

# یک چارچوب فلزی-آلی زوئتریون برای حذف فلئوراز محلول آبی

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

۱- دانشجو مقطع دکترا، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران غرب، تهران، ایران mostafa.aliakbari54@gmail.com

۲- دانشیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران غرب، تهران، ایران

۳- استاد، دانشگاه شریف، دانشکده محیط زیست، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۱۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۱۶

## چکیده

فلوراید اضافی یکی از آلاینده های آب در جهان است که حذف آن از آب با روش های شیمیایی منجر به تولید لجن می شود و روش های دیگر مانند R.O نیز در مصرف برق و دفع فاضلاب مشکل دارند. چارچوب های فلز-آلی یکی از جدیدترین جاذب هایی هستند که در جداسازی آنیون ها استفاده می شوند. در این تحقیق از MOF 1 برای حذف فلوراید از محلول آبی استفاده شده است. فاکتورهای مختلفی مانند PH، زمان تماس، مقدار جاذب و دما بررسی شد. بر اساس نتایج، MOF سنتز شده در محیط های اسیدی یون های فلوراید بیشتری را جذب می کند. زمان تماس تا ۲۰ دقیقه تاثیر بسزایی در میزان حذف یون فلوراید دارد و سپس اثر آن به شدت کاهش می یابد. مقدار جاذب مصرفی تا حد اشباع مؤثر است و دمای محیط آب تأثیر معنی داری بر میزان جذب یون فلوراید ندارد. همچنین نتایج مطالعات سینتیکی مؤید سینتیک شبه مرتبه دو واکنش جذب فلوراید در حضور OF1M است. همچنین در این تحقیق از فلز روی به عنوان یون زوئتر به عنوان فلز مرکزی با هدف کاهش اثرات زیست محیطی MOF استفاده شده است.

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

## ۱- مقدمه

که پیامدهای اجتماعی و اقتصادی جدی دارد [۴-۹]. در برخی از نقاط جهان، حداکثر فلوراید مجاز در آب مصرفی، ۱.۵ میلی گرم در لیتر توسط سازمان بهداشت جهانی توصیه می شود [۸، ۱۰]. بر این اساس، حذف مؤثر فلوراید از آب های زیرزمینی بسیار مهم است. استراتژی های جدیدی برای جداسازی و حذف این یون فلزی سمی در حال توسعه است. در مقایسه با روش های مختلف، جذب سطحی به دلیل ظرفیت جذب بالا، هزینه نسبتاً پایین، طراحی ساده و بهره برداری آسان، روشی

آب های زیرزمینی منبع اصلی آب آشامیدنی در بسیاری از مناطق جهان است. به طور کلی آب های زیرزمینی تصفیه نشده دارای خواص بیولوژیکی و میکروبیولوژیکی خوبی هستند. متأسفانه گاهی اوقات آب های زیرزمینی به مواد شیمیایی طبیعی آلوده می شوند. یکی از مهم ترین مسمومیت های طبیعی، مسمومیت ناشی از فلوراید است. آب آلوده به فلوراید نگرانی اصلی در سراسر جهان برای چندین دهه است [۱-۳]. بسیاری از مطالعات مشکلات سلامتی ناشی از فلوراید اضافی، مانن فلوروزیس دندانی و اسکلتی در انسان را گزارش کرده اند

از جاذب های MIL-53، MIL-68، CAC-1، CAU-6، CIO-66 و ZIF-7 برای فلوروزدایی آب استفاده کردند. نتایج نشان داد که بیشترین ظرفیت جذب فلوراید مربوط به جاذب UiO-66 بود که معادل ۴۱.۳۶ میلی گرم در هر گرم جاذب بود [۲۵]. سینتیک جذب، گزینش پذیری محدود و فرآیند بازیابی پیچیده، ایجاد لجن، هزینه های نگهداری و بهره برداری، از معایب روش ها و جاذب های مورد استفاده فعلی است. بنابراین تولید و توسعه یک جاذب جدید برای جذب موثرتر به طور فزاینده ای به یک وظیفه مهم برای غلبه بر معایب موجود و به حداکثر رساندن ظرفیت جذب با روش های آماده سازی اقتصادی و توانایی بازیافت خوب تبدیل شده است. هدف از این مطالعه، سنتز یک MOF است که بتواند حداکثر مقدار فلوراید را از آب در شرایط مختلف محیطی جذب کند و بتوان به دفعات برای حذف آلاینده از آن استفاده نمود. MOF مذکور باید به گونه ای باشد که پس از استفاده دفع آن کمترین آسیب را برای محیط زیست داشته باشد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه و دستگاه ها

تمام مواد اولیه مورد نیاز از شرکت های تجاری تهیه و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. اندازه گیری پراش اشعه ایکس پودر (PXRD) با استفاده از پراش سنج فیلیپس X'pert با تابش Cu-K $\alpha$  مونو کرومات انجام شد. 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. تعیین فلوراید با روش غیرمستقیم با استفاده از طیف سنجی نشر نوری پلاسما جفت شده القایی همزمان (ICP-OES) بر روی دستگاه Shimadzu S7000 انجام شد. روش پایه بر اساس

موثر و اقتصادی برای تصفیه آب است. تاکنون، جاذب های مختلفی برای حذف فلوراید مورد استفاده قرار گرفته اند، مانند آلومینا [۱۱] و جاذب های مبتنی بر آلومینا [۱۲، ۱۳]، اکسیدهای مخلوط [۱۴-۱۶]، کربن فعال [۱۷]، مواد مشابه خاک رس [۱۸ و ۱۹] کامپوزیت های مبتنی بر پلیمرهای زیستی [۲۰] و رزین های تبادل یونی [۲۱]. یکی دیگر از جاذب های مورد استفاده چارچوب های فلز-آلی است. چارچوب های فلزی-آلی (MOFs) یک کلاس جدید و جذاب از مواد بلوری متخلخل هستند که به دلیل ویژگی های منحصر به فردشان مانند قابلیت تنظیم، به طور گسترده در ذخیره سازی گاز، سنجش، کاتالیز، جداسازی، حذف و غیره استفاده می شوند. چارچوب های فلز-آلی با مساحت سطح بالا و قابلیت طراحی متنوع، توجه زیادی را در زمینه حذف جذبی فلزات سنگین مختلف به خود جلب کرده است. MOF ها از گره های فلزی و پیوند دهنده های آلی تشکیل شده اند. معمولاً بار مثبت یک کاتیون فلزی توسط لیگاندهای آنیونی 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 یا قطبی شونده شود [۲۲ و ۲۳]. بارهای جدا شده منافذ را در MOF اشغال کرده و عملکرد آن را کاهش می دهد. MOF های زویتریون یا جدا شده با بار می توانند این مشکل را با ترکیب بارهای مثبت و منفی جدا شده در خود ساختار MOF حل کنند. در سال ۲۰۱۴، ژانگ و همکارانش از چارچوب های فلز-آلی (MIL-96) برای فلوروزدایی آب استفاده کردند و حذف بهینه فلوراید در محدوده pH بین ۳ تا ۱۰ به دست آمد. نتایج نشان داد که راندمان جاذب مورد استفاده در مقایسه با جاذب هایی مانند کربن فعال و نانوالومینا بسیار بالا است. حداکثر جذب فلوراید روی این جاذب ۳۱/۶۹ میلی گرم به ازای هر گرم جاذب در دمای ۲۹۸ درجه کلون بود. اثر معنی داری برای آنیون های مزاحم مانند کلرید، نیترات، سولفات، بی کربنات و فسفات مشاهده نشد [۲۴]. ژائو و همکارانش نیز در سال ۲۰۱۴

MOF باید پس از تهیه، فعال شود. فعالسازی MOF به معنای شستن و حذف مواد مزاحم از MOF برای متحرک سازی برای جذب یون مورد نظر است. پودر MOF 1 در کلروفورم 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 گاززدایی 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.

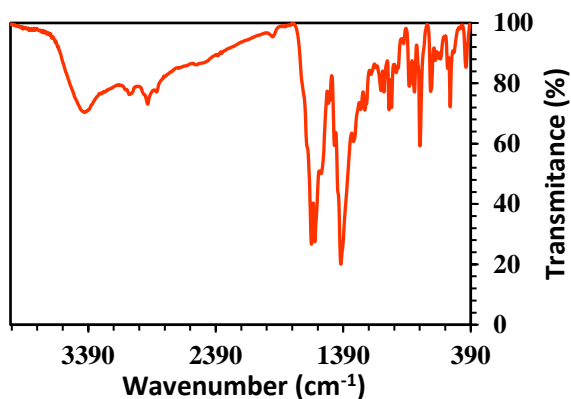
### ۳- نتایج و بحث

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 آلایندة فلوراید از آب های زیرزمینی مورد بررسی قرار گرفت.

#### ۳-۱- شناسایی جاذب $C_{73.5}H_{70.5}N_{13.5}Zn_3O_{19.5}$

##### طیف بینی مادون قرمز جاذب

طیف FT-IR جاذب  $C_{73.5}H_{70.5}N_{13.5}Zn_3O_{19.5}$  در شکل شماره ۱ نشان داده شده است. 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



تعیین یون سریم (III) اضافی پس از رسوب  $CeF_3$  می باشد.

### ۲-۲- سنتز

#### ۲-۲-۱- تهیه $\{[Zn_3L_3(BPE)_{1.5}] \cdot 4.5DMF\}_n$

##### (1) با روش حلال گرمایی (سولو ترمال)

جهت سنتز MOF 1 به طور خلاصه،  $H_2L$  (۲۸.۶ میلیگرم و 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 محاسبات 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

### 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 محاسبات برای  $C_{73.5}H_{70.5}N_{13.5}Zn_3O_{19.5}$ : C, 53.46; H, 4.30; N, 11.45

یافته ها: C, 53.60; H, 4.22; N, 11.32

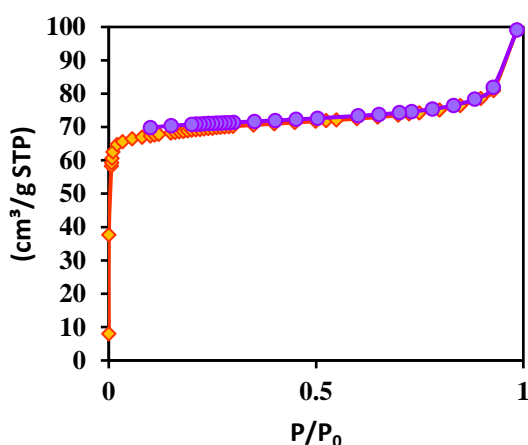
### ۲-۲-۳- فعالسازی MOF1

جدول ۱- نتایج حاصل از آنالیز CHN جاذب  
C<sub>73.5</sub>H<sub>70.5</sub>N<sub>13.5</sub>Zn<sub>3</sub>O<sub>19.5</sub>

جاذب	C (%)	H (%)	N (%)
	Anal. Calcd. (Found)	Anal. Calcd. (Found)	Anal. Calcd. (Found)
C <sub>73.5</sub> H <sub>70.5</sub> N <sub>13.5</sub> Zn <sub>3</sub> O <sub>19.5</sub> قبل از فعالسازی	۵۳/۴۶ (۵۳/۶۰)	۴/۳۰ (۴/۲۲)	۱۱/۴۵ (۱۱/۳۲)
C <sub>60</sub> H <sub>39</sub> N <sub>9</sub> Zn <sub>3</sub> O <sub>15</sub> بعد از فعالسازی	۵۴/۵۰ (۵۴/۲۲)	۲/۹۷ (۳/۱۷)	۹/۵۳ (۹/۱۵)

۴-۳- ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن چارچوب  
فلز-آلی تهیه شده

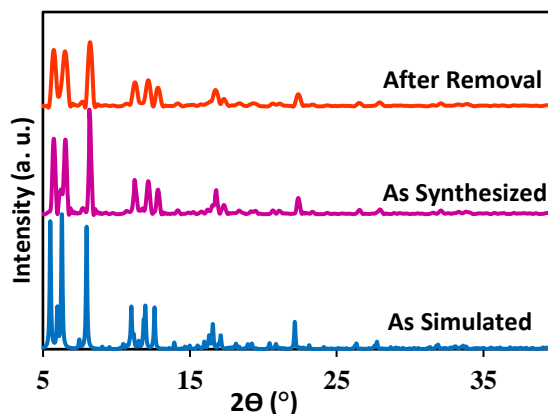
در شکل شماره ۳ ایزوترم های جذب-واجذب نیتروژن چارچوب فلز-آلی MOF1 نشان داده شده است. مساحت سطح BET و حجم منافذ MOF سنتزی به ترتیب  $270/33 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  و  $0/15 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  تعیین شد (جدول شماره ۲).



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

۲-۳- آنالیز پراش اشعه ایکس پودری چارچوب  
فلز-آلی C<sub>73.5</sub>H<sub>70.5</sub>N<sub>13.5</sub>Zn<sub>3</sub>O<sub>19.5</sub>

در شکل شماره ۲ الگوی XRD جاذب تهیه شده نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود 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 ۲- الگوهای XRD پودری  
C<sub>73.5</sub>H<sub>70.5</sub>N<sub>13.5</sub>Zn<sub>3</sub>O<sub>19.5</sub> شبیه سازی شده، سنتز  
شده و بازیابی شده

۳-۳- بررسی نتایج حاصل از آنالیز CHN جاذب  
C<sub>73.5</sub>H<sub>70.5</sub>N<sub>13.5</sub>Zn<sub>3</sub>O<sub>19.5</sub> قبل و بعد از فعالسازی

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

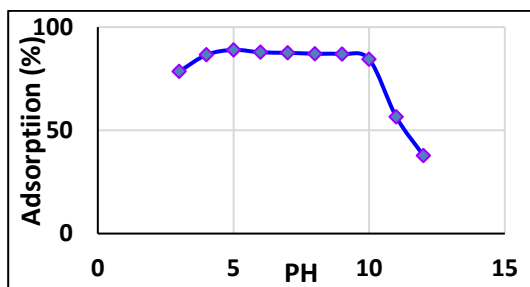
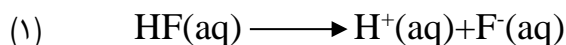
### جدول شماره ۲- داده های مربوط به آنالیز BET جاذب بعد از فعالسازی

جاذب	مساحت سطح ویژه (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	حجم حفره کل (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
C <sub>60</sub> H <sub>39</sub> N <sub>9</sub> Zn <sub>3</sub> O <sub>15</sub>	۲۷۰/۳۳	۰/۱۵

زویتریون نامیده می شوند می توانند طیف وسیعی از آنیون ها و کاتیون ها را جذب کنند. برای حذف فلئوئور از محیط آبی، پارامترهای مختلفی مانند pH، دما، مقدار آلاینده و جاذب توسط MOF 1 مورد بررسی قرار گرفت.

#### اثر PH

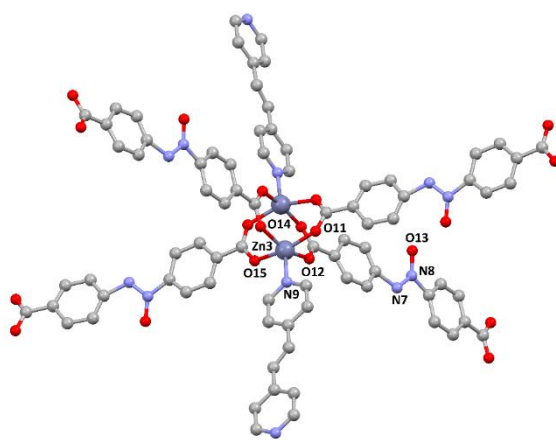
اثر pH بر جذب فلوراید در محدوده ۳ تا ۱۲ بررسی شد. همانطور که در شکل شماره ۵ نشان داده شده است PH محیط تأثیر بسیار مهمی بر جذب یون فلوراید دارد. جذب کمتر فلوراید در محدوده pH اسیدی قوی بواسطه جابجا شدن واکنش تعادلی (۱) به سمت چپ است که در نتیجه آن غلظت مؤثر فلوراید در دسترس برای جذب در محیط واکنش پایین تر از مقدار لازم است. با افزایش مقادیر pH واکنش تفکیک HF صورت گرفته و غلظت فلوراید در محیط واکنش افزایش می یابد که نتیجه آن افزایش میزان جذب فلوراید است. هنگامی که pH محیط به قلیایی تغییر داده شد حذف فلوراید به دلیل رقابت میان گروه های F<sup>-</sup> و OH<sup>-</sup> بر سر جذب روی MOF به طور چشمگیری تا ۳۷٪ کاهش یافت. همانطور که مشاهده می شود محدوده pH بهینه برای جذب فلوراید توسط MOF1 بین ۴ تا ۱۰ است که بر این اساس باقی آزمایشات در PH=7 که به طور معمول محدوده pH آب آشامیدنی است صورت گرفت.



شکل شماره ۵- اثر pH بر جذب فلوراید در حضور MOF1

#### ۳-۵- ساختار بلوری MOF1

MOF 1 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 فلئوئور است. می توان انتظار داشت که وجود نیتروژن مثبت باعث جذب یون های فلئوئور شود.



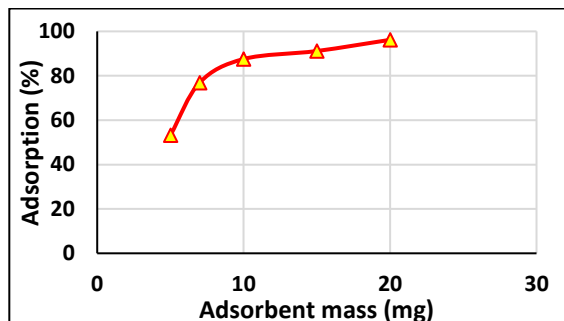
شکل شماره ۴- هندسه چرخ پارویی و محیط هماهنگی مراکز روی در MOF1

#### ۳-۶- بررسی عملکرد جذبی MOF1

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

## اثر زمان

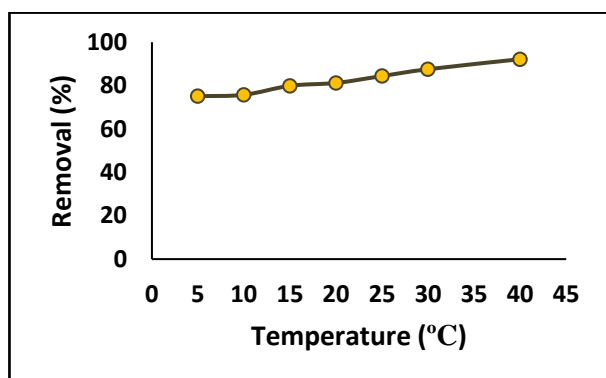
میزان اشباع به بعد، افزایش مقدار جاذب تأثیری بر میزان جذب یون فلوراید نخواهد داشت.



شکل شماره ۷- اثر جرم جاذب بر حذف فلوراید در حضور MOF1

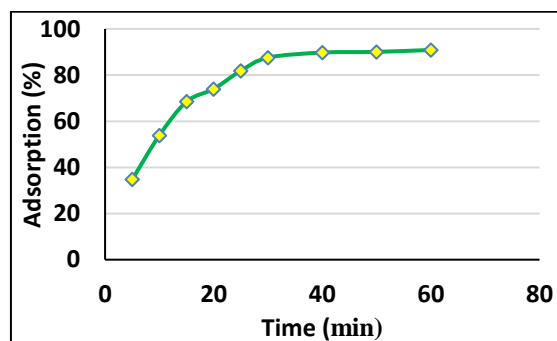
## اثر دما

پارامتر دیگری که تأثیر آن بر جذب یون فلوراید مورد بررسی قرار گرفت دمای محیط آب بود. افزایش دما و تأثیر آن بر سرعت حذف فلوراید در دمای ۵ تا ۴۰ درجه سانتی گراد در شکل شماره ۸ نشان داده شده است. افزایش دما تأثیر کمی بر میزان جذب دارد که نشان می دهد MOF 1 در دمای معمولی آب پایدار است و ساختار آن حفظ می شود. افزایش جذب اندک فلوراید با افزایش دما را می توان به افزایش تحرک یونی و تعداد برخورد موثر نسبت داد.



شکل شماره ۸- اثر دما بر حذف فلوراید در حضور MOF1

اثر زمان تماس بر جذب فلوراید توسط MOF1 در شکل شماره ۶ با تغییر زمان جذب از ۰ تا ۶۰ دقیقه نشان داده شده است. نتایج نشان داد که جذب فلوراید در ۲۰ دقیقه سریع بوده اما سرعت جذب آن کاهش یافته و پس از ۳۰ دقیقه ناچیز شد. بیش از ۸۱ درصد یون فلوراید جذب شده در ۲۵ دقیقه اول جذب می شود و در ۳۵ دقیقه بعد میزان یون فلوراید جذب شده تنها حدود ۹ درصد افزایش می یابد. جذب اولیه سریع را می توان به سایت های موجود نسبت داد که تمایل به جذب فلوراید دارند، اما اشباع این مکان ها شیب نمودار را کاهش می دهد و در نهایت فرآیند جذب را متوقف می کند.

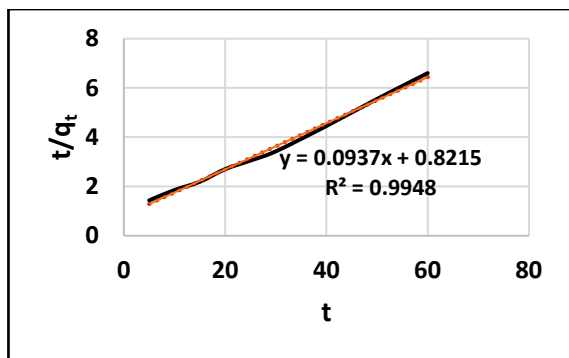


شکل شماره ۶- اثر زمان واکنش بر جذب فلوراید در حضور MOF1

## اثر میزان جاذب

یکی از پارامترهای دیگری که مورد بررسی قرار گرفت میزان جاذب مصرفی بود. برای این منظور مقادیر مختلف از MOF1 سنتز شده (۵ تا ۲۰ میلی گرم) استفاده شد. با افزایش مقدار جاذب از ۵ به ۱۰ میلی گرم، جذب بیشتر فلوراید اتفاق می افتد (شکل شماره ۷) که به افزایش تعداد محل های جذب و مساحت سطح مربوط می شود. با افزایش جاذب تا ۲۰ میلی گرم، شیب نمودار جذب فلوراید کاهش می یابد که می توان آن را به اثر تقسیم شیب غلظت نسبت داد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که افزایش مقدار MOF مصرفی تا حد اشباع، تأثیر بسزایی در میزان یون فلوراید مصرفی خواهد داشت و از

### ۳-۷- بازیابی MOF1



شکل شماره ۹- نمودار سینتیک شبه مرتبه دو برای جذب فلوراید در شرایط بهینه (جاذب: ۱۰ میلی گرم، دما: ۲۵ درجه سانتیگراد، PH=7، F=10 (mgL<sup>-1</sup>)

### ۴- نتیجه گیری

افزایش یافتن فلوراید F<sup>-</sup> در منابع آب زیرزمینی به عنوان یک موضوع زیست محیطی جهانی شناخته شده است. از این رو، کاوش مواد جاذب کارآمد برای کاهش F<sup>-</sup> اضافی ضروری است. به طور خاص، MOF ها در سال های اخیر توجه ویژه ای را به خود جلب کرده اند که در جداسازی آنیون ها نیز استفاده می شوند. در این کار از MOF1 برای جذب و از بین بردن آلودگی فلوراید استفاده شده است. عوامل مختلفی از جمله pH، زمان تماس، میزان جاذب و دما بررسی و مطالعات سینتیکی انجام شد. نتایج تجربی استفاده از این MOF را در حذف فلوراید مؤثر نشان داد. عملکرد حذف بالا در شرایط اسیدی و خنثی، جرم کم جاذب، زمان جذب سریع و رفتار تقریباً غیر وابسته به دما، MOF1 را به عنوان یک جاذب با ارزش برای حذف فلوراید معرفی کرد که فرآیند جذب در حضور آن از مدل سینتیکی شبه مرتبه دو پیروی می کند.

پس از پایان هر مرحله از واکنش حذف فلوراید، MOF با متانول شستشو داده شد و پس از فعال سازی دوباره 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 مورفولوژی، امکان استفاده از MOF برای دفعات بیشتر وجود نداشت.

### ۳-۸- سینتیک جذب

به منظور درک رفتارهای جذبی شامل مکانیسم و سرعت جذب، مدل های 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)

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

که در آن q<sub>e</sub> (mg/g)، مقدار جذب در حالت تعادل و q<sub>t</sub> (mg/g) مقدار جذب در زمان t، t (min) مدت زمان واکنش جذب و k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>) ثابت سرعت لگاریتمی جذب است که بر اساس معادله (۱) از شیب نمودار قابل محاسبه است. k<sub>2</sub> نیز بر اساس معادله شماره (۲) و با استفاده از نمودار در شکل شماره ۹ محاسبه شده است. مقادیر R<sup>2</sup> به دست آمده از مدل شبه مرتبه دو بالاتر از مقادیر R<sup>2</sup> در مدل شبه مرتبه یک در شرایط یکسان است که بیانگر سینتیک شبه مرتبه دو واکنش حذف فلوراید از محلول آبی در حضور MOF1 است.

- [1]. Narsimha, A., & Sudarshan, V. (2017). Contamination of fluoride in groundwater and its effect on human health: a case study in hard rock aquifers of Siddipet, Telangana State, India. *Applied Water Science*, 7, 2501-2512.
- [2]. Ali, S., Thakur, S. K., Sarkar, A., & Shekhar, S. (2016). Worldwide contamination of water by fluoride. *Environmental chemistry letters*, 14, 291-315.
- [3]. Ayoob, S., & Gupta, A. K. (2006). Fluoride in drinking water: a review on the status and stress effects. *Critical reviews in environmental science and technology*, 36, 433-487.
- [4]. Mohammadi, A. A., Yousefi, M., Yaseri, M., Jalilzadeh, M., & Mahvi, A. H. (2017). Skeletal fluorosis in relation to drinking water in rural areas of West Azerbaijan, Iran. *Scientific reports*, 7, 1-7.
- [5]. Peckham, S., & Awofeso, N. (2014). Water fluoridation: a critical review of the physiological effects of ingested fluoride as a public health intervention. *The Scientific World Journal*, 2014.
- [6] Krishnamachari, K.A., 1986. Skeletal fluorosis in humans: a review of recent progress in the understanding of the disease. *Progress in food & nutrition science*, 10, 279-314.
- [7] Teotia, M., Teotia, S. P. S., & Kunwar, K. B. (1971). Endemic skeletal fluorosis. *Archives of disease in childhood*, 46, 686-691.
- [8]. Demelash, H., Beyene, A., Abebe, Z. and Melese, A., 2019. Fluoride concentration in ground water and prevalence of dental fluorosis in Ethiopian Rift Valley: systematic review and meta-analysis. *BMC Public Health*, 19, 1-9.
- [9] Guth, S., Hüser, S., Roth, A., Degen, G., Diel, P., Edlund, K., ... & Hengstler, J. G. (2020). Toxicity of fluoride: critical evaluation of evidence for human developmental neurotoxicity in epidemiological studies, animal experiments and in vitro analyses. *Archives of toxicology*, 1-41.
- [10]. Mesdaghinia, A., Vaghefi, K. A., Montazeri, A., Mohebbi, M. R., & Saeedi, R. (2010). Monitoring of fluoride in groundwater resources of Iran. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 84, 432-437.
- [11] Lee, G., Chen, C., Yang, S.T. and Ahn, W.S., 2010. Enhanced adsorptive removal of fluoride using mesoporous alumina. *Microporous and mesoporous Materials*, 127, 152-156.
- [12] Du, J., Sabatini, D.A. and Butler, E.C., 2014. Synthesis, characterization, and evaluation of simple aluminum-based adsorbents for fluoride removal from drinking water. *Chemosphere*, 101, 21-27.
- [13] Nazari, M. and Halladj, R., 2014. Adsorptive removal of fluoride ions from aqueous solution by using sonochemically synthesized nanomagnesia/alumina adsorbents: an experimental and modeling study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 2518-2525.
- [14] Biswas, K., Gupta, K., Goswami, A. and Ghosh, U.C., 2010. Fluoride removal efficiency from aqueous solution by synthetic iron (III)–aluminum (III)–chromium (III) ternary mixed oxide. *Desalination*, 255, 44-51.
- [15] Ghosh, A., Chakrabarti, S., Biswas, K. and Ghosh, U.C., 2014. Agglomerated nanoparticles of hydrous Ce (IV)+ Zr (IV) mixed oxide: Preparation, characterization and physicochemical aspects on fluoride adsorption. *Applied surface science*, 307, 665-676.



- [16] Ghosh, A., Chakrabarti, S., Biswas, K. and Ghosh, U.C., 2015. Column performances on fluoride removal by agglomerated Ce (IV)–Zr (IV) mixed oxide nanoparticles packed fixed-beds. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 653-661.
- [17] Du, Z., Deng, S., Chen, Y., Wang, B., Huang, J., Wang, Y. and Yu, G., 2015. Removal of perfluorinated carboxylates from washing wastewater of perfluorooctanesulfonyl fluoride using activated carbons and resins. *Journal of hazardous materials*, 286, 136-143.
- [18] Meenakshi, S., Sundaram, C.S. and Sukumar, R., 2008. Enhanced fluoride sorption by mechanochemically activated kaolinites. *Journal of hazardous materials*, 153, 164-172.
- [19] Thakre, D., Rayalu, S., Kawade, R., Meshram, S., Subrt, J. and Labhsetwar, N., 2010. Magnesium incorporated bentonite clay for defluoridation of drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 122-130.
- [20] Hu, K. and Dickson, J.M., 2006. Nanofiltration membrane performance on fluoride removal from water. *Journal of Membrane Science*, 279, 529-538.
- [21] Viswanathan, N. and Meenakshi, S., 2009. Role of metal ion incorporation in ion exchange resin on the selectivity of fluoride. *Journal of hazardous materials*, 162, 920-930.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Zhang, N., Yang, X., Yu, X., Jia, Y., Wang, J., Kong, L., Jin, Z., Sun, B., Luo, T. and Liu, J., 2014. Al-1, 3, 5-benzenetricarboxylic metal–organic frameworks: A promising adsorbent for defluoridation of water with pH insensitivity and low aluminum residual. *Chemical Engineering Journal*, 252, 220-229.
- [25] Zhao, X., Liu, D., Huang, H., Zhang, W., Yang, Q. and Zhong, C., 2014. The stability and defluoridation performance of MOFs in fluoride solutions. *Microporous and mesoporous materials*, 185, 72-78.

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

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

- 1- Student, West Tehran, Islamic Azad University, Tehran, Iran
- 2- Associate professor, West Tehran, Islamic Azad University, Tehran, Iran
- 3- Professor, Environment faculty, Sharif University, Tehran, Iran

### **Abstract**

Excess fluoride is one of the water pollutants in the world, which is removed from the water by chemical methods to produce sludge, and other methods such as R.O. also have problems in electricity consumption and wastewater disposal. Metal-organic complexes are one of the newest adsorbents used in the separation of anions. In this study, MOF 1 was used to remove fluoride from aqueous solution. Existing factors such as pH, contact time, adsorbent amount and temperature were examined. Based on the results, the MOF synthesized in acidic media absorbs more fluoride ions. Contact time of up to 20 minutes has a significant effect on the removal of fluoride ions and then its effect is greatly reduced. The amount of adsorbent used is up to saturation and the water environment has no significant effect on the absorption of fluoride ions. Also, the results of kinetic studies confirm the pseudo-second-order kinetic model for fluoride adsorption reactions in the presence of MOF1. Also in this research, zinc metal is used as a zebrafish as a central metal with the aim of reducing the environmental MOF.

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