

## ساخت نانو فیلتر تصفیه کننده هوا با استفاده از چارچوب‌های آلومینا-فلزی کیتوزان و کربن فعال

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۲/۲۴

کد مقاله: ۲۶۱۲۵

رادین اکبری سادات<sup>۱</sup>، رهام ثابت<sup>۱</sup>، کیاوش نقیب لاهوتی<sup>۱</sup>،  
سید آر تین جابری<sup>۱</sup>، علی عقبی طلب<sup>۱</sup>، سید صابر میرحسینی<sup>۲\*</sup>

### چکیده

امروزه به دلیل توسعه و پیشرفت صنایع مختلف در سراسر جهان مخصوصاً در کشورهای توسعه یافته صنعتی، آلودگی هوا یکی از بزرگ‌ترین مشکلات جوامع مختلف بشمار می‌آید. از این رو حل مشکلات آلودگی هوا، محیط‌زیست، بیماری و سمیت ناشی از آلودگی‌های هوا توجه محققان فراوانی را به خود جلب نموده است. این امر منجر به توسعه سریع فناوری نانو در زمینه فیلتراسیون هوا شده است. در این راستا نانوفیلترهای مختلفی برای جذب و حذف ذرات آلاینده هوا تولید و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نانوالیاف بدلیل سطح مخصوص بالا، تخلخل زیاد، انعطاف‌پذیری بالا و سهولت تولید در مقیاس‌های مختلف از مواد گوناگون، پتانسیل بالایی برای بسیاری از کاربردهای زیست محیطی از جمله در نانوفیلترها و غشاهای دارد. مطالعات انجام شده نشان می‌دهند که چارچوب‌های آلومینا-فلزی (MOFs) به عنوان دسته جدیدی از نانوجاذب‌ها برای ذخیره و جداسازی گازها، غشاهای جداکننده و انواع فیلترهای رفع آلودگی هوا مناسب هستند. ویژگی‌هایی نظیر چگالی کم، ابعاد قابل تنظیم حفره‌ها و مساحت سطح بالای آن‌ها، جذب انتخاب‌پذیر مولکول‌های کوچک و از همه مهم‌تر قابلیت جذب برگشت پذیر، این ترکیبات را به عنوان گزینه‌ای مناسب برای بکارگیری در فیلترهای نانولیفی مطرح کرده است. پژوهش حاضر به بررسی تاثیر چارچوب‌های آلومینا-فلزی کیتوزان و کربن فعال در تهیه نانوفیلترها و کاهش آلودگی هوا پرداخته است.

واژگان کلیدی: نانوفیلتر، کربن دی اکسید، نانوذرات کیتوزان، کربن فعال، آلودگی هوا

۱- پژوهشگر مجتمع آموزشی عطارد علم، تهران، ایران، پژوهشگر تیم پژوهشی لنترن، شرکت البرز نانو تجهیز رایان، البرز، ایران

۲- دکتری مهندسی مواد دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران (نویسنده مسئول)

s.mirhosseini@aut.ac.ir

با رشد سریع اقتصاد و صنعتی شدن جهانی، آلاینده‌های جامد و گازی پخش در هوا از جدی‌ترین تهدیدهای پیش روی بشریت است. در میان آلاینده‌های جامد (ذرات معلق، گردوغبار، گرده و غیره)، ذرات معلق خطرناک‌ترین تهدیدی است که می‌تواند در سلامت عمومی، کیفیت هوا و آب تأثیرگذار باشد. باتوجه به طیف گسترده اندازه ذرات در ریزگردها و ذرات جامد معلق جهت مطالعه تأثیرات آنها بر سلامت انسان، مجموعه ذرات جامد معلق از نظر اندازه ذرات به دو گروه عمده تقسیم می‌شوند که عبارتند از ذرات با قطر آئرودینامیکی کوچکتر از ۲/۵ میکرومتر و ذرات با قطر کمتر از ۱۰ میکرومتر میزان تأثیرگذاری نامطلوب ذرات معلق با اندازه قطر آئرودینامیکی آنها متناسب است؛ بطوریکه ذرات با قطر آئرودینامیکی کوچکتر از ۲/۵ میکرومتر، اثرات مخرب‌تری بر روی سلامت موجودات زنده خواهد داشت. این ذرات معلق با توجه به اندازه آنها، نفوذ زیادی به درون سیستم تنفسی داشته و اثرات نامطلوب بیشتری بر سلامت انسان دارند (شون و همکاران، ۲۰۱۴).

مواجهه با ذرات معلق هوا سبب بیماری‌های قلبی-عروقی، ریوی و همچنین سرطان ریه می‌گردد. ذرات معلق هوا اصطلاحی است که برای توصیف ذرات جامد و مایع پراکنده شده در هوا به کار می‌رود که بزرگتر از مولکول‌های مجزا (مولکول‌هایی با قطر تقریباً ۱ نانومتر و کوچکتر از ۵۰۰ میکرومتر) می‌باشند. ذرات در این اندازه دارای زمان ماندگاری در حالت تعلیق از چند ثانیه تا چندین ماه می‌باشند. ذرات بزرگتر از ۱ میکرومتر و کوچکتر از ۲۰ میکرومتر تمایل به پیروی از حرکت سیالی دارند که آنها را حمل می‌کند. ذراتی که قطر آنها تقریباً بالای ۲۰ میکرومتر است، سرعت‌های ته‌نشینی بیشتری دارند و توسط نیروی ثقل و دیگر فرآیندهای اینرسی از هوا حذف می‌شوند. آلاینده‌های گازی اصلی نیز شامل اکسیدهای گوگرد، اکسیدهای ازن، مونوکسید کربن و کلروفلوروکربن هستند. آلودگی هوا در شهرهای صنعتی بسیار تهدیدآمیز است. بنابراین در سیستم بسیار پیچیده هوای آلوده کشورهای صنعتی، چالش تصفیه هوا دارای اهمیت ویژه‌ای است. هوای تازه در حال حاضر فقط با مصرف انرژی بالا و یا روش‌های گران قیمت می‌تواند به دست آید. فیلتراسیون هوا یک روش موثر برای تصفیه هوا با هزینه کم است و انواع مختلفی از فیلترها برای شرایط آلودگی‌های شدید استفاده می‌شوند. به عنوان مثال فیلتر ذرات با اطمینان بالا برای آلودگی‌های کوچکتر و حذف ذرات طراحی شده‌اند. با این حال، آنها نمیتوانند بخار شیمیایی و گازهای سمی را فیلتر کنند. در مورد دیگر، مقادیر زیادی از گرانول‌های کربن فعال از طریق یک قاب جداگانه جذب، با سیستم فیلتر تعبیه شده و می‌توانند برای ترکیبات آلی فرار و جذب گاز سمی مورد استفاده قرار گیرند. چنین ترکیباتی به ناچار پیچیدگی و هزینه را افزایش میدهد و همچنین ممکن است باعث افت فشار بیشتر نیز شود. بنابراین، تهیه فیلترهای چندمنظوره برای از بین بردن بیشتر آلاینده‌های سمی رایج، ذرات و گونه‌های گازی، ضروری است. با ظهور فناوری نانو، فیلترهای مبتنی بر این فناوری مطرح شدند و یکی از ساختارها برای نانوفیلترها با ویژگی‌های منحصر به فرد از جمله قطر کم، نسبت سطح به حجم بالا، خصوصیات مکانیکی مناسب، استحکام بالا، انعطاف پذیری و تخلخل‌های مناسب و قابل کنترل، ساختارهای نانولیفی است (ایزومی، ۲۰۱۳).

کربن فعال شکلی از کربن است که منافذ فراوان به ابعاد نانو و سطح ویژه بالایی دارد و به عنوان زغال فعال نیز شناخته می‌شود. به این دلیل قابلیت جذب برخی آلاینده‌ها، بو، مزه و رنگ را دارد از این رو در تصفیه آب و هوا بسیار کاربرد دارد. این ماده از سوزاندن مواد کربنی مانند چوب، زغال سنگ، پوست نارگیل، پسته، گردو و میوه‌ها بدست می‌آید و در مرحله بعدی تحت عملیات فعال سازی قرار می‌گیرد. در این طرح از کربن فعال بدست آمده از پوست نارگیل جهت جذب آلاینده‌ها استفاده شد. از حدود ۵۰ میلیارد نارگیل کشت شده در سراسر جهان، حدود ۸۵ درصد از پوسته‌ها مانند زباله دور ریخته می‌شوند.

به دلیل ترکیب شیمیایی تشکیل دهنده پوست نارگیل مانند درصد پایین خاکستر و شکل ساختاری مناسب استفاده ی بهینه از آن در راستای تولید نانو پودر کربن که عملکردی مشابه کربن فعال دارد و می‌تواند گاز های سمی و مضر را تصفیه کند و به علاوه باعث جلوگیری از انباشت ضایعات شود. بر اساس مطالعات انجام شده، بیواتروسول‌ها حدود ۲۴ درصد از کل ذرات اتمسفر و ۵ تا ۱۰ درصد از کل ذرات معلق هوا را تشکیل می‌دهند. باکتری‌ها، قارچ‌ها و ویروس‌ها از عوامل اصلی تشکیل دهنده بیواتروسول‌ها هستند. تماس با بیواتروسول‌ها با گستره وسیعی از اثرات بهداشتی در ارتباط است که شامل بیماری‌های واگیر، اثرات سمی حاد، آلرژی و سرطان می‌شود. کلاس درس مدارس محیطی است که دانش‌آموزان بعد از منزل بیشترین زمان (حدود شش ساعت) را طی روز در آن سپری می‌کنند. از طرفی دانش‌آموزان به دلیل خصوصیات جسمی و روانی، نیاز متابولیکی بیشتر، عدم تکامل سیستم ایمنی و میزان تنفس بیشتر نسبت به بزرگسالان در برابر اثرات بهداشتی ناشی از کاهش کیفیت هوای داخل، بسیار آسیب‌پذیرتر هستند. انتقال هوا برد یکی از مسیرهای سرایت بیماری‌های عفونی در دانش‌آموز محسوب می‌شود. گیاه نعنای از جمله گیاهان دارویی است که به واسطه اثرات دارویی متعدد از دیرباز توجه محققان را به خود معطوف داشته است. مطابق پژوهش‌های انجام شده عمده ترین ترکیب نعنای را منتول تشکیل می‌دهد که یک ترکیب ضد عفونی کننده مهم بوده و دارای اثرات آنتی بیوتیکی بسیار موثری است. بنابراین ما از عصاره نعنای در پروژه خود استفاده کردیم (کورما و گارسیا، ۲۰۱۳).

کیتین بعد از سلولز فراوانترین پلیمر طبیعی است. کیتین ماده‌های سخت با ساختار کریستالی و سفید رنگ است و ماده اصلی پوسته جانوران دریایی نظیر میگو و انواع خرچنگ دریایی می‌باشد. همچنین در پوشش خارجی حلزون‌ها و حشرات و در دیواره سلولی برخی قارچ‌ها نیز یافت می‌شود. کیتین یک پلی ساکارید فوق‌العاده قلیایی می‌باشد (شیگاماسا، ۱۹۹۶). کشورهایمانند هندوستان، ژاپن، لهستان و استرالیا از جمله تولیدکنندگان اصلی این بیوپلیمر به حساب می‌آیند. بیوپلیمر کیتیناز از سازگاری مناسبی با بافت‌های زنده برخوردار است و ماده‌های غیرسمی و تجزیه پذیر در طبیعت می‌باشد. البته حلالیت آن کم است و واکنش پذیری ضعیفی دارد. کیتوزان از مشتقات کیتین بوده که با فرآیند دی‌استیلاسیون کیتین به دست می‌آید. غالباً کیتوزان را بعنوان ماده کیتینی با درصد استیلاسیون بالای ۵۰ درصد می‌شناسند. کیتوزان‌های تجاری معمولاً درصد دی‌استیلاسیون بیش از ۷۰ درصد و وزن مولکولی بین ۱۰ هزار تا ۲/۱ میلیون دالتون دارند (چاکرابورتی و همکاران، ۲۰۱۵). کیتوزان در pH کمتر از ۶ به صورت پلی کاتیونی می‌باشد و به سهولت با ترکیبات دارای بار منفی مثل پروتئین‌ها، پلی ساکاریدهای آنیونی، اسیدهای چرب و فسفولیپیدها واکنش می‌دهد، این مسأله می‌تواند ساختار و بافت محصولاتی را که کیتوزان در تولید آن‌ها به کار می‌رود، تحت تأثیر قرار دهد. به دلیل وجود گروه‌های آمینی در ساختمان کیتوزان، این ماده در محیط‌های اسیدی از حلالیت بهتری برخوردار است. درجه دی-استیلاسیون که نسبت گروه‌های استیل گلوکزآمین به گروه‌های آمین موجود در ساختار کیتوزان را نشان می‌دهد، عامل مهمی در میزان حلالیت و سایر خواص کیتوزان محسوب می‌شود (سادیک و همکاران، ۲۰۲۱).

کاربرد نانو ذرات و MOF در تصفیه آلاینده‌ها نیز در سال‌های گذشته بسیار مورد توجه قرار گرفته، سبب ایجاد ایده در راستای کاهش کربن دی اکسید با استفاده از نانو ذرات و MOF می‌شود. در این مقاله به بررسی تأثیر نانوذرات چارچوب‌های آلی-فلزی (MOF) بر پایه کبالت و کامپوزیت کردن آن با کربن فعال حاصل از پوست نارگیل بر جذب آلاینده کربن دی اکسید پرداخته می‌شود و در راستای تولید توری جاذب آلاینده از آنها استفاده می‌شود. همچنین از عصاره نعنا به دلیل خواص آنتی‌باکتریال و از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم برای ایجاد خاصیت فتوکاتالیستی و خودتمیزشوندگی روی توری استفاده می‌شود (ژو و همکاران، ۲۰۱۴).

ساختارهای نانولیفی به روش‌های کشش، تولید در قالب، جدایش فازی، خودآرایی و الکتروروسی تولید میشوند که در این میان، الکتروروسی به دلیل فرآیندپذیری آسان و قیمت مناسب بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. علیرغم اهمیت بالای این موضوع، تاکنون مقاله مروری که به صورت جامع به بررسی انواع فیلترهای نانولیفی مبتنی بر چارچوب‌های آلی-فلزی به منظور رفع آلودگی هوا و عوامل شیمیایی باشد و به بیان جدیدترین دستاوردهای پژوهشگران در این حوزه پرداخته باشد، مشاهده نشده است. لذا در این مقاله ضمن بررسی روش‌های تولید فیلترهای نانولیفی و چارچوب‌های آلی-فلزی به عنوان جاذب‌های نوین و موثر، به عملکرد فیلترهای نانولیفی مبتنی بر این ترکیبات در رفع آلاینده‌های هوا پرداخته شده است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- سنتز چهارچوب آلی فلزی بر پایه کبالت و کامپوزیت آن با کربن فعال

ابتدا ۶ مول (۱,۷۴۶ گرم) نترات کبالت ۶ آبه با فرمول  $CO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  به ۳۰ میلی لیتر متانول اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه توسط همزن مغناطیسی ترکیب شد. در ادامه، ۰,۹۸ گرم لیگاند ۲ متیل ایمیدازول در ۱۰ میلی لیتر متانول به مدت ۱۵ دقیقه توسط همزن مغناطیسی ترکیب شد. محلول بی رنگ (شماره ۲) به آرامی به محلول شماره ۱ افزوده شد و رنگ صورتی محلول شماره ۱ سریعاً به رنگ بنفش تغییر پیدا کرد. سپس، ۰/۵ گرم کربن فعال به محلول فوق اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی مخلوط شد تا کامپوزیت چارچوب آلی فلزی بر پایه کبالت/کربن بدست آید.

### ۲-۲- مراحل آماده سازی کیتوزان

- جداسازی پوسته سخت پوستان
- شستشو و خشک کردن پوسته میگو برای جداسازی گرد و غبار و ...
- کاهش سایز توسط آسیاب و رساندن به سایز میلی متری
- جداسازی مواد معدنی توسط هیدروکلریک اسید ۱ مولار
- پروتئین زدایی توسط سود ۱ مولار
- استیل زدایی کیتین با سدیم هیدروکسید غلیظ
- خشک کردن کیتوزان
- تهیه محلول ژله ای با افزودن استیک اسید رقیق به محلول

## ۳-۲- مراحل ساخت سیستم تصفیه هوا

به منظور ساخت دستگاه تصفیه هوا مبتنی بر تجزیه  $CO_2$  و تشکیل عنصر سودمند دیگر، ابتدا محفظه اصلی فیلترها و قاب آنها طراحی و ساخته شد. محفظه اصلی از جنس پلکسی گلس به صورت یک مکعب ساخته شد. قابی که هر یک از فیلترها در آن قرار میگیرند از جنس پلکسی گلس با مقطع مربعی و دولایه بوده که در بین آن فضای توخالی دایره‌ای ایجاد شد که در این فضا فیلترها قرار میگیرند. موادی که برای تصفیه هوا تهیه شد، درون پوشش پلی استری قرار داده شد و از لبه‌ها با کلروفورم به قاب فیلترها متصل شد. چهار عدد فن به صورت جفتی کنار هم در دو طرف محفظه قرار گرفتند و کار مکش هوای آلوده به داخل فن و دمش هوای تصفیه شده به محیط خارج را بر عهده دارند. مدار الکترونیکی بر روی دیواره جانبی باکس قرار دارد و دارای سه کلید از قبیل دو کلید برای شرایط خاموش و روشن و یک کلید برای کاهش یا افزایش دور فن‌ها بود.

دستگاه مورد نظر دارای سه لایه فیلتر است که هوای آلوده پس از قرار گرفتن تحت تاثیر تابش سه لامپ UV 100 وات که با تابش خود، میکروارگانیسم‌های عفونی از جمله باکتری‌ها، ویروس‌ها و قارچ‌ها را از بین میبرد، از بین این سه لایه، عبور میکند. در ادامه به بیان ویژگی‌های سه فیلتر پرداخته میشود. فیلتر اول متشکل از ۵ گرم کربن فعال است که ابتدا به شکل پودر در آورده و سپس آن را با ۲۰ سی سی اتانول ترکیب میشود. سپس ترکیب ایجاد شده را در قالب ریخته و زمان می‌دهیم تا خشک شود و پس از خشک شدن درون پوشش قاب اولین فیلتر ریخته میشود. فیلتر دوم متشکل از ۲ گرم نانو کیتوسان است که ابتدا با ۲۰ سی سی اتانول ترکیب میشود. سپس ترکیب ایجاد شده را در قالب ریخته و زمان می‌دهیم تا خشک شود و پس از خشک شدن درون پوشش قاب اولین فیلتر ریخته میشود. فیلتر سوم شامل نانو ذرات چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) است که نانو متخلخل بوده و توانایی جذب بسیار بالایی دارد. در این طرح با ساخت نانوذرات چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) بر پایه کبالت یک جاذب فوق العاده برای دی اکسید کربن تهیه شد. در ادامه به روش ساخت چهارچوب آلی-فلزی بر پایه کبالت (Co-MOF) اشاره میشود.

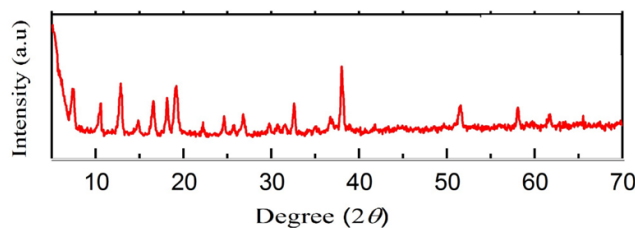
برای ساخت چهارچوب آلی-فلزی بر پایه کبالت (Co-MOF) از روش ترسیب شیمیایی استفاده شد. ابتدا ۶ میلی مول (۱/۷۴ گرم) نیترات کبالت ۶ آبه در ۶۰ سی سی متانول بمدت ۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی تا حل شدن کامل قرار گرفت (محلول شماره ۱). در ادامه ۱/۹۸۶ گرم ۲-متیل ایمیدازول (2-Methylimidazole) در ۲۰ سی سی متانول حل شد. (محلول شماره ۲). محلول ۲ به آرامی به محلول ۱ اضافه میشود. در حین این کار رنگ صورتی و شفاف محلول ۱ سریعاً به رنگ بنفش تبدیل میشود. ترکیب حاصله ۲۴ ساعت هم زده شده و در پایان چندین بار با اتانول و آب شستشو داده میشود. سپس رسوب حاصله سانتریفیوژ شد و چند بار با اتانول شستشو داده شد. در نهایت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت تا خشک شود و نانوپودر چهارچوب آلی-فلزی بر پایه کبالت تهیه شد. نانوپودر بدست آمده در پوشش پلی استری قاب سوم فیلتر مورد قرار داده شد.

## ۳- بحث و نتایج

### ۳-۱- بررسی چهارچوب آلی فلزی کبالت

#### ۳-۱-۱- آنالیز XRD

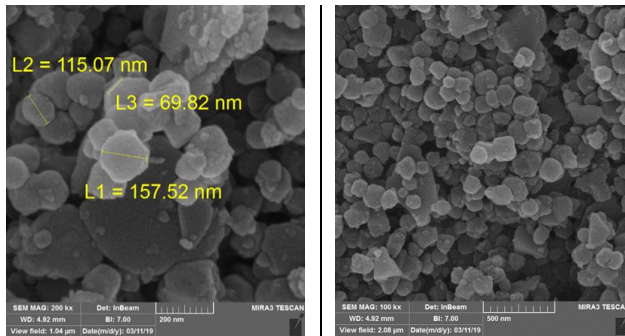
برای تایید سنتز صحیح نمونه چهارچوب آلی-فلزی بر پایه کبالت از آنالیز XRD دانشگاه امیر کبیر استفاده شد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود وجود پیک‌های موجود در زوایای  $7/44^\circ$ ،  $10/56^\circ$ ،  $12/92^\circ$ ،  $14/89^\circ$ ،  $16/55^\circ$ ،  $18/13^\circ$ ،  $22/18^\circ$ ،  $24/66^\circ$ ،  $25/72^\circ$ ،  $26/83^\circ$ ،  $29/82^\circ$  و  $30/70^\circ$  و  $32/63^\circ$  درجه به ترتیب مربوط به بازتاب صفحات (۰۱۱)، (۰۰۲)، (۱۱۲)، (۰۰۲)، (۰۱۳)، (۲۲۲)، (۱۱۴)، (۲۳۳)، (۲۲۴)، (۱۳۴)، (۰۴۴)، (۳۳۴)، (۲۴۴) و (۳۴۵) بوده و نشان دهنده این است که الگوی پراش نمونه سنتز شده به خوبی با اطلاعات مربوط به کارت CCDC به شماره ۶۷۱۰۳۷ مطابقت دارد [۱۳].



شکل ۱- آنالیز XRD مربوط به چهارچوب آلی-فلزی بر پایه کبالت (ZIF-67)

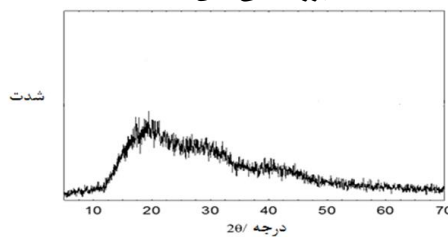
### ۳-۱-۲- آنالیز FESEM

برای تایید صحیح شکل و وجود ساختار و نانو تخلخل های چهارچوب آلی-فلزی بر پایه کبالت از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی مرکز متالورژی رازی کرج استفاده شد که در شکل ۲ مشاهده می شود، البته برای مشاهده تخلخل های در سایز نانو می بایست از آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده میشد، ولی بدلیل هزینه بالای آن و طولانی بودن پاسخ دهی مراکز، از آنالیز FESEM استفاده شد. همانطور که در شکل مشخص است ساختار های چند وجهی که نشان دهنده چهارچوب آلی-فلزی بر پایه کبالت هستند به خوبی مشاهده می شود. و اندازه برخی از آنها نانو هست. البته این ساختارها دارای تخلخل های نانویی هستند که همانطور که ذکر شد با FESEM قابلیت رویت ندارد.

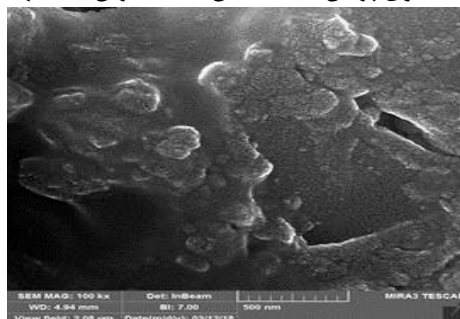


شکل ۲- آنالیز FESM مربوط به چهارچوب آلی-فلزی بر پایه کبالت در

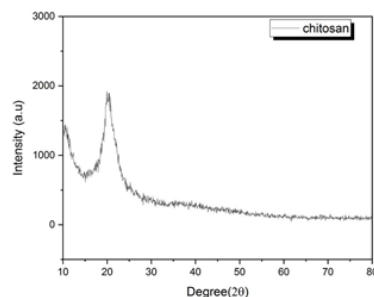
### بزرگنمایی های مختلف



شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس XRD کربن فعال تهیه شده



شکل ۴- آنالیز SEM نمونه کربن فعال تهیه شده



شکل ۵- آنالیز XRD نمونه کیتوسان

سپس به ایجاد مصنوعی گازهای آلاینده دی اکسید کربن و مونو اکسید کربن از طریق سوزاندن بنزین و چوب پرداختیم و مشاهده شد که میزان آلودگی پس از عبور از فیلترها و در قسمت خروجی دستگاه طبق جدول ۲ کاهش یافت و بیشتر آلودگی از

### ۳-۲- بررسی کربن فعال

### ۳-۲-۱- نتایج حاصل از آنالیز

### XRD

شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه را پس از اسیدشویی نشان می دهد. که یک پیک خیلی پهن در اطراف ۲۱ درجه نشان می دهد. این پیک پهن نشان می دهد که مواد کربنی به طور برجسته آمورف (غیر کریستالی) هستند [۹].

### ۳-۲-۲- نتایج حاصل از آنالیز

### SEM

شکل ۴ نتیجه حاصل از آنالیز SEM است، که نشان می دهد کربن تهیه شده در سایز نانو ذرات سنتز شده است.

### ۳-۳- آنالیزهای مشخصه یابی

### کیتوسان و نانوذرات کیتوسان

### ۳-۳-۱- آنالیز XRD

برای تایید سنتز صحیح کیتوسان از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) دانشگاه امیرکبیر مدل EQUINOX3000 استفاده شد. الگوی پراش کیتوسان استخراجی حاصل از آنالیز XRD در زوایای ۱۰ و  $2\theta = 20$  درجه نشان دهنده ساختار کریستالی کیتوسان است که با کارهای دیگران مطابقت دارد.

### ۳-۳-۲- بررسی میزان جذب دی

### اکسید کربن

برای ارزیابی فیلترهای دستگاه از یکی سیستم مجهز به سنسور سنجش دی اکسید کربن با نام MQ135 بود، استفاده شد. برای تست فیلترها، این فیلترها روی یک چهارچوب فیکس شده و به جای این فیلتر در آن دستگاه قرار گرفتند.

بین رفت و تجزیه شد. در بین تمامی فیلترها، نمونه کربن فعال و چهارچوب آلی فلزی و کیتوسان با هم بیشترین کاهش را داشتند. و نمونه کربن فعال به تنهایی بیشترین جذب را داشت.

جدول ۱- نتایج اندازه گیری ضریب تضعیف دو نوع پارچه و نانومواد

نوع توری	درصد دی اکسید کربن
بدون فیلتر	۸۰٪
فیلتر MOF	۳۱٪
فیلتر CA	۲۳٪
توری فلزی کیتوزان	۳۶٪
توری فلزی MOF/CA/chitosan	۱۸٪

چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) گروهی از مواد متخلخل هستند که از یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی تشکیل شده است و ویژگی‌های هر دو ماده آلی و معدنی را باهم ترکیب می‌کنند. این ترکیبات دسته جدیدی از مواد بلوری محسوب می‌شوند که ساختار نانو مقیاس با مساحت سطح بالا دارند. MOF ها با برخورداری از اندازه حفرات نانومتری و نسبت سطح به حجم زیاد، پتانسیل زیادی را برای طیف گسترده‌ای از کاربردها دارند. همچنین پیشرفت‌های روزافزون در حوزه سنتز MOF ها و کنترل آسان بر روی خواص آنها، توجه مهندسان و دانشمندان را به خود جلب کرده و زمینه ساز کاربردهای این ترکیبات در حوزه‌های مختلف گردیده است (اسکودل و همکاران، ۲۰۱۶). MOF های اولیه از فلزات دو ظرفیتی ساخته شده بودند، که خواص برتر و طیف متنوعی از کاربردها را نشان دادند که از جمله آنها میتوان به جذب، جداسازی، ذخیره سازی و سنجش گاز اشاره کرد. بخوبی واضح است که خواص ساختاری چارچوب‌های آلی-فلزی به روش سنتز و شرایط آن وابسته است. تاکنون روش‌های مختلفی برای تولید نانوالیاف حاوی چارچوب‌های آلی-فلزی ارائه شده است که در بین آنها روش الکتروریسی بدلیل مزایایی که بیشتر به آن اشاره شد، به عنوان گزینه مناسب مطرح می‌باشد (هیرویاسو و همکاران، ۲۰۱۳). بطور کلی در فرایند الکتروریسی در اثر اعمال ولتاژ بالا به محلول پلیمری، بارهای الکتریکی به درون سیال نفوذ کرده و با افزایش ولتاژ و در نتیجه آن افزایش میدان الکتریکی، نیروهای الکترواستاتیک وارد بر جت الکتروریسی افزایش می‌یابد. این افزایش میدان الکتریکی در تمام مسیر جت الکتروریسی بر آن اثر گذاشته و موجب تغییر در قطر نانوالیاف نهایی می‌شود (کودرت و همکاران، ۲۰۱۶). جت در فاصله کم نوک نازل تا جمع کننده، بر اثر دافعه متقابل بارهای الکتریکی روی سطح سیال، دچار خمش شده و مسیری طولانی را به طور مارپیچ و حلقوی ادامه می‌دهد. در نتیجه جت الکتروریسی نازک شده و در نهایت الیه بسیار نازک نانوالیاف پلیمری روی جمع کننده حاصل می‌شود.

در طی دهه گذشته استفاده از ترکیبات چارچوب آلی-فلزی در نانوفیلترهای لیفی برای کاربردهای زیست محیطی و کاهش آلودگی هوا مورد توجه بسیاری از محققان علوم مختلف و فعالان محیط زیست قرار گرفته است. موضوعاتی مانند انتخاب نوع چارچوب آلی-فلزی، نوع پلیمر، شرایط تولید و مدلسازی فرایند مواردی است که در تعدادی از مقالات موجود در این زمینه به آنها پرداخته شده است. بطور مثال در مطالعه‌ای که در سال ۲۰۱۶ انجام شد، به بررسی تأثیر مورفولوژی نانوالیاف، خصوصیات سطح و تخلخل فیلترهای نانولیفی تولیدی و همچنین نوع چارچوب های فلز-آلی مختلف در حذف ذرات جامد در ابعاد ۲/۵ و ۱۰ میکرون پرداخته شد. این محققان موفق به حذف ذرات جامد در ابعاد ۲/۵ و ۱۰ میکرون با راندمان به ترتیب ۸۸ و ۹۰ درصد شدند. این محققان با بررسی عملکرد نانوالیاف پلی‌اکریل‌نیتریل حاوی چهار نوع چارچوب آلی-فلزی مختلف (ZIF, NH-66-UiO, MOF و MOF-Mg) در مقایسه با نانوالیاف بدون چارچوب آلی-فلزی دریافتند، تمامی فیلترهای حاوی چارچوب آلی-فلزی دارای عملکرد بهتری نسبت به نانوفیلتر معمولی بوده اند (ژو و همکاران، ۲۰۱۵).

در بین فیلترهای حاوی چارچوب آلی-فلزی نیز نانوفیلتر لیفی حاوی ZIF بدلیل برخورداری از سطح مخصوص بالا، دارای بالاترین عملکرد فیلتراسیون و حذف ذرات معلق PM ۲.۵ و PM ۱۰ بوده است. مطالعه دیگر که بر روی چارچوب آلی-فلزی بر پایه روی و زئولیت صورت گرفت، فیلترهای غشایی تهیه شده از میکروالیاف پلی‌پروپیلن حاوی چارچوب آلی-فلزی، عملکرد فیلتراسیون و حذف ذرات معلق بالا افت فشار کم، پایداری طولانی مدت و قابلیت بازیابی بسیار خوبی را نشان دادند. در مطالعه دیگری که در سال ۲۰۱۸ صورت گرفت، محققان با استفاده از نانوالیاف الکتروریسی شده متخلخل پلی‌الکتیک اسید حاوی چارچوب آلی-فلزی ZIF به مطالعه مورفولوژی، خواص مکانیکی و ظرفیت جذب و جداسازی ذرات جامد معلق از هوا پرداختند این محققان دریافتند که میزان چارچوب آلی-فلزی بکاررفته در ساختار نانوالیاف پلیمری سبب تغییر در میزان قطر و تخلخل نانومتری فیلتر نانولیفی می‌شود (بولاه و همکاران، ۲۰۱۴). همچنین حضور ZIF در ساختار نانوالیاف سبب افزایش خواص مکانیکی و بهبود قابل توجه در حذف ذرات معلق ۲/۵ میکرومتر نسبت به نانوالیاف معمولی گردیده است. افت فشار اندک و قابلیت بازیابی و بکارگیری مجدد نانوفیلتر لیفی تهیه شده از دیگر قابلیت های نانوفیلتر حاوی چارچوب آلی-فلزی تهیه شده توسط این محققان

بوده است. بکارگیری نانوالیاف مغزی-پوسته پلی‌اکریل‌ونیتریل حاوی چارچوب آلی-فلزی برپایه روی ZIF به منظور حذف ذرات معلق هوا نیز مطالعه گردید. برای این منظور از روش الکتروسیسی هم‌محور استفاده شد (کرک و همکاران، ۲۰۱۷). استفاده از این روش برای چارچوب آلی-فلزی که برای سنتز نیاز به حرارت ندارند (نظیر ZIF ۶۷ و ZIF ۸) بسیار مناسب و کاربردی می‌باشد. براین اساس چارچوب آلی-فلزی بصورت درجا در حین فرایند الکتروسیسی سنتز می‌شود. فیلتر نانولیفی تولید شده در حذف ذرات با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر نیز بازده بالای ۱/۹۹ درصد با افت فشار کمتر از فیلترهای هپا را نشان داد. فیلترهای تولید شده از قابلیت شستشو و عمر طولانی قابل توجه برخوردار بوده‌اند (لین و همکاران، ۲۰۱۳).

چارچوب‌های آلی-فیزی چندعملی که با ترکیب پیوندهای ناهمگن در یک بیور تشکیل می‌شود، میتواند نمونه‌ای با گزینش پذیری بالایی برای جذب دی‌اکسید کربن باشد. گزینش  $CO_2$ ، ظرفیت و جذب کربن دی‌اکسید نیز میتواند با بهبود سایت‌های باز و فعال فلزی با استفاده از فلزهای گرانبه‌هایی همچون پلاتن افزایش یابد. علاوه بر موضوع اصلاح سطح، تجزیه و تحلیل رفتارهای دینامیکی دی‌اکسید کربن در طیف گسترده‌ای از دما و فشار، در حضور چارچوب‌های آلی-فلزی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. تبدیل و احیای فوتوکاتالیستی  $CO_2$ ، یک فرایند شیمیایی است که باید بهینه سازی شود. از این رو شرایط عملیاتی مانند دما، فشار، غلظت، زمان واکنش، شدت تابش و غیره باید با دقت فراوانی بهینه شود. در این روش نباید فراموش کرد که هدف نهایی از این تحقیقات، توسعه فناوری جذب و تبدیل دی‌اکسید کربن در مقیاس صنعتی است؛ بنابراین همه شرایط عملیاتی و روند کلی فرایند باید معقول و در مقیاس صنعتی امکان پذیر باشد (یوان و همکاران، ۲۰۱۶).

#### ۴- نتیجه‌گیری

امروزه یکی از اساسی‌ترین چالش‌های جوامع بشری، ورود و انتشار بی‌رویه دی‌اکسیدکربن حاصل از احتراق سوخت‌های فسیلی به جو است؛ لذا در سال‌های اخیر محققان در تلاش اند برای توسعه انرژی‌های تجدیدپذیر بوده اند. در این میان احیای فوتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن به عنوان یکی از راهکارهای مناسب برای تامین انرژی در آینده است که همزمان از راه مصرف دی‌اکسید کربن اثرات منفی گازهای گلخانه‌ای را نیز کاهش می‌دهد. چارچوب‌های آلی-فلزی به دلیل دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فرد مانند ساختار نواری و الکترونی، قابلیت تنظیم بودن میزان جذب نور و نیز جذب بالای دی‌اکسید کربن به عنوان فوتوکاتالیست در فرایند تبدیل دی‌اکسید کربن به مواد با ارزش، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. با این حال همچنان راه زیادی برای دستیابی به فوتوکاتالیست‌ها کارآمدتر در پیش است. بر این اساس باتوجه به مزایای بکارگیری نانوفیلتراسیون در صنایع مختلف و پتانسیل‌های بالقوه نانوساختارهای اشاره شده، لزوم دستیابی به فناوری تولید و توسعه نانوفیلترهای با قابلیت حذف آلاینده‌های خطرناک نظیر گازهای شیمیایی و ذرات جامد معلق که از کارایی بالا و طول عمر زیاد برخوردار باشد ضروری به نظر می‌رسد. با توجه به بررسی‌های صورت گرفته در پژوهش حاضر و نتایج ارائه شده مشخص گردید که بکارگیری نانوفیلترهای مبتنی بر چارچوب‌های آلی-فلزی می‌تواند بعنوان گزینه اصلی به منظور طراحی سامانه‌های فیلتراسیون در رفع آلودگی هوا و تجزیه عوامل آلاینده شیمیایی به ترکیبات بی‌خطر مطرح باشند.

#### منابع

- [1] Shown, I., Hsu, H. -C., Chang, Y. -C., Lin, C. -H., Roy, P. K., Ganguly, A., Wang, C. -H., Chang, J.-K., Wu, C.-I., Chen, L.-C., Chen, K.-H., "Highly Efficient Visible Light Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to Hydrocarbon Fuels by Cu-Nanoparticle Decorated Graphene Oxide", *Nano Letters*, 14: pp. 6097–6103, (2014).
- [2] Izumi, Y., "Recent advances in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond", *Coordination Chemistry Reviews*, 257: pp. 171–186, (2013).
- [3] Corma, A., Garcia, H., "Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> for fuel production: Possibilities and challenges", *Journal of Catalysis*, 308: pp. 168–175, (2013).
- [4] Schoedel, A., Ji, Z., Yaghi, O. M., "The role of metal-organic frameworks in a carbon-neutral energy cycle", *Nature Energy*, 1: pp. 16034, (2016).
- [5] Zhou, H. -C. "Joe", Kitagawa, S., "Metal-Organic Frameworks (MOFs)", *Chemical Society Reviews*, 43: pp. 5415–5418, (2014).
- [6] Hiroyasu, F., E., C. K., Michael, O., M., Y. O., "The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks", *Science*, 341: p. 1230444, (2013).
- [7] Coudert, F. -X., Fuchs, A. H., "Computational characterization and prediction of metal-organic framework properties", *Coordination Chemistry Reviews*, 307: pp. 211–236, (2016).

- [8] Yuan, Z., Eden, M. R., Gani, R., "Toward the Development and Deployment of Large-Scale Carbon Dioxide Capture and Conversion Processes", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55: pp. 3383–3419, (2016).
- [9] Xu, H.-Q., Hu, J., Wang, D., Li, Z., Zhang, Q., Luo, Y., Yu, S. -H., Jiang, H. -L., "Visible-Light Photoreduction of CO<sub>2</sub> in a Metal–Organic Framework: Boosting Electron–Hole Separation via Electron Trap States", *Journal of the American Chemical Society*, 137: pp. 13440–13443, (2015).
- [10] Ullah, S., Shariff, A. M., Bustam, M. A., Elkhalfah, A. E. I., Murshid, G., Riaz, N., Shimekit, B., "Effect of Modified MIL-53 with Multi-Wall Carbon Nanotubes and Nanofibers on CO<sub>2</sub> Adsorption", *Applied Mechanics and Materials*, 625: pp. 870–873, (2014).
- [11] Crake, A., Christoforidis, K. C., Kafizas, A., Zafeiratos, S., Petit, C., "CO<sub>2</sub> capture and photocatalytic reduction using bifunctional TiO<sub>2</sub>/MOF nanocomposites under UV–vis irradiation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 210: pp. 131–140, (2017).
- [12] Lin, L. -C., Kim, J., Kong, X., Scott, E., McDonald, T. M., Long, J. R., Reimer, J. A., Smit, B., "Understanding CO<sub>2</sub> Dynamics in Metal–Organic Frameworks with Open Metal Sites", *Angewandte Chemie International Edition*, 52: pp. 4410–4413, (2013).
- [13] Shigemasa, Y.; Minami, S.; *Biotechnol Genet Eng Rev.* 13, 383-420, 1996.
- [14] Chakraborty, M.; Ghosh, A.; Ghosh, U.U.; Dasgupta, S.; *Engineering Science Fundamentals* 1, 162-169, 2015.
- [15] Sadiq, A.C.; Olasupo, A.; Ngah, W.S.W.; Rahim, N.Y.; and Suah, F.B.M.; *International Journal of Biological Macromolecules* 191, 1151-1163, 2021.