

# یک چارچوب فلزی-آلی زوئتریون برای حذف آرسنیک از محلول آبی

رویا مافی غلامی<sup>۱</sup>، مهدی برقی<sup>۲</sup>، مصطفی علی اکبری<sup>۳\*</sup>

۱-دانشیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران غرب، تهران، ایران.

۲-استاد، دانشگاه شریف، دانشکده محیط زیست، تهران، ایران.

۳-دانشجو مقطع دکترا، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران غرب، تهران، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۸/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۱۰

## چکیده

به دلیل اثرات سمی قابل توجهی که آرسنیک بر محیط زیست و سلامت انسان دارد، به یک مسئله مهم جهانی تبدیل شده است. در این مطالعه، یک چارچوب فلزی-آلی مبتنی بر زیرکونیوم،  $[Zn_3L_3(BPE)_{1.5} \cdot 4.5DMF]_n$ ، با استفاده از دو روش سولوترومال و مکانوشیمیایی سنتز و با موفقیت در واکنش حذف آرسنیک به کار گرفته شد. راندمان جذب در حضور این MOF بالا بود و تعادل طی ۲۰ دقیقه برای As(III) و As(V) در غلظت ۱ میلی گرم در لیتر از آلاینده ها حاصل شد. حداکثر بازده جذب As(III) و As(V) در pH 7 به ترتیب ۶۲ و ۸۱ درصد بود. جاذب پایداری بالایی در محدوده pH 2-12 از خود نشان داد و می توان جاذب را حداقل در نه دوره متوالی بدون کاهش چشمگیر در کارایی آن بازیابی کرد. فرآیند جذب را می توان با مدل سینتیکی شبه مرتبه دو توصیف کرد و مکانیسم جذب از نوع برهمکنش الکترواستاتیک بود.

کلمات کلیدی: MOF زوئتریون، آرسنیک، حذف، آلودگی آب

## ۱- مقدمه

کاهش خطرات مذکور بر سلامتی انسان، سازمان بهداشت جهانی حداکثر میزان آلاینده آرسنیک در آب را  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  اعلام کرده است [۳]. در میان روش های مختلف مورد استفاده برای حذف آرسنیک، جذب روشی مؤثرتر، ارزانتر، آسانتر است [۲].

چارچوب های فلزی-آلی (MOFs) طبقه ای از مواد متخلخل بلوری هستند که متشکل از یون های فلزی یا خوشه های فلزی و لیگاندهای آلی هستند که از طریق پیوندهای کوئوردیناسیونی به یکدیگر متصل شده اند [۴]. معمولاً بار مثبت یک کاتیون

آرسنیک یکی از سمی ترین و سرطان زا ترین عناصر شیمیایی است که به طور عمده به دو شکل معدنی یعنی آرسنیت (As (III)) و آرسنات (As(V)) وجود دارد. نتیجه وجود آرسنیک در آب می تواند باعث آلودگی جدی و آسیب به محیط آبی انسان ها شود [۱]. قرار گرفتن طولانی مدت در معرض نوشیدن آب های آلوده به آرسنیک می تواند منجر به ضایعات پوستی، سرطان های پوستی، آسیب به ریه ها، کبد، کلیه، مثانه و همچنین بیماریهای سیستم عصبی مرکزی شود [۲]. جهت

[۱۶-۱۲]. در این میان یون های فلزی با ظرفیت بالاتر مانند  $Zr^{4+}$  برای تهیه چارچوب های فلز-آلی پایدار در آب استفاده می شوند تا پایداری از طریق ایجاد پیوندهای کوئوردیناسیونی با اکسیژن دهنده های کربوکسیلاتی بهبود یابد. یکی از چارچوب های فلز-آلی پایدار در آب UiO-66 است که توسط وانگ و همکارانش در واکنش حذف آرسنات از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفته و عملکرد خوبی را در محدوده وسیعی از PH نشان داده است [۱۷]. هر چند نتایج آزمایشات جذب نشان داد که حداکثر جذب تحت شرایط اسیدی یا بازی حاصل می شود و این یک نقطه ضعف است زیرا این نکته که PH اکثر آبهای زیرزمینی در محدوده نزدیک به خنثی است نادیده گرفته شده است.

در این پروژه به منظور رفع موانع مذکور با سنتز و بهره گیری از  $\{[Zn_3L_3(BPE)_{1.5}] \cdot 4.5DMF\}_n$  (MOF1) که در گزارشات قبلی جهت حذف  $Pb^{2+}$  مورد استفاده قرار گرفته است به حذف دو آلاینده  $As(III)$  و  $As(V)$  از محلول های آبی تحت شرایط مختلف از جمله زمان تماس، PH محلول، دما، دوز آلاینده و مقدار جاذب متفاوت پرداخته شد. نتایج نشان داد که MOF1 دارای توانایی جذب و قابلیت استفاده مجدد طی ۹ مرحله متوالی بدون کاهش محسوس در کارایی خود در واکنش جذب آلاینده های  $As(III)$  و  $As(V)$  از محلول آبی در PH خنثی و دمای محیط است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه و دستگاه ها

فلزی تو سطر لیگندهای آبیونی بلافاصله اطراف آن خنثی می شود. در مقابل، MOF های یونی حاوی بارهای جدا شده مثبت یا منفی هستند که می تواند باعث بهبود تعاملات بین MOF و گونه های قطبی شود [۵ و ۶]. با این حال، در MOF های یونی، یون های آزاد (که برای متعادل کردن بارهای جدا شده مورد نیاز هستند) منافذ MOF را اشغال کرده و عملکرد آن را کاهش می دهند. MOF های زوبتیریک یا جدا شده با بار می توانند این مشکل را با ترکیب بارهای مثبت و منفی جدا شده در خود ساختار MOF حل کنند.

اخیراً چارچوب های فلز-آلی به علت ظرفیت بالا در حذف آرسنیک بسیار مورد توجه قرار گرفته اند که به طور مثال می توان به  $Fe-BTC$  [۷]، ZIF-8 [۸]، ساختارهای نوع MIL مانند MIL-53 [۹] و MIL-100(Fe) [۱۰] اشاره کرد. کای و همکارانش گزارش کردند که MIL-100(Fe) دارای ظرفیت جذب بالا برای  $As(V)$  است [۱۱]. از مزایای MIL-100(Fe) نسبت به نانوذرات مغناطیسی و دیگر نانومواد دارای آهن می توان به مساحت سطح ویژه بالا و سطوح درونی بالا اشاره کرد که می تواند توسط روش های پساستنزی اصلاح کرد و آن را برای خالص سازی آب سودمندتر ساخت. هر چند این MOF در تعداد سیکل محدودی جذب مطلوب از خود نشان داد.

به طور کلی فلزات مختلفی همچون  $Cu^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$ ،  $Fe^{3+}$ ،  $La^{3+}$  و  $Zr^{4+}$  برای تهیه ساختار چارچوب های فلز-آلی مورد استفاده قرار می گیرند که هندسه های کوئوردیناسیونی متنوعی را فراهم می کند

۲-۲-۲- تهیه

(1)  $\{[Zn_3L_3(BPE)_{1.5}] \cdot 4.5DMF\}_n$  با روش

مکانوشیمیایی

سنتز مکانوشیمیایی با همان نسبت های فوق انجام شد. در این روش اجزا با هم مخلوط شده و چند قطره DMF به آن اضافه می شود. پس از آسیاب به مدت ۳۰ دقیقه، پودر نارنجی به دست آمده با DMF شسته و در دمای اتاق خشک شد.

بازده: ۲۵ میلیگرم (۵۷ درصد بر اساس  $H_2L$ ). آنالیز محاسباتی برای  $C_{73.5}H_{70.5}N_{13.5}Zn_3O_{19.5}$ :  
C, 53.46; H, 4.30; N, 11.45  
آنالیز تجزیه ای: C, 53.60; H, 4.22; N, 11.32

۲-۲-۳- فعالسازی MOF1

MOF باید پس از تهیه، فعال شود. فعال سازی MOF به معنای شستن و حذف مواد مزاحم از MOF برای متحرک سازی برای جذب یون مورد نظر است. پودر MOF 1 در کلروفرم غوطه ور شد و هر ۱۲ ساعت به مدت سه بار با حلال تازه مبادله شد. سپس پودر در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد تحت پمپ خلاء حرارت داده و گاز زدایی شد. آنالیز محاسباتی برای  $C_{60}H_{39}N_9Zn_3O_{15}$ :  
C, 54.50; H, 2.97; N, 9.53  
C, 54.22; H, 3.17; N, 9.15

۳- نتایج و بحث

چارچوب فلز-آلی  $C_{73.5}H_{70.5}N_{13.5}Zn_3O_{19.5}$  مطابق با روش گزارش شده قبلی تهیه شد و پس از فعالسازی در واکنش حذف آلاینده های  $As(III)$  و  $As(V)$  از آب های زیرزمینی مورد بررسی قرار گرفت.

تمام مواد اولیه مورد نیاز از شرکت های تجاری تهیه و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) با استفاده از Thermo Nicolet IR 100 FT-IR ثبت شد. آنالیز ترموگراویمتری (TGA) با دستگاه PL-STA 1500 با سرعت ۱۰ درجه سانتیگراد در دقیقه در اتمسفر بی اثر از آرگون اندازه گیری شد. اندازه گیری پراش اشعه ایکس پودر (PXRD) با استفاده از پراش سنج فیلیپس X'pert با تابش  $Cu-K\alpha$  مونو کرومات انجام شد. تعیین فلوراید با روش غیرمستقیم با استفاده از طیف سنجی نشر نوری پلا سما جفت شده القایی همزمان (ICP-OES) Shimadzu S7000 بر روی دستگاه انجام شد. روش پایه بر اساس تعیین یون سریم (III) اضافی پس از رسوب  $CeF_3$  می باشد.

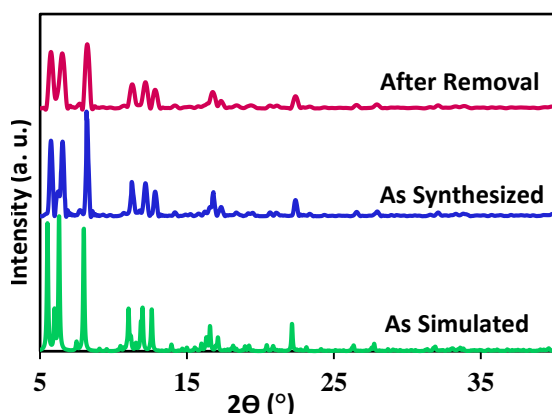
۲-۲-۲- سنتز

۲-۲-۱- تهیه

(1)  $\{[Zn_3L_3(BPE)_{1.5}] \cdot 4.5DMF\}_n$  با روش

حلال گرمایی (سولنووترمال)

جهت سنتز MOF 1 به طور خلاصه،  $H_2L$  (۲۸،۶ میلی گرم، ۰،۱ میلی مول)، BPE (۹،۲ میلی گرم، ۰،۰۵ میلی مول)،  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (۲۹،۸ میلی گرم، ۰،۱ میلی مول) و ۱۰ میلی لیتر DMF در ویال شیشه ای ۱۵ میلی لیتری قرار داده شدند و تا حد شفاف شدن محلول، هم زده شدند. در نهایت محلول به مدت ۱ روز در فر با دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد نگهداری شد. بازده: ۱۶،۱ میلی گرم (۳۷ درصد بر اساس  $H_2L$ ) آنالیز محاسباتی برای  $C_{73.5}H_{70.5}N_{13.5}Zn_3O_{19.5}$ :  
C, 53.46; H, 4.30; N, 11.45  
C, 53.05; H, 4.19; N, 10.99



شکل شماره ۲- الگوهای XRD پودری  $C_{73.5}H_{70.5}N_{13.5}Zn_3O_{19.5}$  شبیه سازی شده، سنتز شده و بازیابی شده

بررسی نتایج حاصل از آنالیز CHN جاذب  $C_{73.5}H_{70.5}N_{13.5}Zn_3O_{19.5}$  قبل و بعد از فعالسازی

همانطور که در جدول شماره ۱ مشاهده می شود نتایج تجزیه ای حاصل از آنالیز CHN تطابق خوبی با داده های محاسباتی برای ترکیب در مراحل قبل و بعد از فعالسازی جاذب مذکور دارد که نشانگر خلوص بالای ترکیب تهیه شده و خروج موفق مولکول های حلال از ساختار چارچوب فلز-آلی بعد از فعالسازی جاذب است. همانطور که مشاهده می شود بعد از فعالسازی جاذب درصد عناصر به ویژه نیتروژن و هیدروژن کاهش یافته است که مؤید خروج حلال DMF از ساختار جاذب است.

جدول ۱- نتایج حاصل از آنالیز CHN جاذب  $C_{73.5}H_{70.5}N_{13.5}Zn_3O_{19.5}$

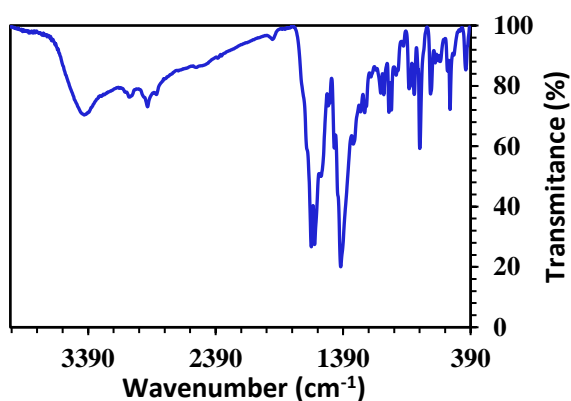
جاذب	C (%)	H (%)	N (%)
	Anal. Calcd. (Found)	Anal. Calcd. (Found)	Anal. Calcd. (Found)
$C_{73.5}H_{70.5}N_{13.5}Zn_3O_{19.5}$ قبل از فعالسازی	۵۳/۴۶	۴/۳۰	۱۱/۴۵

### ۳-۱- شناسایی جاذب



#### طیف بینی مادون قرمز جاذب

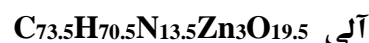
شکل شماره ۱ طیف FT-IR جاذب  $C_{73.5}H_{70.5}N_{13.5}Zn_3O_{19.5}$  را نشان می دهد که نوارهای جذبی در نواحی  $1608$ ،  $1579$  و  $1375$   $cm^{-1}$  ارتعاشات مختص گروه های  $C=C$  آروماتیک و  $C-N$  است و حضور گروه های مذکور در ساختار MOF را تأیید میکند.



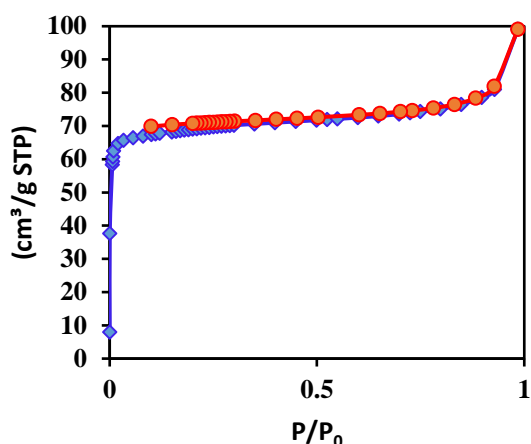
### شکل شماره ۱- طیف FT-IR جاذب



#### آنالیز پراش اشعه ایکس پودری چارچوب فلز-



الگوی XRD جاذب تهیه شده در شکل شماره ۲ نشان داده شده است نتایج XRD تأیید کرد که جاذب آماده شده دارای ساختار بلوری مورد انتظار در MOF مربوطه است و حتی پس از استفاده در واکنش جذب و بازیابی ساختار خود را حفظ می نماید.



شکل شماره ۳- ایزوترم های جذب-واجذب نیتروژن جاذب بعد از فعالسازی

### ساختار بلوری MOF1

MOF1 دارای یک هندسه چرخ پارویی در اطراف فلز روی است که توسط چهار لیگاند کربوکسیلات و دو لیگاند پیریدین احاطه شده است (شکل شماره ۴). نیتروژن مثبت در سطح منافذ محل خوبی برای تعامل با آر سنیک است. می توان انتظار داشت که وجود نیتروژن مثبت باعث جذب یون های آر سنیک شود.

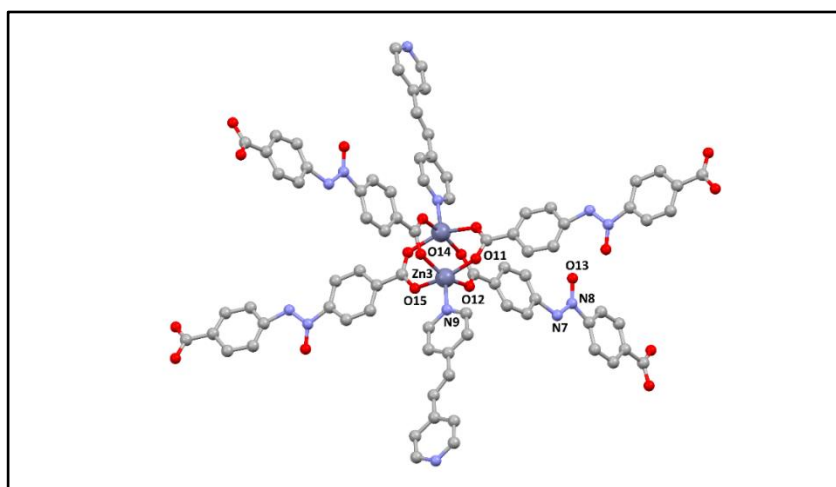
	(۵۳/۶۰)	(۴/۲۲)	(۱۱/۳۲)
$C_{60}H_{39}N_9Zn_3O_{15}$	۵۴/۵۰	۲/۹۷	۹/۵۳
بعد از فعالسازی	(۵۴/۲۲)	(۳/۱۷)	(۹/۱۵)

### ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن چارچوب فلز-آلی تهیه شده

ایزوترم های جذب-واجذب نیتروژن چارچوب فلز-آلی تهیه شده در شکل شماره ۳ نشان داده شده است. مساحت سطح BET و حجم منافذ MOF سنتزی به ترتیب  $270/33 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  و  $0/15 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  تعیین شد (جدول شماره ۲).

### جدول شماره ۲- داده های مربوط به آنالیز BET جاذب بعد از فعالسازی

جاذب	مساحت سطح ویژه ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	حجم حفره کل ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
$C_{60}H_{39}N_9Zn_3O_{15}$	۲۷۰/۳۳	۰/۱۵



شکل شماره ۴- هندسه چرخ پارویی و محیط کوئوردیناسیونی مراکز روی در MOF1

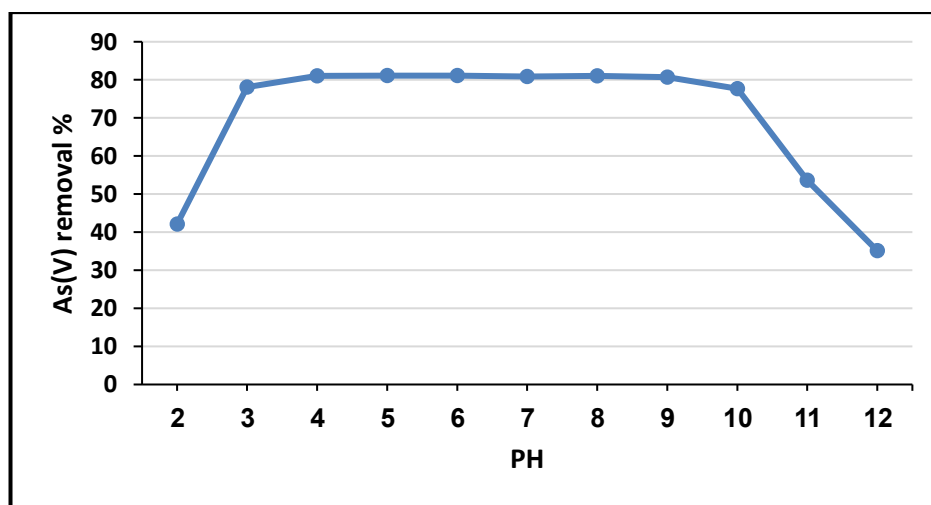
۲-۳- بررسی عملکرد جذبی MOF1

۳، جذب یون آرسنات به شدت کاهش می یابد، به طوری که جذب آن در  $\text{PH} = 2$  به نزدیک به ۴۰ درصد می رسد. دلیل کاهش جذب یون آرسنات در  $\text{PH}$  کمتر از ۳ که در محیط های اسیدی قوی است، آرسنات غالب  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  است که یک یون خنثی است و جذب الکتروستاتیکی کاهش می یابد. در  $\text{PH}$  بیش از ۱۰، جذب یون آرسنات به شدت کاهش می یابد به طوری که جذب آن در  $\text{PH} = 12$  به نزدیک به ۳۵ درصد می رسد. دلیل کاهش بیش از ۱۰ جذب یون آرسنات در  $\text{PH}$  این است که در محیط های قلیایی قوی، مقدار زیادی یون  $\text{OH}^-$  وجود دارد که در رقابت با یون آرسنات برای جذب توسط MOF1 غالب است.

جداسازی کاتیون ها و آنیون ها توسط چارچوب های فلز-آلی جالب توجه است. MOF های شارژ شده برای جداسازی ذرات باردار با بار مخالف مفیدتر هستند. اما MOF های دارای بار مثبت و منفی که MOF های زوئتریون نامیده می شوند می توانند طیف وسیعی از آنیون ها و کاتیون ها را جذب کنند. برای حذف آرسنیک  $\text{As (III)}$  و  $\text{As (V)}$  از محیط آبی، پارامترهای مختلفی مانند  $\text{pH}$ ، دما، زمان، مقدار آلاینده و جذب توسط MOF 1 مورد بررسی قرار گرفت.

اثر  $\text{PH}$

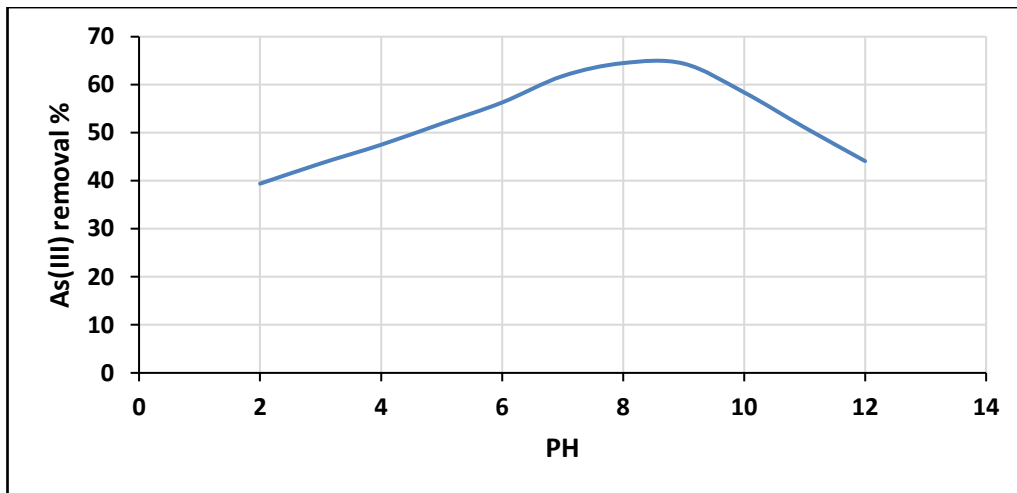
اثر  $\text{pH}$  بر جذب آرسنات در محدوده ۲ تا ۱۲ مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل شماره ۵ نشان داده شده است،  $\text{PH}$  محیطی تأثیر بسیار مهمی بر جذب یون آرسنات دارد. نرخ جذب یون  $\text{As(V)}$  تا ۸۰ درصد برای  $\text{pH}=3$  تا ۱۰ است. در  $\text{PH}$  کمتر از



شکل شماره ۵- اثر  $\text{pH}$  بر جذب  $\text{As (V)}$  برای MOF1

هنگامی که pH محلول افزایش می یابد،  $H_3AsO_3$  به آرامی به سویه های  $H_2AsO_3^-$ ،  $HAsO_3^{2-}$  و  $AsO_3^{3-}$  با بار منفی تجزیه می شود. بنابراین ظرفیت جذب به ویژه برای مقادیر pH بالای ۱۰ کاهش می یابد. در نتیجه با افزایش pH محلول از ۳ به ۹، جذب آرسنیت در محیط افزایش می یابد، اما با افزایش PH از ۱۰ به ۱۲ کاهش قابل توجهی در مقدار جذب خواهیم داشت.

اثر pH بر جذب آرسنیت نیز در محدوده ۲ تا ۱۲ مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، در  $PH=2$  میزان جذب یون های آرسنیت کمتر از ۴۰ درصد است. با افزایش PH، میزان جذب As (III) افزایش می یابد و حداکثر میزان جذب در  $PH=9$  حدود ۶۵ درصد است. پس از آن با افزایش PH میزان جذب آرسنیت کاهش می یابد و در  $PH=12$  به حدود ۴۵ درصد می رسد. آرسنیت ممکن است به عنوان یک گونه بدون بار  $H_2AsO_3$  وجود داشته باشد که گونه غالب در pH کمتر از ۹٫۲ است.

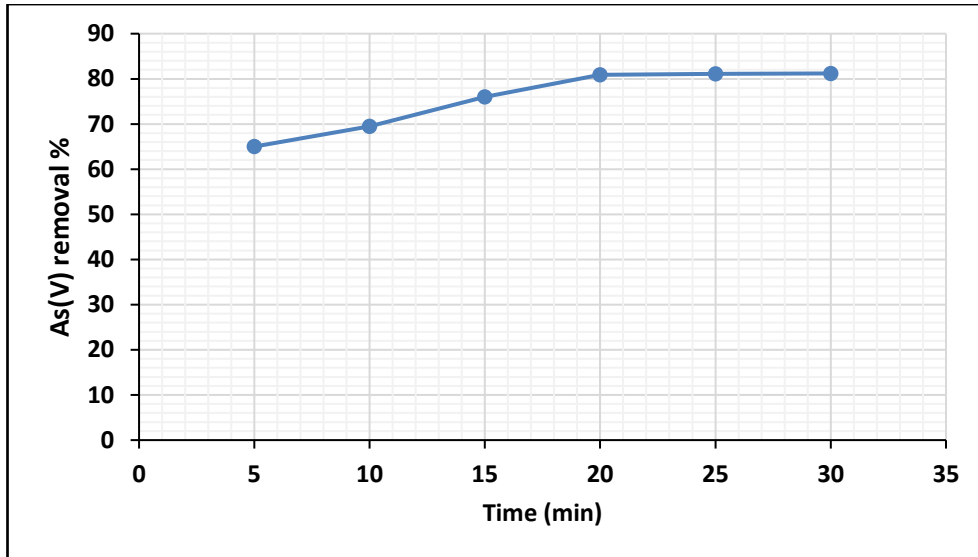


شکل شماره ۶- اثر pH بر جذب As (III) برای MOF1

از یون As (V) جذب شده در ۱۰ دقیقه اول جذب می شود و در ۱۰ دقیقه بعد میزان یون As (V) جذب شده تنها حدود ۱۲ درصد افزایش می یابد.

### اثر زمان

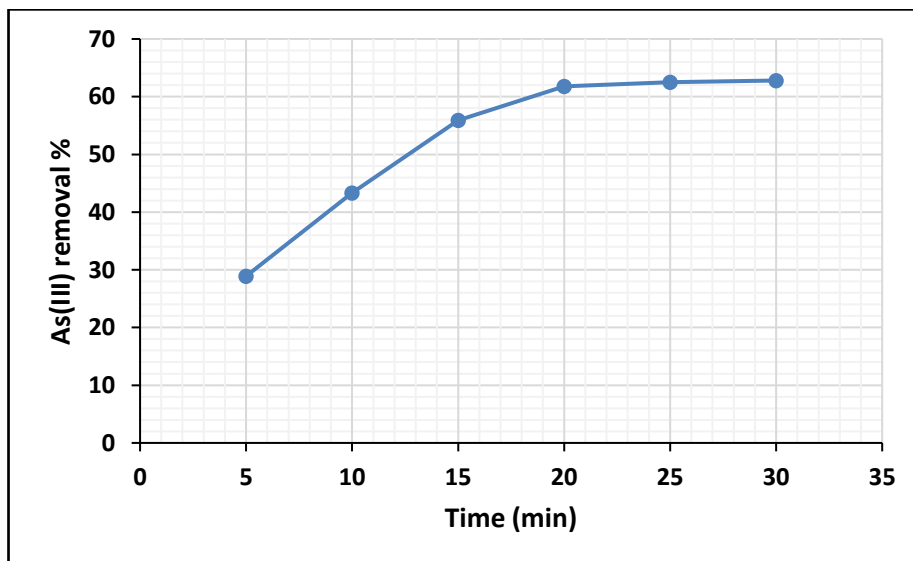
اثر زمان تماس بر جذب As (V) توسط MOF1 در شکل ۷ شماره با تغییر زمان جذب از ۰ تا ۳۰ دقیقه نشان داده شده است. نتایج نشان داد که جذب As (V) در ۲۰ دقیقه سریع بود، اما پس از ۲۰ دقیقه، تغییری در میزان جذب مشاهده نشد. بیش از ۷۰ درصد



شکل شماره ۷- اثر زمان تماس بر جذب As (V) برای MOF1

جذب اولیه سریع را می توان به سایت های موجود نسبت داد که تمایل به جذب آرسنیک دارند، اما اشباع شدن این مکان ها شیب نمودار را کاهش می دهد و در نهایت فرآیند جذب را متوقف می کند.

اثر زمان تماس بر جذب As (III) توسط MOF1 در شکل شماره ۸ نشان داده شده است. جذب مقدار ۵۶٪ از As (III) در ۱۵ دقیقه اول رخ می دهد و در ۵ دقیقه بعد فقط ۴٪ از جذب شده افزایش می یابد و سپس با افزایش زمان میزان جذب تغییر قابل توجهی نمی کند.



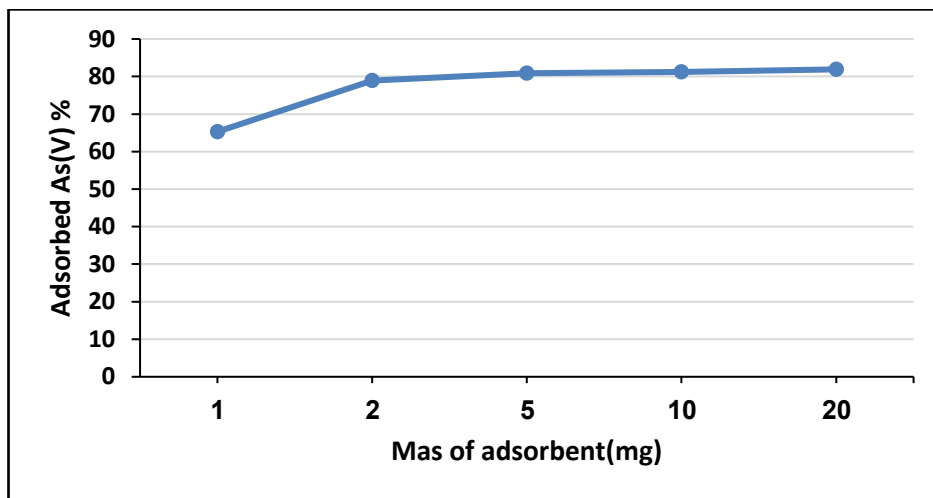
شکل شماره ۸- اثر زمان تماس بر جذب As (III) برای MOF1



### اثر میزان جاذب

مساحت سطح مربوط می شود. با افزایش مقدار جاذب، مقدار جذب کمی تغییر می کند. بنابراین می توان نتیجه گرفت که افزایش مقدار MOF مصرفی تا حد اشباع تاثیر بسزایی بر میزان مصرف یون های  $As(V)$  خواهد داشت و از میزان اشباع به بعد، افزایش مقدار جاذب تاثیری بر میزان جذب  $As(V)$  نخواهد داشت.

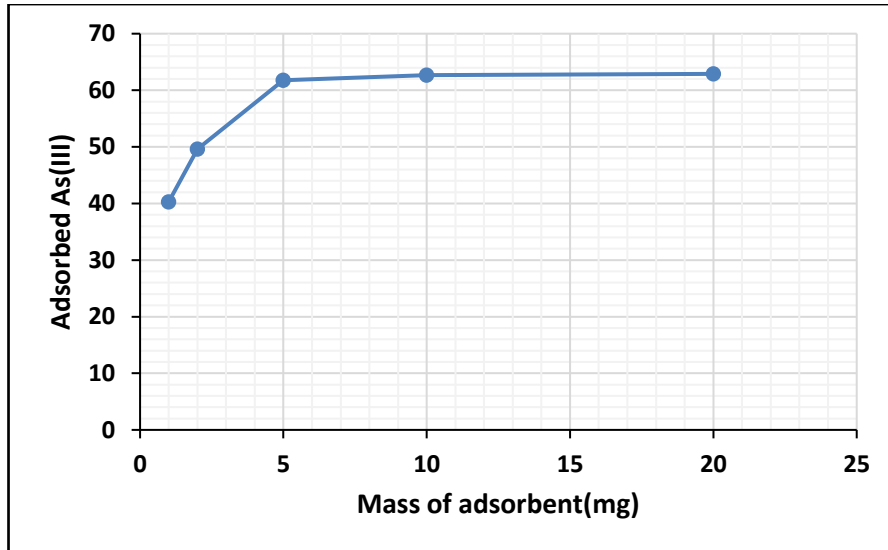
یکی از پارامترهای دیگری که مورد بررسی قرار گرفت، میزان جاذب مصرفی بود. غلظت ۵ تا ۲۰ میلی گرم MOF سنتز شده برای آزمایش استفاده شد. شکل شماره ۹ منحنی جذب  $As(V)$  را با مقادیر مختلف (۵-۲۰ میلی گرم) MOF1 نشان می دهد. با افزایش مقدار جاذب از ۱ به ۲ میلی گرم، جذب بیشتر  $As(V)$  رخ می دهد که به افزایش تعداد محل های جذب و



شکل شماره ۹- اثر جرم جاذب بر حذف  $As(V)$  برای MOF1

افزایش مقدار جاذب تقریباً بر میزان جذب تأثیر نمی گذارد.

شکل شماره ۱۰ منحنی جذب  $As(III)$  را با مقادیر مختلف (۵-۲۰ میلی گرم) MOF1 نشان می دهد. افزایش مقدار جاذب از ۱ میلی گرم به ۵ میلی گرم تأثیر بسزایی در میزان جذب  $As(III)$  دارد، اما پس از آن

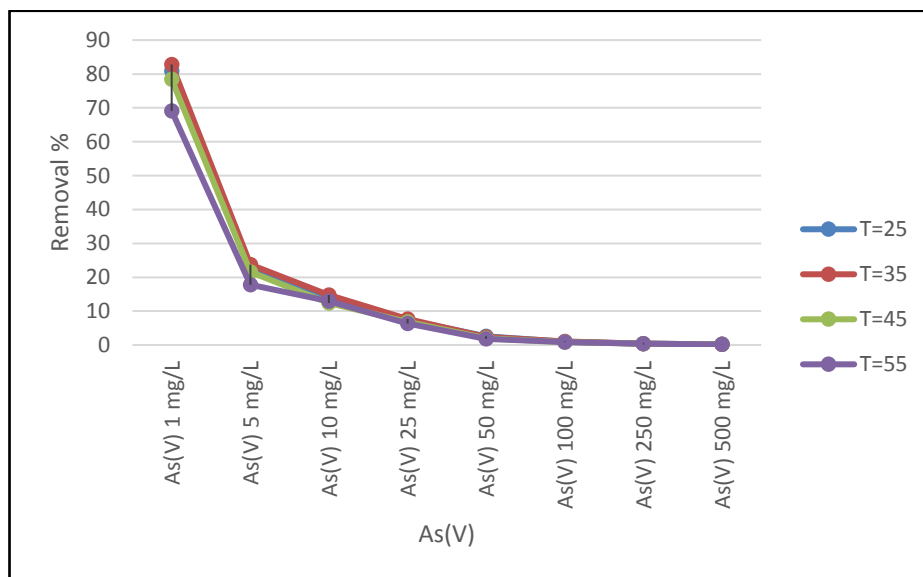


شکل شماره ۱۰- اثر جرم جاذب بر حذف  $As(III)$  برای MOF1

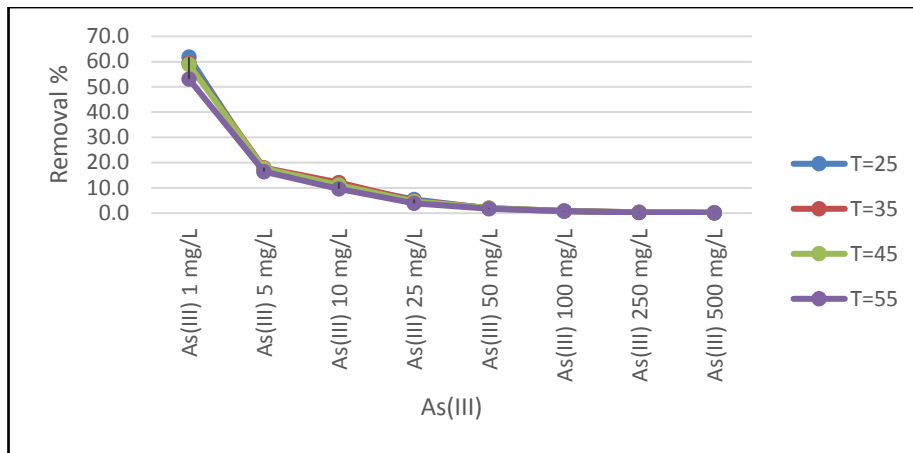
بالا، سرعت جذب را در غلظت های پایین به میزان قابل توجهی کاهش می دهد. تاثیر دما بر میزان جذب  $As(III)$  در شکل شماره ۱۲ نشان داده شده است. تاثیر دما بر میزان جذب  $As(III)$  همانند  $As(V)$  است. توجه به این نکته ضروری است که MOF تهیه شده قابلیت جذب بالایی در دمای محیط دارد که کارایی جاذب را افزایش می دهد.

#### اثر دما

پارامتر دیگری که تاثیر آن بر جذب یون آر سنیک مورد بررسی قرار گرفت دمای محلول آبی بود. افزایش دما و تاثیر آن بر سرعت حذف  $As(V)$  در دمای ۲۵ تا ۵۵ درجه سانتیگراد در شکل شماره ۱۱ نشان داده شده است. افزایش دما تا ۴۵ درجه سانتیگراد تاثیر کمی بر سرعت جذب دارد که نشان می دهد MOF1 در دمای معمولی آب پایدار است و ظرفیت جذب خود را حفظ می کند. افزایش دما از ۴۵ درجه سانتیگراد به

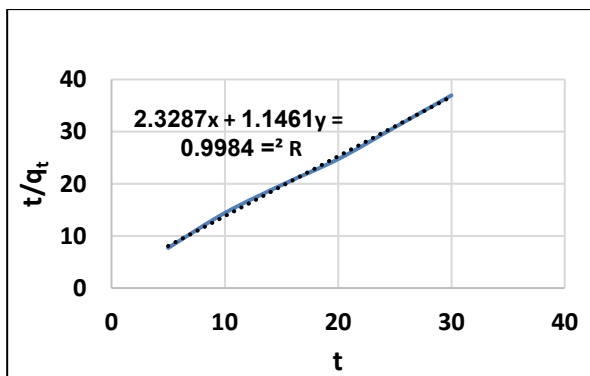


شکل شماره ۱۱- اثر دما بر حذف  $As(V)$  برای MOF1



شکل شماره ۱۲- اثر دما بر حذف As (III) برای MOF1

که در آن  $q_e$  (mg/g) مقدار جذب در حالت تعادل و  $q_t$  (mg/g) مقدار جذب در زمان  $t$  (min) مدت زمان واکنش جذب و  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) ثابت سرعت لگاریتمی جذب است که بر اساس معادله (۱) از شیب نمودار قابل محاسبه است.  $k_2$  نیز بر اساس معادله شماره (۲) و با استفاده از نمودار در شکل های شماره ۱۳ و ۱۴ به ترتیب برای  $\text{As(V)}$  و  $\text{As(III)}$  محاسبه شده است. مقادیر  $R^2$  به دست آمده از مدل شبه مرتبه دو بالاتر از مقادیر  $R^2$  در مدل شبه مرتبه یک در شرایط یکسان است.



شکل شماره ۱۳- نمودارهای سینتیک شبه مرتبه دو برای جذب  $\text{As(V)}$  (جاذب: ۵ میلی گرم، دما: ۲۵ درجه سانتیگراد،  $\text{As(V)}=1 \text{ mgL}^{-1}$ ،  $\text{PH}=7$ )

### ۳-۳- بازیابی MOF1

پس از هر آزمایش و تعیین میزان جذب یون آرسنیک، MOF با متانول شسته شد و پس از فعال سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده در طی ۹ بار استفاده مجدد، راندمان جذب حدود ۱۰ درصد کاهش یافت، اما به دلیل تغییر هندسه و شکل، امکان استفاده از آن برای دفعات دیگر وجود نداشت.

### ۳-۴- سینتیک جذب

به منظور درک رفتارهای جذبی شامل مکانیسم و سرعت جذب، مدل سینتیکی شامل معادلات شبه مرتبه اول (معادله (۱)) و شبه مرتبه دوم (معادله (۲)) برای آنالیز اطلاعات به دست آمده در غلظت های آغازین متفاوت از آلاینده ها استفاده شد. دو معادله خطی که عموماً استفاده می شوند به صورت زیر است:

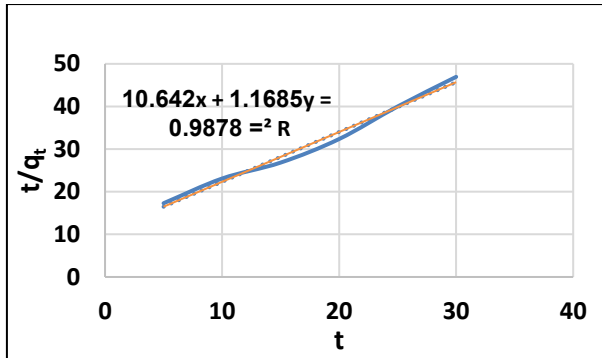
معادله (۱)

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

معادله (۲)

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

چارچوب های فلز-آلی یکی از جدیدترین جاذب های مورد استفاده در جداسازی آنیون ها هستند. در این کار از یک چارچوب فلز-آلی دارای فلز مرکزی زیرکونیوم، MOF1، برای جذب و از بین بردن آلودگی آرسنیت و آرسنات از محلول های آبی از طریق برهمکنش های الکتروستاتیکی استفاده شد. عوامل مختلفی از جمله pH، زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت آلاینده و دما مورد بررسی قرار گرفت و مطالعات سینتیکی انجام شد. نتایج تجربی این تحقیق، عملکرد خوب MOF1 برای حذف آرسنیک را نشان داد. pH خنثی، زمان جذب سریع، جرم کم جاذب و رفتار تقریباً غیر وابسته به دما، MOF1 را به عنوان یک جاذب با ارزش برای حذف آرسنیک معرفی کرد.



شکل شماره ۱۴- نمودارهای سینتیک شبه مرتبه دو برای جذب As(III) (جاذب: ۵ میلی گرم، دما: ۲۵ درجه سانتیگراد،  $\text{As(III)}=1 \text{ mgL}^{-1}$ ،  $\text{PH}=7$ )

#### ۴- نتیجه گیری

آرسنیک یکی از آلاینده های سمی آب است که حذف آن از طریق جذب یکی از موثرترین روش ها می باشد.

#### مراجع:

- [1] Goulet, R.R. and Thompson, P., 2018. Bioaccumulation and toxicity of uranium, arsenic, and nickel to juvenile and adult *Hyalella azteca* in spiked sediment bioassays. *Environmental toxicology and chemistry*, 37, 2340-2349.
- [2] Sarkar, A. and Paul, B., 2016. The global menace of arsenic and its conventional remediation- A critical review. *Chemosphere*, 158, 37-49.
- [3] Edition, F., 2011. Guidelines for drinking-water quality. WHO Chron. 38, 104e108.
- [4] Khan, N.A., Hasan, Z. and Jung, S.H., 2013. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): a review. *Journal of hazardous materials*, 244, 444-456.
- [5] Karmakar, A., Desai, A.V. and Ghosh, S.K., 2016. Ionic metal-organic frameworks (iMOFs): Design principles and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 307, 313-341.
- [6] He, H., Hashemi, L., Hu, M.L. and Morsali, A., 2018. The role of the counter-ion in metal-organic frameworks' chemistry and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 376, 319-347.
- [7] Zhu, B.J., Yu, X.Y., Jia, Y., Peng, F.M., Sun, B., Zhang, M.Y., Luo, T., Liu, J.H. and Huang, X.J., 2012. Iron and 1, 3, 5-benzenetricarboxylic metal-organic coordination polymers prepared by solvothermal method and their application in efficient As (V) removal from aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 8601-8607.

- [8] Huo, J.B., Xu, L., Yang, J.C.E., Cui, H.J., Yuan, B. and Fu, M.L., 2018. Magnetic responsive Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZIF-8 core-shell composites for efficient removal of As (III) from water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 539, 59-68.
- [9] Vu, T.A., Le, G.H., Dao, C.D., Dang, L.Q., Nguyen, K.T., Nguyen, Q.K., Dang, P.T., Tran, H.T., Duong, Q.T., Nguyen, T.V. and Lee, G.D., 2015. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption using novel MIL-53 (Fe) as a highly efficient adsorbent. *Rsc Advances*, 5, 5261-5268.
- [10] Yang, J.C. and Yin, X.B., 2017. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ MIL-100 (Fe) hybrid magnetic nanoparticles exhibit fast and selective adsorption of arsenic with high adsorption capacity. *Scientific reports*, 7, 1-15.
- [11] Cai, J., Wang, X., Zhou, Y., Jiang, L. and Wang, C., 2016. Selective adsorption of arsenate and the reversible structure transformation of the mesoporous metal-organic framework MIL-100 (Fe). *Physical chemistry chemical physics*, 18, 10864-10867.
- [12] Liu, Y., Ghimire, P. and Jaroniec, M., 2019. Copper benzene-1, 3, 5-tricarboxylate (Cu-BTC) metal-organic framework (MOF) and porous carbon composites as efficient carbon dioxide adsorbents. *Journal of colloid and interface science*, 535, 122-132.
- [13] Abu Tarboush, B.J., Chouman, A., Jonderian, A., Ahmad, M., Hmadeh, M. and Al-Ghoul, M., 2018. Metal-organic framework-74 for ultratrace arsenic removal from water: experimental and density functional theory studies. *ACS Applied Nano Materials*, 1, 3283-3292.
- [14] Wang, D., Gilliland III, S.E., Yi, X., Logan, K., Heitger, D.R., Lucas, H.R. and Wang, W.N., 2018. Iron mesh-based metal organic framework filter for efficient arsenic removal. *Environmental science & technology*, 52, 4275-4284.
- [15] Prabhu, S.M., Imamura, S. and Sasaki, K., 2019. Mono-, di-, and tricarboxylic acid facilitated lanthanum-based organic frameworks: insights into the structural stability and mechanistic approach for superior adsorption of arsenate from water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 6917-6928.
- [16] Fu, L., Wang, S., Lin, G., Zhang, L., Liu, Q., Zhou, H., Kang, C., Wan, S., Li, H. and Wen, S., 2019. Post-modification of UiO-66-NH<sub>2</sub> by resorcinol aldehyde for selective removal of Pb (II) in aqueous media. *Journal of Cleaner Production*, 229, 470-479.
- [17] Wang, C., Liu, X., Chen, J.P. and Li, K., 2015. Superior removal of arsenic from water with zirconium metal-organic framework UiO-66. *Scientific reports*, 5, 1-10.

## **A zwitterion metal-organic framework for Arsenic removal from aqueous solution**

**Roya Mafi Gholami<sup>1</sup>, Mehdi Borghei<sup>2</sup>, Mostafa Aliakbari<sup>3\*</sup>**

**1-Associate professor, West Tehran, Islamic Azad University, Tehran**

**2-Professor, Environment faculty, Sharif University, Tehran**

**3-Student , West Tehran, Islamic Azad University, Tehran**

### **Abstract**

Because of its significant toxicological effects on the environment and human health, arsenic (As) is a major global issue. In this study, a zirconium-based metal-organic framework,  $\{[Zn_3L_3(BPE)_{1.5}] \cdot 4.5 DMF\}_n$ , was synthesized using both solothermal and mechanochemical methods and successfully applied in the arsenic removal reaction. Adsorption efficiency was high in the presence of this MOF and equilibrium was achieved within 20 minutes for As (III) and As (V) at a concentration of 1 mg / l of contaminants. The maximum adsorption efficiencies of As (III) and As (V) at pH 7 were 62 and 81%, respectively. The adsorbent showed high stability in the pH range of 2-12 and the adsorbent can be recovered for at least nine consecutive periods without significant reduction in its efficiency. The adsorption process can be described by a pseudo-second-order kinetic model and the adsorption mechanism was of the electrostatic interaction type.

**Keywords: MOF; Zwitterion; Arsenic; Removal; Water pollution**