-آلی MIL-100 (Fe) به عنوان جاذب ...



شکل ۱۶ مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای جذب ایمیداکلوپرید با MIL-100(Fe)

نتیجه‌های به‌دست‌آمده از بررسی مدل‌های سینتیکی

مقدارهای به‌دست‌آمده برای این دو مدل سینتیکی از نمودارهای شکل‌های ۱۵ و ۱۶، در pH برابر ۳، با ۵ میلی‌گرم جاذب و ایمیداکلوپرید با غلظت اولیه 8 mg.l^{-1} در جدول ۲ ارائه شده‌اند.

جدول ۲ ضریب‌های سینتیک درجه اول و دوم جذب ایمیداکلوپرید با MIL-100(Fe)

غلظت ایمیداکلوپرید (mg.l^{-1})		سینتیک درجه اول			سینتیک درجه دوم		
		$q_e (\text{Exp})$	$q_e (\text{cal})$	K_1	$q_e (\text{cal})$	K_2	R^2
۸	۱۹۹۱۶	۰/۵۴۶۱	۰/۰۲۱۸	۰/۹۴۷۶	۱/۹۷۱۹	۰/۱۵۷۲	۰/۹۹۵۳

مطالعه‌های سینتیک جذب نشان داد که ضریب تعیین (R^2) معادله شبه‌درجه اول به مقدار ۰/۹۶۴۱، کمتر از مقدار آن در معادله شبه‌درجه دوم (۰/۹۹۵۳) است. از طرفی تفاوت زیادی در ظرفیت جذب در حالت تعادل به‌دست‌آمده از نتیجه‌های تجربی ($q_e (\text{Exp})$) به مقدار ۰/۹۹۱۶ و ظرفیت جذب در حالت محاسبه‌شده ($q_e (\text{cal})$) به مقدار ۰/۵۴۶۱، در معادله شبه‌درجه اول وجود دارد؛ درحالی‌که تفاوت بسیار کمی در ظرفیت جذب در حالت تعادل به‌دست‌آمده از نتیجه‌های تجربی ($q_e (\text{Exp})$) به مقدار ۰/۹۹۱۶ و ظرفیت جذب در حالت محاسبه‌شده ($q_e (\text{cal})$) به مقدار ۰/۹۷۱۹، در معادله شبه‌درجه دوم وجود دارد. بنابراین، بررسی نتیجه‌ها گویای مقدار ضریب تعیین معادله شبه‌درجه دوم بالاتر

و تفاوت بسیار کم بین ظرفیت جذب در شرایط تعادل محاسباتی ($q_e (\text{cal})$) و ظرفیت جذب در شرایط تعادل ($q_e (\text{Exp})$) در معادله سینتیک شبه‌درجه دوم است. ازاین‌رو، مدل سینتیک درجه اول مدل مناسبی برای جذب ایمیداکلوپرید بر MIL-100(Fe) نیست و مدل شبه‌درجه دوم می‌تواند به خوبی برای بیان سینتیک جذب ایمیداکلوپرید بر MIL-100(Fe) منظور شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی حذف سم ایمیداکلوپرید از محیط آبی به کمک طبقه مهمی از مواد هیبریدی آلی-معدنی یعنی چارچوب‌های فلز-آلی (MOF) پرداخته شده است. برپایه نتیجه‌ها، حذف سم ایمیداکلوپرید با MIL-100 (Fe) از محلول با افزایش زمان تا ۶۰ دقیقه، افزایش مقدار جاذب به مقدار ۵ میلی‌گرم و pH برابر ۳، افزایش می‌یابد به‌طوری‌که ۶۶ درصد این سم از محیط آبی حذف می‌شود. ظرفیت جذب بالای MIL-100 (Fe) در حذف آلاینده مذکور به دلیل ساختار یگانه متخلخل و مساحت سطح بالای آن است که به موجب آن MIL-100 (Fe) را به بستر مناسبی برای حذف سم ایمیداکلوپرید تبدیل می‌کند. همچنین، مطالعه سینتیکی ایمیداکلوپرید با جاذب MIL-100(Fe) نشان داد که مدل شبه‌درجه دوم با مقدار R^2 برابر با ۰/۹۹۵۳ و با تفاوت بسیار کم ظرفیت جذب در حالت تعادل به‌دست‌آمده از نتیجه‌های تجربی ($q_e (\text{Exp})$) به مقدار ۰/۹۹۱۶ و ظرفیت جذب در حالت محاسبه شده ($q_e (\text{cal})$) به مقدار ۰/۹۷۱۹، می‌تواند مدل مناسبی برای بیان سینتیک جذب ایمیداکلوپرید بر MIL-100(Fe) باشد. درک سازوکار جذب و شناخت چگونگی برهم‌کنش جاذب و جذب‌شونده در طراحی جاذب برپایه چارچوب‌های فلز-آلی اهمیت دارد. در توجیه سازوکار جذب ایمیداکلوپرید بر جاذب باید پذیرفت که برهم‌کنش‌های ضعیف بین مولکولی مانند $\pi \cdots \pi$ و نیروهای قوی الکتروستاتیک در موقع جذب ایمیداکلوپرید بر جاذب MIL-100(Fe) موثر هستند. براین‌پایه، ایمیداکلوپرید بهتر می‌تواند روی

مناسب در محیط‌های آبی، هزینه پایین‌تر تولید نسبت به ترکیب‌های چندسازه‌ای و چارچوب‌های فلز-آلی دوپه‌شده یا عامل‌دارشده است و معایب آن نسبت به سایر ساختارهای مطالعه‌شده، بازدهی و ظرفیت جذب پایین‌تر و نیاز به کاربری در محیط‌های اسیدی است.

سطح جذب شود. از طرفی مکان‌های اسید لوئیس موجود رو و درون MIL-100(Fe) که با قرارگیری در دمای بالا فعال می‌شوند، مکان‌های مناسبی برای جذب ایمیداکلوپرید هستند. همچنین، منافذ MIL-100(Fe) سبب به دام‌افتادن ایمیداکلوپرید در جاذب می‌شود. مزایای ساختار MIL-100(Fe)، سنتز ساده و پایداری

مراجع

- [1] Zhao X, Wang Y, Li DS, Bu X, Feng P. Metal-organic frameworks for separation. *Advanced Materials*. 2018;30(37):1705189. doi: 10.1002/adma.201705189
- [2] Han J, Xu D, Huang Y, Hua Y, Ding X, Lin Z, et al. Developing fine-tuned MOF membranes for highly efficient separation and adsorption of chemical pollutant in water. *Chemical Engineering Journal*. 2024;154508. doi: org/10.1016/j.cej.2024.154508
- [3] Horcajada P, Surblé S, Serre C, Hong D-Y, Seo Y-K, Chang J-S, et al. Synthesis and catalytic properties of MIL-100 (Fe), an iron (III) carboxylate with large pores. *Chemical Communications*. 2007;27:2820-2. doi: org/10.1039/B704325B
- [4] Chang M, Tang C, Wang C-C, Zhao C. From ore to MOF: a case of MIL-100 (fe) production from iron ore concentrates. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2024;34(1):66-73. doi: org/10.1016/j.pnsc.2024.01.013
- [5] Flores CV, Obeso JL, Viltres H, Peralta RA, Ibarra IA, Leyva C. Efficient and effective removal of toluene from aqueous solution using MIL-100 (Fe). *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2024;10(9):2142-7. doi: 10.1039/D4EW00503A
- [6] Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, Garcia H. Aerobic oxidation of benzylic alcohols catalyzed by metal-organic frameworks assisted by TEMPO. *Acs Catalysis*. 2011;1(1):48-53. doi: org/10.1007/s10934-017-0489-8
- [7] Fang Y, Yang Z, Li H, Liu X. MIL-100 (Fe) and its derivatives: from synthesis to application for wastewater decontamination. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020;27:4703-24. doi: org/10.1016/j.cej.2014.07.119
- [8] Agostoni V, Chalati T, Horcajada P, Willaime H, Anand R, Semiramoth N, et al. Towards an improved anti - HIV activity of NRTI via metal - organic frameworks nanoparticles. *Advanced Healthcare Materials*. 2013;2(12):1630-7. doi: 10.1002/adhm.201200454
- [9] Mohammadnejad M, Hajiashrafi T, Rashnavadi R. An erbium-organic framework as an adsorbent for the fast and selective adsorption of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Porous Materials*. 2018;25:761-9. doi: org/10.1007/s10934-017-0489-8
- [10] Mohammadnejad M, Hajiashrafi T, Rashnavadi R. Highly efficient determination of malachite green in aquatic product using Tb-organic framework as sorbent. *Journal of Porous Materials*. 2018;25:1771-81. doi: org/10.1007/s10934-018-0590-7
- [11] Zhang F, Shi J, Jin Y, Fu Y, Zhong Y, Zhu W. Facile synthesis of MIL-100 (Fe) under HF-free conditions and its application in the acetalization of aldehydes with diols. *Chemical Engineering Journal*. 2015;259:183-90. doi: org/10.1016/j.cej.2014.07.119
- [12] Leclerc H, Vimont A, Lavalley J-C, Daturi M, Wiersum AD, Llwellyn PL, et al. Infrared study of the influence of reducible iron (III) metal sites on the adsorption of CO, CO₂, propane, propene and

- propyne in the mesoporous metal-organic framework MIL-100. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011;13(24):11748-56. **doi: org/10.1039/C1CP20502A**
- [13] Tan F, Liu M, Li K, Wang Y, Wang J, Guo X, et al. Facile synthesis of size-controlled MIL-100 (Fe) with excellent adsorption capacity for methylene blue. *Chemical Engineering Journal*. 2015;281:360-7. **doi: org/10.1039/C1CP20502A**
- [14] Docherty R, Clydesdale G, Roberts K, Bennema P. Application of Bravais-Friedel-Donnay-Harker, attachment energy and Ising models to predicting and understanding the morphology of molecular crystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1991;24(2):89. **doi: 10.1088/0022-3727/24/2/001**
- [15] Shi J, Hei S, Liu H, Fu Y, Zhang F, Zhong Y, et al. Synthesis of MIL - 100 (Fe) at low temperature and atmospheric pressure. *Journal of Chemistry*. 2013;2013(1):792827. **doi: org/10.1155/2013/792827**
- [16] Mirbagheri NS, Heizmann PA, Trouillet V, Büttner J, Fischer A, Vierrath S. Adsorptive and photo-Fenton properties of bimetallic MIL-100 (Fe, Sn) and MIL-100 (Fe, Ir) MOFs toward removal of tetracycline from aqueous solutions. *Materials Advances*. 2024;5(14):5724-37. **doi: org/10.1016/j.chemosphere.2021.129648**
- [17] Férey G, Serre C, Mellot - Draznieks C, Millange F, Surblé S, Dutour J, et al. A hybrid solid with giant pores prepared by a combination of targeted chemistry, simulation, and powder diffraction. *Angewandte Chemie*. 2004;116(46):6456-61. **doi.org/10.1002/ange.200460592**

Synthesis, characterization and application of MIL-100(Fe) metal-organic framework as an adsorbent for the imidacloprid insecticide

T. Hajiashrafi^{1,*}, S. Kamelsheykhrajeh², A. Hosseinjani³, M. Mohammadnejad⁴

1. Assistant Prof. of Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.

2. MSc. Student of Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.

3. PhD. Student of Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.

4. Assistant Prof. of Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.

Abstract: Imidacloprid as an insecticide is one of these pesticides, which has high toxicity, relatively high solubility and long-term stability in water, and has created a significant environmental concern. In this research, the removal of imidacloprid pesticide was investigated by using MIL-100(Fe) adsorbent and UV-Vis device. The effects of different parameters such as time, pH, and adsorbent on the adsorption process were investigated. Optimization of effective parameters was shown that at pH=3, 60 minutes, and 5 mg adsorbent, 66% of the pollutants were removed from the aqueous solution. Also, the adsorption isotherms and kinetics of this pollutant were studied on the MIL-100 (Fe) adsorbent, which indicated that Langmuir adsorption isotherm model was more consistent with the Freundlich adsorption isotherm model, and the kinetics of this reaction follow the quadratic equation.

Keywords: Pesticide, Imidacloprid, Metal-Organic Frameworks, MIL-100(Fe), Adsorption.