

برداشت رطوبت اتمسفر با استفاده از چارچوب فلز-آلی بر پایه‌ی آلومینیوم

رضا قاسم زاده، آیدا نقوی خسمخی، فرشته رئوف*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده



واژه‌های کلیدی:

جذب، برداشت آب اتمسفر،
چارچوب فلز-آلی،
آلومینیوم فومارات

Keywords:

Adsorption;
Atmospheric water
harvesting;
Metal-organic framework;
Aluminum fumarate

دریافت: ۱۴۰۳/۰۷/۱۴

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۱۷

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

با افزایش دمای زمین و کمبود منابع آب شیرین بر روی این کره‌ی خاکی، بخار آب موجود در اتمسفر به یک منبع آب جایگزین تبدیل شده است. در دهه‌های اخیر برای برداشت این رطوبت و تبدیل آن به آب شیرین جاذب‌های متنوعی معرفی شده است. چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) بر پایه‌ی آلومینیوم به عنوان دسته‌ای از مواد جاذب، با ویژگی‌های منحصر به فرد توجه زیادی را در این مورد به خود جلب کرده‌اند. به دلیل فراوانی فلز آلومینیوم و همچنین دیگر ویژگی‌های آن مانند پایداری بالا در مقابل آب، غیرسمی بودن و در دسترس و ارزان بودن این ماده انتخاب شد. این ساختارها از اتصال یون‌های فلزی با پیونددهنده‌های آلی به صورت شبکه‌هایی با تخلخل و مساحت سطح بالا تشکیل شده‌اند. چارچوب فلز-آلی انتخابی در این مقاله جاذب آلومینیوم فومارات بود که به روش حلال گرمایی سنتز شد. سپس مشخصه‌یابی آن با روش‌های FTIR, XRD, SEM-EDX و BET صورت گرفت. در این مطالعه، آزمایش جذب رطوبت این ساختار با ۱ گرم پودر آلومینیوم فومارات در دمای ۳۰-۲۵ درجه سلسیوس و رطوبت نسبی ۸۰-۴۰ در شهرهای رشت اندازه‌گیری شد. ظرفیت جذب رطوبت در رشت به طور میانگین 290.4 (mg/g) به دست آمد، در حالی که در اردستان با اقلیم خشک‌تر، ظرفیت جذب رطوبت با میانگین 116.3 (mg/g) متغیر بود. برای توصیف رفتار جذب آب، پنج مدل، از جمله لانگمویر، فروندلیچ، سیس، دوینین رادشکوویچ، فرنکل-هالسی-هیل برای ایزوترم جذب رطوبت ارزیابی شدند. به طور کلی، تمامی مدل‌ها برازش مناسبی با داده‌های تجربی نشان دادند، به طوری که مقادیر ضریب تعیین (R^2) در رگرسیون خطی بیش از ۰.۹ بودند. با این حال، تبدیل معادلات ایزوترم غیرخطی به فرم‌های خطی می‌تواند به طور ضمنی ساختار خطا را تغییر داده و منجر به نقض مفروضات نرمال بودن و یکنواختی واریانس خطا شود. برای جلوگیری از این نقص، از شش پارامتر آماری دیگر برای ارزیابی خوب بودن نتایج برازش برای مدل‌های مختلف استفاده می‌شود. مطالعات مقایسه نشان می‌دهد که مدل سیس ۳ پارامتری بهترین مدل برای پیش‌بینی ایزوترم‌های بخار آب در این جاذب است. فرآیند جذب دینامیکی آب روی آلومینیوم فومارات را می‌توان به خوبی با مدل‌های نیروی محرکه خطی و شبه مرتبه دوم توصیف کرد که با در نظر گرفتن رفتار جذب (نک لایه، چندلایه و جذب خوشه‌ای)، توزیع آب در منافذ مورد بحث قرار می‌گیرد که می‌تواند مرجعی برای تحلیل نظری نسبت جذب فیزیکی و شیمیایی باشد.

*E-mail: f.raouf@guilan.ac.ir

*عهددار مکاتبات

رجاع: رضا قاسم زاده، آیدا نقوی خسمخی، فرشته رئوف، برداشت رطوبت اتمسفر با استفاده از چارچوب فلز-آلی بر پایه‌ی آلومینیوم، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳): ۴۴، ۱۰۱ تا ۱۱۹ (۱۴۰۴).

مقدمه

از گذشته تاکنون آب به عنوان حلالی بی‌خطر برای محیط‌زیست و جانداران شناخته شده است اما توزیع نابرابر آب شیرین، چالشی اساسی برای بشر در قرن حاضر ایجاد کرده است [۱]. به طور کلی، از مجموع آب روی زمین تنها ۲/۵٪ شیرین است که بخش اعظم آن (۶۸/۷٪) در یخچال‌ها ذخیره شده است. در نتیجه، مقدار آب شیرین قابل دسترسی مستقیم در رودخانه‌ها و دریاچه‌ها بسیار محدود است (۰/۴٪). با توجه به اینکه دو سوم جمعیت جهان دچار تنش آبی هستند، احتمالاً این منابع موجود برای تأمین نیازهای آینده کافی نخواهند بود [۲]. اگرچه تبدیل آب شور دریاها و اقیانوس‌ها از طریق نمک‌زدایی امکان‌پذیر است اما نیازمند زمان و هزینه‌ی بسیار بالایی خواهد بود. همچنین به فرآیندهایی با مصرف انرژی قابل توجه برای تولید آب آشامیدنی باکیفیت نیاز دارد [۳]. در این میان، بهره‌گیری از بخار آب موجود در اتمسفر به عنوان منبعی جایگزین، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [۴]. اتمسفر زمین، حاوی حدود ۱۰٪ از کل منابع آب شیرین است که معادل ۱۳۰۰۰ کیلومتر مکعب آب در هر زمان است. این منبع آب می‌تواند بخشی از نیاز آب در بخش‌های شرب، کشاورزی و حتی صنعتی را تأمین کند [۵]. تا کنون، روش‌های متعددی برای جمع‌آوری آب از هوا، مانند جمع‌آوری مه و شبنم مورد بررسی قرار گرفته‌اند که هرکدام دارای محدودیت‌هایی هستند. جمع‌آوری مه نیازمند رطوبت نسبی بالا و بادهای ملایم است و برای مناطق گرم و خشک مناسب نیست [۶-۸]. در جمع‌آوری شبنم، با خنک کردن هوا تا زیر نقطه شبنم، بخار آب موجود در هوا به مایع تبدیل می‌شود. این روش به فصول و مناطق جغرافیایی وابسته است و به انرژی زیادی برای خنک‌سازی و تراکم نیاز دارد [۹-۱۳]. در مقابل، برداشت آب از اتمسفر مبتنی بر جذب (AWH^۱) روشی نویدبخش است [۶، ۷]. این روش بر اساس جذب بخار آب توسط مواد جاذب عمل می‌کند و در شرایط رطوبت نسبی پایین نیز کارایی دارد. در نهایت از طریق فرآیند رهاسازی توسط انرژی‌های ورودی، آب برداشت شده را می‌توان به طور موثر جمع‌آوری کرد و از تجمع کافی رطوبت بهره‌مند شد [۱۴]. AWH با ایجاد محیطی با رطوبت محلی بالا در اطراف جاذب، نقطه شبنم را افزایش می‌دهد و مصرف انرژی را کاهش می‌دهد [۱۶، ۱۷]. این امر، AWH را به گزینه‌ای مناسب برای مناطق خشک تبدیل می‌کند. در میان جاذب‌های گوناگون، ژل‌های سیلیکا به دلیل پیوند هیدروژنی قوی با آب و در دسترس بودن، کاربرد فراوانی دارند، اما ظرفیت جذب پایینی دارند [۱۸]. ژئولیت‌ها با ساختار متخلخل و مکان‌های فلزی باز، ظرفیت جذب و سینتیک جذب سریعی دارند، اما استفاده مجدد از آن‌ها دشوار و انرژی‌بر است [۱۹]. یک جاذب ایده‌آل باید پایداری بالا، ظرفیت جذب زیاد، سینتیک جذب

و واجد سریع و دمای بازسازی پایین داشته باشد [۲۰]. چارچوب‌های فلز-آلی (MOF) به عنوان جاذب‌های متخلخل در این زمینه مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۱، ۲۲]. این مواد کریستالی از اتصال واحدهای ساختمانی ثانویه آلی و معدنی (SBU) با پیوندهای قوی تشکیل شده‌اند [۲۳]. با افزودن گروه‌های عاملی به اتصال‌دهنده‌ها، می‌توان خواص MOF‌ها را برای کاربردهای خاص تنظیم کرد. MOF‌ها در زمینه‌های مختلفی از جمله ذخیره‌سازی و جداسازی گاز [۲۴، ۲۵]، حسگرهای الکتروشیمیایی [۱۵]، کاتالیزور [۲۶]، دارورسانی [۲۷] و زیست‌پزشکی [۲۸] کاربرد دارند. تخلخل بالا، سطح ویژه بزرگ و انعطاف‌پذیری ساختاری، MOF‌ها را به گزینه‌ای مناسب برای جذب رطوبت تبدیل کرده است [۲۹]. مطالعات متعددی در زمینه استفاده از جاذب‌ها برای برداشت آب انجام شده است. لیو و همکاران دستگاه جذب رطوبت هوا به آب را طراحی و آزمایش کردند و دریافتند که جاذب‌های کامپوزیتی با ماده میزبان ACF عملکرد خوبی دارند. میزان آب شیرین تولید شده ۰/۴۱۲ کیلوگرم آب بر کیلوگرم جاذب پس از شش ساعت دفع بود [۱]. کیم و همکاران دستگاهی را براساس چارچوب متخلخل فلز-آلی MOF-801 طراحی کردند. آن‌ها با ساخت این دستگاه قادر بودند آب را از جو در شرایط محیطی جذب کنند. این دستگاه قادر بود روزانه ۲/۸ لیتر آب به ازای هر کیلوگرم MOF در سطوح رطوبت نسبی کمتر از ۲۰ درصد جمع‌آوری کند [۱۴]. کالبرگر و همکاران کامپوزیتی از آلژینات و کلسیم کلرید ارائه کردند که قادر بود رطوبت بالایی را جذب کند. آن‌ها توانستند ۹۰ درصد آب جذب شده را در ۱۰۰ °C آزاد کنند و در دمای ۱۵۰ °C به دفع کامل دست یابند [۱۶]. ژوو و همکاران MIL-101(Cr) را سنتز کردند که به عنوان یک جاذب با کارایی بالا برای برداشت آب استفاده شد. روش‌های آزمایشی اندازه‌گیری چرخه‌ای جاذب MIL-101 (Cr) در محیط با دمای ۳۵ °C و رطوبت ۸۰٪ در طی ۱۰ چرخه‌ی جذب و واجد صورت گرفت و پس از اشباع تا دمای ۱۴۰ °C حرارت داده شد تا بخار آب جذب شده پس از فرآیند جذب حذف شود [۱۷]. بیلماز و همکاران کامپوزیت پلیمر-MOF بهینه‌سازی شده با نانوذرات MIL-101 (Cr) را گزارش کردند. PC-MOF بهینه شده مقدار آبی را که پس از ۱۲ ساعت جذب در رطوبت نسبی ۹۰٪ جمع‌آوری می‌کرد در نهایت با راندمان تحویل مایع ۷۱٪ آزاد می‌کرد [۱۸]. آن و همکاران MOF اصلاح‌شده با نمک رطوبت‌سنجی (CaCl₂@MOF-808-11.8) را سنتز کردند که جذب آب عالی را نشان داد. آن‌ها با انجام یک آزمایش برداشت آب در فضای باز نشان دادند که این کامپوزیت می‌تواند روزانه ۱/۸ کیلوگرم آب به ازای هر کیلوگرم ماده را تنها با استفاده از یک سیستم منبع تغذیه خورشیدی جمع‌آوری کند [۱۹].

(۱) Atmospheric water harvesting

(۲) Secondary building unit

خلوص ۹۹٪، دی متیل فرمامید (DMF) با درجه خلوص ۹۸٪، متانول (C₃OH) با درجه خلوص ۹۹/۹٪ و فرمیک اسید (HCOOH) با درجه خلوص ۹۸-۱۰۰٪ از شرکت مرک آلمان و استون (C₃H₆O) با درجه خلوص ۹۹٪ از شرکت قطران شیمی ایران تهیه شدند.

دستگاه‌ها

طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) توسط دستگاه با مدل JASCO 4700 spectrometer ساخت کشور ژاپن، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) با دستگاه مدل PW1800 PHILIPS ساخت کشور هلند، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از دستگاه Quantum2000 ساخت شرکت FEI آمریکا، آنالیز طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX-MAP) توسط دستگاه با مدل Nanosem 450 ساخت آمریکا و آنالیز سطح‌سنجی به روش ایزوترم جذب و واجذب گاز نیتروژن (N₂)، به وسیله‌ی دستگاه BELSORP مدل MINI2 از کشور ژاپن انجام شدند.

خطای دستگاه‌ها

در این مطالعه، آنالیزهای مختلفی با استفاده از دستگاه‌های پیشرفته انجام شدند که هر کدام خطاهای اندازه‌گیری خاص خود را دارند: طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) با دقت طول موج $1 \text{ cm}^{-1} \pm 0.1$ نسبت سیگنال به نویز ۱: ۴۰۰۰۰۰ و قدرت تفکیک $1 \text{ cm}^{-1} \pm 0.25$ ؛ آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) با خطای زاویه‌ای (۲θ) $0.02 \pm$ درجه، خطای شدت ۱-۲٪ و قدرت تفکیک ۰/۱ درجه؛ تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با قدرت تفکیک ۱-۳ نانومتر، خطای بزرگنمایی ۲-۳٪ و خطای اندازه‌گیری ابعاد 1 ± 5 نانومتر؛ آنالیز طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX-MAP) توسط با قدرت تفکیک انرژی ۱۵۰-۱۳۰ eV، حساسیت تشخیص عناصر ۱-۱٪ وزنی و خطای کمی ۱-۵٪؛ و آنالیز سطح‌سنجی به روش ایزوترم جذب و واجذب گاز نیتروژن (N₂) با خطای اندازه‌گیری حجم ۰/۵٪، خطای فشار ۰/۳٪، خطای محاسبه سطح ویژه ۳-۵٪ و دقت اندازه‌گیری منافذ $0.3 \pm$ نانومتر انجام شدند که البته تمامی این مقادیر خطا به شرایط کالیبراسیون، سرویس‌های دوره‌ای و عمر هر دستگاه بستگی دارد.

سنتز آلومینیوم فومارات

مخلوطی از ۲/۴۵ گرم آلومینیوم کلرید شش آب (AlCl₃ · 6H₂O)، ۰/۷ گرم فوماریک اسید (C₄H₄O₄)، ۲۵ میلی لیتر دی متیل فرمامید (DMF) و ۱۵ میلی لیتر فرمیک اسید (HCOOH) در یک شیشه پیرکس در بسته اضافه و حل شدند. سوسپانسیون در دمای ۱۳۰ °C

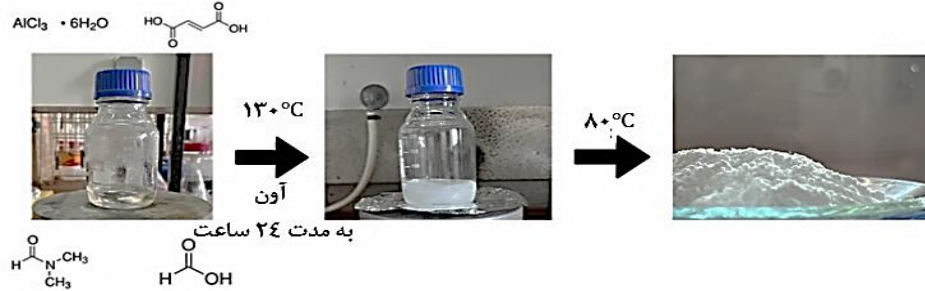
اگرچه روش‌های مختلفی برای برداشت رطوبت از هوا توسعه یافته‌اند، اما هر کدام با محدودیت‌هایی روبرو هستند. مطالعات قبلی روی چارچوب‌های فلز-آلی نیز اغلب به ظرفیت جذب بالا، اما سینتیک جذب آهسته و یا پایداری کم اشاره کرده‌اند. در این پژوهش، با تمرکز بر چارچوب فلزی-آلی آلومینیوم فومارات^۱، به بررسی پتانسیل این ماده در غلبه بر این محدودیت‌ها می‌پردازیم. تمرکز ویژه‌ای که بر روی استفاده از این چارچوب فلز-آلی صورت گرفته به دلیل استفاده از فلز فراوان آلومینیوم به‌عنوان جزء معدنی جذاب و ویژگی‌های شگفت‌انگیز آن مانند پایداری بالا در مقابل آب، غیرسمی بودن و در دسترس بودن با هزینه کم است [۲۰]. از سوی دیگر، پیوندهای فومارات به عنوان اتصال‌دهنده یکی از ارزان‌ترین و غیرسمی‌ترین پیونددهنده‌ها در مقایسه با سایر پیونددهنده‌ها است [۲۱]. این چارچوب فلز-آلی توانایی جذب آب بسیار خوبی دارد. اما مدت زمان سنتز این ماده به حدود چهار روز نیاز دارد. برای کاهش مدت زمان سنتز آلومینیوم فومارات، در این مقاله، تعدیل‌کننده به فرآیند سنتز اضافه می‌شود. دلیل این به کارگیری کاهش چشمگیر تجمع کریستال‌ها و بهبود خواص ایزوترم و سینتیک جذب بهتر بود [۲۲]. همچنین وجود تعدیل‌کننده پیچیدگی‌های فرآیند سنتز را کاهش داده و میزان بلورینگی ساختار را افزایش می‌دهد و حتی باعث کاهش زمان سنتز آلومینیوم فومارات می‌شود [۲۳]. ساختار متخلخل و گروه‌های عاملی خاص چارچوب فلز-آلی آلومینیوم فومارات، انتظار می‌رود که ظرفیت جذب بالا، سینتیک جذب سریع، پایداری عالی در شرایط مختلف و دمای بازسازی پایین را فراهم کند. هم‌چنین این مطالعه به جزئیات روش‌شناسی تجربی، از جمله تکنیک‌های سنتز و خصوصیات بکار رفته می‌پردازد. بخش‌های بعدی به تجزیه و تحلیل ایزوترم‌های جذب آب و سینتیک، با بحث در مورد پیامدهای یافته‌ها می‌پردازند. به منظور ارزیابی مدل‌های ایزوترم مختلف، علاوه بر ضریب تعیین (R²) از شش معیار شامل میانگین انحراف مطلق (AAD)، میانگین مربعات خطا (MSE)، خطای استاندارد برآورد (SEE)، حداقل مجموع مربع کای (χ²) استفاده شد. این ویژگی‌ها به طور خاص به رفع کمبودهای تحقیقات قبلی کمک می‌کند و راه حلی نوآورانه برای جهت‌گیری‌های تحقیقاتی آینده در زمینه بهینه‌سازی چارچوب‌های فلز-آلی برای کاربردهای جذب آب ارائه می‌دهد.

بخش تجربی

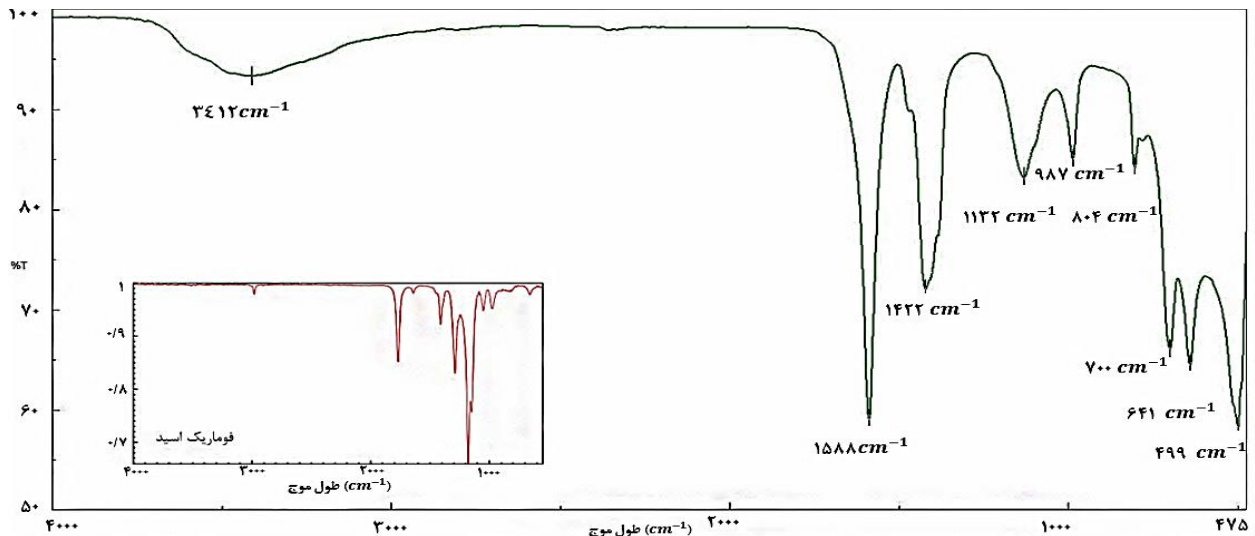
مواد

در این پژوهش، آلومینیوم کلرید شش آب (AlCl₃ · 6H₂O) از شرکت سیگما آلد ریچ آمریکا، فوماریک اسید (C₄H₄O₄) با درجه

(1) Aluminum fumarate



شکل ۱ - مراحل سنتز پودر آلومینیوم فومارات



شکل ۲ - نتایج طیف سنجی مادون قرمز فوریه پودر آلومینیوم فومارات

حذف شد. همچنین ارتعاشات گسترده‌ای در محدوده $3600-3200 \text{ cm}^{-1}$ قابل مشاهده است که نشان‌دهنده ارتعاشات کششی آب یا گروه‌های OH - در نمونه‌های سنتز شده بود [۲۴].

آنالیز پراش پرتو ایکس پودری

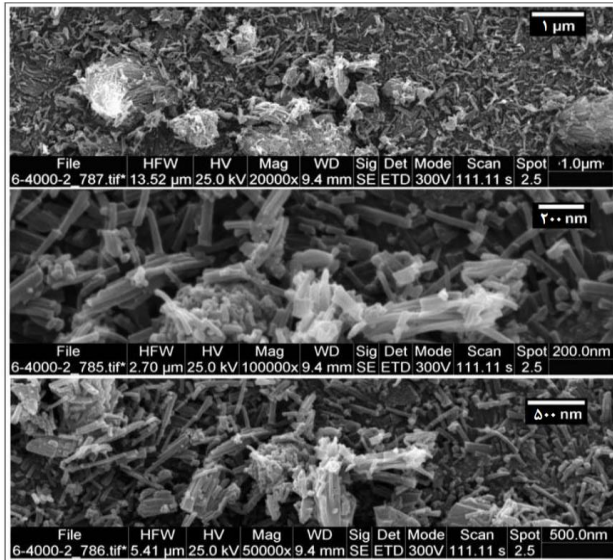
نمودار پودر پراش پرتو ایکس (PXRD) آلومینیوم فومارات مدوله شده با فرمیک اسید در شکل ۳ نشان داده شده است. نانوذرات آلومینیوم فومارات دارای یک پیک شدید در $2\theta = 10.3^\circ$ و چهار پیک به خوبی تفکیک شده در 21.1° ، 31.8° و 42.9° درجه هستند و با شدت ساختار آلومینیوم فومارات نمونه مرجع [۲۵] مطابقت دارد که سنتز موفقیت آمیز این نانوذرات را تایید می‌کند. وجود قله‌های تیز در شکل ۳ نشان دهنده درجه بالای بلورینگی برای نانوذرات آلومینیوم فومارات می‌باشد. هم چنین شدت پیک‌ها دلالت بر ساختار منظم و بلوری این ساختار دارد. اندازه بلورک‌های آلومینیوم فومارات با استفاده از فرمول دبی-شرر ($D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$) محاسبه شد، که در آن D اندازه بلور، λ طول موج اشعه ایکس (1.5406 \AA آنگستروم)، θ زاویه براگ بر حسب رادیان، و β پهنای کامل در نصف حداکثر پیک (ارتفاع) بر حسب رادیان است. اندازه بلورک‌های محاسبه شده

به مدت ۲۴ ساعت گرم شد. مخلوط به دست آمده از طریق روش گریز از مرکز جدا و مواد سفید رنگ که از طریق سنتز تولید شده بودند، با استون ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) و متانول ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) در دو مرحله شسته شدند. سپس این مواد پودری در دمای 80°C در آون خشک و در نهایت، با گرم کردن آنها در خلاء به مدت سه ساعت در دمای 150°C فعال شدند. شکل ۱ نشان‌دهنده خلاصه‌ای از مراحل سنتز پودر آلومینیوم فومارات است.

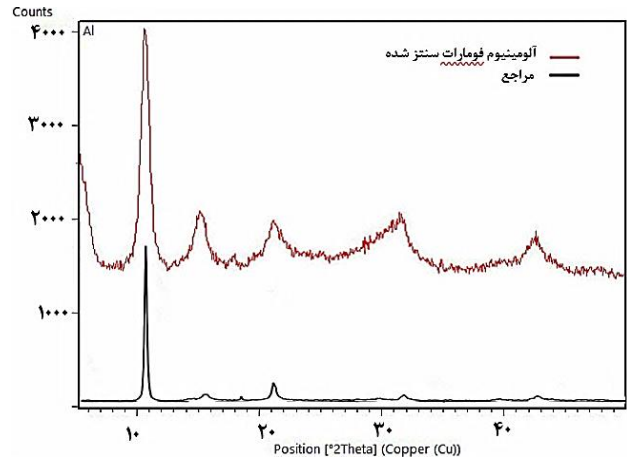
نتایج و بحث

طیف سنجی مادون قرمز فوریه

برای مطالعه اطلاعات گروه‌های عاملی و تعیین ساختار ترکیبات آلی از طیف سنجی مادون قرمز فوریه (FT-IR) استفاده شد. با توجه به شکل ۲، پیک در $3412-3000 \text{ cm}^{-1}$ و $1588-1422 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش خمشی و کششی Al-OH بود. نوارهای 1588 cm^{-1} و 1422 cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده کشش متقارن و نامتقارن گروه‌های کربوکسیلیک در فومارات می‌باشد. مقایسه بین طیف Al-fum و اسید فوماریک نشان داد که پیک در 1675 cm^{-1} ، که مربوط به ارتعاش کششی اسیدهای کربوکسیلیک آزاد در ساختار اسید فوماریک بود، در طیف Al-fum

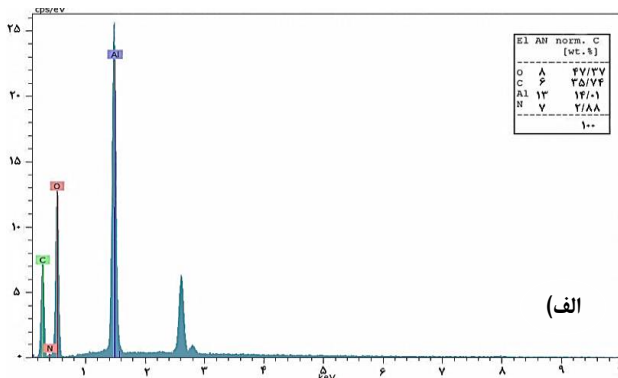


شکل ۴- تصاویر SEM پودر آلومینیوم فومارات در سه بزرگنمایی مختلف

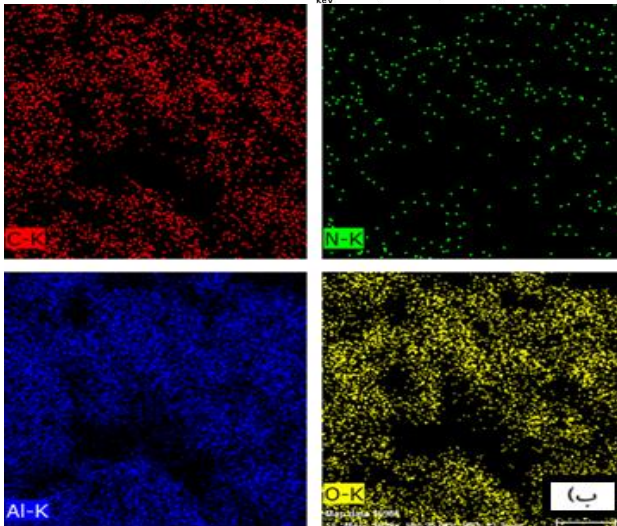


شکل ۳- الگوهای تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس کریستال‌های آلومینیوم فومارات

برای آلومینیوم فومارات ۷,۲۲ آنگستروم بود. این نتایج، سنتز موفقیت‌آمیز آلومینیوم فومارات را با خلوص و بلورینگی بالا تأیید می‌کند.



(الف)



شکل ۵ - (الف) تجزیه و تحلیل EDX آلومینیوم فومارات، (ب) تجزیه و تحلیل نگاشت عنصری آلومینیوم فومارات

جدول‌بندی شده است. برای روشن شدن بهتر حضور نانوذرات آلومینیوم فومارات، تحلیل نگاشت عنصری نیز برای این ماده انجام شده است و نتایج در شکل ۵ (ب) نشان داده شده است.

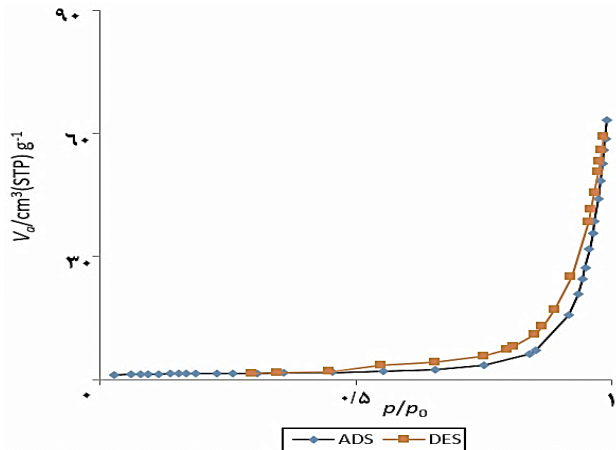
میکروسکوپ الکترونی روبشی- طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس

برای مشاهده ریخت‌شناسی چارچوب فلز-آلی آلومینیوم فومارات، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از آن گرفته و در شکل ۴ ارائه شد. همانطور که مشاهده می‌شود، آلومینیوم فومارات از توده‌های رشد یافته ذرات با اندازه‌های مختلف تشکیل شده است. علاوه بر این، نشان می‌دهد که کریستال‌ها به شکل میله‌ای و با قطر بسیار نازک هستند. مقیاس‌های موجود در تصاویر نشان می‌دهد که واحدهای ساختاری اولیه، نانومیله‌هایی با ریخت‌شناسی یک بعدی هستند که دارای قطر نسبتاً یکنواخت (۳۵-۱۰ نانومتر) و طول متغیر (۲۲۰-۳۰ نانومتر) می‌باشند، به گونه‌ای که نسبت طول به قطر ۲ تا ۸ ایجاد می‌کنند. این نانوساختارها طی فرآیند سنتز، آرایش‌های خودتجمعی تشکیل داده و به صورت تجمعات توده‌های رشد یافته با قطر ۲۰۰-۷۰۰ نانومتر سازمان یافته‌اند که این تجمعات نیز، ساختارهای ثانویه میکرومتری با ابعاد ۱/۵-۰/۸ میکرومتر را تشکیل می‌دهند. این آرایش فضایی چند جهتی نانومیله‌ها منجر به ایجاد شبکه‌ای از کانال‌های میکرو و مزوخرم‌های شده است. توزیع اندازه ذرات و ریخت‌شناسی مشاهده شده، تأییدکننده پارامترهای بهینه‌شده در پروتکل سنتز و نقش مؤثر عوامل کنترل‌کننده رشد بلور در شکل‌گیری این نانوساختار منظم می‌باشد.

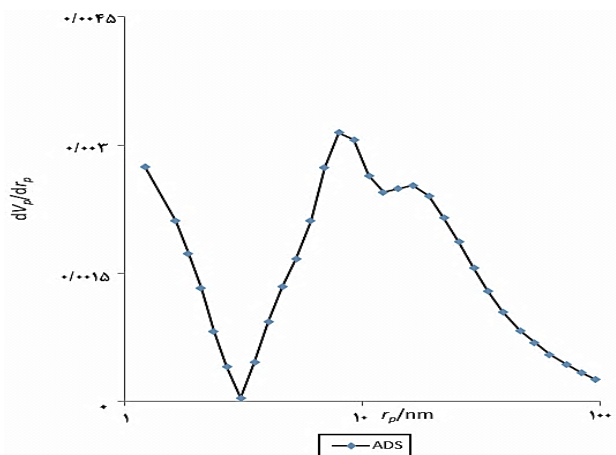
نتایج طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX-MAP) در شکل ۵ (الف) آورده شده است. سیگنال‌های شناسایی شده وجود یون‌های آلومینیوم را به عنوان عنصر اصلی نانوذرات آلومینیوم فومارات تأیید می‌کند. در مقایسه، سیگنال‌های ضعیف‌تر مانند اکسیژن، کربن و نیتروژن که با عناصر آلومینیوم فومارات مطابقت دارند نیز در این شکل قابل مشاهده است. درصد وزنی و عدد اتمی این عناصر در شکل ۵ (الف)

جدول ۱ - نتایج آنالیز ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن برای آلومینیوم فومارات

مرجع	متوسط اندازه منافذ (nm)	حجم منافذ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	سطح ویژه ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	نوع چارچوب فلز-آلی
این مطالعه	۲۳/۷۲۷	۰/۰۹۶۹	۳۲/۱۹۹	آلومینیوم فومارات
[۲۶]	۳/۵	۰/۶۲	۲۰۵	آلومینیوم فومارات نمونه مرجع



شکل ۵ - نمودار ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن برای آلومینیوم فومارات



شکل ۶ - توزیع اندازه منافذ محاسبه شده با روش BJH

ساختار آلومینیوم فومارات زنجیره‌های مارپیچ را با هشت ضلعی AlO_6 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2) \cdot n\text{H}_2\text{O}]_m$ ارائه می‌دهد. به شکل ساختار ترنس نشان می‌دهند که در آن گوشه‌های مشترک هیدروکسیل‌های OH یا اتم‌های اکسیژن از گروه‌های کربوکسیلات مولکول‌های پیوند دهنده آلی هستند. گروه‌های $\text{Al}-\text{OH}-\text{Al}$ به قسمت فومارات متصل می‌شوند تا کانال‌های لوزی شکلی را تشکیل دهند که از نظر ساختاری شبیه MIL-53 است و گروه‌های ترفتالات با پیوندهای فومارات جایگزین شدند [۲۷]. اتصال آلومینیوم از طریق پیوندهای فومارات که به عنوان حالت پل دوزی بین دو مرکز آلومینیومی مجاور، از طریق بازوهای کربوکسیلات منجر به تولید

نقشه برداری EDX یک تحلیل ارزشمند است که می‌تواند توزیع عنصری را نشان دهد و هر نقشه رنگی گسترش یک جزء خاص را نشان می‌دهد. بدیهی است که نقشه‌برداری آلومینیوم (نقاط آبی) با نانوذرات آلومینیوم فومارات مطابقت دارد و رنگ‌های قرمز، زرد و سبز به ترتیب عناصر کربن، اکسیژن و نیتروژن را شناسایی می‌کنند.

آنالیز اندازه‌گیری سطح ویژه

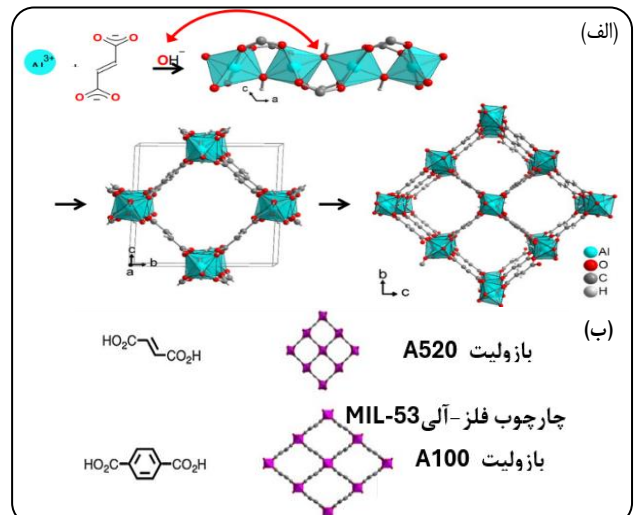
ساختار متخلخل آلومینیوم فومارات سنتز شده با جذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه‌ها در دمای 120°C به مدت ۲ ساعت قبل از اندازه‌گیری جذب نیتروژن گازدایی شدند. همانگونه که در جدول ۱ آورده شده است، مقادیر به دست آمده برای سطح ویژه BET، سطح لانگمویر، حجم منافذ کل و متوسط قطر منافذ به ترتیب عبارتند از: $32/199 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ، $33/878 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ، $0/091 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ و $23/727 \text{ nm}$. عدد BET به دست آمده از مقادیر موجود در مراجع کمتر بود اما میزان عملکرد پودر آلومینیوم فومارات در چندین چرخه‌ی متعدد و همچنین مقدار جذب و واجذب مشابه حاکی از سنتز موفقیت آمیز این پودر بود. در شکل ۶ جذب در ایزوترم برگشت‌پذیر نوع III با فشار نسبتاً بالاتر ($\frac{P}{P_0} > 0/4$) شروع می‌شود. این به دلیل این واقعیت است که نیروهای بین سطح جاذب سنتز شده و مولکول‌های جذب‌شونده به اندازه کافی قوی نیستند که تشکیل یک تک‌لایه را تسهیل کنند. به بیانی دیگر، مکان‌های جذب اولیه از نظر انرژی به اندازه کافی مطلوب نیستند تا جذب را در فشارهای پایین تسهیل کنند. با افزایش فشار، مولکول‌های جذب‌کننده شروع به جمع شدن در اطراف مطلوب‌ترین مکان‌های موجود در سطح جاذب می‌کنند. این مکان‌ها به عنوان مراکز هسته‌زایی برای تشکیل چند لایه عمل می‌کنند، که منجر به یک منحنی محدب می‌شوند. در $0/45 < \frac{P}{P_0} < 0/9$ ، شاخه واجذب به وضوح بالاتر از شاخه جذب بود که در $0/9 < \frac{P}{P_0} < 1$ و به شکل ورقه‌ای انطباقی آنها منجر به حلقه پسماند نوع H_3 و به شکل ورقه‌ای در طبقه بندی IUPAC شد. وقوع حلقه‌های پسماند نشان می‌دهد که چارچوب فلز-آلی مبتنی بر آلومینیوم دارای مزوپوره‌های زیادی است. حجم منافذ BJH چارچوب فلز-آلی مبتنی بر آلومینیوم از $0/0023$ تا $0/0969 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ بود. شکل ۷ توزیع اندازه منافذ آلومینیوم فومارات را نشان می‌دهد. شدت پیک با عرض $7/99 \text{ nm}$ در محدوده مزوحفرات تخمین زده می‌شود. بنابراین، شکل ۷ نشان می‌دهد که آلومینیوم فومارات در محدوده $2-50 \text{ nm}$ اکثریت منافذ را در سراسر سطح خود تشکیل می‌دهد.

ساختار شیمیایی پودر آلومینیوم فومارات

با توجه به شکل ۸، آلومینیوم فومارات به عنوان یک چارچوب فلز-آلی میکرو متخلخل در نظر گرفته می‌شود و همچنین با نام Basolite™ A520 نیز شناخته می‌شود و فرمول شیمیایی

و هر ۳۰ دقیقه تغییر جرم نمونه به عنوان تابعی از زمان ثبت شد. پس از اشباع کامل، نمونه توزین شده و میزان جذب رطوبت بر حسب میلی‌گرم بر گرم محاسبه گردید، سپس نمونه به مدت ۲ ساعت در دمای 80°C در آون قرار داده شد تا فرآیند واجذب کامل شود و چرخه بعدی آغاز گردد. این سیکل‌ها در رطوبت نسبی متغیر بین ۴۰-۸۰٪ و در دمای 30°C - 25°C در فصل بهار و تابستان انجام شد. بر اساس نتایج آزمایش‌های انجام شده، شکل‌های ۹ و ۱۰ رابطه مستقیم بین رطوبت نسبی محیط و ظرفیت جذب رطوبت ماده جاذب را در دو شهر با اقلیم متفاوت نشان می‌دهند. در شهر رشت با اقلیم مرطوب، داده‌های اندازه‌گیری شده در گستره رطوبت نسبی بالاتری قرار داشته و ظرفیت جذب رطوبت به طور میانگین $290/4$ (mg/g) با انحراف معیار $28/7$ و ضریب تغییرات $9/9\%$ به دست آمد، در حالی که در شهر اردستان با اقلیم خشک‌تر، داده‌ها در گستره رطوبت نسبی بین ۴۰٪ تا 59% قرار داشته و ظرفیت جذب رطوبت از 84 تا 138 (mg/g) با میانگین $116/3$ (mg/g) با انحراف معیار $24/43$ و ضریب تغییرات $21/91\%$ متغیر است. در شهر رشت، آزمون در ۳۸ چرخه متوالی انجام شد که این تعداد بالای داده‌ها می‌تواند موجب نمایان‌تر شدن نوسانات طبیعی ظرفیت جذب شود و از این رو، تا حدی به عنوان دلیل آماری برای پراکندگی نسبی بیشتر نسبت به منطقه خشک‌تر تلقی گردد. در مقابل، در اردستان آزمون تنها طی ۸ چرخه صورت گرفته است. آنالیز روند در هر دو شهر نشان می‌دهد که با افزایش رطوبت نسبی، ظرفیت جذب رطوبت ماده جاذب به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد، به طوری که در اردستان با افزایش حدود ۲۰ درصدی در رطوبت نسبی (از ۴۰٪ به ۵۹٪)، میزان جذب رطوبت تقریباً 64% افزایش یافته است. این نتایج نشان‌دهنده انعطاف‌پذیری و کارایی بالای ماده جاذب در شرایط اقلیمی متفاوت است که در چرخه‌های متوالی عملکرد پایداری را نشان داده و برای کاربردهای عملی در هر دو منطقه مرطوب و خشک مناسب می‌باشد.

بازه‌ی کوتاه جذب و واجذب آلومینیوم فومارات را می‌توان یکی از مزیت‌های کلیدی این ماده دانست؛ زیرا از این طریق می‌توان تعداد چرخه‌های قابل توجهی را در طی یک روز ثبت کرد. براساس نمودار BJH، این جاذب در محدوده جاذب‌های مزوپور (قطر $2-50$ نانومتر) قرار می‌گیرد. مولکول‌های آب به طور یکنواخت در منافذ داخلی این ماده تجمع می‌یابند که نشان‌دهنده آب دوستی سطح منافذ داخلی، بدون حضور مکان‌های فلزی غیراشباع است. عموماً برای تسهیل جذب آب در شرایط رطوبت نسبی کم به یک سطح آبدوست نیاز است. معرفی گروه‌های عاملی که بتوانند پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب تشکیل دهند، یک روش رایج برای بهبود آب دوستی سطح جاذب است. ماهیت آبدوست این جاذب به دلیل برهمکنش مولکول‌های آب و گروه‌های هیدروکسیل و همچنین گروه‌های کربوکسیل مربوط به فرمیک اسید موجود در منافذ است. گروه‌های عاملی کربوکسیلیک به‌عنوان دهنده پیوند هیدروژنی عمل می‌کنند.

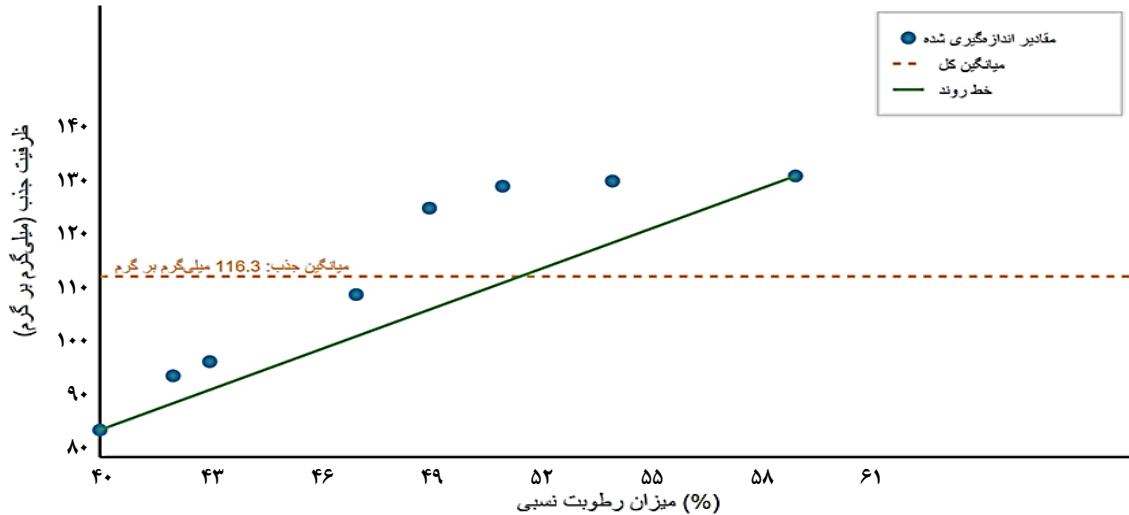


شکل ۸- (الف) بلوک‌های ساختمانی Al^{3+} ، هیدروکسید و آلومینیوم فومارات [۲۸] (ب) نمای ساختار دو چارچوب فلز-آلی میکرو متخلخل آلومینیوم فومارات [۲۹].

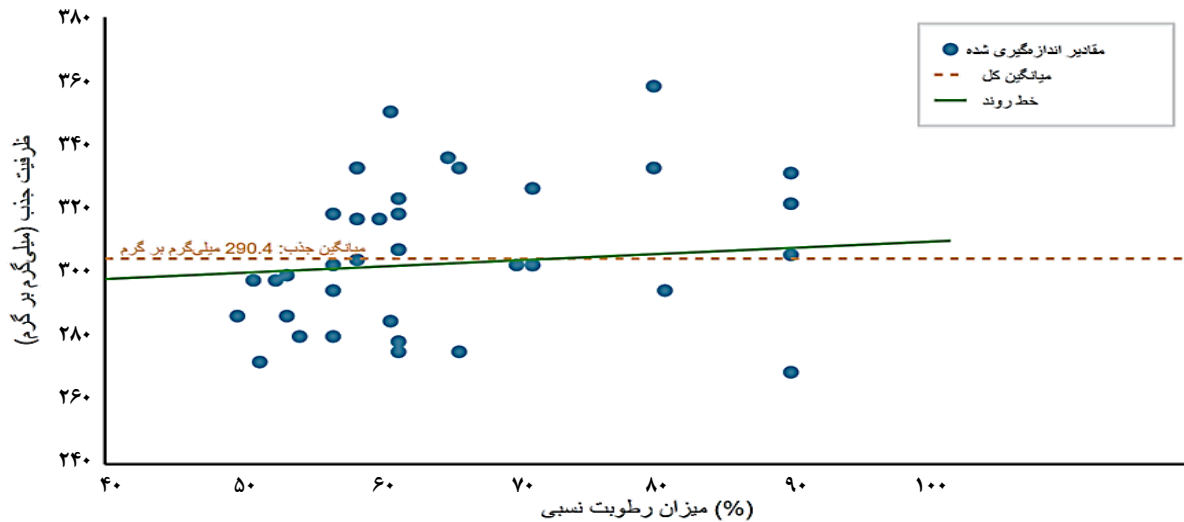
یک شبکه سه بعدی با کانال‌های لوزی شکل می‌شود که موازی با محور زنجیره هستند. از نظر طول لیگاند دی کربوکسیلات، کوچکترین آن مربوط به فوماریک اسید است. ابعاد کانال‌های لوزی شکل $57 \times 610 \text{ \AA}$ است، اما اندازه دهانه آن با حذف گونه‌های مهمان یا گرم شدن تغییر نمی‌کند [۲۵]. این به دلیل ویژگی نسبتاً سفت لیگاند فومارات در مقایسه با ترفتالات است. مورد دوم به داشتن چرخش احتمالی چرخه بنزن در مورد بازوهای کربوکسیلات شناخته شده است، که در مورد گروه فومارات صدق نمی‌کند. آلومینیوم فومارات با پایداری هیدروترمال و سیکنی، دمای واجذب کم و اندازه منافذ بالا به عنوان کاندید خوبی برای جذب رطوبت اتمسفر است [۲۰].

چرخه جذب-واجذب

از ویژگی‌های جاذب مناسب رطوبت، پایداری آن در برابر رطوبت، تنظیم قطر و حجم منافذ است که ارتباط نزدیکی با عملکرد جذب آب دارد. در این مطالعه، اندازه‌گیری تجربی جذب آب روی پودر آلومینیوم فومارات سنتز شده به صورت چرخه‌های جذب-واجذب پیوسته مورد بررسی قرار گرفت. مقدار (g) پودر آلومینیوم فومارات در دو اقلیم متفاوت - شهر رشت (استان گیلان) با رطوبت نسبی بالا و شهر اردستان (استان اصفهان) با رطوبت نسبی پایین - آزمایش شد. ابتدا نمونه جاذب در آون با دمای 100°C به مدت یک ساعت خشک شد تا ناخالصی‌ها حذف شده و به جرم خشک دست یابد. در شهر رشت با اقلیم مرطوب، ماده جاذب تحت ۳۸ چرخه متوالی جذب و واجذب قرار گرفت، در حالی که همین فرآیند برای شهر اردستان با اقلیم خشک‌تر در ۸ چرخه متوالی انجام شد. در هر چرخه، نمونه به مدت ۲ ساعت در شرایط رطوبت نسبی مشخص قرار داده شد (چرخه‌ی جذب بین ساعت ۱۰ تا ۱۲ ظهر صورت می‌گرفت)



شکل ۹ - پراکندگی ظرفیت آب جذب شده آلومینیوم فومارات در رطوبت‌های مختلف در شهر اردستان



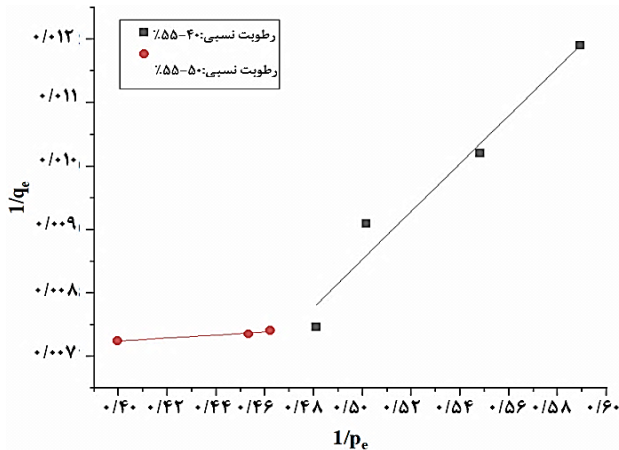
شکل ۱۰ - پراکندگی ظرفیت آب جذب شده آلومینیوم فومارات در رطوبت‌های مختلف در شهر رشت

با قطر بزرگتر از مقدار بحرانی چنین اتفاقی می‌افتد. در این هنگام یک حلقه هیستریزس همیشه بین شاخه‌های جذب و واجذب یافت می‌شود. در منافذ با قطر (D) بزرگ‌تر از میانگین مسیر آزاد مولکول‌های آب، مولکول‌های آب به شکل یک جریان گازی حرکت می‌کنند. برخورد بین مولکول‌های آب بیشتر از برخورد بین مولکول‌های آب و دیواره منافذ است، بنابراین تأثیر ساختار منافذ بر انتشار مولکول آب تقریباً ناچیز است. همانطور که قطر منافذ نسبت به مسیر آزاد متوسط کاهش می‌یابد، مولکول‌های آب تمایل بیشتری به برخورد با دیواره منافذ دارند. در این وضعیت، برخورد بین مولکول‌های آب و منافذ دیوار بر نفوذ غالب خواهد شد. هنگامی که دیواره منافذ میل خوبی نسبت به مولکول‌های آب داشته باشد، انتقال جریان سطحی رخ می‌دهد و سرعت آن عموماً کندتر از انتقال در جریان گاز است. تأثیر جذب سطحی قابل توجه است، در حالی که در ماکرو منافذ، سهم دیواره منافذ در نفوذ محدود است. به طور کلی، انتشار آب محدود می‌شود،

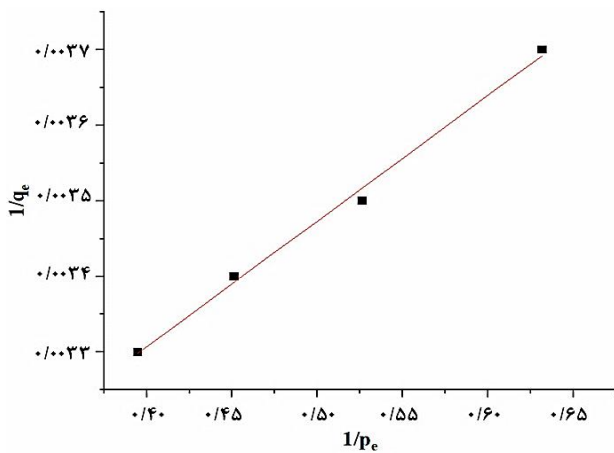
پیوند هیدروژنی دارای انرژی پیوند مناسب (۹٫۷ تا 29.0 (kJ/mol)) است که از قدرت واندروالس ($\sim 7.7 \text{ (kJ/mol)}$) قوی‌تر است اما بسیار کمتر از یک پیوند $O-H$ کاملاً کووالانسی (495.3 (kJ/mol)) است. در منافذ آبدوست، جذب آب با هسته‌زایی ترجیحی در مکان‌های قطبی یا آب دوست آغاز می‌شود و به دنبال آن، اتصال به یکدیگر برای پر کردن منافذ انجام می‌شود. جذب فیزیکی نیروی ضعیف واندروالی را بین سطح جاذب و مولکول‌های جذب شده ایجاد می‌کند. سپس این اتصالات ادامه پیدا می‌کند و جذب خوشه‌ای را در منافذ و اطراف مکان‌های فلزی ایجاد می‌کند. بنابراین، خوشه‌های آب به دنبال هسته‌زایی آب در سایت‌های آبدوست، از جمله مکان‌های فلزی باز و گروه‌های $\mu\text{-OH}$ در SBUs گروه‌های عاملی آب دوست روی پیوند دهنده‌ها هستند [۳۱، ۳۰]. مرحله بعد به پر شدن منافذ بزرگتر اختصاص خواهد یافت. با این حال، افزایش اندازه منافذ ممکن است مکانیسم جذب آب را از پر کردن منافذ به تراکم مویرگی تغییر دهد. درحقیقت، برای منافذ

جدول ۲- نتایج نمودار خطی لانگمویر

محدوده رطوبت (RH%)	دمای محیط (°C)	حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)	ثابت جذب لانگمویر (1/kpa)	ضریب تعیین (R ²)
۴۰-۵۰	۳۰	۱۱۱/۱۱۱	۰/۲۵۵	۰/۹۶۲
۵۰-۵۵	۳۰	۱۵۸/۷۳۰	۲/۶۲۵	۰/۹۵۷
۵۰-۸۰	۲۵	۳۸۴/۶۱۵	۱/۳۶۸	۰/۹۹۲



شکل ۱۲- نمودار خطی لانگمویر، نقاط آبی محدوده رطوبت نسبی ۴۰-۵۰ و نقاط نارنجی محدوده رطوبت نسبی ۵۰-۵۵ در شهر اردستان



شکل ۱۳- نمودار خطی لانگمویر، محدوده رطوبت نسبی ۵۰-۸۰ در شهر رشت

q_m و K_L را می‌توان از شیب $\frac{1}{K_L q_m}$ و عرض از مبدا $\frac{1}{q_m}$ بدست آمده از رابطه خطی بین $\frac{1}{q_e}$ و $\frac{1}{p_e}$ محاسبه کرد [۳۲، ۳۳]. جذب بخار آب معمولاً به دلیل خواص سطحی ناهمگون، جذب چندلایه و تراکم مویرگی در منافذ رفتار پیچیده‌تری از خود نشان می‌دهد. با توجه به جدول ۲ و شکل ۱۲ و ۱۳، ضریب تشخیص با مقدار R^2 بسیار بالا نشان‌دهنده کیفیت مناسب برازش است اما جذب در محدوده رطوبت نسبی ۴۰-۵۰٪ از مدل لانگمویر پیروی نمی‌کند.

زیرا برخورد بین مولکول‌های آب و دیواره منافذ در طول نفوذ در کانال‌های پر پیچ و خم بیشتر است. اما تراکم مویرگی به معنای برگشت ناپذیری آب جذب شده نیست. ساختار باز که اجازه عبور آزادانه مولکول‌های آب را می‌دهد و به گونه‌ای آسان که امکان جذب و تخلیه آب در مدت زمان کوتاهی وجود داشته باشد به MOF این امکان را می‌دهد که صدها و حتی هزاران چرخه جذب-واجذب داشته باشد، و اجازه می‌دهد تا چندین چرخه روزانه انجام شود (مخصوصاً زمانی که منبع تغذیه برای مدیریت جریان هوا و گرمایش در دسترس باشد. حتی ممکن است با وجود عدد BET پایین این جاذب چنین ذهنیتی در مخاطب ایجاد شود که این ماده کارایی مناسبی برای جذب رطوبت ندارد اما عکس این قضیه ثابت شد. یکی از دلایلی که بر جذب بالای این پودر اثرگذار است درشت متخلخل بودن آن است. طبق اعداد موجود در جدول ۱، متوسط قطر منافذ این ماده در مقایسه با دیگر مراجع بیشتر است. این موضوع بر این امر صحنه می‌گذارد که مزو حفرات این جاذب مکان‌های جذب خوبی را برای مولکول‌های آب ایجاد می‌کند. همچنین، یکی از ملاحظات مهم، پایداری معماری چارچوب است که در طول بازسازی به دلیل نیروهای مویرگی عظیم آب که بر روی دیواره‌های چارچوب عمل می‌کنند، حیاتی می‌شود. این پودر جاذب در تعداد چرخه‌های بالا با حفظ عملکرد، پایداری خود را ثابت کرد و نشان داد که قابلیت استفاده به صورت مکرر را داراست.

ایزوترم لانگمویر^۱

ایزوترم لانگمویر مدلی است که برای تجزیه و تحلیل فرآیندهای جذب، به ویژه برای جاذب‌های فوق آبدوست استفاده می‌شود. این مدل براساس فرضیه‌های کلیدی جذب تک‌لایه، تعداد محدودی از مکان‌های جذب همگن، انرژی‌های یکنواخت جذب، و عدم تعامل جانبی بین مولکول‌های جذب شده است. مدل لانگمویر را می‌توان به صورت معادله ۱ بیان کرد:

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

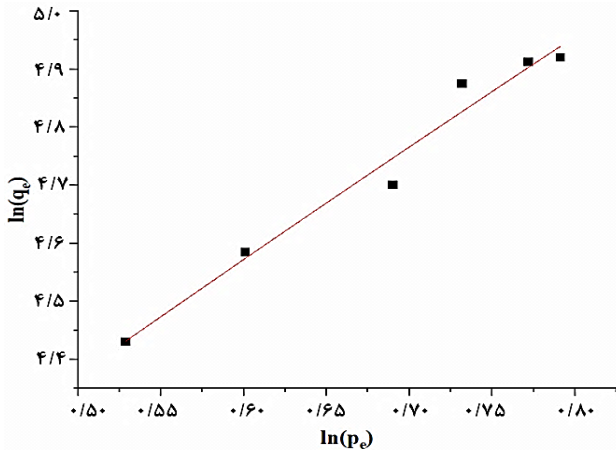
در این معادله، q_e نشان‌دهنده ظرفیت جذب آب در حالت تعادل برحسب (mg/g) است، q_m حداکثر ظرفیت جذب تک‌لایه برای جاذب برحسب (mg/g) را نشان می‌دهد. فشار تعادلی جذب گاز برحسب کیلوپاسکال با P_e نمایش داده می‌شود، درحالی که K_L ثابت جذب لانگمویر بر حسب (1/kpa) است. مدل خطی ایزوترم لانگمویر را می‌توان به صورت معادله ۲ بیان کرد:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m P_e} \quad (2)$$

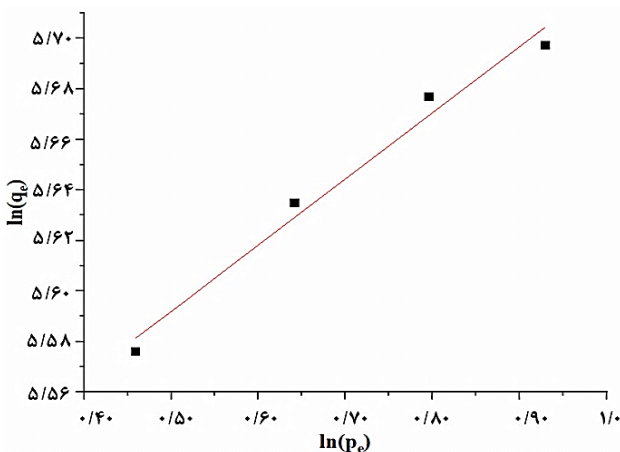
(1) Langmuir

جدول ۳ - نتایج نمودار خطی فروندلیچ

محدوده رطوبت (RH%)	دمای محیط (°C)	ثابت فروندلیچ k_f (mg/g)	پارامتر $(1/n)$	ثابت شدت جذب (n)	ضریب تعیین (R^2)
۴۰-۵۵	۳۰	۳۱٫۵۴۱	۱٫۹۳۵	۰٫۵۱۶	۰٫۹۷۴
۵۰-۸۰	۲۵	۲۳۵٫۳۸۰	۰٫۲۶۲	۳٫۸۲۱	۰٫۹۸۰



شکل ۱۴- نمودار خطی فروندلیچ، محدوده رطوبت نسبی ۴۰-۵۵ در شهر اردستان



شکل ۱۵- نمودار خطی فروندلیچ، محدوده رطوبت نسبی ۵۰-۸۰ در شهر رشت

$$q_e = \frac{q_m k_p p_e^n}{1 + k_p p_e^n} \quad (5)$$

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_m - q_e}\right) = \frac{1}{n} \ln(p_e) + \ln b \frac{1}{n} \quad (6)$$

در این معادلات، q_e نشاندهنده ظرفیت جذب آب در حالت تعادل برحسب (mg/g) است. q_m حداکثر ظرفیت جذب تک لایه برای جاذب برحسب (mg/g) را نشان می‌دهد. فشار تعادلی جذب گاز برحسب کیلوپاسکال با P_e نمایش داده می‌شود، در حالی که K ثابت تعادل بر حسب (1/Kpa) است. n ثابت شدت جذب برای توصیف جاذب ناهمگن است [۳۶].

مدل لانگمویر برای توصیف جذب تک لایه اولیه در رطوبت‌های نسبی ۵۰-۸۰٪ مناسب است. مدل لانگمویر یکنواختی مکان‌های جذب را فرض می‌کند و هیچ برهمکنشی بین مولکول‌های جذب‌شده وجود ندارد، که ممکن است برای مواد پیچیده مانند آلومینیوم فومرات مناسب نباشد.

ایزوترم فروندلیچ^۱

ایزوترم فروندلیچ یک مدل تجربی است که فرآیند جذب مولکول‌ها را بر روی سطوح ناهمگن توصیف می‌کند. این مدل به طور گسترده به دلیل توانایی آن در توضیح ناهمگونی سطح و پتانسیل برای جذب چندلایه شناخته شده است و آن را از ایزوترم ساده‌تر لانگمویر متمایز می‌کند. مدل فروندلیچ را می‌توان به صورت معادله ۳ بیان کرد:

$$q_e = K_f \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

در این معادله، q_e نشان دهنده ظرفیت جذب آب در حالت تعادل برحسب (mg/g) است. K_f برحسب (mg/g) ثابت فروندلیچ است که می‌تواند ظرفیت جذب را نشان دهد. n ثابت شدت جذب برای توصیف جاذب ناهمگن است. $\frac{P}{P_0}$ برابر با رطوبت نسبی است. مدل خطی ایزوترم فروندلیچ را می‌توان به صورت معادله ۴ بیان کرد:

$$\ln(q_e) = \frac{1}{n} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + \ln K_f \quad (4)$$

n و K_f را می‌توان از شیب $\frac{1}{n}$ و عرض از مبدا $\ln K_f$ بدست آمده از رابطه خطی بین $\ln(q_e)$ و $\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$ محاسبه کرد [۳۴، ۳۵]. با توجه جدول ۳ و شکل ۱۴ و ۱۵، n برای جذب سطحی رطوبت ۴۰-۵۰٪ در دمای ۲۵ °C در محدوده خوب که نشان دهنده تغییرات در ویژگی‌های محل جذب، و همچنین برای رطوبت ۵۵-۴۰٪ در دمای ۳۰ °C یک جذب سطحی ضعیف را نشان می‌دهد. مقادیر R^2 بسیار بالا، نشان می‌دهد که مدل دارای یکپارچگی خوب بین نتایج آزمایش و نتایج محاسبه شده در محدوده آزمایش‌ها است.

ایزوترم سیپس^۲

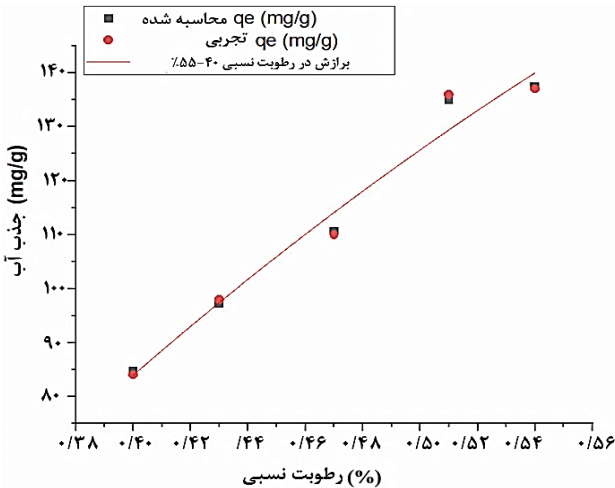
ایزوترم سه پارامتری لانگمویر-فروندلیچ، که همچنین به نام ایزوترم سیپس شناخته می‌شود، مدلی چندمنظوره برای توصیف سیستم‌های جذب ناهمگن است که در آن انرژی جذب به صورت غیریکنواخت در سطح جاذب توزیع شده است. این مدل فرض می‌کند که در نواحی فشار پایین، رفتار فروندلیچ را دنبال می‌کند (نشان‌دهنده جذب ناهمگن)، در حالی که در شرایط فشار بالا، به مدل لانگمویر نزدیک می‌شود (که نشان‌دهنده ظرفیت اشباع تک لایه است). از نظر ریاضی، معادله سیپس را می‌توان به صورت معادله ۵ و فرم خطی معادله ۶ بیان کرد:

(۱) Freundlich

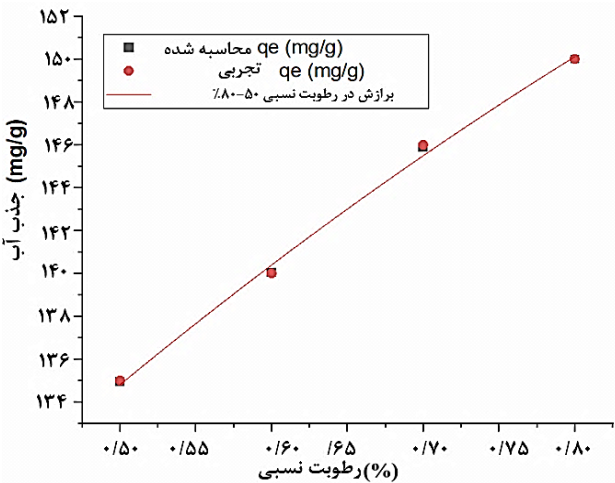
(۲) Sips

جدول ۴ - نتایج نمودار خطی سیسیس

محدوده رطوبت (RH%)	دمای محیط (°C)	ظرفیت جذب (mg/g)	ثابت تعادل (K)	ثابت شدت جذب (n)	ضریب تعیین (R ²)
۴۰-۵۵	۳۰	۱۸۴/۱۹	۰/۲۶	۹/۶۱	۰/۹۹
۵۰-۸۰	۲۵	۱۵۵/۰۹	۶/۵۲	۱/۸۷	۰/۹۹



شکل ۱۶ - نمودار سیسیس، محدوده رطوبت نسبی ۴۰-۵۵ در شهر اردستان



شکل ۱۷ - نمودار سیسیس، محدوده رطوبت نسبی ۵۰-۸۰ در شهر رشت

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \frac{1}{E^2} A^2 \quad (9)$$

E را می‌توان از شیب $\frac{1}{E^2}$ بدست آمده از رابطه خطی بین $\ln(q)$ و A^2 محاسبه کرد. جذب فیزیکی ($E > 8$) شامل نیروهای ضعیف و انرژی‌های جذب پایین‌تر است، درحالی که جذب شیمیایی ($E > 16$ یا $E > 8$) شامل انرژی‌های بالاتر و پیوند قوی‌تر است که اغلب غیرقابل برگشت است [۳۷، ۳۸].

با توجه جدول ۵ و شکل ۱۸ و ۱۹، ملاحظه می‌شود که انرژی مشخصه جذب آلومینیوم فومارات در محدوده رطوبت نسبی ۵۰-۸۰ بیشتر است، به طوری که آلومینیوم فومارات در محدوده رطوبت نسبی ۴۰-۵۵ کم‌ترین مقدار انرژی جذب سطحی را دارد و انرژی مشخصه جذب با افزایش دما کاهش می‌یابد. ضرایب رگرسیون بالا نشان از سازگاری خوب مدل با داده‌های آزمایشگاهی دارد.

نتایج حاصل از مطالعه رفتار جذب بخار آب توسط آلومینیوم فومارات در شرایط اقلیمی متفاوت، تحلیل عمیقی از مکانیسم‌های جذب تک‌لایه و چندلایه را امکان‌پذیر می‌سازد. با توجه جدول ۴ و شکل ۱۶ و ۱۷، در اردستان (رطوبت نسبی ۴۰-۵۵ درصد)، پارامترهای به‌دست آمده n و k به ترتیب ۹/۶۱ و ۰/۲۶، نشان‌دهنده نوعی رفتار قوی در فرآیند جذب است که طی آن، مولکول‌های آب به جای پخش یکنواخت روی سطح، تمایل به تشکیل خوشه‌های عمودی دارند. این پدیده بیانگر گذار سریع از جذب تک‌لایه به چندلایه حتی پیش از اشباع کامل سطح جذب است. در مقابل، نمونه رشت (رطوبت نسبی ۵۰-۸۰ درصد) با مقادیر متفاوت n و k به ترتیب ۱/۸۷ و ۶/۵۲ الگوی جذبی متمایزی را نشان می‌دهد. افزایش چشمگیر ثابت جذب k همراه با کاهش قابل توجه فاکتور ناهمگنی n ، بیانگر تغییر مکانیسم به سمت تکمیل نسبی پوشش تک‌لایه پیش از آغاز تشکیل لایه‌های بعدی است. این تغییر رفتار، منعکس‌کننده تأثیر عمیق شرایط محیطی بر توزیع انرژی سایت‌های جذب در ساختار آلومینیوم فومارات است.

ایزوترم دوبینین رادوشکوویچ^۱

مدل ایزوترم دوبینین رادوشکوویچ از مفهوم جذب در یک سطح ناهمگن که در آن پتانسیل جذب در مکان‌های مختلف متفاوت است، حاصل شده است. فرض بر این است که فرآیند جذب از یک توزیع انرژی گاوسی^۲ پیروی می‌کند. مدل ایزوترم دوبینین رادوشکوویچ را می‌توان به صورت معادله ۷ و ۸ بیان کرد:

$$q = q_m \exp\left(-\left[\frac{A}{E}\right]^2\right) \quad (7)$$

$$A = RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (8)$$

در این معادله، q_e نشان‌دهنده ظرفیت جذب آب در حالت تعادل برحسب (g/g) است. q_m حداکثر ظرفیت جذب برای جذب برحسب (g/g) را نشان می‌دهد. E (Kj/mol) انرژی مشخصه جذب سطحی، A (Kj/mol) پتانسیل پولانی، R (Kj/mol.k) ثابت جهانی گازها، دما برحسب کلین و $\frac{P}{P_0}$ برابر با رطوبت نسبی است. مدل جذب مدل خطی ایزوترم دوبینین رادوشکوویچ را می‌توان به صورت معادله ۹ بیان کرد:

(۱) Dubinin-Radushkevich

(۲) Gaussian energy

در این معادله، q نشان‌دهنده ظرفیت جذب آب در حالت تعادل برحسب (mg/g) است. ثابت‌های B و n مربوط به جاذب و جذب‌شونده در دمای خاص است. $\frac{p_0}{p}$ برابر با معکوس رطوبت نسبی است. مدل خطی ایزوترم فرنکل هالسی هیل را می‌توان به صورت معادله زیر بیان کرد:

$$\ln(q) = \frac{1}{n} \ln B + \frac{1}{n} \ln(\ln \frac{p_0}{p}) \quad (11)$$

n و B را می‌توان از شیب و عرض از مبدا بدست آمده از رابطه خطی بین $\ln(\ln \frac{p_0}{p})$ و $\frac{1}{n} \ln B$ محاسبه کرد [۳۹].

با توجه جدول ۶ و شکل ۲۰ و ۲۱، محدوده رطوبت نسبی ۵۰-۸۰ دارای بیشترین مقدار n و B نسبت به محدوده رطوبت ۴۰-۵۵ است. هم‌چنین محدوده رطوبت پایین‌تر منعکس‌کننده تغییر نرخ کاهش در پتانسیل جذب با فاصله از سطح منافذ است. ضرائب رگراسیون بالا بیانگر سازگاری خوب داده‌های آزمایشگاهی با این مدل می‌باشد.

در رطوبت نسبی پایین، که عمدتاً تحت تأثیر اثرات پیوند هیدروژنی قوی قرار می‌گیرد، جذب تک لایه رخ می‌دهد و مولکول آب در محل‌های جذب اولیه به دلیل تماس مستقیم با سطح منافذ آبدوست، با چند مکان ثانویه جذب می‌شود. هنگامی که مقدار رطوبت نسبی در محدوده تقریباً متوسط تغییر می‌کند، جذب چند لایه در برخی از مکان‌های سطحی خاص، از جمله دیواره جاذب، رخ می‌دهد. در مقابل، در محدوده بالاتر، بخار آب در مکان‌های ثانویه باقیمانده جذب می‌شود تا خوشه‌های آب را به دلیل اثرات پیوند هیدروژنی قوی تشکیل دهد و رفتار جاذب به تدریج توسط تراکم مویرگی کنترل می‌شود.

سینتیک نیروی محرکه خطی ۲

مدل نیروی محرکه خطی معمولاً برای توصیف سینتیک جذب گازهای مختلف روی سطح جامد متخلخل استفاده می‌شود. مدل سینتیک نیروی محرکه خطی را می‌توان به صورت معادله ۱۲ بیان کرد:

$$q_t = q_m(1 - e^{-kt}) \quad (12)$$

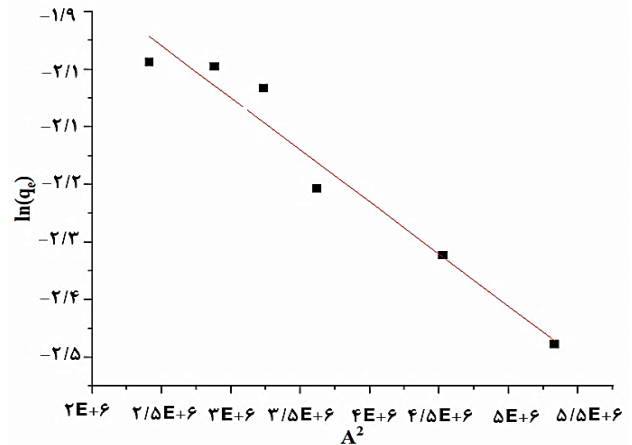
در این معادله، q_t نشان‌دهنده ظرفیت جذب آب در زمان مشخص بر حسب (mg/g) است. q_m حداکثر ظرفیت جذب برحسب (mg/g) را نشان می‌دهد. مدل خطی نیروی محرکه خطی را می‌توان به صورت معادله ۱۳ بیان کرد:

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_m}\right) = -kt \quad (13)$$

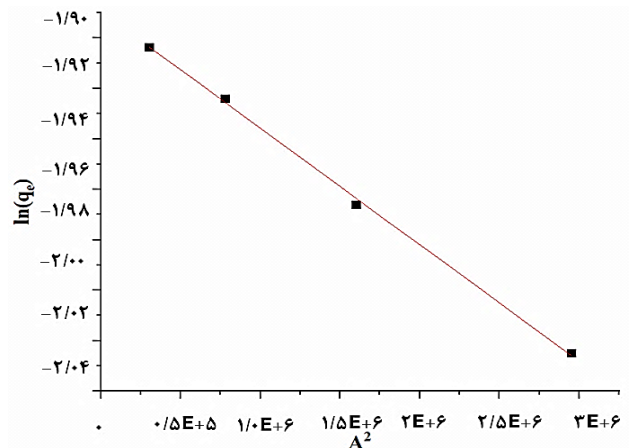
ثابت سرعت k را می‌توان از شیب بدست آمده از رابطه خطی بین $\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_m}\right)$ و t محاسبه کرد [۴۰].

جدول ۵ - نتایج نمودار خطی دوبینین رادوشکوویچ

محدوده رطوبت (RH%)	دمای محیط (°C)	انرژی جذب (kJ/mol)	ضریب تعیین (R^2)
۴۰-۵۵	۳۰	۲,۲۳۶	۰,۹۵۷
۵۰-۸۰	۲۵	۴,۴۷۲	۰,۹۹۸



شکل ۱۸ - نمودار خطی دوبینین رادوشکوویچ، محدوده رطوبت نسبی ۴۰-۵۵ در شهر اردستان



شکل ۱۹ - نمودار خطی دوبینین رادوشکوویچ، محدوده رطوبت نسبی ۵۰-۸۰ در شهر رشت

ایزوترم فرنکل هالسی هیل ۱

این مدل به طور گسترده‌ای برای توصیف جذب چندلایه روی سطوح جامد استفاده می‌شود. این تغییرات پتانسیل جذب با فاصله از سطح را با در نظر گرفتن فعل و انفعالات بین ماده جذب‌شونده و جاذب و تراکم مویرگی در فشارهای نسبی بالا به حساب می‌آورد. مدل ایزوترم فرنکل هالسی هیل را می‌توان به صورت معادله زیر بیان کرد:

$$q^n = \frac{B}{-\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)} \quad (10)$$

(۱) Frenkel-Halsey-Hill (FHH)

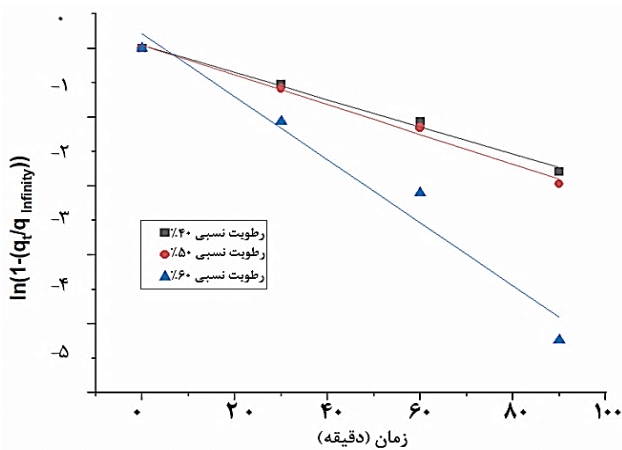
(۲) Linear driving force (LDF)

جدول ۷ - نتایج نمودار خطی نیروی محرکه خطی

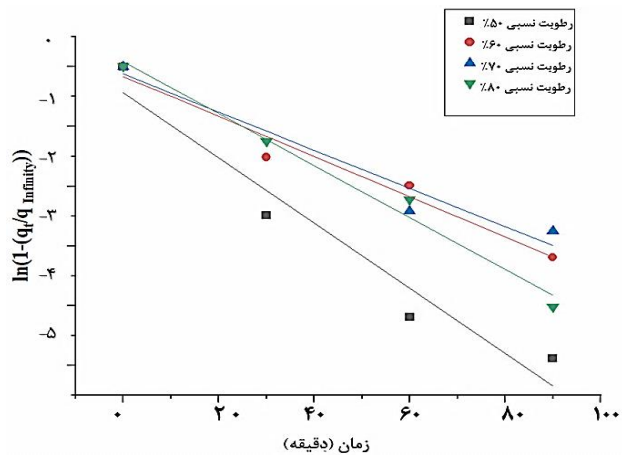
ضریب تعیین (R ²)	ثابت سرعت (1/min)	دمای محیط (°C)	محدوده رطوبت (RH%)
۰.۹۹	۰.۰۱۹	۳۰	۴۰
۰.۹۹	۰.۰۲۱	۳۰	۵۰
۰.۹۶	۰.۰۴۵	۳۰	۶۰
۰.۹۴	۰.۰۰۵	۲۵	۵۰
۰.۹۶	۰.۰۳۱	۲۵	۶۰
۰.۹۵	۰.۰۲۸	۲۵	۷۰
۰.۹۹	۰.۰۳۷	۲۵	۸۰

جدول ۶ - نتایج نمودار خطی فرنکل هالسی هیل

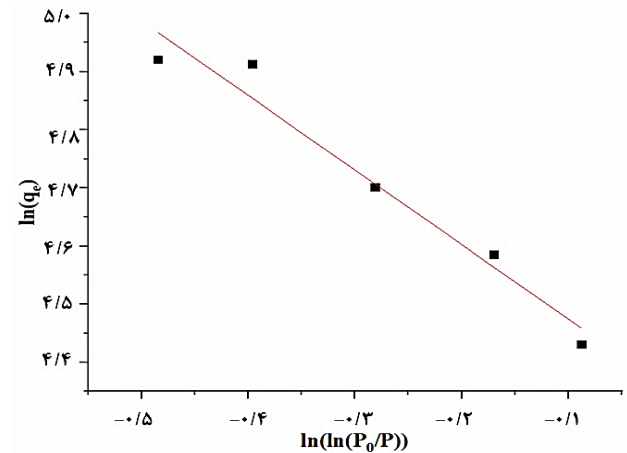
ضریب تعیین (R ²)	ثابت (B)	ثابت (n)	دمای محیط (°C)	محدوده رطوبت (RH%)
۰.۹۷۱	۰.۰۰۴	-۰.۷۷۹	۳۰	۴۰-۵۵
۰.۹۶۱	۰.۶۰۲	-۹.۵۶۰	۲۵	۵۰-۸۰



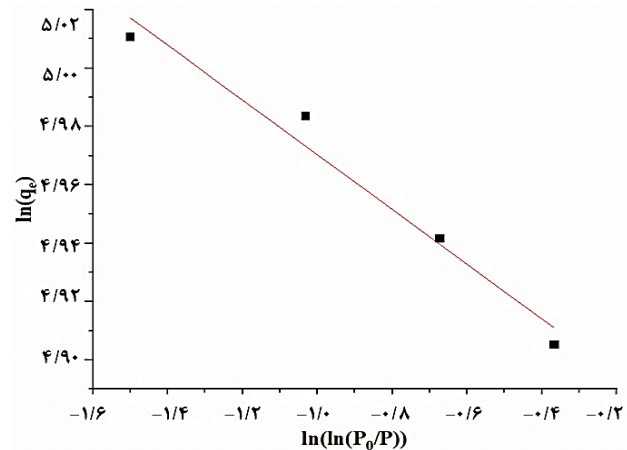
شکل ۲۲ - نمودار خطی نیروی محرکه خطی، محدوده رطوبت نسبی ۴۰-۵۵ در شهر اردستان



شکل ۲۳ - نمودار خطی نیروی محرکه خطی، محدوده رطوبت نسبی ۵۰-۸۰ در شهر رشت



شکل ۲۰ - نمودار خطی فرنکل هالسی هیل، محدوده رطوبت نسبی ۴۰-۵۵ در شهر اردستان



شکل ۲۱ - نمودار فرنکل هالسی هیل، محدوده رطوبت نسبی ۵۰-۸۰ در شهر رشت

با توجه به جدول ۷ و شکل ۲۲ و ۲۳، ضرائب رگرسیون بیانگر سازگاری خوب داده‌های آزمایشگاهی با مدل بکار رفته می‌باشد. در رطوبت‌های نسبی ۴۰-۶۰ در دمای ۳۰ °C، ثابت‌های شدت جذب آلومینیوم فومارات شروع به افزایش می‌کند. در نتیجه جذب سطحی تک لایه‌ای غالب بوده و به همین دلیل افزایش یکنواختی در مقدار ثابت شدت جذب تا زمانی که به یک مقدار حداکثری برسد مشاهده می‌شود. در دمای ۲۵ °C و رطوبت‌های نسبی ۵۰-۷۰ درصد ثابت‌های شدت جذب آلومینیوم فومارات شروع به کاهش می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که در این ناحیه جذب سطحی چندلایه‌ای رخ می‌دهد. در فرآیند جذب چندلایه‌ای، برهمکنش بین مولکول‌های قطبی آب (جذب‌شونده)

به دلیل تشکیل شبکه پیوندهای هیدروژنی (با انرژی پیوند حدود ۲۳ (kJ/mol)) می‌تواند هم‌تراز یا حتی قوی‌تر از برهمکنش‌های بین مولکول‌های آب و سطح جاذب باشد. این مشاهده با داده‌های طیف‌سنجی FTIR که حضور پیوندهای هیدروژنی را تأیید می‌کند، سازگار است [۴۱]. بنابراین سرعت جذب پایین آمده و ثابت‌های شدت جذب کاهش پیدا می‌کنند تا زمانی که پرشدن مزوپور تکمیل شود.

جدول ۸ - نتایج نمودار خطی سینتیک شبه مرتبه دوم

محدوده رطوبت (RH%)	دمای محیط (°C)	ثابت سرعت (k) (g/mg.min)	ظرفیت جذب (mg/g)	نیمه اشباع (min)(t _{1/2})	سرعت اولیه جذب (mg/g.min)	ضریب تعیین (R ²)
۴۰	۳۰	۰٫۰۰۱۲	۹۳٫۲۹۷	۸٫۸۵	۱۰٫۵۴۶	۰٫۹۹
۵۰	۳۰	۰٫۰۰۰۹	۱۵۱٫۶۱۸	۷٫۵۶	۲۰٫۰۶۷	۰٫۹۸
۶۰	۳۰	۰٫۰۰۲۲	۱۴۲٫۴۸۷	۳٫۲۵	۴۳٫۸۶۴	۰٫۹۹
۵۰	۲۵	۰٫۰۰۲۲	۲۶۵٫۲۹۵	۱٫۷۱	۱۵۴٫۷۹۴	۰٫۹۹
۶۰	۲۵	۰٫۰۰۰۸	۳۰۱٫۵۸۳	۴٫۱۱	۷۳٫۴۰۲	۰٫۹۸
۷۰	۲۵	۰٫۰۰۰۹	۳۳۰٫۲۴۳	۳٫۳۵	۹۸٫۵۱۹	۰٫۹۹
۸۰	۲۵	۰٫۰۰۱۱	۳۴۴٫۴۰۰	۲٫۶۳	۱۳۰٫۸۲۷	۰٫۹۹

سینتیک شبه مرتبه دوم^۱

مدل سینتیک شبه مرتبه دوم بر این فرض استوار است که سرعت اشغال سایت‌های جذب متناسب با مربع تعداد سایت‌های خالی است و مکانیسم جذب عمدتاً از نوع شیمیایی می‌باشد. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم را می‌توان به صورت معادله ۱۴ بیان کرد:

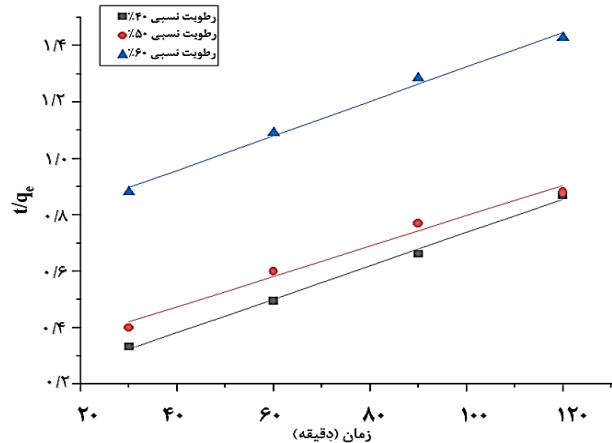
$$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + kq_e t} \quad (14)$$

این معادله را می‌توان به فرم خطی نیز تبدیل کرد:

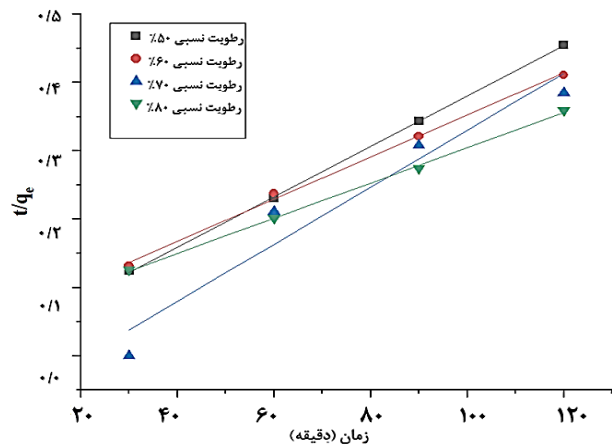
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k} + \frac{1}{q_e} t \quad (15)$$

که در نمودار $\frac{t}{q_t}$ در برابر t ، شیب خط برابر با $\frac{1}{q_e}$ و عرض از مبدأ برابر با $\frac{1}{q_e^2 k}$ خواهد بود. از این پارامترها می‌توان سرعت اولیه جذب $h_0 = q_e^2 k$ و زمان نیمه اشباع $t_{1/2} = \frac{1}{q_e k}$ را نیز محاسبه کرد که به ترتیب نشان‌دهنده سرعت جذب در لحظات اولیه و زمان لازم برای رسیدن به نیمی از ظرفیت تعادلی هستند [۴۲].

با توجه جدول ۸ و شکل ۲۴ و ۲۵، بررسی داده‌های سینتیکی جذب آب نشان می‌دهد که مکانیسم جذب به شدت تحت تأثیر رطوبت نسبی و دما قرار دارد. در دمای ۳۰ °C، با افزایش رطوبت نسبی از ۴۰٪ به ۶۰٪، ظرفیت جذب تعادلی از ۹۳٫۲۹۷ mg/g به ۱۴۲٫۴۸۷ mg/g افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده گذار تدریجی از جذب تک‌لایه در رطوبت‌های پایین به جذب چندلایه در رطوبت‌های بالاتر است. به‌طور قابل توجهی، ثابت سرعت (k) در رطوبت ۶۰٪، ۰٫۰۰۲۲ g/mg.min حدود ۲٫۵ برابر مقدار آن در رطوبت ۵۰٪ است که منجر به کاهش چشمگیر زمان نیمه اشباع (t_{1/2}) از ۷٫۵۶ min به ۳٫۲۵ min و افزایش سرعت اولیه جذب از ۲۰٫۰۶۷ mg/g.min به ۴۳٫۸۶۴ mg/g.min می‌شود. این پدیده را می‌توان به تسهیل در تشکیل خوشه‌های آب و شبکه‌های پیوند هیدروژنی در رطوبت‌های بالاتر نسبت داد. در دمای پایین‌تر (۲۵ °C)، تأثیر رطوبت نسبی حتی بارزتر است، به طوری که ظرفیت جذب تعادلی با افزایش رطوبت از ۵۰٪ به ۸۰٪



شکل ۲۴- نمودار خطی سینتیک شبه مرتبه دوم، محدوده رطوبت نسبی ۴۰-۵۵ در شهر اردستان



شکل ۲۵- نمودار خطی سینتیک شبه مرتبه دوم، محدوده رطوبت نسبی ۵۰-۸۰ در شهر رشت

همچنین دیده می‌شود که ثابت‌های شدت جذب آلومینیوم فومارات بعد از رسیدن به یک مقدار کمینه دوباره شروع به افزایش می‌کند و این به نظر می‌رسد که به دلیل رشد خوشه باشد که حفره‌های آلومینیوم فومارات را بعد از جذب سطحی چندلایه‌ای پر می‌کند.

(1) Pseudo-Second Order Kinetic

جدول ۹- نتایج حاصل از تحلیل جامع پارامترهای آماری مدل‌های ایزوترم جذب

نوع خطا	فرنکل هالنسی هیل		دوبینین رادشکوویچ		سیپس		فروندلیچ		لانگمویر	
	۴۰-۵۵٪	۵۰-۶۰٪	۴۰-۵۵٪	۵۰-۶۰٪	۴۰-۵۵٪	۵۰-۶۰٪	۴۰-۵۵٪	۵۰-۶۰٪	۴۰-۵۵٪	۵۰-۶۰٪
ADD%	۰.۵۹۳	۱.۸۷۲	۰.۲۱	۱۱.۹۸۴	۰.۳۶	۰.۶۹۹	۱.۳۹۲	۱۳.۷۵۹	۰.۵۵۵	۱.۷۴۴
MSE	۰.۹۹۳	۵.۴۵۳	۰.۰۰۰۶	۳۳۲.۸۹۷	۰.۰۰۴	۰.۶۱۶	۳۶.۱۰۲	۲۷۶.۹۴۵	۳.۳۴۸	۱۱.۳۰۵
SEE	۰.۹۹۶	۲.۳۳۵	۰.۰۲۴۴	۱۸.۲۴۵	۰.۰۶۴	۰.۷۸۵	۶.۰۰۸	۱۶.۶۴۱	۱.۸۲۹	۳.۳۶۲
RSS	۳.۹۷۲	۲۷.۲۶۶	۰.۰۰۰۳	۱۹۹۷.۲۸۳	۰.۰۱۶	۳.۰۸۳	۱۴۴.۴۱	۱۶۶۱.۶۷۱	۱۳.۳۹۵	۷۹.۱۳۵
ARE	۰.۰۲۳	۰.۰۹۳	۰.۰۰۰۸	۰.۷۱۹	۰.۰۰۱	۰.۰۳۴	۰.۰۵۵	۰.۸۲۵	۰.۰۲۲	۰.۱۲۴
X ²	۰.۰۲۷	۰.۲۳۴	۰.۰۰۰۰۲۵	۱۵.۰۴۴	۰.۰۰۰۱	۰.۰۲۸	۰.۴۸۵	۱۳.۹۵۳	۰.۰۴۶	۰.۶۷

این کار از شش تابع خطا استفاده می‌کند که به شرح زیر جزئیات آن آمده است:

$$ADD (\%) = 100 \frac{1}{N} \sum \frac{(q_e - q_p)}{q_e^2} \quad (16)$$

$$MSE = \sum \frac{(q_e - q_p)^2}{N} \quad (17)$$

$$SEE = \sqrt{\sum \frac{(q_e - q_p)^2}{N}} \quad (18)$$

$$RSS = (q_e - q_p)^2 \quad (19)$$

$$ARE = \left| \frac{q_e - q_p}{q_e} \right| \quad (20)$$

$$X^2 = \sum \frac{(q_e - q_p)^2}{q_e} \quad (21)$$

q_e و q_p به ترتیب داده‌های تجربی و داده‌های پیش‌بینی شده هستند N تعداد نقاط است [۴۳، ۴۴].

بر اساس جدول ۹ نتایج حاصل از تحلیل جامع پارامترهای آماری مدل‌های ایزوترم جذب در دو محدوده رطوبت نسبی، مدل Sips به طور قابل توجهی برتری خود را نسبت به سایر مدل‌ها نشان می‌دهد. از نظر کمی، مدل Sips با کمترین مقادیر خطا در تمامی شاخص‌های ارزیابی از جمله میانگین انحراف مطلق درصدی (ADD%) با مقادیر ۰.۶۹۹ و ۰.۰۳۶، میانگین مربعات خطا (MSE) با مقادیر ۰.۶۱۶۷ و ۰.۰۴۲، و خطای استاندارد تخمین (SEE) با مقادیر ۰.۷۸۵ و ۰.۰۶۵ در هر دو محدوده رطوبتی، انطباق بسیار مطلوبی با داده‌های تجربی نشان می‌دهد. همچنین، میانگین خطای نسبی (ARE) مدل Sips با مقادیر ۰.۰۳۵ و ۰.۰۰۱ و نیز مقادیر بسیار پایین شاخص کای-اسکوئر (X^2) به میزان ۰.۰۲۸ و ۰.۰۰۱ در هر دو محدوده رطوبتی، نشان‌دهنده توزیع متوازن و بهینه خطاها و دقت بالای این مدل در پیش‌بینی داده‌های تجربی است. مدل فرنکل هالنسی هیل با مقادیر متوسط خطا (ADD%) برابر با ۱.۸۷ و ۰.۵۹ در دو محدوده رطوبتی عملکرد نسبتاً بهتری در مقایسه با مدل‌های فروندلیچ و دوبینین رادشکوویچ

به طور پیوسته از ۲۶۵/۲۹۵ به ۳۴۴/۴۰۰ mg/g افزایش می‌یابد، که نشان‌دهنده توسعه کامل‌تر لایه‌های چندگانه و احتمالاً آغاز میعان مویینگی در حفرات ساختار رطوبت‌های بالاتر است. در هر دو دما، مدل سینتیک شبه مرتبه دوم با ضریب تعیین بالا (۰.۹۸-۰.۹۹) با داده‌های تجربی مطابقت دارد، که تأیید می‌کند برهم‌کنش‌های شیمیایی بین مولکول‌های آب و سایت‌های فعال چارچوب فلز-آلی، حتی در شرایطی که جذب چندلایه است وجود دارد.

بررسی خطا و پارامترهای آماری مدل‌های ایزوترم جذب

محققان به طور گسترده از رگرسیون خطی برای شناسایی پارامترهای برازش مدل‌ها و انتخاب مناسب‌ترین مدل برای ایزوترم‌های جذب بخار آب استفاده می‌کنند. این رویکرد شامل کاربرد یک معادله خطی بر داده‌ها برای پیش‌بینی متغیر پاسخ در ارتباط با یک یا چند متغیر پیش‌بینی‌کننده است. هدف، شناسایی بهترین خطی است که اختلاف بین مقادیر مشاهده شده و پیش‌بینی شده را کاهش می‌دهد که معمولاً از تخمین حداقل مربعات استفاده می‌شود. رگرسیون خطی در تجزیه و تحلیل ایزوترم‌های جذب بخار آب برای روشن کردن تغییرات در جذب بخار آب تحت شرایط مختلف، از جمله دما و رطوبت نسبی استفاده می‌شود. تحلیل باقیمانده‌ها و ضرایب تعیین (R-squared) به محققان اجازه می‌دهد تا برازش مدل با داده‌های تجربی را ارزیابی کرده و مناسب‌ترین مدل را از میان چندین گزینه تعیین کنند. رگرسیون خطی ممکن است به‌ویژه در سیستم‌های پیچیده که عوامل متعددی بر فرآیند جذب تأثیر می‌گذارند، ناکافی باشد. در نتیجه، اتکای انحصاری به R^2 ممکن است منجر به سوء برداشت در شناسایی مناسب‌ترین مدل ایزوترم شود. در این مطالعه، علاوه بر مقادیر R^2 ، شش پارامتر آماری دیگر به طور مستقل برای ارزیابی نیکویی برازش محاسبه می‌شوند. این پارامترها شامل انحراف مطلق میانگین (AAD)، میانگین مربعات خطا (MSE)، خطای استاندارد تخمین (SEE)، حداقل مجموع مربعات باقیمانده (RSS)، خطای نسبی میانگین (ARE) و تحلیل مربع کای هستند. نتایج بین مدل‌ها مقایسه می‌شوند.

۳۸ چرخه‌ی متوالی در رشت و ۸ چرخه متوالی در اردستان انجام شد. نتایج حاصل از این چرخه‌ها میانگین جذب $29.0/4$ میلی‌گرم بر گرم جاذب را در رشت و میانگین جذب $116/3$ میلی‌گرم بر گرم را در اردستان نشان داد. همچنین تعداد قابل توجه این چرخه‌ها با اندکی نوسان در جذب و بدون کاهش در عملکرد، بیانگر پایداری بالا و کاربرد بسیار خوب این ماده در زمینه جذب رطوبت در بازه‌ی رطوبت نسبی بین $80-40$ و دمای $30-25$ °C است. خواص و ویژگی‌های این ماده نیز توسط تکنیک‌های FTIR، XRD، SEM، EDX-MAP و BET مورد بررسی قرار گرفت.

در این کار پنج معادله ایزوترم و دو معادله سینتیک جذب برای برازش داده‌های جذب تجربی مورد استفاده قرار گرفتند. مدل سیپس با پارامترهای کلیدی n (فاکتور ناهمگنی) و k (ثابت جذب) نقش برجسته‌ای در تبیین مکانیسم‌های پیچیده جذب بخار آب توسط آلومینیوم فومارات ایفا می‌کند. در اردستان (رطوبت نسبی $40-55$ درصد)، مقادیر n برابر با $9/61$ و k برابر با $0/26$ نشان‌دهنده رفتار جذب با تمایل به تشکیل خوشه‌های عمودی مولکولی در مرحله تک‌لایه است. در مقابل، در رشت (رطوبت نسبی $80-50$ درصد)، کاهش قابل توجه n به $1/87$ و افزایش چشمگیر k به $6/52$ بیانگر گذار از جذب تک‌لایه به جذب چند لایه است. پارامتر n که نشان‌دهنده ناهمگنی سطح است، از $9/61$ به $1/87$ کاهش می‌یابد که حاکی از همگن‌تر شدن سطح جذب و تسهیل تشکیل لایه‌های متعدد در رطوبت‌های بالاتر است. همزمان، افزایش k از $0/26$ به $6/52$ نشان می‌دهد که قدرت جذب و تمایل مولکول‌های آب به سطح جاذب به شدت تحت تأثیر شرایط رطوبتی قرار می‌گیرد و به سمت تشکیل ساختارهای چند لایه پیش می‌رود. این تغییرات پارامتری، همراه با ضرایب خطای بسیار پایین شامل $ADD\%$ ($0/699$ و $0/036$)، MSE ($0/616$ و $0/004$) و X^2 ($0/028$ و $0/001$) نشان می‌دهد که مدل سیپس به طور استثنایی قادر است پیچیدگی‌های جذب بخار آب در آلومینیوم فومارات را با دقت بالا توصیف کند. در رطوبت نسبی پایین، که عمدتاً تحت تأثیر اثرات پیوند هیدروژنی قوی قرار می‌گیرد، جذب سطحی تک لایه رخ می‌دهد و مولکول آب در محل‌های جذب اولیه به دلیل تماس مستقیم با سطح منافذ آبدوست، با چند مکان ثانویه جذب می‌شود. هنگامی که مقدار رطوبت نسبی در محدوده تقریباً متوسط تغییر می‌کند، جذب چند لایه در برخی از مکان‌های سطحی خاص، رخ می‌دهد. در مقابل، در محدوده بالاتر، بخار آب در مکان‌های ثانویه باقیمانده جذب می‌شود تا خوشه‌های آب را به دلیل اثرات پیوند هیدروژنی قوی تشکیل دهد و رفتار جاذب به تدریج توسط تراکم مویرگی کنترل می‌شود.

در محدوده رطوبتی پایین‌تر ($40-55\%$) داشته و در رتبه سوم پس از مدل‌های Sips و لانگمویر قرار می‌گیرد، به طوری که مقادیر ARE ($0/093$) و X^2 ($0/234$) آن نیز از مدل‌های فروندلیچ و دوینین رادوشکویچ کمتر است. با این حال، کارایی این مدل در محدوده رطوبت بالاتر ($60-80\%$) به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد، به طوری که مقادیر MSE و RSS آن (به ترتیب $0/993$ و $3/97$) از مدل دوینین رادوشکویچ (به ترتیب $0/006$ و $0/036$) بسیار بیشتر است. نکته قابل توجه این است که علی‌رغم عملکرد قابل قبول مدل دوینین رادوشکویچ در رطوبت بالاتر با X^2 بسیار پایین (10^{-5} تا $2/55 \times 10^{-5}$) و ARE مطلوب ($0/008$)، این مدل در رطوبت پایین‌تر نتایج ضعیفی را نشان می‌دهد، در حالی که مدل Sips در هر دو محدوده رطوبتی عملکرد مناسبی دارد که نشان‌دهنده قابلیت انعطاف‌پذیری و جامعیت این مدل در توصیف فرآیند جذب است.

نتیجه‌گیری

بدیهی است که MOFها به لطف تطبیق پذیری آنها از نظر اندازه منافذ و شیمی سطح، راه حل‌های بی‌نهایتی را برای طراحی جاذب‌های کارآمد ارائه می‌دهند. از میان رویکردهای مختلف برای طراحی MOFهای پایدارتر، استفاده از کاتیون‌های با ظرفیت و عدد هماهنگی بالا مانند Al^{3+} ، سنتز جامدات متخلخل با زنجیره‌های معدنی بی‌نهایت مسیرهای بسیار جالبی برای کشف هستند. پودر آلومینیوم فومارات طبق موارد ذکر شده با DMF و فرمیک اسید سنتز و مدوله شد. فرمیک اسید موجود در سنتز میزان بلورینگی را افزایش و مدت زمان آن را کاهش داد. سپس در شرایط محیطی متفاوت میزان جذب رطوبت آن مورد بررسی قرار گرفت. یکی از مزایای استفاده از این ماده در جذب رطوبت در مقایسه با سایر جاذب‌ها و چارچوب‌های فلز-آلی دیگر در دسترس و ارزان بودن پیش‌ماده‌های آن از جمله آلومینیوم کلراید است. همچنین نتایج به دست آمده از چرخه‌های متعدد و آنالیزهای انجام شده حاکی از عملکرد مناسب این چارچوب فلز-آلی در جذب و واجذب رطوبت دارد. امید آن است که با یافتن روشی جدیدتر و کاربردی‌تر که زمان سنتز کوتاه‌تری داشته باشد بتوان این ماده را در مقیاس بالاتری سنتز کرد.

در این مطالعه به بررسی چارچوب فلز-آلی آلومینیوم فومارات برای برداشت رطوبت موجود در هوا پرداخته شد. بدین طریق که با آبدوستی بالای خود و دارا بودن گروه‌های عاملی هیدروکسیل، رطوبت موجود در اتمسفر را ظرف مدت ۲ ساعت جذب کرده و پس از اشباع، با ایجاد حرارت 80 °C رطوبت جذب شده را تا مقدار قابل توجهی دفع کرد. آزمایش جذب و واجذب این ماده به صورت

منابع

- [1] Liu X., Wang X., Kapteijn F., Water and Metal–Organic Frameworks: From Interaction Toward Utilization, *Chem. Rev.*, **120(16)**: 8303-8377 (2020).
- [2] Gleick P.H., Water in Crisis: Paths to Sustainable Water Use, *Ecol. Appl.*, **8(3)**:571-579 (1998).
- [3] Van der Bruggen B., Vandecasteele C., Distillation vs. Membrane Filtration: Overview of Process Evolutions in Seawater Desalination, *Desalination*, **143(3)**: 207-218 (2002).
- [4] Xu W., Yaghi O.M., Metal–Organic Frameworks for Water Harvesting From Air, Anywhere, Anytime, *ACS Cent. Sci.*, **6(8)**: 1348-1354 (2020).
- [5] Shiklomanov I.A., World Water Resources: A New Appraisal and Assessment for the 21st Century, (1998).
- [6] Kim H., Rao S.R., Kapustin E.A., Zhao L., Yang S., Yaghi O.M., Wang E.N., Adsorption-Based Atmospheric Water Harvesting Device for Arid Climates, *Nat. Commun.*, **9(1)**: 1191 (2018).
- [7] Bergmair D., Metz S.J., De Lange H.C., Van Steenhoven A.A., System Analysis of Membrane Facilitated Water Generation From Air Humidity, *Desalination*, **339**: 26-33 (2014).
- [8] Bilal M., Sultan M., Morosuk T., Den W., Sajjad U., Aslam M.M., Farooq M., Adsorption-Based Atmospheric Water Harvesting: A Review of Adsorbents and Systems, *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, **133**: 105961 (2022).
- [9] Klemm O., Schemenauer R.S., Lummerich A., Cereceda P., Marzol V., Corell D., Fessehaye G.M., Fog as a Fresh-Water Resource: Overview and Perspectives, *Ambio*, **41**: 221-234 (2012).
- [10] Aleem M., Sultan M., Hafiz M.A., Bilal M., Hafiz M.U., An Introductory Study on Adsorption Isotherms for Atmosphere Water Harvesting, (2021).
- [11] Chen D., Li J., Zhao J., Guo J., Zhang S., Sherazi T.A., Li S., Bioinspired Superhydrophilic-Hydrophobic Integrated Surface with Conical Pattern-Shape for Self-Driven Fog Collection, *J. Colloid Interface Sci.*, **530**: 274-281 (2018).
- [12] Lee A., Moon M.W., Lim H., Kim W.D., Kim H.Y., Water Harvest Via Dewing, *Langmuir*, **28(27)**: 10183-10191 (2012).
- [13] Salehi A.A., Ghannadi-Maragheh M., Torab-Mostaedi M., Torkaman R., Asadollahzadeh M., A Review on the Water-Energy Nexus for Drinking Water Production From Humid Air, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **120**: 109627 (2020).
- [14] Kim H., Yang S., Rao S.R., Narayanan S., Kapustin E.A., Furukawa H., Wang E.N., Water Harvesting From Air with Metal-Organic Frameworks Powered by Natural Sunlight, *Science*, **356(6336)**: 430-434 (2017).
- [15] Amiri F., Raouf F., Rahimnejad M., Ezoji H., Pirzadeh K., Ghasemzadeh R., Electrochemical Determination of Lead and Copper Ions by Using UiO-66/TiO₂-Carbon Paste Electrode, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **44(2)**: 391-399 (2025).
- [16] Kallenberger P.A., Fröba M., Water Harvesting From Air with a Hygroscopic Salt in a Hydrogel-Derived Matrix, *Commun. Chem.*, **1(1)**: 28 (2018).

- [17] Zhao H., Li Q., Wang Z., Wu T., Zhang M., Synthesis of MIL-101 (Cr) and its Water Adsorption Performance, *Microporous Mesoporous Mater.*, **297**: 110044 (2020).
- [18] Yilmaz G., Meng F.L., Lu W., Abed J., Peh C.K.N., Gao M., Ho G.W., Autonomous Atmospheric Water Seeping MOF Matrix, *Sci. Adv.*, **6(42)**: eabc8605 (2020).
- [19] An H., Chen Y., Wang Y., Liu X., Ren Y., Kang Z., Li L., High-Performance Solar-Driven Water Harvesting From air with a Cheap and Scalable Hygroscopic Salt Modified Metal–Organic Framework, *Chem. Eng. J.*, **461**: 141955 (2023).
- [20] Gaab M., Trukhan N., Maurer S., Gummaraju R., Müller U., The Progression of Al-Based Metal–Organic Frameworks–From Academic Research to Industrial Production and Applications, *Microporous Mesoporous Mater.*, **157**: 131-136 (2012).
- [21] Roa Engel C.A., Straathof A.J., Zijlmans T.W., van Gulik W.M., van der Wielen L.A., Fumaric Acid Production by Fermentation, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **78**: 379-389 (2008).
- [22] Tsuruoka T., Furukawa S., Takashima Y., Yoshida K., Isoda S., Kitagawa S., Nanoporous Nanorods Fabricated by Coordination Modulation and Oriented Attachment Growth, *Angew. Chem.*, **121(26)**: 4833-4837 (2009).
- [23] Schaate A., Roy P., Godt A., Lippke J., Waltz F., Wiebcke M., Behrens P., Modulated Synthesis of Zr-Based Metal–Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals, *Chem. Eur. J.*, **17(24)**: 6643-6651 (2011).
- [24] Moumen E., Bazzi L., El Hankari S., Aluminum-Fumarate based MOF: A Promising Environmentally Friendly Adsorbent for the Removal of Phosphate, *Process Saf. Environ. Prot.*, **160**: 502-512 (2022).
- [25] Jeremias F., Fröhlich D., Janiak C., Henninger S.K., Advancement of Sorption-Based Heat Transformation by a Metal Coating of Highly-Stable, Hydrophilic Aluminium Fumarate MOF, *RSC Adv.*, **4(46)**: 24073-24082 (2014).
- [26] Derakhshani M., Hashamzadeh A., Amini M. M., High Surface Area Mesoporous Alumina Nanosheets and Nanorolls From an Aluminum Based Metal Organic Framework, *Ceramics International*, **42(15)**: 17742-17748 (2016).
- [27] Alvarez E., Guillou N., Martineau C., Bueken B., Van de Voorde B., Le Guillouzer C., Serre C., The Structure of the Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework A520, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54(12)**: 3664-3668 (2015).
- [28] Tannert N., Jansen C., Nießing S., Janiak C., Robust Synthesis Routes and Porosity of the Al-Based Metal–Organic Frameworks Al-Fumarate, CAU-10-H and MIL-160, *Dalton Trans.*, **48(9)**: 2967-2976 (2019).
- [29] Loiseau T., Volkringer C., Haouas M., Taulelle F., Férey G., Crystal Chemistry of Aluminium Carboxylates: From Molecular Species Towards Porous Infinite Three-Dimensional Networks, *C. R. Chim.*, **18(12)**: 1350-1369 (2015).
- [30] Feyereisen M.W., Feller D., Dixon D.A., Hydrogen Bond Energy of the Water Dimer, *J. Phys. Chem.*, **100(8)**: 2993-2997 (1996).

- [31] Zhang Z., Li X., Yin J., Xu Y., Fei W., Xue M., Guo W., *Emerging Hydrovoltaic Technology, Nat. Nanotechnol.*, **13(12)**: 1109-1119 (2018).
- [32] Mabuza M., Premalal K., Daramola M.O., *Modelling and Thermodynamic Properties of Pure CO₂ and Flue Gas Sorption Data on South African Coals Using Langmuir, Freundlich, Temkin, and Extended Langmuir Isotherm Models, Int. J. Coal Sci. Technol.*, **9(1)**: 45 (2022).
- [33] Borgohain X., Boruah A., Sarma G.K., Rashid M.H., *Rapid and Extremely High Adsorption Performance of Porous MgO Nanostructures for Fluoride Removal From Water, J. Mol. Liq.*, **305**: 112799 (2020).
- [34] Cândido N.R., Prauchner M.J., de Oliveira Vilela A., Pasa V.M., *The Use of Gases Generated From Eucalyptus Carbonization as Activating Agent to Produce Activated Carbon: An Integrated Process, J. Environ. Chem. Eng.*, **8(4)**: 103925 (2020).
- [35] Eslek A., Kekevi B., Mert H.H., Mert E.H., *Emulsion Templated Polymer Monoliths Containing Cellulose Nanocrystals: Synthesis and Adsorption Properties, J. Appl. Polym. Sci.*, **139(11)**: 51802 (2022).
- [36] Ayawei N., Ebelegi A.N., Wankasi D., *Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, J. Chem.*, **2017(1)**: 3039817 (2017).
- [37] Fathi Hasanbarogh A., Ghasemi N., Ezzatzadeh E., *Equilibrium Isotherms Studies of Methylene Blue Adsorption by MIL-101 (Cr) Modified with Zinc Oxide Nanoparticles, Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, **42(1)**: 157-175 (2023).
- [38] Palomba V., Vasta S., Frazzica A., *Experimental Characterization of Sorption Thermal Energy Storage Systems, in Recent Advancements in Materials and Systems for Thermal Energy Storage: An Introduction to Experimental Characterization Methods, Springer Int. Publ., Cham*, 201-225 (2018).
- [39] Mittal H., Al Alili A., Alhassan S.M., *Adsorption Isotherm and kinetics of Water Vapors on Novel Superporous Hydrogel Composites, Microporous Mesoporous Mater.*, **299**: 110106 (2020).
- [40] Mo Q., Liao J., Zhang Y., Chang L., Han Y., Bao W., *Kinetic Analysis on Water Adsorption of Thermally Upgraded Lignite, Fuel Process. Technol.*, **211**: 106603 (2021).
- [41] Lovis L., Maddocks A., Tremain P., Moghtaderi B., *Optimising Desiccants for Multicyclic Atmospheric Water Generation: Review and Comparison, Sustain. Mater. Technol.*, **39**: e00804 (2024).
- [42] Shahwan T., *Sorption Kinetics: Obtaining a Pseudo-Second Order Rate Equation Based on a Mass Balance Approach, J. Environ. Chem. Eng.*, **2(2)**: 1001-1006 (2014).
- [43] Yang R., Jia A., He S., Hu Q., Sun M., Dong T., Zhou S., *Experimental Investigation of Water Vapor Adsorption Isotherm on Gas-Producing Longmaxi Shale: Mathematical Modeling and Implication for Water Distribution in Shale Reservoirs, Chem. Eng. J.*, **406**: 125982 (2021).
- [44] Shen W., Li X., Lu X., Guo W., Zhou S., Wan Y., *Experimental Study and Isotherm Models of Water Vapor Adsorption in Shale Rocks, J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **52**: 484-491 (2018).