

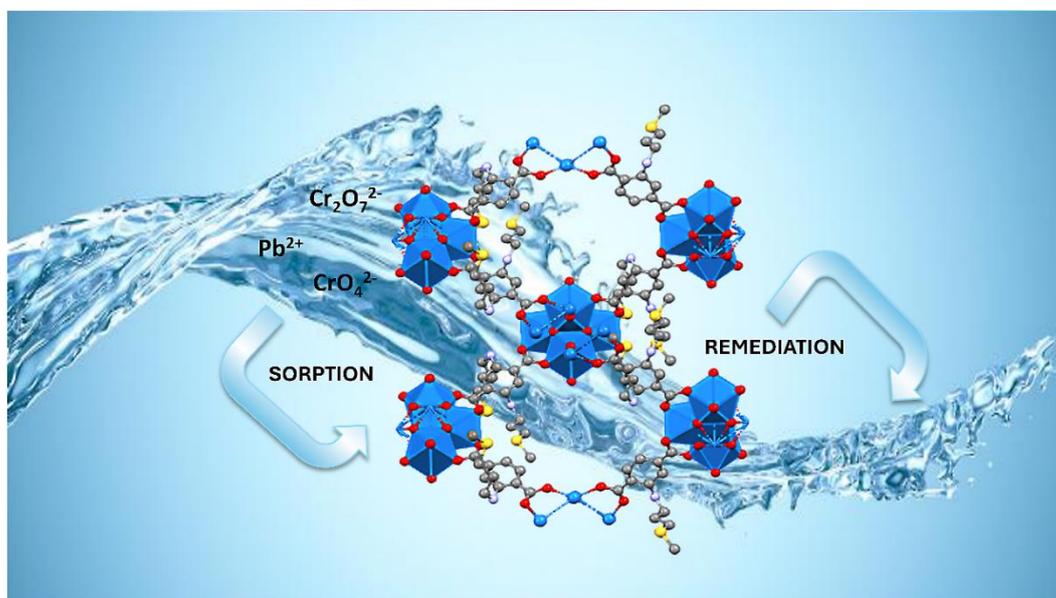


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙ-ΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ  
(Δ.Π.Μ.Σ.)

ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

«Ένα νέο μεταλλο-οργανικό πλέγμα Zr(IV) με λειτουργικές ομάδες  
-SCH<sub>3</sub> για την απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων από το νερό»



ΓΚΙΚΑΣ ΙΩΑΝΝΗΣ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ  
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2024



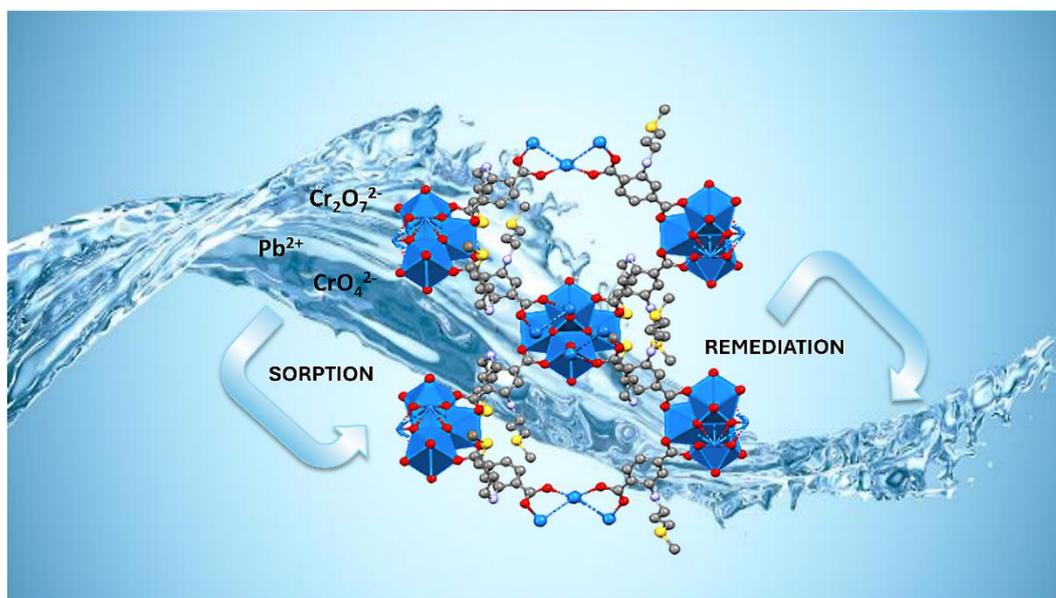


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙ-ΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ  
(Δ.Π.Μ.Σ.)

ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

«Ένα νέο μεταλλο-οργανικό πλέγμα Zr(IV) με λειτουργικές ομάδες  
-SCH<sub>3</sub> για την απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων από το νερό»



ΓΚΙΚΑΣ ΙΩΑΝΝΗΣ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ  
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2024

Εισαγωγή στο Δι-ιδρυματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών  
«Ανόργανη Βιολογική Χημεία» : 01 Οκτωβρίου 2022

Επιβλέπων Μέλος ΔΕΠ: Καθηγητής Μάνος Εμμανουήλ

Θέμα διατριβής: «Ένα νέο μεταλλο-οργανικό πλέγμα Zr(IV) με λειτουργικές ομάδες -SCH<sub>3</sub>, για την απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων από το νερό»

Τριμελής Εξεταστική επιτροπή

1. Μάνος Εμμανουήλ
2. Χατζηκακού Σωτήριος
3. Κουρκουμέλης Νικόλαος

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο ερευνητικό εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Αρχικά, θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στους κ. Χατζηκακού και κ. Κουρκουμέλη που δέχτηκαν να στελεχώσουν την τριμελή επιτροπή της εξέτασής μου.

Ευχαριστώ πολύ την Βάσια Γκούμα και τον κ. Γκιώκα για τις μετρήσεις με χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, τον κ. Σταλικά για τις μετρήσεις ζ δυναμικού, την εργαστηριακή ομάδα του κ. Δεληγιαννάκη για τις μετρήσεις ρόφησης αζώτου και την κα. Αναστασία Πουρνάρα για τις θερμοβαρυμετρικές αναλύσεις.

Κυρίως, ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να απευθύνω στον Καθηγητή κ. Εμμανουήλ Μάνο. Η συνεργασία, η συνεννόηση, η επίβλεψη, οι συμβουλές, οι διορθώσεις, η αμεσότητα και η αποτελεσματικότητά του συνέβαλαν τα μέγιστα στην ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής. Ήταν πρώτα απ' όλα εμπνευστής, και έπειτα όλα τα υπόλοιπα.

Ευχαριστώ αφάνταστα τους συναδέλφους μου στο εργαστήριο, Δημήτρη Ευαγγέλου, Νικόλα Αναστασιάδη, Ελένη Μακρή και Βάσια Καραγιάννη, για τη συμβολή τους στην αντιμετώπιση κάθε εμποδίου. Ήταν πρώτα απ' όλα ομάδα, και έπειτα όλα τα υπόλοιπα.

Περισσότερο, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους ανθρώπους της ζωής μου, που βρίσκονταν πίσω από κάθε μου βήμα, στήριγμα όσο προχωρώ. Ήταν πρώτα απ' όλα δίπλα μου, και έπειτα όλα τα υπόλοιπα.

*Σε όσους δεν ξεχνάω  
Στη Τάτη, Στην Κλαίρη, Στον Νίκο...*

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή.....	1
1.1. Ρύπανση Υδάτων.....	2
1.1.1. Μόλυβδος.....	2
1.1.2. Χρώμιο.....	3
1.2. Τρόποι αντιμετώπισης.....	4
1.3. Μεταλλο-οργανικά πλέγματα.....	5
1.3.1. Ορισμός.....	5
1.3.2. Μέθοδοι σύνθεσης.....	8
1.3.3. Τροποποίηση μετά τη σύνθεση.....	10
1.3.4. Εφαρμογές.....	10
1.4. Το πλέγμα UiO.....	18
1.5. MOFs για ρόφηση $Pb^{2+}$ .....	21
1.6. MOFs για ρόφηση $CrO_4^{2-}$ .....	26
1.7. MOFs για ρόφηση $Cr_2O_7^{2-}$ .....	29
1.8. Στόχος της παρούσας διατριβής.....	33
2. Πειραματικό Μέρος.....	36
2.1. Οργανολογία.....	37
2.2. Αντιδραστήρια.....	39
2.3. Συνθετικές Πορείες.....	40
2.3.1. Απομόνωση του Υποκαταστάτη 2-((3-(μεθυλ-θείο)προπυλ) άμινο) τερεφθαλικό οξύ .....	40
2.3.2. Σύνθεση του $[Zr_6O_4(OH)_{6,88}(H_2O)_{2,88}(L)_{4,56}] \cdot \text{διαλύτες}$ .....	41
2.3.3. Απομόνωση της αποπρωτονιωμένης μορφής του $[Zr_6O_4(OH)_{6,88}(H_2O)_{2,88}(L)_{4,56}] \cdot \text{διαλύτες}$ .....	41
2.3.4. Ενεργοποίηση του $[Zr_6O_4(OH)_{6,88}(H_2O)_{2,88}(L)_{4,56}]$ με EtOH.....	41

2.3.5. Σύνθεση σφαιριδίων (beads) του Zr(IV) MOF για χρήση ως πληρωτικό υλικό στήλης .....	42
2.3.6. Απομόνωση Μεταλλοργανικών πλεγμάτων πληρωμένων με τα προς ρόφηση ιόντα ( $\text{CrO}_4^{2-}$ @Zr(IV) MOF, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ @Zr(IV) MOF και $\text{Pb}^{2+}$ @Zr(IV) MOF).....	42
2.4. Αρχές Μεθοδολογίας.....	43
2.4.1. Μέθοδος DPC.....	43
2.4.2. Μελέτες ρόφησης με πειράματα διαλείποντος έργου.....	43
2.4.3. Μελέτες ρόφησης με πειράματα συνεχούς ροής.....	46
2.4.4. Αναγέννηση του υλικού.....	46
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	47
3.1. Σύνθεση και απομόνωση υλικών.....	48
3.1.1 Σύνθεση οργανικού υποκαταστάτη.....	48
3.1.2. Σύνθεση του Zr(IV) MOF.....	50
3.1.3. Απομόνωση της αποπρωτονιωμένης μορφής του Zr(IV) MOF.....	51
3.1.4. Ενεργοποίηση και απομόνωση του Zr(IV) MOF με EtOH.....	52
3.1.5. Σύνθεση σφαιριδίων (beads) του Zr(IV) MOF για υλικό πλήρωσης σε στήλη.....	52
3.1.6. . Απομόνωση μεταλλοργανικών πλεγμάτων πληρωμένων με τα ιόντα $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και $\text{Pb}^{2+}$ .....	54
3.2. Χαρακτηρισμός υλικών .....	56
3.2.1. Χαρακτηρισμός Υποκαταστάτη .....	56
3.2.1.1. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού συντονισμού.....	56
3.2.1.2. Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας.....	57
3.2.2. Χαρακτηρισμός μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων.....	58
3.2.2.1. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού συντονισμού.....	59

3.2.2.2. Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας.....	60
3.2.2.3. Περίθλαση ακτίνων-Χ σκόνης (PXRD).....	61
3.2.2.4. Μετρήσεις προσρόφησης αζώτου.....	67
3.2.2.5. Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA).....	68
3.2.2.6. Μετρήσεις ζ δυναμικού.....	69
3.2.2.7. Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού.....	70
3.2.2.8. Φθορισμομετρία - Υπολογισμός Κβαντικής απόδοσης.....	71
3.2.2.9. Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας.....	73
3.2.2.10. Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία Σάρωσης.....	75
3.3. Μελέτες ρόφησης $\text{CrO}_4^{2-}$ διαλείποντος έργου .....	77
3.3.1. Κινητική μελέτη ρόφησης $\text{CrO}_4^{2-}$ .....	77
3.3.2. Μελέτη ισόθερμου ρόφησης $\text{CrO}_4^{2-}$ .....	77
3.3.3. Μελέτη επίδρασης pH.....	79
3.3.4. Μελέτη εκλεκτικής ρόφησης $\text{CrO}_4^{2-}$ .....	80
3.3.5. Μελέτη εκλεκτικής ρόφησης Cr(VI) από εμφιαλωμένα νερά..	80
3.4. Μελέτες ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ διαλείποντος έργου .....	81
3.4.1. Κινητική μελέτη ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .....	81
3.4.2. Μελέτη ισόθερμου ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .....	82
3.4.3. Μελέτη εκλεκτικής ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .....	83
3.4.4. Μελέτες εκρόφησης ιόντων $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - Αναγέννηση του Zr(IV) MOF.....	84
3.5. Μελέτες ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ συνεχούς ροής.....	85
3.6. Σύγκριση ιδιοτήτων ρόφησης Cr(VI) του Zr(IV) MOF με άλλα υλικά στη Βιβλιογραφία.....	89
3.7. Μελέτες ρόφησης $\text{Pb}^{2+}$ διαλείποντος έργου.....	91
3.7.1. Κινητική μελέτη ρόφησης $\text{Pb}^{2+}$ .....	91

3.7.2. Μελέτη ισόθερμου ρόφησης $Pb^{2+}$ .....	92
3.7.3. Μελέτη εκλεκτικής ρόφησης $Pb^{2+}$ .....	93
3.8. Σύγκριση ιδιοτήτων ρόφησης $Pb^{2+}$ από το Zr(IV) MOF με άλλα υλικά στη Βιβλιογραφία.....	94
3.9. Μηχανισμοί ρόφησης ιόντων $Cr^{6+}$ και $Pb^{2+}$ από το Zr(IV) MOF.....	95
4. Συμπεράσματα.....	97
5. Βιβλιογραφία.....	100

## Περίληψη

Οι ραγδαίοι ρυθμοί της αστικοποίησης και βιομηχανοποίησης των τελευταίων ετών έχουν ως απόρροια σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Επιβλαβείς ρύποι, τοξικές ενώσεις και καρκινογόνες ουσίες απελευθερώνονται συνεχώς στο περιβάλλον και στα υπόγεια ύδατα. Τα ιόντα τοξικών βαρέων μετάλλων κατατάσσονται στους πιο γνωστούς ρύπους, που θέτουν σε κίνδυνο την υγεία όλων των οργανισμών. Τέτοιοι ρύποι είναι και το  $\text{Cr}^{6+}$  και ο  $\text{Pb}^{2+}$ . Το  $\text{Cr}^{6+}$ , που συναντάται συχνά στις δύο κύριες οξοανιονικές του μορφές, τα  $\text{CrO}_4^{2-}$  και  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ιόντα, είναι υπεύθυνο για καρκινογένεση και πολλές γονιδιακές μεταλλάξεις. Ο  $\text{Pb}^{2+}$  προσβάλλει το νευρικό και καρδιο-αναπνευστικό σύστημα και προκαλεί έως και θάνατο. Η επιτακτική ανάγκη απαλλαγής από τα βλαβερά αυτά βαρέα μέταλλα, οδήγησε στην ανάπτυξη μίας νέας τάξης υλικών, τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα. Τα MOFs είναι ποικιλόμορφα, πορώδη, κρυσταλλικά πολυμερή, ικανά για την απομάκρυνση των ρύπων από υδατικά περιβάλλοντα. Το ενδιαφέρον των ερευνητών έχουν κεντρίσει τα MOFs του Zr(IV), λόγω της χημικής και υδροθερμικής σταθερότητας και υψηλής κρυσταλλικότητας, χαρακτηριστικά που τα καθιστούν κατάλληλους ροφητές.

Στην παρούσα διατριβή συντέθηκε ένα νέο Zr(IV) MOF με τύπο  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_{6,88}(\text{H}_2\text{O})_{2,88}(\text{L})_{4,56}] \cdot \text{διαλύτες}$  με ένα νέο οργανικό υποκαταστάτη που φέρει τη χαρακτηριστική ομάδα  $-\text{SCH}_3$ , με την ονομασία  $\text{H}_2\text{MTATP}$ . Το νέο κρυσταλλικό Zr(IV) MOF είναι σταθερό στο νερό και σε όξινα κι αλκαλικά περιβάλλοντα.

Το υλικό αυτό είναι εξαιρετικός ροφητής  $\text{Cr}^{6+}$ , παρουσιάζοντας πολύ γρήγορη κινητική ρόφησης και μεγάλη χωρητικότητα στα  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ιόντα. Η εκλεκτικότητά του παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων αλλά και η ικανότητα ρόφησης σε διάφορες τιμές pH, είναι χαρακτηριστικά που το ξεχωρίζουν από κοινά ροφητικά. Η αναγέννηση του υλικού έδωσε το έναυσμα για μελέτες ρόφησης συνεχούς ροής, προσομοιάζοντας έτσι βιομηχανικής κλίμακας συνθήκες. Το MOF τροποποιείται σε μορφή σφαιριδίων και χρησιμοποιείται για αρκετούς κύκλους ρόφησης. Το σύνθετο πλέον υλικό και σε αυτήν την περίπτωση ανταποκρίνεται εξαιρετικά, απομακρύνοντας μεγάλο ποσοστό  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Το Zr(IV) MOF αποδείχθηκε και καλός ροφητής ιόντων  $\text{Pb}^{2+}$ , με πολύ γρήγορη κινητική, απομακρύνοντας σχεδόν ποσοτικά τον ρύπο. Η χωρητικότητά του σε ιόντα  $\text{Pb}^{2+}$  είναι ικανοποιητική και η εκλεκτικότητά του πλέγματος μεταξύ ανταγωνιστικών ιόντων είναι και πάλι εξαιρετική, χαρακτηριστικά που το καθιστούν συγκρίσιμο με άλλα υλικά της βιβλιογραφίας.

## **Abstract**

The rapid rates of urbanization and industrialization in recent years have resulted in serious impacts on human health. Harmful pollutants, toxic compounds, and carcinogenic substances are continuously released into the environment and groundwater. Ions of toxic heavy metals are among the most well-known pollutants that endanger the health of all organisms. Such pollutants are  $\text{Cr}^{6+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ .  $\text{Cr}^{6+}$ , often found in its two main oxoanion forms,  $\text{CrO}_4^{2-}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ions, is responsible for carcinogenesis and many genetic mutations.  $\text{Pb}^{2+}$  affects the nervous and cardiorespiratory systems and can even cause death. The urgent need to eliminate these harmful heavy metals has led to the development of a new class of materials called metal-organic frameworks (MOFs). MOFs are diverse, porous, crystalline polymers capable of removing pollutants from aquatic environments. Researchers' interest has been piqued by Zr(IV) MOFs due to their chemical and hydrothermal stability and high crystallinity, characteristics that make them suitable adsorbents.

In this dissertation, a new Zr(IV) MOF with the formula  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_{6,88}(\text{H}_2\text{O})_{2,88}(\text{L})_{4,56}] \cdot \text{solvents}$  was synthesized, with a new organic ligand bearing the characteristic  $-\text{SCH}_3$  group, named  $\text{H}_2\text{MTATP}$ . The new crystalline Zr(IV) MOF is stable in water and acidic and alkaline environments.

It is an excellent  $\text{Cr}^{6+}$  adsorbent, exhibiting very fast sorption kinetics and high capacity for  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ions. Its selectivity in the presence of competitive ions and its sorption capability at various pH levels are features that distinguish it from common detergents. The regeneration of the material prompted studies on continuous flow sorption, thereby simulating industrial-scale conditions. The polymer is modified into "beads" and used for several sorption cycles. In this case, as well, the material performs excellently, removing a large percentage of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

The Zr(IV) MOF also proved to be a good sorbent for  $\text{Pb}^{2+}$  ions, with very fast kinetics, almost quantitatively removing the pollutant. Its capacity for  $\text{Pb}^{2+}$  ions is satisfying, and the framework's selectivity among competitive ions is again excellent, making it comparable to other materials in the literature.

# ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## **1.1 Ρύπανση Υδάτων.**

Βιομηχανία και κοινωνία. Ένας φαύλος κύκλος ανάπτυξης δύο αλληλεξαρτώμενων όρων, καθώς η εξέλιξη του ενός, απαιτεί πλέον και την πρόοδο του άλλου. Η ραγδαία αστικοποίηση και βιομηχανοποίηση είχε ως αποτέλεσμα τη διασπορά τοξικών αποβλήτων. Οργανικοί και ανόργανοι ρύποι προερχόμενοι από κάθε είδους ανθρώπινη δραστηριότητα έχουν ανεπανάληπτες επιπτώσεις στο περιβάλλον. Η σταθερή αύξηση του πληθυσμού και η παραγωγή κι κατανάλωση όλων των μορφών ενέργειας αποτελεί σοβαρή απειλή των ζωντανών οργανισμών [1].

Την παγκόσμια προσοχή έχει τραβήξει η έλλειψη αποθεμάτων πόσιμου νερού διεθνώς, όπου αναδύονται παράγοντες μόλυνσης, όπως φαρμακευτικά προϊόντα, προϊόντα προσωπικής υγιεινής, χημικές ουσίες που διαταράσσουν το ενδοκρινικό σύστημα και βιομηχανικά παραπροϊόντα, έχουν εντοπιστεί στο φυσικό νερό [2].

Το μείζον πρόβλημα είναι πως οι ουσίες αυτές χρησιμοποιούνται σε υπέρογκες ποσότητες στην βιομηχανία, τόσες που μπορούν τελικά να προκαλέσουν μόλυνση των υδάτων με την είσοδο τους στο οικοσύστημα. Οργανικές χρωστικές, βαρέα μέταλλα και εντομοκτόνα προκαλούν δυσάρεστες οσμές με την παρουσία τους στο νερό, αποτρέπουν τη διέλευση του ηλιακού φωτός και περιορίζουν τη βιολογική δραστηριότητα μικροοργανισμών. Ο όρος βαρέα μέταλλα έχει εδραιωθεί για το σύνολο των μετάλλων και μεταλλοειδών με ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη των 4000 kg m<sup>-3</sup>, ή τουλάχιστον πέντε φορές μεγαλύτερη του νερού. Παρόλο που πολλές φορές έχουν ρόλο θρεπτικών συστατικών, σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν δηλητηρίαση [3].

Το επιμολυσμένο νερό προκαλεί πληθώρα προβλημάτων, αλλεργίες, πονοκέφαλο, δυσλειτουργία σε καρδιακό και αναπνευστικό σύστημα, ή και καρκίνο. Η ανθεκτικότητα των ουσιών στη θέρμανση και στην έκθεση στο φως, τις καθορίζει ως πρώτου βαθμού επικινδυνότητας [4]. Ανάμεσα σε αυτούς τους ανόργανους ρύπους, βρίσκονται τα Cd, Cu, As, Pb και το Cr. Τα βαρέα αυτά μέταλλα διαχωρίζονται δύσκολα από το νερό, θέτοντας σε κίνδυνο πρωτίστως θαλάσσιους οργανισμούς και κατ'επέκταση κάθε έμβιο ον. Χρηζουν λοιπόν άμεσης και αποτελεσματικής αντιμετώπισης κι απομάκρυνσης από το νερό.

### **1.1.1 Μόλυβδος**

Υψηλά ποσοστά Pb<sup>2+</sup> στο περιβάλλον μπορούν να αποδειχθούν τοξικά στον άνθρωπο και στο οικοσύστημα. Ο Μόλυβδος συναντάται κυρίως στην ιονική του μορφή και έχει

οριστεί ως από τους νούμερο ένα επικίνδυνους ρύπους. Η είσοδος του  $Pb^{2+}$  στον οργανισμό συνήθως προκύπτει από κατανάλωση επιμολυσμένου φαγητού ή νερού, ή ακόμα και από την ακούσια εισπνοή μικροσωματιδίων σκόνης, μολυσμένου χώματος ή μπογιές με βάση τον μόλυβδο. Όταν εισέρχεται στον οργανισμό, μπορεί να προκαλέσει νευρικά και καρδιοαγγειακά προβλήματα, καθώς και επιπλοκές στο πεπτικό και αναπνευστικό σύστημα[5]. Στην περίπτωση μόλυνσης από παιδική ηλικία, έχει αρνητικό αντίκτυπο και στο επίπεδο ευφυΐας του ανθρώπου. Το επιτρεπόμενο όριο του  $Pb^{2+}$  στο πόσιμο νερό έχει οριστεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας ως 10ppb [6], [7].

### **1.1.2 Χρώμιο**

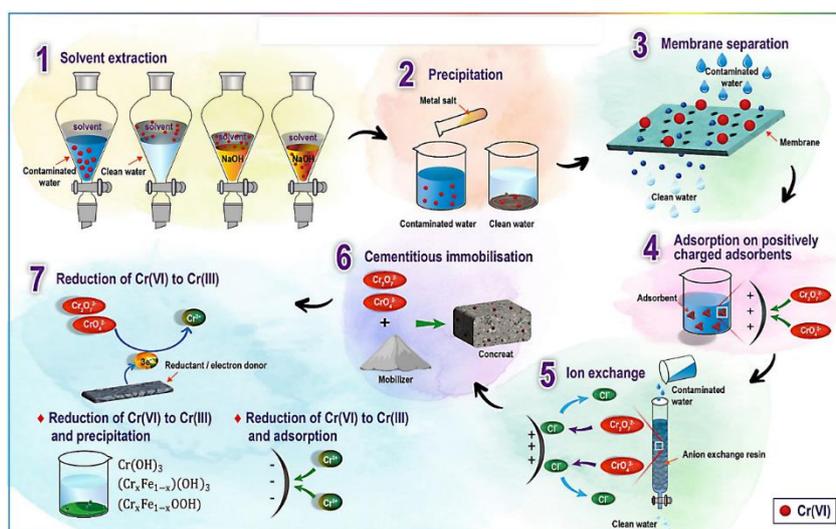
Το Cr(VI), με τις οξοανιονικές μορφές του ( $HCrO_4^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ , κ.ά.) έχει ανιχνευθεί σε διάφορα υδατικά περιβάλλοντα, όπως τα υπόγεια ύδατα, το επιφανειακό νερό και υδατικά βιομηχανικά απόβλητα. Το Χρώμιο συνυπάρχει σε τρεις κυριότερες οξειδωτικές καταστάσεις στο περιβάλλον, Cr(0), Cr(III) και Cr(VI). Το τρισθενές Cr συναντάται φυσικά στα πετρώματα και στο έδαφος, συνεπώς και απορροφάται από τα φυτά. Έτσι εισχωρεί εύκολα στην τροφική αλυσίδα και αποτελεί κομμάτι της διατροφής του ανθρώπου. Διάφορες βιομηχανικές διαδικασίες, όπως η παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα, χημικών βαφών και επιχρωμίωση είναι υπεύθυνες για την απελευθέρωση εξασθενούς χρωμίου στην ατμόσφαιρα. Μάλιστα υπολογίζεται πως τέτοιες επιχειρήσεις έχουν την διπλάσια έκθεση σε Cr απ' ότι ο υπόλοιπος πληθυσμός. Η ανθρωπογενούς χαρακτήρα απελευθέρωση Cr είχε ως αποτέλεσμα την έκθεση του πληθυσμού μέσω εισπνοής μολυσμένου αέρα, ή κατανάλωσης μολυσμένου νερού. Το Cr(III) συναντάται στο έδαφος όπου με φυσική οξείδωση μετατρέπεται σε Cr(VI), όταν, για παράδειγμα, το pH του εδάφους είναι αλκαλικό, εξ αίτιας υψηλών συγκεντρώσεων Mg.

Το Cr(VI) εισέρχεται στα κύτταρα του οργανισμού μέσω αργής διάχυσης και παρατηρείται κυρίως σε αυτά του συκωτιού και των νεφρών. Λόγω της βιοσυμβατότητάς του, με την είσοδό του στο κυτταρόπλασμα το Χρώμιο δεσμεύεται σθεναρά με τα δομικά συστατικά του κυττάρου. Το μέταλλο μπορεί εύκολα να διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη των ερυθρών κυττάρων του αίματος, τα οποία είναι μορφολογικά πανομοιότυπα με τα υπόλοιπα του οργανισμού. Έτσι, σε περιπτώσεις εκτεταμένης έκθεσης του οργανισμού σε Cr(VI), η περίσσεια απορροφάται από τον οργανισμό, προκαλώντας καρκινογένεση και μεταλλάξεις [8]. Τα αποδεκτά όρια Cr(VI) στο πόσιμο νερό ορίστηκαν στα 100 και 50  $\mu\text{g/L}$  από τις US-EPA και EU αντίστοιχα[9].

## 1.2 Τρόποι αντιμετώπισης

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν γίνει πολλές προσπάθειες απορρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα, με διάφορες τεχνικές. Επιστήμονες παγκοσμίως χρησιμοποιούν συνδυασμό τεχνικών ώστε να απομακρύνουν πληθώρα ρύπων ταυτόχρονα. Ολική ή μερική καταβύθιση των ρυπογόνων ουσιών, απομάκρυνση τους για περαιτέρω ανάλυση και απόρριψη, διαχωρισμός τους από τα “καθαρά” συστατικά, χημική αναγωγή ή οξειδωσή τους, ακόμα και απλός περιορισμός των μολυσματικών ουσιών ώστε να αποφευχθεί η εξάπλωσή τους, είναι μερικές από τις τεχνικές που εφαρμόζονται (εικόνα 1) [3]. Άλλες φυσικοχημικές και βιολογικές μέθοδοι απορρύπανσης όπως αντίθετη ώσμωση, εξάτμιση, ανταλλαγή διαλυτών, κροκίδωση ή και φιλτράρισμα δεν είχαν απόλυτα ικανοποιητικό αποτέλεσμα, είτε λόγω του κόστους είτε καθώς δεν ήταν φιλικές προς το περιβάλλον. Οι ροφητές είναι ίσως μια από τις πιο υποσχόμενες πρακτικές που μπορούν να εφαρμοστούν. Τέτοιοι είναι οι ζεόλιθοι, ο ενεργός άνθρακας, τα οξείδια του Mg κ.α.. Το μειονέκτημά τους είναι η περιορισμένη ειδική επιφάνεια ή και η έλλειψη λειτουργικών ομάδων, οδηγώντας σε μικρά ποσοστά απόδοσης ροφήσεων [7].

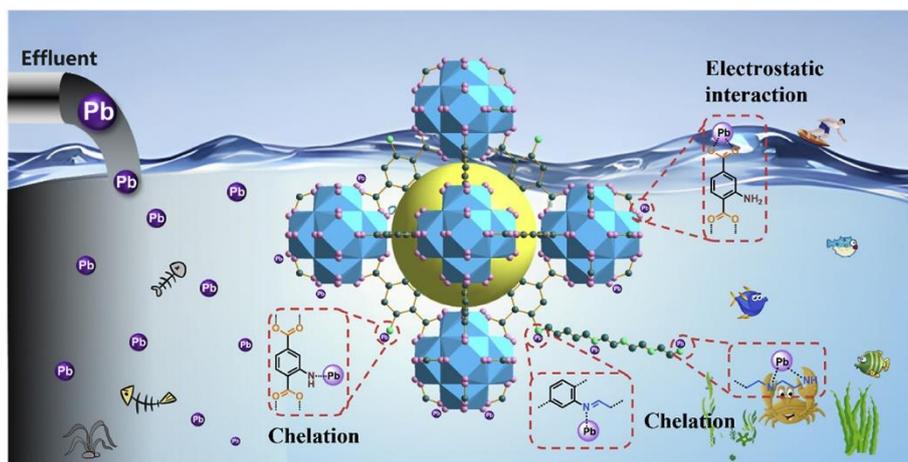
Διάφοροι τρόποι αντιμετώπισης της περιβαλλοντικής μόλυνσης από Cr(VI) είναι σίγουρα η οξειδωσή του σε Cr(III), με ενώσεις με βάση S ή Fe. Τα  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  και  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  είναι χαρακτηριστικά παραδείγματα. Οι ζεόλιθοι ένα αντικείμενο εκτενής μελέτης παγκοσμίως, αποτελούνται από ένα τριών διαστάσεων τετραεδρικό πλέγμα, κάνοντάς τους να προσομοιάζουν σε “κλουβιά” ή σε διόδους, ειδικά για τον διαχωρισμό των επιθυμητών ουσιών[10]. Άλλες τεχνικές είναι η κροκίδωση, η αδρανοποίηση και διάφορες βιοχημικές μέθοδοι που αναφέρθηκαν προηγουμένως.



Εικόνα 1: Μέθοδοι απορρύπανσης Χρωμίου [11] .

Η αντιμετώπιση του Pb(II) έχει πλέον φανεί αποτελεσματική με τεχνικές ρόφησης, με αρκετά χαμηλό κόστος από τις υπόλοιπες. Διάφορα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό, όπως επιφανειακά τροποποιημένα αλούμινα, θαλάσσια φύκη, τροποποιημένος λατερίτης, ενεργός άνθρακας, ζεόλιθοι, οξείδια του μαγνησίου, χιτοζάνη. κ.ά.. Η τελευταία δε έχει χαρακτηριστεί ως ένα από τα καλύτερα υλικά, λόγω της βιοδιαθεσιμότητάς της και την ευελιξία στη διατήρηση[7] [11].

Τα μεταλλοργανικά πλέγματα δείχνουν να υπερτερούν των παραπάνω υλικών και είναι ιδιαίτερα υποσχόμενα για την απορρύπανση από  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$  και άλλα ιόντα (εικόνα 2).



Εικόνα 2: Χρήση MOF για απομάκρυνση Pb από το νερό. [12]

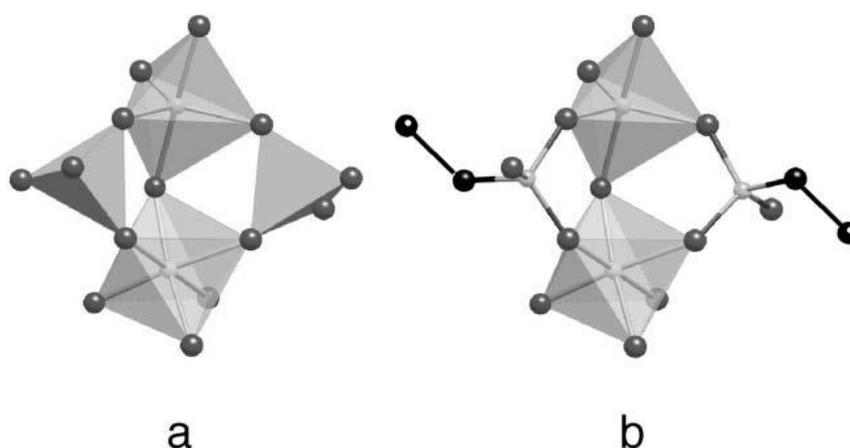
## 1.3 Μεταλλοργανικά Πλέγματα.

### 1.3.1 Ορισμός

Γνωστά και ως μία κατηγορία κρυσταλλικών πορωδών υλικών, έχοντας πληθώρα διευθετήσεων στο χώρο, υψηλή ειδική επιφάνεια και ευκολία στην ενσωμάτωση χαρακτηριστικών ομάδων, τα Μεταλλοργανικά πλέγματα (MOFs) είναι μοριακά υλικά που τα τελευταία χρόνια έχουν απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα εκτενώς[13]. Τα MOFs, εξαιτίας των προσαρμόσιμων ιδιοτήτων τους προτιμώνται από τους ερευνητές για την απορρύπανση του περιβάλλοντος, σε σχέση με άλλους ροφητές. Η προσθήκη κατάλληλων λειτουργικών οργανικών ομάδων στα πλέγματα, τους προσδίδει και αντίστοιχες ιδιότητες, κάνοντάς τα ικανούς ροφητές για πληθώρα εφαρμογών[14].

Τα MOFs είναι μία νέα τάξη πορωδών στερεών, που αναδείχθηκε πριν περίπου 30 χρόνια. Ξεκινώντας ως κάτι θεωρητικό, είναι πλέον ένας από τους πιο πολυσυζητημένους κλάδους της χημείας. Η αδιαμφισβήτητη πρόοδος του τομέα των μεταλλοργανικών πλεγμάτων οφείλεται στο ενδιαφέρον των ερευνητών να συνθέσουν νέα υβριδικά πορώδη στερεά υλικά, που θα υπερτερούν των κοινότυπων πορωδών στερεών.

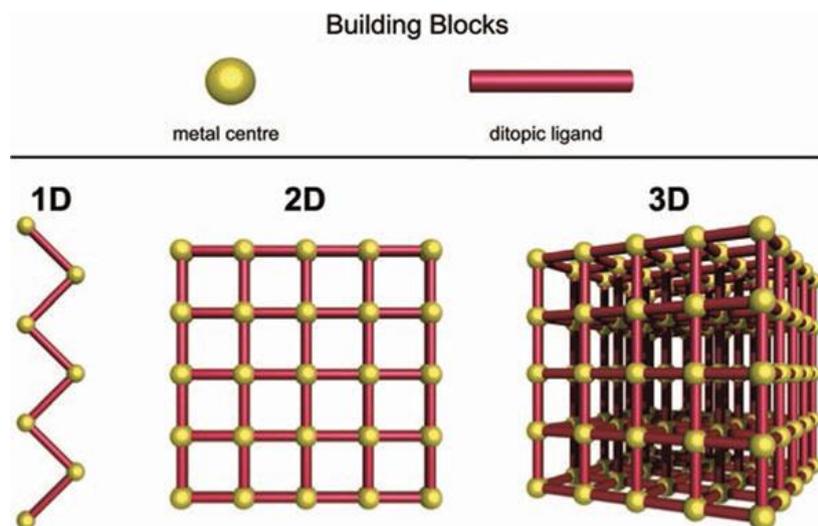
Τα υβριδικά πορώδη υλικά προκύπτουν από την αλληλεπίδραση οργανικών και ανόργανων ουσιών και λαμβάνουν μορφή τρισδιάστατων πλεγμάτων με βασικό σκελετό και από τα δύο συστατικά, ενωμένα με ισχυρούς δεσμούς. Ο βασικός αυτός σκελετός μπορεί να περιγραφεί από τον όρο Δευτερεύουσες Δομικές Μονάδες (SBU) (εικόνα 3).



Εικόνα 3: Ένα υβριδικό SBU (b) συγκριτικά με ένα τυπικό (a) [15].

Μολονότι τα τυπικά SBU αποτελούνται μόνο από ανόργανα τμήματα (τετράεδρα όπως  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{AsO}_4$  και  $\text{SO}_4$ ), στα υβριδικά SBU τα ανόργανα τμήματα αντικαθίστανται από οργανικούς υποκαταστάτες [15].

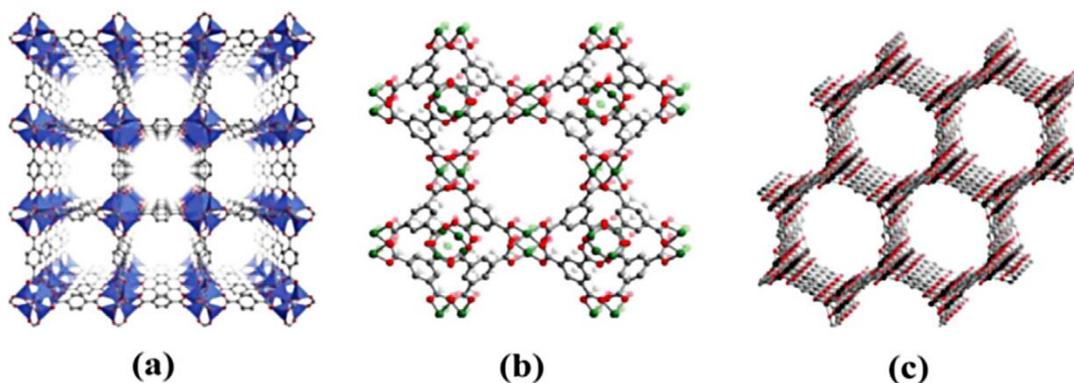
Σύμφωνα με την IUPAC, τα υλικά αυτά μπορούν να διακριθούν με βάση το μέγεθος των πόρων τους. Τα Μακροπορώδη έχουν διάμετρο μεγαλύτερη των 50 nm, τα Μεσοπορώδη 2 έως 50nm και τα Μικροπορώδη μικρότερη των 2 nm. Από τα τέλη του 20<sup>ου</sup> αιώνα και την εξέλιξη των μοριακών υλικών, τα υβριδικά πορώδη μοριακά υλικά φαίνεται να οργανώνονται σε ενός (1D), δύο (2D) ή και τριών (3D) διαστάσεων δομές με το μεταλλικό κέντρο ομοιοπολικά συνδεδεμένο με πολυτοπικούς υποκαταστάτες (εικόνα 4).



Εικόνα 4: Οργάνωση των MOF στον χώρο [16].

Τα MOFs παρουσιάζουν υψηλή κρυσταλλικότητα, αρκετά χαμηλή πυκνότητα ( $0,2-1 \text{ g/cm}^3$ ), υψηλή ειδική επιφάνεια ( $500-4500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) και μεγάλο μέγεθος πόρων (ως και  $29 \text{ \AA}$ ).

Τα MOFs συχνά ονομάζονται ύστερα από το πανεπιστήμιο στο οποίο πρωτοσυντέθηκαν. Για παράδειγμα, η ονομασία UiO-MOF προέρχεται από το πανεπιστήμιο του Όσλο (Universitetet i Oslo) [17]. Το ανόργανο μέρος των MOF είναι το μεταλλικό κέντρο, όπου συνήθως προτιμώνται μέταλλα μετάπτωσης, αλλά και οι αλκαλικές γαίες τα λανθανίδια κ.ά. Γενικότερα, από διαφορετικά μεταλλικά ιόντα προκύπτουν και διαφορετικοί αριθμοί ένταξης και γεωμετρίες, συμπεριλαμβανομένων της γραμμικής, της τετραεδρικής, της οκταεδρικής, της τριγωνικής διπυραμίδας (εικόνα 5). Οι τετραεδρικές και οκταεδρικές γεωμετρίες συνήθως είναι αυτές που αποτελούν τη βάση για την επέκταση του μεταλλοργανικού πλέγματος. Γι' αυτό η προσέγγιση των SBU είναι η βασικότερη για την γρήγορη και αποτελεσματική σύνθεση των MOFs [16].



Εικόνα 5: Τρία παραδείγματα μεταλλοργανικών πλεγμάτων, όπου MOF-5 (a), Cu-BTC (b), CPO-27 (c) [18]

### **1.3.2. Μέθοδοι Σύνθεσης.**

Οι μέθοδοι σύνθεσης των MOFs είναι αρκετά απλές, με την Διαλυτοθερμική (ή Υδροθερμική με νερό ως διαλύτη) να είναι η πλέον συνηθισμένη. MOFs συντίθενται ακόμη με ηλεκτροχημική μέθοδο, μηχανοχημική, με αργή εξάτμιση, με τη βοήθεια μικροκυμάτων ή και με τη βοήθεια υπερήχων (εικόνα 6).

#### *Διαλυτοθερμική Μέθοδος*

Η διαλυτοθερμική μέθοδος εκτελείται σε αυτόκλειστα δοχεία, σε θερμοκρασίες συνήθως πάνω από το σημείο ζέσεως του διαλύτη. Πολλά αντιδρώντα μπορεί να υποστούν χημικές αλλαγές με τη διαλυτοθερμική μέθοδο, που οδηγούν στην παραγωγή μορφολογιών νανοκλίμακας, πράγμα αδύνατο με τις συμβατικές μεθόδους σύνθεσης. Συνήθως χρησιμοποιούνται οι υψηλού σημείου ζέσεως διαλύτες για τις διαλυτοθερμικές συνθέσεις, ενώ δεν είναι λίγες οι φορές που παρατηρείται σύστημα διαλυτών ώστε να ξεπεραστούν προβλήματα διαλυτότητας αντιδρώντων στο αυτόκλειστο δοχείο. Όταν οι θερμοκρασίες είναι σχετικά χαμηλές, χρησιμοποιείται γυάλινο δοχείο, ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες η αντίδραση πραγματοποιείται μέσα σε τεφλόν, και το αυτόκλειστο δοχείο που το περιβάλλει είναι από ασφάλι.

#### *Ηλεκτροχημική Μέθοδος*

Για κάποιες εφαρμογές, και ώστε να επιτευχθεί η επαναλαμβανόμενη μεγάλης κλίμακας σύνθεση MOF, έχει ξεκινήσει η ανάπτυξη νέων συμβατικών μεθόδων σύνθεσης. Μία εξ αυτών είναι η ηλεκτροχημική, που δεν απαιτεί παρουσία αλάτων των μετάλλων, και παράγει MOF σε μορφή κρυστάλλων χωρίς παύση, αποτελώντας μεγάλο πλεονέκτημα στη βιομηχανική κλίμακα [19]. Εδώ το μεταλλικό ιόν προκύπτει από την οξείδωση του ηλεκτροδίου με εφαρμογή διαφοράς δυναμικού και αντιδρά με τους οργανικούς υποκαταστάτες που συνυπάρχουν ήδη στους διαλύτες[20].

#### *Μηχανοχημική Σύνθεση*

Στη μέθοδο αυτή, δεν απαιτείται η παρουσία διαλύτη και βασίζεται στην άσκηση μηχανικής ισχύος για την εκτέλεση της χημικής αντίδρασης. Η μοντέρνα συνθετική χημεία ερευνά την μηχανοχημική σύνθεση εκτενώς, καθώς με απλούς, οικονομικούς

και φιλικούς προς το περιβάλλον τρόπους μπορεί να συμβάλει στην παραγωγή των χημικών ενώσεων. Μέθοδοι όπως η liquid assisted grinding (LAG), όπου στο σύνολο των στερεών αντιδρώντων προστίθεται μικρή ποσότητα διαλύτη, έχουν οδηγήσει στην παραγωγή ενός, δύο ή και τριών διαστάσεων πλέγματα από την ίδια αντίδραση.

#### *Σύνθεση με αργή εξάτμιση*

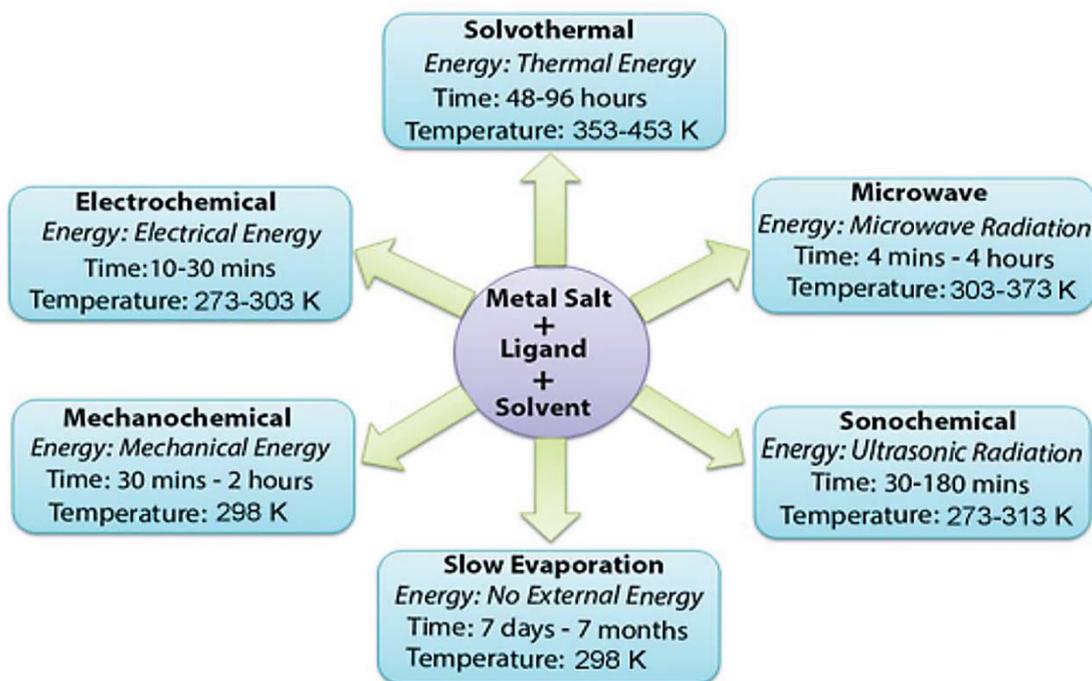
Είναι μία συμβατική μέθοδος σύνθεσης που συνήθως δεν απαιτεί εξωτερική ενέργεια. Παρόλο που πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου, η σύνθεση με αργή εξάτμιση δεν προτιμάται γιατί απαιτεί πολύ περισσότερη ώρα να ολοκληρωθεί. Στη σύνθεση αυτή, το αρχικό διάλυμα συμπυκνώνεται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Μπορεί και να χρησιμοποιηθεί σύστημα διαλυτών, ώστε να αυξηθεί η διαλυτότητα των αντιδρώντων και να μειωθεί το σημείο ζέσεως τους διαλύματος.

#### *Σύνθεση με μικροκύματα*

Η αλλιώς διαλυτοθερμική σύνθεση με βοήθεια μικροκυμάτων, είναι μια αμεσότητα μέθοδος σύνθεσης MOFs και συνεισφέρει στη παραγωγή νανοσωματιδίων οξειδίων μετάλλων. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται με θέρμανση του διαλύματος με χρήση μικροκυμάτων, προς παραγωγή νανοκρυστάλλων, η ποιότητα των οποίων είναι παρόμοια με αυτούς που αποκτούνται με διαλυτοθερμική μέθοδο, μόνο που οι πρώτοι καταβυθίζονται ταχύτερα.

#### *Σύνθεση με υπερήχους*

Η χημεία υπερήχων είναι ένα φαινόμενο όπου τα μόρια υπόκεινται χημικές μεταβολές εξ' αιτίας έντονης υπερηχητικής ακτινοβολίας. Ο υπέρηχος προκαλεί χημικές ή φυσικές αλλαγές λόγω μιας διαδικασίας "σπηλαίωσης" που περιλαμβάνει το σχηματισμό, την ανάπτυξη και τη στιγμιαία κατάρρευση των φυσαλίδων σε ένα υγρό, δημιουργώντας τοπικά σημεία υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης με μικρή διάρκεια ζωής. Οι ακραίες αυτές συνθήκες μπορούν να προάγουν χημικές αντιδράσεις αμέσως, σχηματίζοντας πληθώρα πυρήνων κρυστάλλωσης. Οι μέθοδοι αυτές οδηγούν σημαντική μείωση του χρόνου κρυστάλλωσης σε σύγκριση με συμβατικές υδροθερμικές μεθόδους [21].



Εικόνα 6: Μέθοδοι σύνθεσης μεταλλοργανικών πλεγμάτων [21].

### 1.3.3. Τροποποίηση μετά τη σύνθεση

Η PSM (post-synthetic modification) επιτρέπει την προσαρμογή του μεγέθους των πόρων ή των λειτουργιών του πλέγματος, χωρίς την αλλαγή της τοπολογίας της δομής. Αυτό συνήθως επιτυγχάνεται με κατάλληλες επεξεργασίες, όπως ανταλλαγή του υποκαταστάτη με άλλον πιο εκτεταμένο. Κύριος στόχος είναι η ρύθμιση των ιδιοτήτων του πλέγματος, ώστε να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα και η εκλεκτικότητα των ροφήσεων. Έως και σήμερα, οι PSMs έχουν αποδειχθεί ισχυρές και ευέλικτες μέθοδοι για την εισαγωγή ειδικών χαρακτηριστικών ομάδων στο πλέγμα. Έτσι, τα νέα χαρακτηριστικά προδίδονται με επιτυχία, διατηρώντας την κρυσταλλική δομή σταθερή [22].

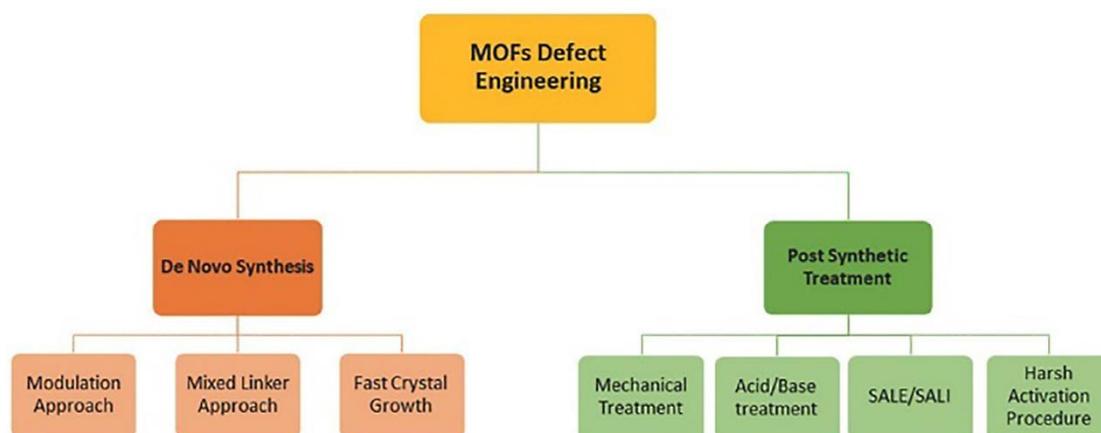
### 1.3.4. Εφαρμογές

Αν αναλογιστεί κανείς την πληθώρα εφαρμογών των μεταλλοργανικών πλεγμάτων, δεν είναι τυχαίο που αποτελούν τα “υλικά του μέλλοντος”. Παρακάτω αναλύονται οι περισσότερες εκ των εφαρμογών των MOFs που έχουν απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα.

## Κατάλυση

Η κατάλυση είναι μία από τις πιο συνήθεις εφαρμογές των MOFs. Χρησιμοποιούνται για οξειδωτική κατάλυση των αλκανίων και των αλκενίων, ενώ βιομηχανικά εκτελούν την εκλεκτική οξειδωτική κατάλυση του κυκλοεξανίου προς κυκλοεξανόνη και κυκλοεξανόλη. Βρίσκουν εφαρμογή και στις βιομηχανικές καταλύσεις, καθώς μπορεί να αποφευχθεί η κατάρρευση της δομής του καταλύτη και η διάλυση του ενεργού του κέντρου, που αποτελεί και μείζον ζήτημα. Η σταθερότητα ορισμένων MOFs, καθώς και το μεγάλο πορώδες τους, τα καθιστά υποσχόμενους βιο-καταλύτες.

Πολλές φορές η κατάλυση εκτελείται και εντός των πόρων των πλεγμάτων. Παραδείγματα MOFs όπως το  $\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3$  (TMA: τριμεσικό οξύ), ή αλλιώς HKUST-1, έδειξαν πως η ρόφηση διαλύτη δημιουργεί ενεργά κέντρα και το MOF καταλύει ως οξύ κατά Lewis[23]. Σε άλλες περιπτώσεις βέβαια, οι στερικές παρεμποδίσεις από τους οργανικούς υποκαταστάτες λειτουργούν κατασταλτικά στις καταλύσεις. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με τροποποιήσεις των μεταλλικών κέντρων, ή ακόμα και επιτηδευμένη δημιουργία δομικών ατελειών οι οποίες έπειτα θα αποτελέσουν τα ενεργά κέντρα. Η διαδικασία για τη δημιουργία των ατελειών μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, είτε με τροποποιήσεις μετά τη σύνθεση του υλικού. Στην πρώτη περίπτωση, ακολουθείται η μέθοδος μεικτών υποκαταστατών (mixed ligand), η προσθήκη ουσιών που υποβοηθούν την κρυστάλλωση (modulator) ή και η μέθοδος γρήγορης κρυστάλλωσης. Μέτα-συνθετικά, επιτυγχάνεται με διάφορους τρόπους, όπως η προσθήκη πυκνών οξέων/βάσεων ή μηχανικά (εικόνα 7)[24].



Εικόνα 7: Μέθοδοι δημιουργίας δομικών ατελειών [24].

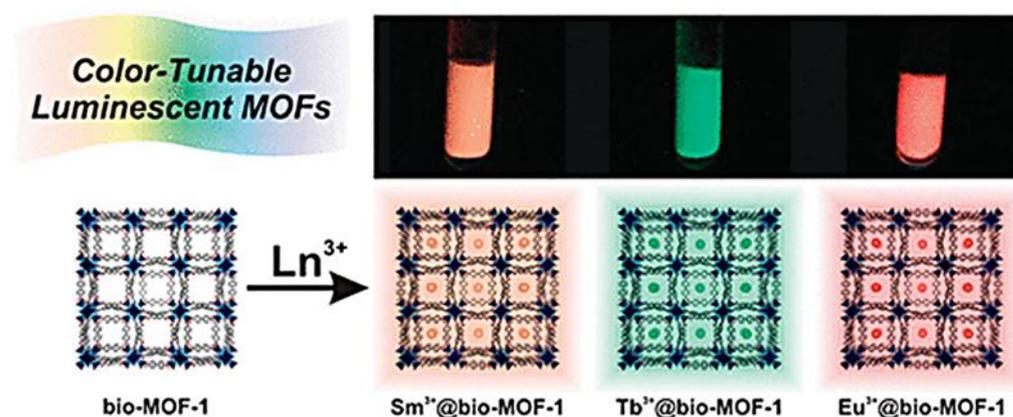
## Ανίχνευση

Η χρήση των MOFs ως ανιχνευτές αποσκοπεί κυρίως στον εντοπισμό ανεπιθύμητων ουσιών, όπως των ρύπων στο περιβάλλον[25]. Γενικά, ο φθορισμός των MOFs προκύπτει κυρίως από τους οργανικούς υποκαταστάτες, τα μεταλλικά ιόντα λανθανιδίων -όταν μιλάμε για Ln-MOFs- και φυσικά από την μεταφορά φορτίου

μεταξύ των ιόντων και των υποκαταστατών. Υπάρχουν βέβαια και περιπτώσεις όπου γίνεται απλώς προσθήκη μίας χρωστικής, σε πλέγματα που στερούνται ιδιότητες φωταύγειας [26].

Τα MOFs με ιδιότητες φθορισμού, δηλαδή LMOFs (Luminescent Metal Organic Frameworks) έχουν δυνατότητα φωτοφωταύγειας, όταν στους υποκαταστάτες υπάρχει εκτενές π-σύστημα ή αρωματικές ομάδες. Για παράδειγμα, το BUT-88 με πράσινο φθορισμό, αποτελείται από υποκαταστάτες παράγωγα του καρβαζολίου.

Τα μέταλλα δε, που χρησιμοποιούνται για να προσδώσουν ιδιότητες φθορισμού στα MOFs, είναι στην πλειοψηφία τους, τα λανθανίδια. Η κβαντική απόδοσή τους είναι χαμηλή, εξ αιτίας των απαγορευμένων ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων και της μικρής απορρόφησης του φωτός, αλλά με τους κατάλληλους υποκαταστάτες που απορροφούν στο UV, μεταφέρεται ενέργεια στα λανθανίδια και ενισχύεται η φωτοφωταύγεια [27]. Μάλιστα εκτός από το  $\text{La}^{3+}$  και το  $\text{Lu}^{3+}$ , τα περισσότερα λανθανίδια εκπέμπουν χαρακτηριστικά χρώματα φθορισμού.  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , και  $\text{Sm}^{3+}$  φθορίζουν κόκκινο, πράσινο, μπλε και πορτοκαλί χρώμα, ενώ τα  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  και  $\text{Pr}^{3+}$  εκπέμπουν στο εγγύς υπέρυθρο (εικόνα 8) [28].

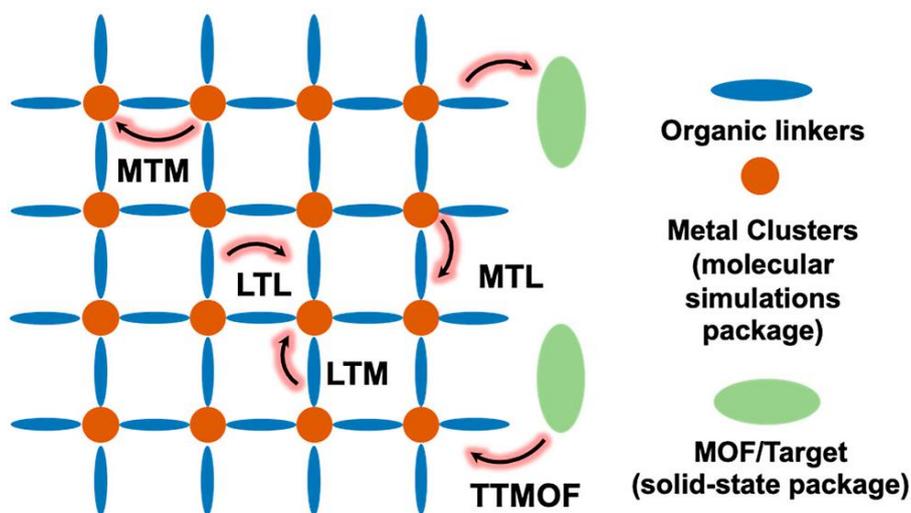


Εικόνα 8: Μήκος κύματος εκπομπής (χρώμα) των λανθανιδίων.[28]

Συμπερασματικά έχουν μελετηθεί οι περιπτώσεις μεταφοράς ηλεκτρονιακού φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (MLCT), από υποκαταστάτη σε υποκαταστάτη (LLCT) ή και από υποκαταστάτη σε μέταλλο (LMCT) (εικόνα 9). Συνήθως το LMCT παρατηρείται σε ενώσεις του  $\text{Zn}^{2+}$  και  $\text{Cd}^{2+}$ , ενώ το MLCT σε  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Ag}^{2+}$ .

Εξ αιτίας της προκαθορισμένης και σταθερής δομής των MOFs, διάφορες φθορίζουσες ξένες ουσίες όπως οι κβαντικές κουκίδες, μεταλλικά cluster και οργανικές χρωστικές μπορούν να εισχωρήσουν στους πόρους. Αυτή είναι και η

τελευταία περίπτωση φθορισμού ενός MOF, από εξωτερικό δηλαδή παράγοντα, όπως και στην περίπτωση του ZIF-8 και της ροδαμίνης Β [27].



Εικόνα 9: Μεταφορά φορτίου με τους τρεις παραπάνω τρόπους [27].

### Μεταφορά Φαρμάκων

Δεν είναι τυχαίο που τα MOFs έχουν επιλεγεί ως ουσίες για μεταφορά φαρμάκων στον οργανισμό. Η σταθερότητα της δομής, το μόνιμο πορώδες και η μεγάλη ειδική επιφάνεια αποτέλεσαν το έναυσμα για τους ερευνητές να μελετήσουν εκτενώς τα πλέγματα για αυτού του είδους τις εφαρμογές. Μάλιστα έχει αποδειχθεί πως τα μεταλλοργανικά πλέγματα υπερσχύουν της μεσοπορώδους πυριτίας, εξ' αιτίας της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειάς τους, όπως φαίνεται και στο παράδειγμα της ινσουλίνης (εικόνα 10).

	Mesoporous Silica	Metal-Organic Framework
BET Surface Area	700 - 1200 m <sup>2</sup> /g	1000 - 7000 m <sup>2</sup> /g
Pore Volume	0.6 - 2 cm <sup>3</sup> /g	1.04 - 4.40 cm <sup>3</sup> /g
Insulin Loaded	261 mg/g	350-397 mg/g

Εικόνα 10: Βέλτιστη ικανότητα των MOF για αποθήκευση και μεταφορά φαρμακευτικών ενώσεων συγκριτικά με άλλα μέσα [29].

Το UiO-NH<sub>2</sub>/PB, με το PB να είναι η χρωστική Prussian Blue, φάνηκε πως μπορεί να βοηθήσει στην αντιμετώπιση του καρκίνου, καθώς είναι ιδανικό για την συγκράτηση του φαρμάκου Δοξορουβικίνη (DOX) στους πόρους του, χρησιμοποιώντας τους δεσμούς υδρογόνου για να απελευθερώσει το DOX στον οργανισμό. Αυτό το μόριο λειτουργεί επίσης και σαν μετατροπέας του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε O<sub>2</sub>, απελευθερώνοντας και ρίζες υδροξυλίων, κατάλληλες για την καταστροφή περισσότερων καρκινικών κυττάρων. Η περίσσεια οξυγόνου μετά την διάλυση των υπεροξειδίων, αποτρέπει την υποξία και βελτιώνει την αντικαρκινική απόδοση του φαρμάκου.

Η επίδραση του pH στη σταθερότητα των δεσμών μεταξύ του αντικαρκινικού φαρμάκου και του πλέγματος ήταν μία ακόμα πτυχή που έχει μελετηθεί. Συγκεκριμένα, η DOX δεν μπορεί να απελευθερωθεί από το πλέγμα σε pH=7,4, που είναι η φυσιολογική τιμή για τα υγιή κύτταρα, ενώ απελευθερώνεται σε τιμές pH=5,8 που είναι το αντίστοιχο του περιβάλλοντος των καρκινικών κυττάρων. Φαίνεται πως έτσι τα MOFs σε πολλές περιπτώσεις έχουν και μεγάλη εκλεκτικότητα στα καρκινικά κύτταρα, μειώνοντας τις παρενέργειες στα γειτονικά υγιή.

Εκτός του pH, κί άλλες παράμετροι μπορούν να ρυθμίσουν την απελευθέρωση του φαρμάκου και την εκλεκτικότητά του. Εξωτερικά ερεθίσματα όπως έκθεση στο UV, μπορούν να δώσουν απαντήσεις και στην ταχύτητα απελευθέρωσης του φαρμάκου. Η αργή ή γρήγορη κατάρρευση της δομής σε ένα βιολογικό περιβάλλον – δηλαδή και η απελευθέρωση του φαρμάκου- μπορεί να ρυθμιστεί με την επιλογή των κατάλληλων χημικών μεταβλητών.

Συνδυασμός θεραπευτικών αποτελεσμάτων μπορεί επίσης να επιτευχθεί όταν σε ένα MOF προσδένονται περισσότερα από ένα θεραπευτικά μέσα και αυτά απελευθερώνονται ταυτόχρονα. Έχει παρατηρηθεί ακόμα και η απελευθέρωση του μετάλλου ή του υποκαταστάτη μαζί με το θεραπευτικό μέσο. Αυτή η συνεργατική μέθοδος αντιμετώπισης έχει προταθεί για τις περιπτώσεις του καρκίνου, των εμβολίων, τη θεραπεία τενόντων και για οστεοπαθητικές επιπλοκές.

Το πορώδες των MOFs μπορεί να είναι σταθερό ή και ευέλικτο ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσής τους. Ιδιότητες όπως η «αναπνοή», η διόγκωση και η κυκλική εναλλαγή των υποκαταστατών έχουν συμβάλει στην απόδοσή τους ως μεταφορείς φαρμάκων. Η «αναπνοή» είναι υπεύθυνη για την απελευθέρωση του φαρμάκου, η διόγκωση - όπου η μοναδιαία κυψελίδα επεκτείνεται διατηρώντας την μορφή της - συμβάλει στην αποθήκευση ακόμη πιο εκτεταμένου μήκους ουσιών, όπως η ιβουπροφαίνη και

η εναλλαγή υποκαταστατών συμβαίνει γύρω από το μεταλλικό κέντρο και επιτρέπει μεγαλύτερο άνοιγμα των πόρων.

Φυσικά, για να εφαρμοστούν τα παραπάνω, θα πρέπει να ελεγχθεί και η βιοσυμβατότητα του πλέγματος, καθώς τα παράγωγα από την κατάρρευσή του, τα μεταλλικά κέντρα και οι υποκαταστάτες, μπορούν να προκαλέσουν φθορά με την πάροδο του χρόνου στους ιστούς των κυττάρων. Τα MOF του Zr έχουν δείξει ικανοποιητική βιοσυμβατότητα, όμως το MOF που έχει μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί βιολογικά περισσότερο είναι το  $Zn(mIm)_2$  (mIm : Methyl-Imidazole) (ZIF-8), λόγω της υψηλής κυταρροτοξικότητάς του. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο μέταλλο, καθώς η τοξικότητα του πλέγματος προκύπτει από την ανταγωνιστικότητα του  $Zn^{2+}$ , όταν βρίσκεται σε περίσσεια, σχετικά με το  $Fe^{2+}$  ή το  $Ca^{2+}$  για καταστροφές στο γενετικό υλικό [29], [30].

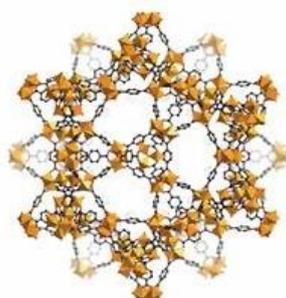
### *Αποθήκευση αερίων*

Τα φυσικό αέριο είναι άκρως σημαντικό για την παραγωγή ενέργειας στον πλανήτη. Συνεπώς η σωστή μεταχείριση και αποθήκευσή του θα αποτελέσει αρωγό για την εκπλήρωση των ενεργειακών αναγκών παγκοσμίως. Φυσικά, υπάρχουν διάφορα μέσα αποθήκευσης αερίων, πολλά από αυτά όμως απαιτούν ειδικά δοχεία υψηλών πιέσεων. Με το κόστος να υπερβαίνει τα λογικά πλαίσια, προέκυψε η ανάγκη παρασκευής νέων, φθηνότερων και πιο αποτελεσματικών μέσων αποθήκευσης. Τα MOFs έχουν αποδειχθεί πιο αποτελεσματικά από τους ζεόλιθους και τον πορώδη ενεργό άνθρακα στο διαχωρισμό και στην αποθήκευση αερίων.  $H_2$ ,  $CO_2$  και  $CH_4$  είναι μερικά από τα αέρια που έχουν μελετηθεί [31].

#### ➤ $CO_2$

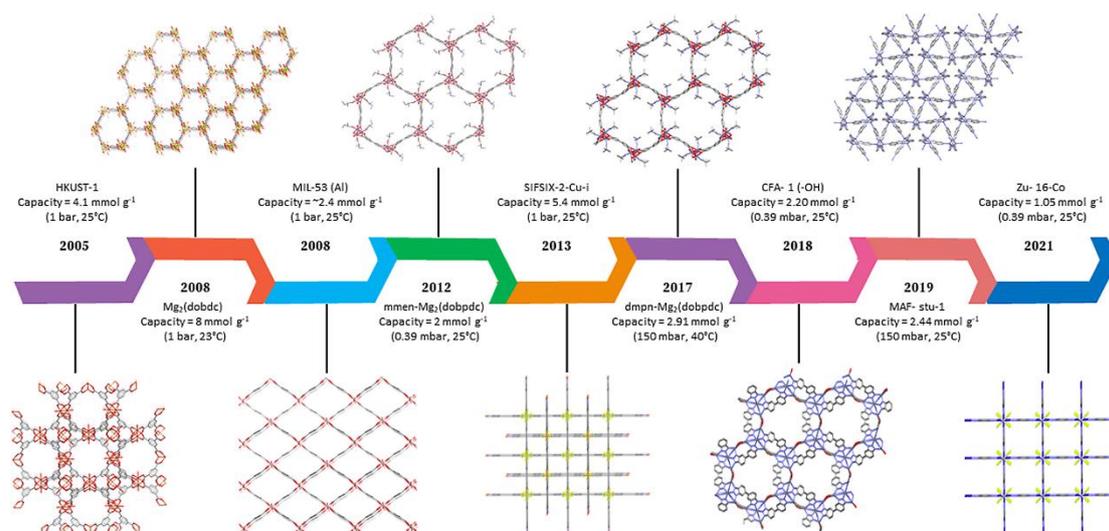
Η συνεχής αύξηση των επιπέδων διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα έχει αρνητικό αποτύπωμα στην ατμόσφαιρα, με την άνοδο της στάθμης των υδάτων και των θερμοκρασιών. Σε συνδυασμό με την κλιματική αλλαγή, τα υψηλά επίπεδα διοξειδίου μπορούν να προκαλέσουν και σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Τα MOFs που μελετήθηκαν κυρίως ήταν και σταθερά σε υδατικό περιβάλλον, αφού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες επικρατούν τα μόρια νερού. Από τα πρώτα σταθερά πλέγματα που αναφέρθηκαν είναι το  $[Cr_3(O)X(BDC)_3(H_2O)_2] \cdot nH_2O$  ( $X=OH$  ή  $F$ , BDC= τερεφθαλικό οξύ), ή αλλιώς MIL-101(Cr), όπου το ιόν που αποτελούσε το μεταλλικό κέντρο ήταν το  $Cr^{3+}$  (εικόνα 11). Λόγω των ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ του μετάλλου και των γεφυρωτικών οξυγόνων, επιτεύχθηκε η υψηλή σταθερότητα, ακόμα και σε υδατικά μέσα. Ακολούθησε πληθώρα πλεγμάτων με την ίδια ιδιότητα, όπως τα BUT-18, BUT-8 και MIL-100 βασιζόμενα σε διαφορετικά μεταλλικά ιόντα

(Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) και ποικιλία καρβοξυλικών υποκαταστατών. Τα MOFs με βάση το Zirkόνιο έχουν επίσης ευρεία χρήση στην ρόφηση και αποθήκευση αερίων αλλά και στη μελέτη για τη σταθερότητά τους. Όχι μόνο στο νερό, αλλά τα τύπου UiO-66 πλέγματα με μεταλλικό κέντρο από Zr<sup>4+</sup> διατηρούν τη δομή και την κρυσταλλικότητά τους και σε ακραίες τιμές pH, αλλά και σε διάφορους οργανικούς διαλύτες.



Εικόνα 11: Το πλέγμα MIL-101 [31].

Η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα αφορά κυρίως βιομηχανικές εκπομπές, πετρελαιογενείς και μεταλλουργικούς ρύπους. Η δέσμευση μετά καύσης είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος, που υπερτερεί άλλων ανεπτυγμένων, όπως ο διαχωρισμός μεμβράνης και απορρόφηση σε περιβάλλον αμμωνίας. Μεταβάλλοντας διάφορες συνθήκες κάθε φορά, ερευνητές χρησιμοποίησαν πληθώρα μεταλλοργανικών πλεγμάτων ώστε να βελτιώσουν τη ροφητική απόδοση και να δεσμεύσουν μεγαλύτερο όγκο CO<sub>2</sub> (εικόνα 12) [32].



Εικόνα 12: MOFs για αποθήκευση CO<sub>2</sub> ανά τα χρόνια [32].

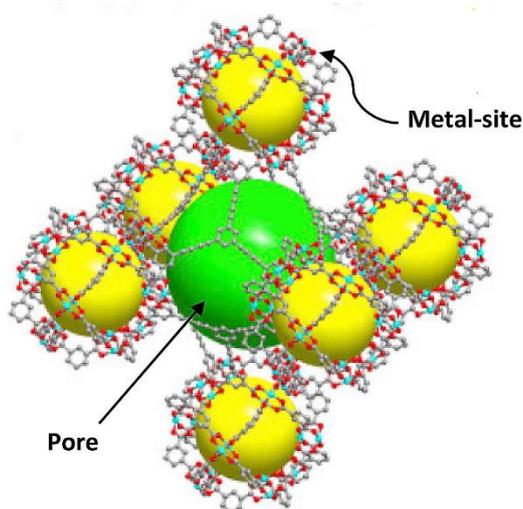
➤ H<sub>2</sub>

Το υδρογόνο αποτελεί την ιδανική μορφή ενέργειας και με σωστή διαχείριση προβλέπεται να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα μελλοντικά. Η “οικονομία του υδρογόνου” είναι φαινόμενο απροσέγγιστο μέχρι στιγμής, κυρίως λόγω της έλλειψης κατάλληλων συστημάτων αποθήκευσης. Συγκεκριμένα, όπως και προηγουμένως, η αποθήκευση του αερίου αυτού χρειάζεται υψηλές πιέσεις με τις συμβατικές μεθόδους, ενώ η προσπάθεια υγροποίησης του απαιτεί ειδικά εξαρτήματα που θα εμπόδιζαν την προοπτική της μεταφοράς τού αποθηκευτικού μέσου. Τα μεταλλοργανικά πλέγματα, ως ευέλικτα μέσα αποθήκευσης μελετώνται για την προσρόφηση υδρογόνου σε θερμοκρασίες δωματίου, αλλά και αρκετά χαμηλές. Μέχρι στιγμής, η ικανότητα ρόφησης των πλεγμάτων είναι μεγαλύτερη σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ σε υψηλότερες ελαττώνεται, λόγω της ασθενούς αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων υδρογόνου και των MOFs. Τροποποιήσεις στα πλέγματα ώστε να αποδίδουν άριστα σε ήπιες συνθήκες έχουν πραγματοποιηθεί ανά περιόδους, με την εισαγωγή νέων μεταλλικών κέντρων, τροποποιήσεις στους υποκαταστάτες, αύξηση της ειδικής επιφάνειας και έλεγχος της διαμέτρου των πόρων. Οι χαμηλές θερμοκρασίες βελτιώνουν την ρόφηση του υδρογόνου, καθώς τα άτομα προσδένονται ασθενώς με δεσμούς Van der Waals και η ρόφηση χαρακτηρίζεται πλέον ως φυσιορόφηση. Σε θερμοκρασίες δωματίου, σημαντικό ρόλο παίζει το μέγεθος των πόρων, όπως αποδείχθηκε με τις περιπτώσεις των HKUST και MIL-101, όπου και μελετήθηκε η σχέση της ειδικής επιφάνειας των πλεγμάτων, με τον όγκο του αερίου που ροφούσαν. Η τροποποίηση με την εισαγωγή νέων μεταλλικών κέντρων, όπως νανοσωματίδια Pt ή Pd, βελτιώνει τη ρόφηση, όπως έχει μελετηθεί στο υδρογόνο που παράγεται από τους καταλυτικούς κύκλους. Φαίνεται πως παρουσία των ευγενών αυτών μετάλλων, μέσω ινών άνθρακα, η αποθήκευση του υδρογόνου είναι αποτελεσματικότερη, χωρίς όμως να έχει διαλευκανθεί ο μηχανισμός της αντίδρασης.

Φυσικά τα MOFs μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φορέας άλλων αποθηκευτικών μέσων, όπως τα μεταλλο-υδρίδια. Η εισαγωγή των υλικών αυτών στους πόρους των MOF, προϋποθέτει μέγεθος νανοκλίμακας, όπου και οι φυσικές ιδιότητες υπερτερούν από τα υπέρογκα υλικά. Ουσιαστικά, το μεταλλοργανικό πλέγμα αποτελεί τον σκελετό, πάνω στον οποίο γίνεται η εναπόθεση του υδρογόνου που ενώνεται με το μέταλλο των νανοϋλικών. Νανοκρύσταλλοι Mg στους πόρους του πλέγματος SNU-90 αποδείχθηκε πως συμβάλλουν στην ρόφηση του υδρογόνου αφού αυτό προσδένεται στο μέταλλο.[33]

➤ CH<sub>4</sub>

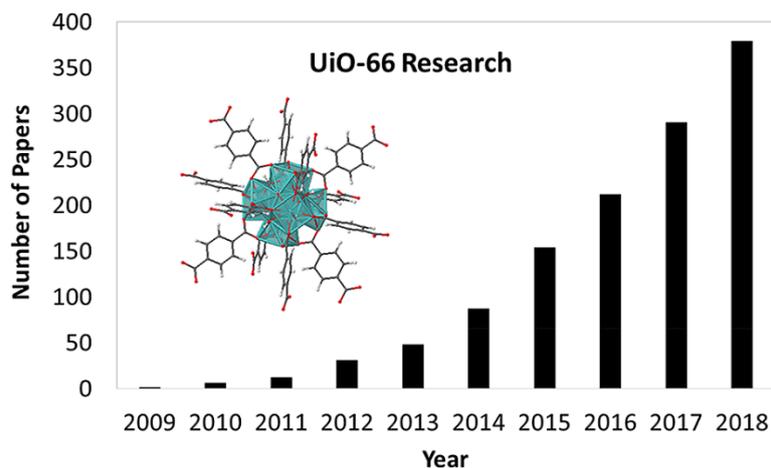
Το μεθάνιο αποτελεί εναλλακτική στο πετρέλαιο ως καύσιμο, καθώς είναι συστατικό του φυσικού αερίου και ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Για να ικανοποιηθούν οι ενεργειακές ανάγκες και οι στόχοι των επιστημόνων στα επίπεδα αποθήκευσης μεθανίου, τα μεταλλοργανικά πλέγματα μελετήθηκαν λόγω της ικανότητας ρόφησης μορίων όπως και το μεθάνιο, διατηρώντας αναλλοίωτη τη μορφή και κρυσταλλικότητά τους (εικόνα 13). Το HKUST ήταν η απαρχή των πλεγμάτων με τέτοιο ρόλο, αν αναλογιστεί κανείς την τεράστια ειδική επιφάνεια των πόρων του (περίπου 1800 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Η αρχή της ρόφησης στηρίζεται, όπως και στις παραπάνω περιπτώσεις, στη δημιουργία δεσμών Van der Waals αλλά και ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων Coulomb μεταξύ του ροφητή και του μορίου[34].



Εικόνα 13: Αποθήκευση μορίου CH<sub>4</sub> στους πόρους πλέγματος [34].

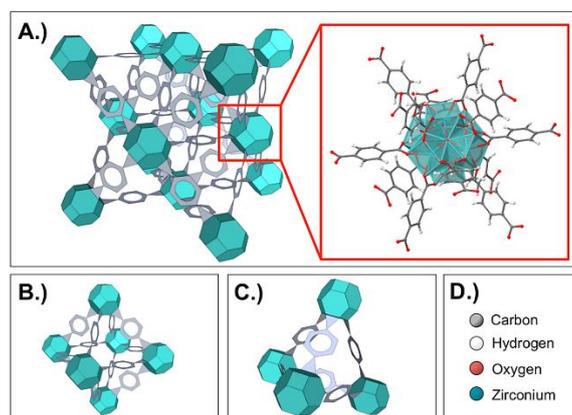
## 1.4 Το Πλέγμα UiO

Κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας έχει πραγματοποιηθεί εκπληκτική πρόοδος στην ανάπτυξη μεταλλοργανικών πλεγμάτων με βάση το Zr<sup>4+</sup>. Στο Πανεπιστήμιο του Όσλο στη Νορβηγία, πριν από 15 περίπου χρόνια, ερευνητές συνέθεσαν ένα MOF Zr<sup>4+</sup>, με δικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες και το ονόμασαν UiO-66. Ακολούθησε πληθώρα δημοσιεύσεων σχετικά με το πλέγμα αυτό (εικόνα 14), ανοίγοντας δίοδο για εκτενή μελέτη των ιδιοτήτων και ικανοτήτων αυτού και αντίστοιχων πλεγμάτων [35].



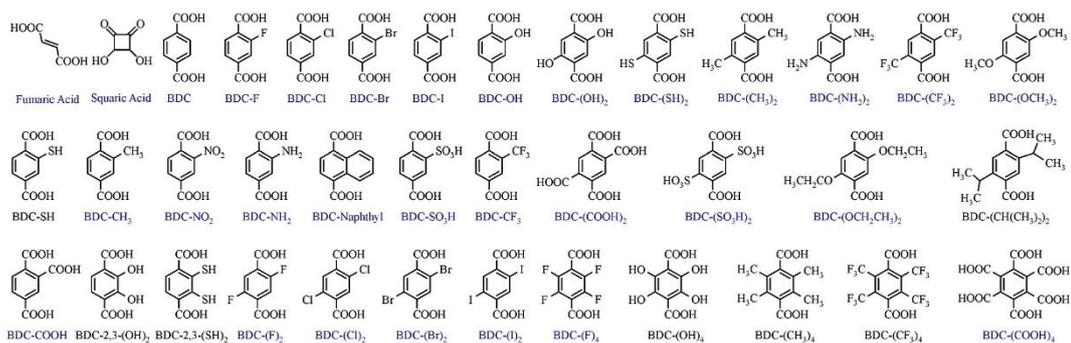
Εικόνα 14: Δημοσιεύσεις σχετικά με το UiO μέχρι το 2018 [35].

Το πλέγμα UiO-66 αποτελείται από ένα δωδεκα-συνδεδεμένο cluster από  $Zr^{4+}$  και  $O^-$  και  $OH$ , με τύπο  $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(O_2C)_{12}$ . Ο υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το τереφθαλικό οξύ και η σταθερότητα του πλέγματος οφείλεται στην ισχύ του δεσμού μεταξύ των ατόμων Οξυγόνου και του  $Zr^{4+}$  (εικόνα 15). Τα εξαπυρηνικά clusters σχηματίζουν το τρισδιάστατο μεταλλοργανικό πλέγμα με θερμοκρασία αποσύνθεσης περίπου τους  $500^\circ C$ .



Εικόνα 15: Η δομή του UiO-66

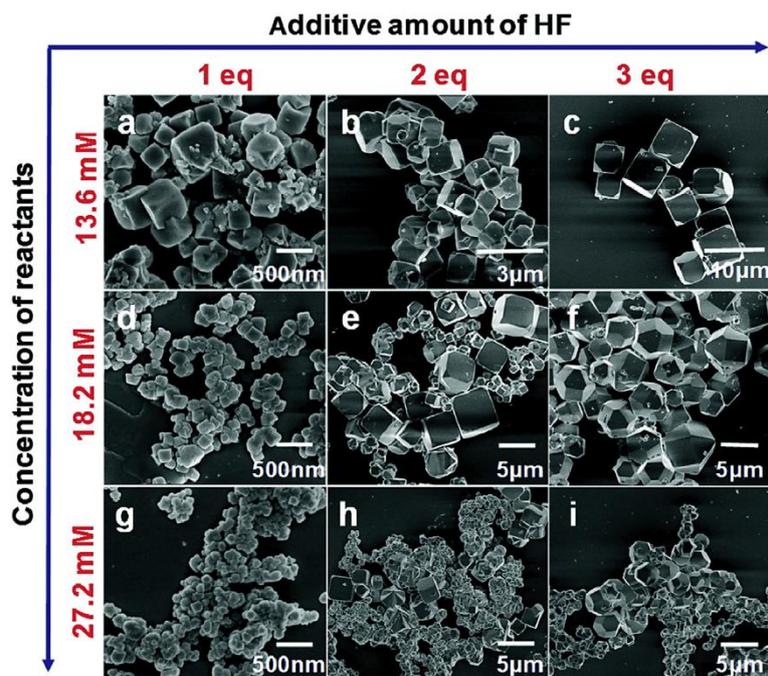
Από τότε, με απλές οργανικές συνθέσεις και τροποποιήσεις, έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλοι υποκαταστάτες με βάση το τереφθαλικό οξύ, με αποτέλεσμα τη σύνθεση νέων MOFs που προσομοιάζουν στο UiO-66 (εικόνα 16) [36].



Εικόνα 16: Τύποι δικαρβοξυλικών υποκαταστατών [36].

Η σύνθεση και κρυστάλλωση του UiO-66 είναι απλή και γίνεται με την διαλυτοθερμική μέθοδο. Διμέθυλφορμαμίδιο (DMF) ως διαλύτης, ο οργανικός υποκαταστάτης  $H_2$ -BDC καθώς και το άλας του μετάλλου,  $ZrCl_4$ , προστίθενται σε αυτόκλειστο δοχείο στους  $120^\circ C$  για 24 ώρες, όπου μικροί κυβικοί κρύσταλλοι περίπου 150nm συλλέγονται και ξηραίνονται.

Πολλές φορές, χρησιμοποιούνται ουσίες για να καθυστερήσουν τη διαδικασία της κρυστάλλωσης. Τέτοιες ουσίες συνήθως είναι οξέα όπως το μυρμιγκικό, το οξικό, και το βενζοϊκό οξύ. Μάλιστα μελέτες έδειξαν πως ανάλογα με την ποσότητα του οξέος που προστίθεται, επηρεάζεται αντίστοιχα και το μέγεθος κι η μορφολογία των πλεγμάτων. Η επίδραση αυτή εξηγείται καθώς οι ουσίες περιέχουν καρβοξυλικές ομάδες πως ακριβώς και οι υποκαταστάτες, που φαίνεται πως εντάσσονται εξίσου στο μεταλλικό cluster του  $Zr^{4+}$ , ανταγωνιστικά με τις καρβοξυλικές ομάδες των υποκαταστατών, αλλάζοντας την ισορροπία μεταξύ των δύο, καθυστερώντας την ένταξη των τελευταίων και άρα επιτρέποντας την ανάπτυξη μεγαλύτερων και καλύτερων κρυστάλλων. Τέλος, εκτός από την δράση των οξέων αυτών με τις καρβοξυλομάδες, γίνεται χρήση και του υδροφθορικού οξέος, αλλά και τροποποιήσεις στις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων προς βελτίωση της κρυσταλλικότητας του πλέγματος (εικόνα 17) [37].



Εικόνα 17: Αλλαγές στην κρυσταλλικότητα του UiO-66 με διαφορετικές αναλογίες προστιθέμενων ουσιών [37].

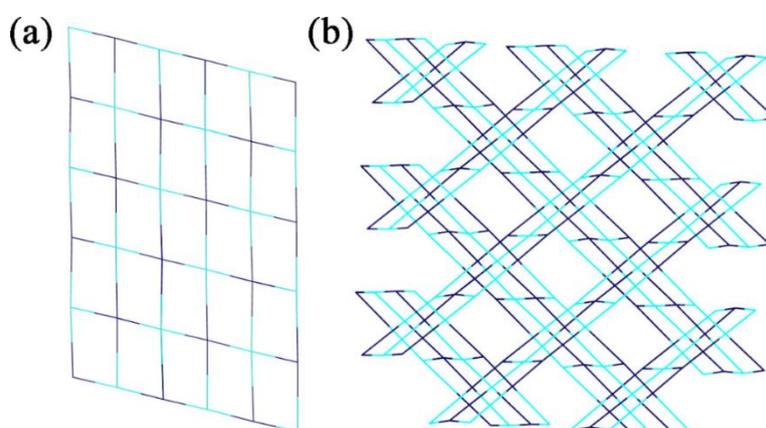
Τέλος, αρκετή προσοχή έχει τραβήξει και η σύνθεση του πλέγματος UiO-66 υπό συνεχής ροή. Αυτή η μέθοδος σύνθεσης στοχεύει στη βιομηχανικής κλίμακας παραγωγή του μεταλλοργανικού πλέγματος, ανεξάντλητα και φυσικά διατηρώντας τις ιδιότητες, τα χαρακτηριστικά και την κρυσταλλικότητα αναλλοίωτη [38].

## 1.5. MOFs για ρόφηση Pb<sup>2+</sup>.

Τα βιβλιογραφικά δεδομένα προδίδουν τεράστιο αριθμό πλεγμάτων για τη ρόφηση ενός από τα πιο τοξικά και επικίνδυνα βαρέα μέταλλα για την ανθρώπινη υγεία, τον Pb<sup>2+</sup>. Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή, η αντιμετώπιση του προβλήματος δεν έχει επιτευχθεί πλήρως, συνεπώς ερευνητές ολοένα και συνθέτουν ή και βελτιώνουν μεταλλοργανικά πλέγματα, ως ροφητές αυτού του μετάλλου.

## Cage-MOF

Το Cage-MOF είναι στην πραγματικότητα ένα μεταλλοργανικό πλέγμα Νικελίου που συντέθηκε από άλας  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και έναν ιμιδαζολικό υποκαταστάτη, τον τετρα-ιμιδαζολ-υλ-φαινυλ-εθυλένιο (TIPA), με διαλύτες ακετονικτρίλιο και DMSO. Με τη διαλυτοθερμική σύνθεση καταβυθίζονται σε διάστημα 48 ωρών πράσινοι κρύσταλλοι Νικελίου, με χημικό τύπο  $\{\text{Ni}_2(\text{TIPA})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2\}(\text{NiCl}_4)_{0.636}(\text{SO}_4)_{0.364}$ . Η εξαιρετική σταθερότητα του MOF σε ακραίες τιμές pH αλλά και σε διάφορους οργανικούς διαλύτες, αποτέλεσε την αιτία ώστε να μελετηθεί το πλέγμα για ρόφηση βαρέων μετάλλων, συμπεριλαμβανομένου και του  $\text{Pb}^{2+}$ . Η ρόφηση βασίζεται στους πόρους του πλέγματος, που είναι σαν “κλουβιά” (εικόνα 18), όπως προκαθορίζει και το όνομά του.



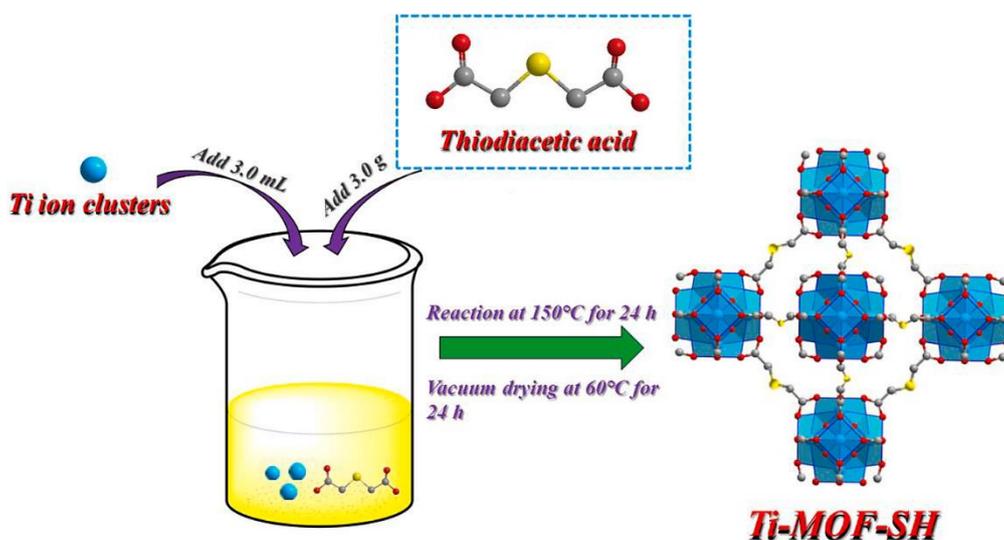
Εικόνα 18: a) Η δισδιάστατη μορφή του Cage-MOF b) Η τρισδιάστατη μορφή του Cage-MOF, όπου οι σκούρες μπλε γραμμές υποδεικνύουν τον υποκαταστάτη, ενώ οι γαλάζιες το Ni [39].

Η ροφητική ικανότητα  $\text{Pb}^{2+}$  του πλέγματος όχι απλά είναι ικανοποιητική, αλλά είναι και εκλεκτική μεταξύ άλλων ιόντων. Διαλύματα με μεγάλες ποσότητες κατιόντων που συνυπάρχουν στα βιομηχανικά απόβλητα, αλλά και ανιόντων όπως τα χλωρικά και τα νιτρικά αναμείχθηκαν με διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης  $\text{Pb}^{2+}$  και η ρόφηση αποδείχθηκε αποτελεσματική κατά 80%.

Η δε μέγιστη χωρητικότητα του Cage-MOF σε  $\text{Pb}^{2+}$  υπολογίσθηκε στα 800 περίπου mg ανά g MOF, ενώ το υλικό μετά τη ρόφηση εξετάστηκε για τη σταθερότητα της δομής του, η οποία ήταν αναλλοίωτη ακόμα και με το ροφημένο ιόν. Η προσπάθεια αναγέννησης του πλέγματος με την εκρόφηση του ιόντος επιτεύχθηκε με χρήση διαλύματος θειικού αμμωνίου. Παρ' όλα αυτά η μετέπειτα ικανότητα ρόφησης του πλέγματος μειώνεται στο 50% [39].

## Ti-MOF-SH

Γνωρίζοντας για την καλή συνδεσιμότητα μεταξύ του  $Pb^{2+}$  με τα άτομα S, ερευνητές παρασκεύασαν μεταλλοργανικό πλέγμα Ti το  $Ti_8O_8(OH)_4(SC_4O_4H_4)$ , όπου ο υποκαταστάτης περιέχει αντίστοιχα άτομα, βασιζόμενοι στη θεωρία μαλακών και σκληρών οξέων κι βάσεων. Ο υποκαταστάτης, θειο-δισιθανικό οξύ, ως αιώρημα σε DMF, αναδεύεται συνεχώς, ενώ ταυτόχρονα προστίθενται η απαραίτητη ποσότητα διαλύματος με το μέταλλο, άνυδρη μεθανόλη και υδροχλώριο, και το πλέγμα συντίθεται διαλυτοθερμικά στους 150 °C σε 24 ώρες (εικόνα 19).



Εικόνα 19: Συνθετική πορεία του Ti-MOF-SH [40].

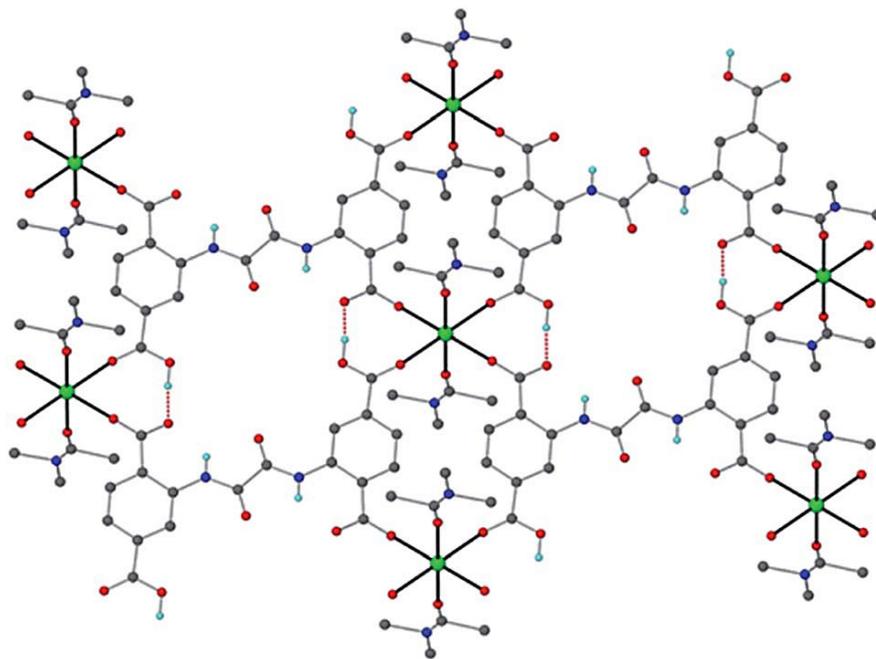
Με εκτενείς μελέτες φάνηκε πως το πλέγμα λειτουργεί βέλτιστα σε περιβάλλον με  $pH=5$  σε θερμοκρασία δωματίου, καθώς από αυτήν την τιμή η επιφάνειά του είναι αρνητικά φορτισμένη και άρα ευνοούνται οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με τα ιόντα  $Pb^{2+}$ . Η κινητική της ρόφησης είναι σχετικά αργή και το πλέγμα ανταποκρίνεται ικανοποιητικά μετά τα πρώτα 100 λεπτά ανάδευσης, ενώ υπολογίσθηκε πως η χωρητικότητά του σε  $Pb^{2+}$  φτάνει τα 341 mg / g, σε θερμοκρασία δωματίου.

Η θεωρία του Pearson's σχετικά με τις μαλακές και σκληρές βάσεις και οξέα εφαρμόζεται στην μελέτη εκλεκτικής ρόφησης μεταξύ άλλων ανταγωνιστικών ιόντων, όπου η αλληλεπίδραση του S με τα ιόντα  $Pb^{2+}$  είναι πιο ισχυρή σε σχέση με σκληρά κατιόντα. Τα πειράματα αυτά εκτελέστηκαν με διαλύματα που προσομοιάζουν βιομηχανικά απόβλητα.

Τέλος φάνηκε πως η ρόφηση είναι ενδόθερμη διαδικασία, κάτι που επαληθεύτηκε με τις μεγαλύτερες τιμές στη χωρητικότητα του πλέγματος στα ιόντα  $Pb^{2+}$ , που αυξάνονταν κατά αναλογία με την θερμοκρασία [40].

### $Ca^{2+}$ -MOF

Το μεταλλοργανικό πλέγμα  $[Ca(H_4L)(DMA)_2] \cdot 2DMA$  (εικόνα 20) πρωτοσυντέθηκε με σκοπό τη ρόφηση μέσω ανταλλαγής του μεταλλικού ιόντος του cluster με το προς ρόφηση ιόν, όπου μάλιστα με τη μέθοδο αυτή παρατηρήθηκε αξιόλογη ρόφηση χαλκού. Το  $Ca^{2+}$  MOF παρουσιάζει και ικανοποιητικά αποτελέσματα ρόφησης  $Pb^{2+}$ . Το MOF αυτό συντέθηκε διαλυτοθερμικά όταν σε DMA προστέθηκε το  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  και ο υποκαταστάτης  $H_6L$  {L: N,N'-δισ(2,4-δικαρβοξυλφαινυλ)οξαλαμίδιο} και μέσα σε 24 ώρες στους  $100^\circ C$  αποκτήθηκαν οι άχρωμοι κρύσταλλοι του πλέγματος, με απόδοση 70% [41].



Εικόνα 20: Η δομή του  $Ca^{2+}$  MOF [41].

Τα ποσοστά ρόφησης ιόντων  $Pb^{2+}$  από το πλέγμα έφταναν το 95% μετά από 1 ώρα με αρχική συγκέντρωση 1 ppm, ενώ οι μελέτες ισόθερμου ρόφησης έδειξαν πως η χωρητικότητα του πλέγματος ήταν περίπου στα 522 mg/g. Η μελέτη επίδρασης του pH στη ροφητική ικανότητα του MOF έδειξε πρώτον σταθερότητα του πλέγματος σε διάφορες τιμές και δεύτερον βέλτιστες τιμές ρόφησης σε τιμές pH=3 έως 8.

Η ρόφηση ήταν εξίσου αποτελεσματική για  $Pb^{2+}$  παρουσίας ανταγωνιστικών κατιόντων, με τα ποσοστά να φτάνουν το 98% της αρχικής συγκέντρωσης ( $C_{in}=1$

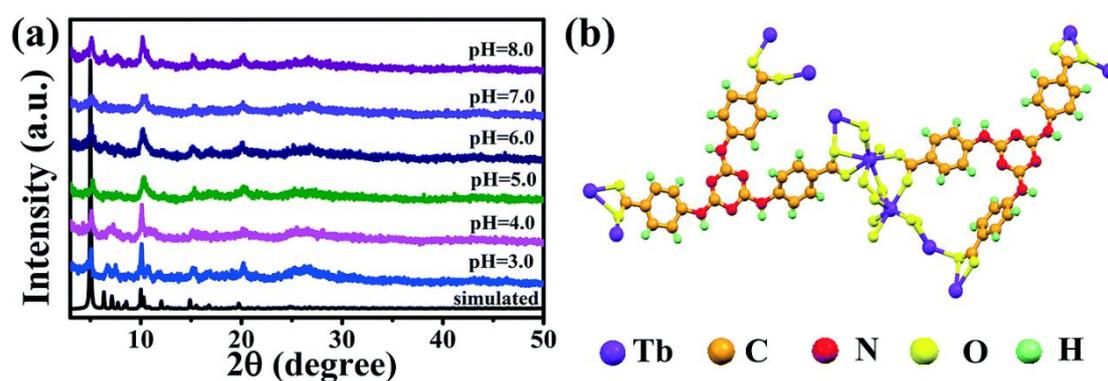
ppm). Τέλος τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά και σε μελέτες συνεχούς ροής σε στήλη[42].

### Tb – MOF

Εξαιτίας της ικανότητας ένταξης των καρβοξυλικών ομάδων στα Λανθανίδια, τα τρισθενή Ln<sup>3+</sup> ιόντα είναι υποψήφιοι για μεταλλικά κέντρα στα μεταλλοργανικά πλέγματα. Τα σκληρά οξέα ιόντων λανθανιδίων σύμφωνα με την θεωρία σκληρών μαλακών βάσεων και οξέων εντάσσονται βέλτιστα με σκληρής βάσης υποκαταστάτες. Η επιλογή των υποκαταστατών είναι πολύ σημαντική για να εξασφαλισθεί η σταθερή δομή αλλά και οι επιθυμητές φυσικοχημικές ιδιότητες του πλέγματος. Υποκαταστάτες με χαρακτηριστικές άμινο-, ίμινο- και καρβοξυλικές ομάδες προτιμώνται τις ιδιότητες ρόφησης καθώς οι αζωτούχες ομάδες μπορούν να αλληλοεπιδράσουν με το προς ρόφηση ιόν.

Έτσι, με τον υποκαταστάτη 4,4',4'' (1,3,5 τριαζινο-2,4,6τριωλ τριμινο) τρις βενζοϊκό οξύ (HTATAB) και Tb<sup>3+</sup> ως λανθανίδιο, ερευνητές συνέθεσαν ένα μεταλλοργανικό πλέγμα νανομεγέθους, με διαλυτοθερμική σύνθεση με τον τύπο {[Tb<sub>2</sub>(TATAB)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O·6DMF}<sub>n</sub> [43].

Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>· 6H<sub>2</sub>O και HTATAB διαλύθηκαν σε DMF και νερό και προστέθηκαν σε αυτόκλειστο δοχείο για 72 ώρες στους 100 °C .



Εικόνα 21: a) Σταθερότητα του πλέγματος σε διάφορες τιμές pH, b) περιβάλλον ένταξης του Tb<sup>3+</sup> [44].

Το πλέγμα, αφού εξακριβώθηκε πως δεν μεταβάλλει την κρυσταλλικότητά του σε διάφορες τιμές pH (εικόνα 21), μελετήθηκε για ρόφηση ιόντων μόλυβδου, όπου και

φάνηκε να ανταποκρίνεται εξαιρετικά. Συγκεκριμένα, η χωρητικότητα του πλέγματος σε μόλυβδο έφτανε τα 457 mg / MOF.

Το pH επηρέαζε την αποτελεσματικότητα της ρόφησης καθώς αυτή βασιζόταν κυρίως σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του  $Pb^{2+}$  και του πλέγματος, συγκεκριμένα των αζώτων των υποκαταστατών. Σε pH χαμηλών τιμών, η ροφητική ικανότητα του πλέγματος μειωνόταν, ενώ σε πιο ουδέτερες τιμές ανταποκρινόταν καλύτερα.

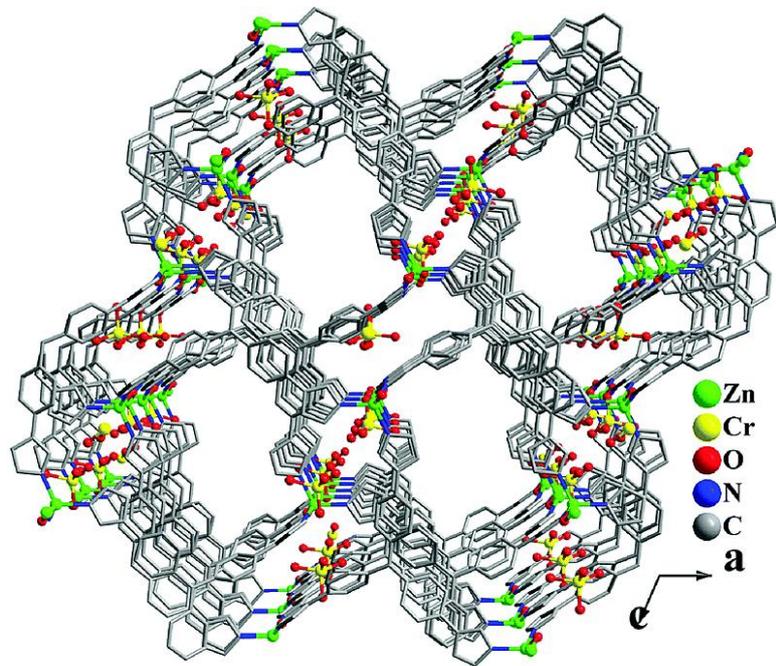
Μάλιστα, η επαναχρησιμοποίηση του πλέγματος, αφού αυτό είχε πληρωθεί με τα ιόντα, κατέστη δυνατή, με την απόδοση του να διατηρείται σε υψηλά επίπεδα, ακόμα και μετά από πέντε κύκλους αναγέννησης [44].

## **1.6. MOFs για ρόφηση $CrO_4^{2-}$ .**

### *Zn – MOF*

Όπως διάφορα μεταλλοργανικά πλέγματα που είναι σταθερά στο νερό, οι ερευνητές στόχευσαν στη σύνθεση νέων, που θα μπορούσαν επίσης να εγκλωβίσουν τις ενώσεις των ανιονικών μορφών του εξασθενούς χρωμίου. Οι κρύσταλλοι του MOF ήταν αποτέλεσμα διαλυτοθερμικής σύνθεσης, όπου  $Zn(NO_3)_2$ , L-proline και ο υποκαταστάτης TIPA ((tris(4-(1Himidazol-1-yl)phenyl)amine) προστέθηκαν σε γυάλινο δοχείο σε μεθανόλη στους 100°C για 72 ώρες, με υψηλή απόδοση. Ο τύπος του πλέγματος είναι  $[Zn_2(TIPA)_2(OH)(NO_3)_3] \cdot 5 H_2O$  και η μορφολογία του φαίνεται στη εικόνα .

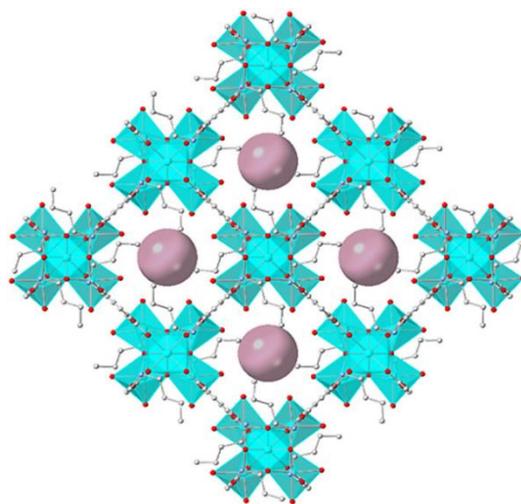
Οι τριγωνικοί και άχρωμοι κρύσταλλοι του πλέγματος φάνηκαν σταθεροί σε υδατικά μέσα και σε διάφορες τιμές pH, και μελετήθηκαν για την ρόφηση χρωμικών ανιόντων. Η κινητική της ρόφησης ήταν αργή, με το 67% να απομακρύνεται σε μία ώρα. Η χωρητικότητα του πλέγματος δε, ήταν ικανοποιητική και έφτανε περίπου τα 100 mg/g. Οι κρύσταλλοι διατηρούσαν την άριστη μορφολογία τους ακόμα και μετά την ρόφηση (εικόνα 22), ενώ έγινε δυνατή η επαναχρησιμοποίηση του ροφητή για έως 5 φορές, με το ίδιο ικανοποιητικό αποτέλεσμα εκατέρωθεν.[45]



Εικόνα 22: Η τρισδιάστατη δομή του Zn-MOF μετά τη ρόφηση Cr(VI) [45].

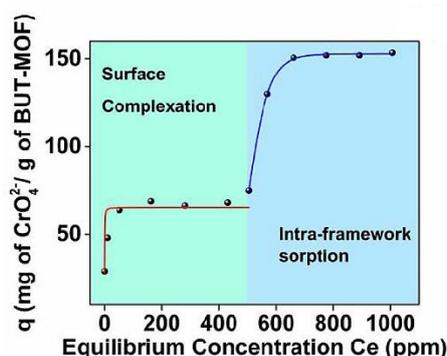
### *BUT – MOF*

Το μικροπορώδες MOF Zr(IV) με τον χημικό τύπο  $H_{16}[Zr_6O_{16}(RNH-BDC)_4]$ -διαλύτες, όπου R=n-butyl παρουσιάζει συνδεσιμότητα ενός οκτα-συνδεδεμένου πλέγματος, και υψηλή ειδική επιφάνεια (εικόνα 23), που με την μέθοδο B.E.T. υπολογίστηκε στα 832 mg/g .



Εικόνα 23: Η δομή του BUT-MOF. Οι τέσσερις μπάλες υποδεικνύουν το μέγεθος των πόρων [46].

Η κινητική του πλέγματος σε ουδέτερο pH για την ρόφηση  $\text{CrO}_4^{2-}$  ήταν αποτελεσματική στο στα πρώτα 7 λεπτά επαφής, ροφώντας περισσότερο από το 99% των ιόντων. Η μελέτη ισόθερμου ρόφησης έδειξε μέγιστη χωρητικότητα τα 153 mg ιόντων / g MOF (εικόνα 24), στο οποίο φαίνεται ότι συμβάλλουν δύο είδη μηχανισμών. Το πλέγμα πρώτα δεσμεύει τα ιόντα στην επιφάνεια και έπειτα στους πόρους, πράγμα που επαληθεύεται και από την διπλού – βήματος καμπύλη ισόθερμου ρόφησης.



Εικόνα 24: Η ισόθερμος ρόφησης  $\text{CrO}_4^{2-}$  δύο βημάτων για το BUT-MOF [46].

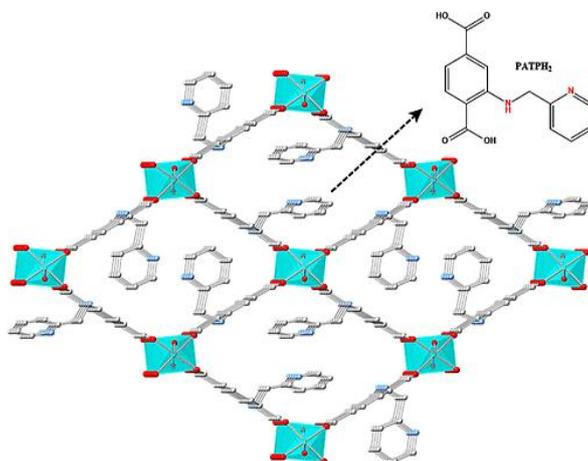
Το πλέγμα φάνηκε επίσης πως λειτουργούσε άριστα και υπό την παρουσία περίσσειας ανταγωνιστικών ιόντων, ενώ παράλληλα εκτελέσθηκαν και μελέτες συνεχούς ροής αφού το υλικό είχε πρώτα υποστεί επεξεργασία με αλγινικό ασβέστιο [46].

### Al-MOF-1

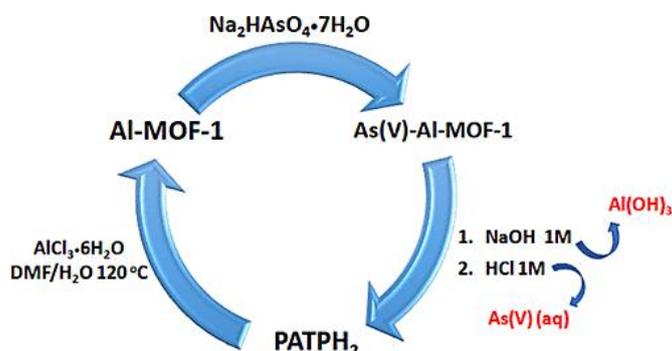
Το  $\text{Al}(\text{OH})(\text{PATP})$ -διαλύτες (Al-MOF-1) (εικόνα 25) είναι ένα άλλο MOF με υποκαταστάτη με βάση πυριδίνη που συντέθηκε για την απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων από το νερό. Το πλέγμα είναι ισοδομικό με το αντίστοιχο MIL-53 και απομονώθηκε με διαλυτοθερμική σύνθεση.  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και ο υποκαταστάτης 2-((pyridin-2-ylmethyl)amino)-terephthalic acid μαζί με DMF και  $\text{H}_2\text{O}$  προστέθηκαν σε αυτόκλειστο δοχείο για 24 ώρες. Το επιθυμητό προϊόν λαμβάνεται και με αντίδραση αναρροής (reflux), με χαμηλότερη όμως απόδοση.

Το Al-MOF-1 παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα σε ακραίες τιμές pH αλλά και υψηλή θερμική σταθερότητα. Η ικανότητά του στη ρόφηση χρωμικών ιόντων ήταν ικανοποιητική αφού ροφούσε το 95% περίπου της αρχικής συγκέντρωσης σε μόλις ένα λεπτό επαφής, αφήνοντας μάλιστα συγκέντρωση χαμηλότερη από το επιτρεπτό όριο στο πόσιμο νερό. Η χωρητικότητα του πλέγματος έφτανε τα 100 mg Cr(VI) / g MOF, ενώ η μελέτη εκλεκτικότητας ρόφησης που εκτελέσθηκε απέδειξε την άριστη λειτουργία του πλέγματος και υπό την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων.

Τέλος το πλέγμα ακινητοποιήθηκε σε βαμβακερό ύφασμα μικρών διατάσεων και μελετήθηκε με πειράματα συνεχούς ροής σε στήλη για την απομάκρυνση υδατικών ρύπων από εμφιαλωμένα νερά, με επιτυχία. Ακόμη, έγιναν και προσπάθειες ανάκτησης του ροφητή, καθαρού, μετά την ρόφηση. Όμως, η επεξεργασία οδηγούσε στην ανάκτηση μόνο του υποκαταστάτη, οπότε το πλέγμα θα πρέπει να συντεθεί εκ νέου, ώστε να επαναχρησιμοποιηθεί (εικόνα 26) [47].



Εικόνα 25: Το πλέγμα Al-MOF-1. Αναγράφεται και ο υποκαταστάτης (PATPH<sub>2</sub>) [47].



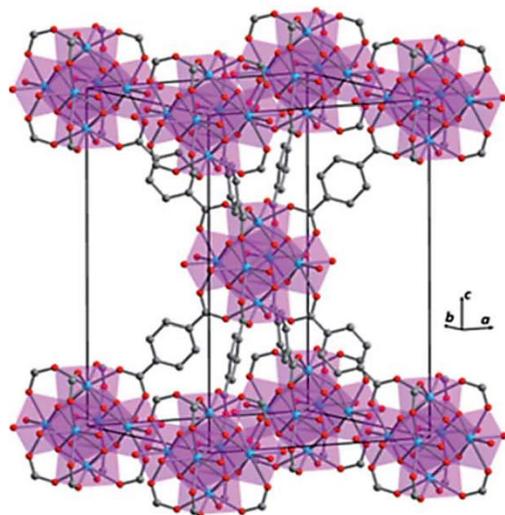
Εικόνα 26: Ανάκτηση του υποκαταστάτη PATPH<sub>2</sub> καθαρού, έπειτα από επεξεργασία [47].

## 1.7. MOFs για ρόφηση Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>

### MOR-2

Το πλέγμα H<sub>16</sub>[Zr<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>PATP)<sub>4</sub>]Cl<sub>8</sub>·xH<sub>2</sub>O (εικόνα 27) έχει μελετηθεί εκτενώς και έχει οδηγήσει σε πολλές δημοσιεύσεις τα τελευταία χρόνια. Το MOR-2 συντέθηκε διαλυτοθερμικά με τον υποκαταστάτη PATPH<sub>2</sub> (βλ. Al-MOF-1) και ZrCl<sub>4</sub>, σε DMF / HCl. Το προϊόν μετά από 24 ώρες αντίδρασης, τροποποιήθηκε με επιπλέον HCl, ώστε να

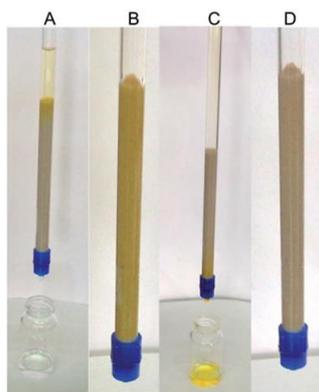
ενεργοποιηθεί η επιφάνειά του και να αποκτήσει θετικό φορτίο, κάτι που θα βοηθούσε στις ροφήσεις με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.



Εικόνα 27: Η συνδεσιμότητα των cluster Ζιρκονίου της μοναδιαίας κυψελίδας του MOR-2 [9].

Εξαιρετικά γρήγορη ήταν η κινητική της ρόφησης και σε αυτό το πλέγμα, όπου με αρχική συγκέντρωση διχρωμικών ιόντων 21,6ppm το MOF είχε ροφήσει το 100% σε ένα μόλις λεπτό. Η χωρητικότητα το πλέγματος από τα πειράματα της ισόθερμης μελέτης υπολογίσθηκε στα 193 mg  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  / g MOF, ενώ ταυτόχρονα φάνηκε πως μεταξύ των τιμών pH 2 έως 9, το πλέγμα λειτουργεί βέλτιστα και φυσικά η ρόφηση δεν παρεμποδίζεται από παρόντα ανταγωνιστικά ιόντα.

Τέλος έγιναν προσπάθειες μελέτης του υλικού σε πειράματα υπό ροή, καθώς και αναγέννηση του μετά τη ρόφηση των ιόντων, έπειτα από κατεργασία με HCl 4M κατά την διαδικασία των πειραμάτων συνεχούς ροής (εικόνα 28)[9].

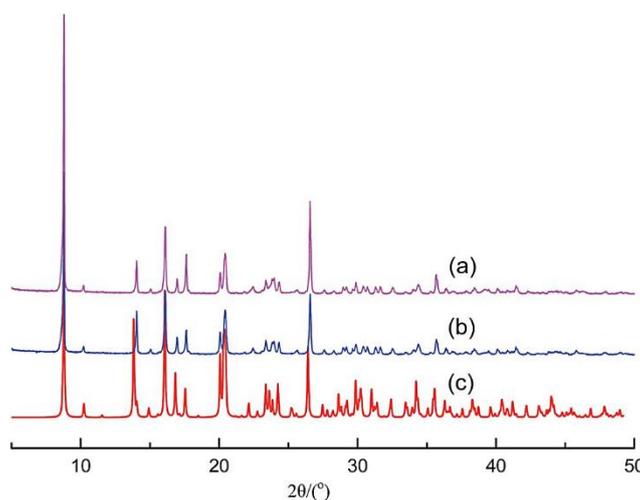


Εικόνα 28: (A) το υλικό MOR-2 με άμμο σε σήλη. (B) ρόφηση  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  από το MOR-2 υπό συνεχή ροή. (C) αναγέννηση του υλικού με HCl. (D) το υλικό μετά την αναγέννηση (ίδιο με το αρχικό) [9].

## MONT-1

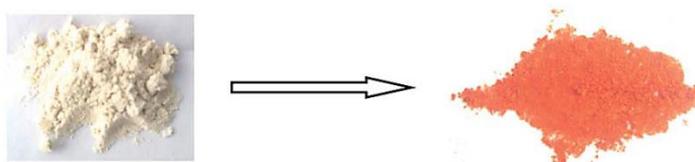
Το υλικό  $\{[Ag(\mu_3\text{-abtz})] \cdot (\text{NO}_3) \cdot (0.125\text{H}_2\text{O})\}_n$  (MONT-1) ήταν από τα πρώτα υλικά με μορφή νανοσωλήνα που συντέθηκαν και περιέχουν παράγωγα τριαζόλης ως δομικές μονάδες. Για τη σύνθεση του χρειάστηκε ένας πολυδοντικός υποκαταστάτης τριαζόλης, ο 1-(4-aminobenzyl)-1,2,4-triazole (abtz). Ένα μείγμα από τον υποκαταστάτη και  $\text{AgNO}_3$  αναδεύεται για μισή ώρα με νερό και μεθανόλη και τοποθετείται σε τεφλόν σε αστάλινο αυτόκλειστο δοχείο στους 160 °C για 12 ώρες. Έπειτα αφήνεται να ψυχθεί φυσικά, σε διάστημα 72 ωρών.

Το υλικό διατηρούσε την δομή του σταθερή, ακόμα και μετά από 24 ώρες ανάδευση σε νερό ή και σε υδατικό διάλυμα  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (εικόνα 29). Το υλικό χρησιμοποιήθηκε για τον εντοπισμό των  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , εξαιτίας των φωτοφυσικών ιδιοτήτων του. Η απόσβεση από το χρώμιο, καθώς και το κατώτερο όριο ανίχνευσής του (0.19  $\mu\text{M}$ ), αποδεικνύουν την ικανότητα του υλικού να δρα ως ανιχνευτής (εικόνα 30) [48].



Εικόνα 29: περίθλαση ακτίνων Χ σκόνης του MONT-1 (a) όπως συντίθεται, (b) μετά από 24 ώρες σε νερό, (c) μετά από 24 ώρες σε  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  [48].

Τέλος το υλικό φάνηκε ικανός ροφητής και για άλλες ουσίες και χρωστικές, όπως το ερυθρό του Κονγκό, εισάγοντας τα υλικά αυτά σε μελέτες ανίχνευσης περιβαλλοντικών ρύπων.

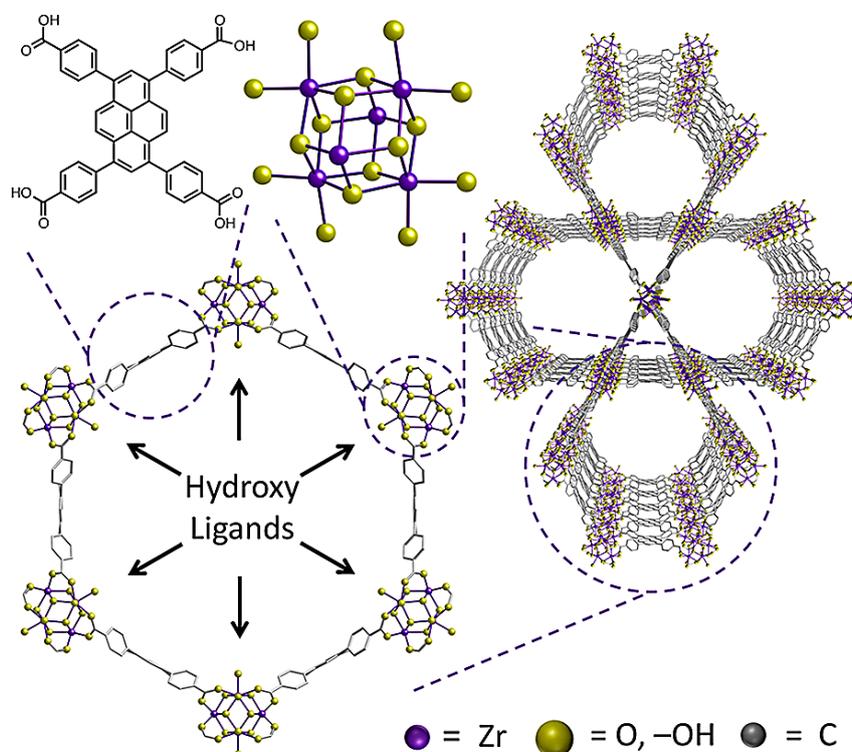


Εικόνα 30: Οπτική επαλήθευση της ρόφησης  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , με την αλλαγή του χρώματος του ροφητή [48].

## NU-1000

Στο πανεπιστήμιο Northwestern συντέθηκε το MOF NU-1000 που αποτελείται από μεταλλικό κέντρο Zr με τύπο  $\{Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)(OH)_4(OH_2)_4\}^{8+}$  στο οποίο εντάσσονται οχτώ τετρατοπικοί υποκαταστάτες σχηματίζοντας τριγωνικούς και εξαγώνους πόρους.

Ο υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο 3,6,8-tetrakis(p-benzoic-acid)pyrene ( $H_4TBAPy$ ), όπου μαζί με  $ZrCl_4$ , βενζοϊκό οξύ και DEF με διαλυτοθερμική σύνθεση λαμβανόταν οι κρύσταλλοι του επιθυμητού πλέγματος. Οχτώ από τις δώδεκα οκταεδρικές άκρες του cluster ενώνονται με υποκαταστάτες  $TBAPy$ , ενώ τα υπόλοιπα πληρούνται με τερματικά υδροξύλια (εικόνα 31). Έτσι, ο τελικός τύπος του NU-1000 διαμορφώνεται ως  $Zr_6(\mu_3-OH)_8(OH)_8-(TBAPy)_2$  [49].



Εικόνα 31: Δομικές αναπαραστάσεις του πλέγματος NU-1000 [49].

Η ειδική επιφάνεια του πλέγματος είναι ένα από τα διακριτά χαρακτηριστικά του, καθώς φτάνει την τιμή των  $2320 \text{ m}^2/\text{g}$

Τα αποτελέσματα της ρόφησης των  $Cr_2O_7^{2-}$  μελετήθηκαν και ήταν γρήγορα και ικανοποιητικά, καθώς μόλις σε 3 λεπτά το υλικό είχε ροφήσει το 98% της αρχικής ποσότητας των ιόντων ( $C_{in}=50 \text{ ppm}$ ). Η χωρητικότητα του πλέγματος υπολογίσθηκε με μελέτες ισόθερμου ρόφησης στα  $76.8 \text{ mg } Cr_2O_7^{2-} / \text{g MOF}$ , ενώ αξιέπαινη ήταν και η ρόφηση των ιόντων σε τιμές  $pH=3-6$ . Η σταθερότητα και κρυσταλλικότητα του πλέγματος σε νερό μένει αναλλοίωτη σε  $pH=1-11$ , ενώ η ροφητική ικανότητα διατηρείται ακόμα και με παρουσία περίσσειας ανταγωνιστικών ιόντων [50].

## 1.8. Στόχος της παρούσας διατριβής.

Τα τελευταία χρόνια, με την πολύπλευρη ανάπτυξη της βιομηχανίας και τις αλόγιστες ανθρωπογενείς παρεμβάσεις στο περιβάλλον, τόσο η ατμόσφαιρα όσο και ο υδροφόρος ορίζοντας μολύνονται διαρκώς από τα τοξικά απόβλητα των δραστηριοτήτων αυτών [51].

Η ρύπανση των υδάτων απειλεί την επιβίωση κι διαβίωση της ανθρωπότητας παγκοσμίως και είναι υπεύθυνη για τη καταστροφή της διατροφικής αλυσίδας, με παράπλευρες επιπτώσεις στην καθημερινότητα και στην υγεία μας. Οι πιο αξιοσημείωτοι παράγοντες μόλυνσης των υδάτων είναι οργανικοί ρύποι όπως εντομοκτόνα και φυτοφάρμακα, ανόργανοι ρύποι όπως τα ιόντα βαρέων μετάλλων, αλλά φυσικά και διαρροές από πυρηνικά απόβλητα και εξορύξεις πετρελαίου [52].

Σε σύγκριση με τους οργανικούς ρύπους, τα τοξικά ιόντα βαρέων μετάλλων, όπως  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  και  $CrO_4^{2-}$ , είναι δύσκολο να μετατραπούν σε φιλικές προς το περιβάλλον ουσίες. Η απορρύπανση από τα τοξικά αυτά βαρέα μέταλλα παραμένει μία δυσχερής διαδικασία, της οποίας οι απαιτήσεις εντείνονται καθώς το πρόβλημα δεν αντιμετωπίζεται. Η χημική καταβύθιση δεν είναι άκρως αποτελεσματική, η φωτοκατάλυση απελευθερώνει ανεπιθύμητα προϊόντα, άλλες συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης είναι πολύ ακριβές κλπ.

Τα μεταλλοργανικά πλέγματα είναι ισχυροί υποψήφιοι για να δώσουν τις λύσεις στα παραπάνω θέματα. Οι πορώδεις αυτές ουσίες με τα μοναδικά δομικά χαρακτηριστικά ακμάζουν τα τελευταία είκοσι χρόνια, όπου πάνω από 20.000 διαφορετικά πλέγματα αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Εξ αυτών τα MIL, ZIF και UiO διακρίνονται για τις ξεχωριστές ιδιότητές τους και τα εκπληκτικά αποτελέσματα. Πολλά παρουσιάζουν και φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους σύνθεσης, χαρακτηριστικό πλέον αναγκαίο και ελκυστικό για την επιστημονική κοινότητα. [53]

Τα πλέγματα  $Zr^{4+}$  και συγκεκριμένα τα UiO προτιμώνται λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της θερμικής σταθερότητας. Έχουν χρησιμοποιηθεί για καταλυτικές εφαρμογές, για μεθόδους ανίχνευσης και άλλες διάφορες εφαρμογές. Με τον καιρό οι δικαυροξυλικό υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται στα πλέγματα της κατηγορίας UiO έχουν υποστεί επεξεργασία με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων πλεγμάτων αυτής της οικογένειας, με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Παρ' όλο που έχουν αναφερθεί διάφορα MOFs  $Zr^{4+}$  ως ροφητές είτε βαρέων μεταλλοϊόντων είτε οξυανιόντων, οι περιπτώσεις πλεγμάτων που συνδυάζουν και τα δύο είναι εξαιρετικά σπάνιες. Η ανάπτυξη τέτοιων υλικών είναι πολύ σημαντική ώστε να έχουν εφαρμογή και σε πολλαπλές διεργασίες απορρύπανσης, κάτι που είναι και οικονομικά ελκυστικό [54], [55].

Η παρούσα λοιπόν εργασία πραγματεύεται τη σύνθεση ενός νέου MOF  $Zr^{4+}$ , το Zr(IV) MOF, με έναν καινούριο δικαυροξυλικό υποκαταστάτη, που περιέχει την χαρακτηριστική λειτουργική ομάδα μέθυλ-θείο (-SCH<sub>3</sub>). Η ομάδα -SCH<sub>3</sub> προτιμάται της θειόλης καθώς είναι πολύ πιο σταθερή. Γνωρίζουμε πως η θειόλη είναι ασταθής

σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και έτσι ο χειρισμός της είναι συγκεκριμένος και δύσκολος. Όπως αποδείχθηκε και θα αναφερθεί παρακάτω, η ομάδα μεθυλ-θείο είναι σταθερή και αποτελεσματική προσδίδοντας στο πλέγμα την απαραίτητη ιδιότητα για την ρόφηση των ιόντων  $Pb^{2+}$ , αλλά φυσικά και άλλων μαλακών κατιόντων όπως το  $Pd^{2+}$ , ο  $Hg^{2+}$  κλπ. Στηριζόμενοι σε δημοσιευμένα αποτελέσματα από την ερευνητική μας ομάδα, πρωταρχικός στόχος ήταν ο σχεδιασμός ενός υποκαταστάτη με μακριές πλευρικές αλυσίδες, που θα οδηγούσε στη σύνθεση MOF με μειωμένη συνδεσιμότητα και πλειάδα τερματικών ομάδων OH ή  $H_2O$ , λόγω στερικών παρεμποδίσεων μεταξύ των υποκαταστατών [9], [46], [56], [57]. Οι τερματικές ομάδες μπορούν να αντικατασταθούν από τα ιόντα  $Cr_2O_7^{2-}$  και  $CrO_4^{2-}$ . Έτσι θα βελτιωθεί η ικανότητα ρόφησης οξοανιόντων λόγω σύνδεσης τους πάνω στο cluster, ενώ ταυτόχρονα το MOF θα είναι ικανό και για τη ρόφηση μαλακών μεταλλοίωντων λόγω των ατόμων S.

Πιο συγκεκριμένα στην μεταπτυχιακή διατριβή έλαβε χώρα η σύνθεση και ο εκτενής χαρακτηρισμός του νέου υποκαταστάτη 2-((3-(μεθυλ-θείο)προπυλ)αμινο)τερεφθαλικό οξύ ( $H_2MTATP$ ). Ακολούθησε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός του νέου μεταλλοργανικού πλέγματος,  $[Zr_6O_4(OH)_{6,88}(H_2O)_{2,88}(L)_{4,56}] \cdot$  διαλύτες προς τον προσδιορισμό της καθαρότητας κι των δομικών χαρακτηριστικών του αλλά και την ανθεκτικότητά του σε διάφορες συνθήκες. Το μέταλλο επιλέχθηκε λόγω του ότι σχηματίζει MOFs με υψηλή κρυσταλλικότητα και σταθερότητα, κυρίως σε υδατικά μέσα. Επιπρόσθετα απομονώθηκε και η αποπρωτονιωμένη μορφή του πλέγματος, που εφαρμόστηκε στα πειράματα ρόφησης ιόντων  $Pb^{2+}$ . Τέλος απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν και τα πληρωμένα με ιόντα υλικά, με το πέρας των ροφίσεων.

Πραγματοποιήθηκαν μελέτες ρόφησης διαλείποντος έργου για τα ιόντα  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$  και  $Pb^{2+}$  ξεχωριστά. Στην περίπτωση των δύο οξοανιόντων του εξαθενούς χρωμίου τα αποτελέσματα ήταν πολύ ενθαρρυντικά, με ταχύτατη και ολοκληρωτική απομάκρυνση του ρύπου από υδατικά διαλύματα. Η χωρητικότητα του υλικού ήταν ικανοποιητική και συγκρίσιμη με αντίστοιχες της βιβλιογραφίας. Η ροφητική ικανότητα επίσης μελετήθηκε σε διάφορες τιμές pH αλλά και με την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων, επιδεικνύοντας την αποτελεσματικότητας του πλέγματος σε μη ιδανικές συνθήκες. Ακόμη εξετάστηκε και η ικανότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του υλικού μετά τη ρόφηση.

Ακολούθησαν οι μελέτες ρόφησης διαλείποντος έργου για τα ιόντα  $Pb^{2+}$  που έδειξαν μεγάλη ταχύτητα ρόφησης. Μάλιστα οι τελικές συγκεντρώσεις του ρύπου στο νερό μετά τη ρόφηση φτάνουν σε τιμές κάτω από το επιτρεπόμενο όριο του ιόντος στο πόσιμο νερό. Η χωρητικότητα του πλέγματος για το ιόν δεν ήταν η αναμενόμενη, αλλά το πλέγμα λειτουργεί βέλτιστα ακόμα και σε διαφορετικές τιμές pH αλλά και υπό την παρουσία περίσσειας ανταγωνιστικών ιόντων.

Παρακάτω θα αναλυθούν εκτενώς οι προαναφερθείσες διαδικασίες με τη σειρά που έλαβαν χώρα και θα ακολουθήσει σχολιασμός των αποτελεσμάτων των ροφήσεων καθώς και σύγκρισή τους με άλλα πλέγματα της βιβλιογραφίας.

# **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## 2.1 Οργανολογία

Παρακάτω αναφέρονται τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τις τεχνικές χαρακτηρισμού και τις μετρήσεις που διεκπεραιώθηκαν με το πέρας αυτής της διατριβής.

### *Περίθλαση Ακτινών-Χ Σκόνης*

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτινών-Χ σκόνης πραγματοποιήθηκαν σε περιθλασίμετρο Bruker D2-Phaser XRD με πηγή CuKα ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ). Η τεχνική αυτή είναι απαραίτητη για την ταυτοποίηση της δομής και της σταθερότητας του υλικού σε διάφορες συνθήκες. Τα δεδομένα της περίθλασης χρησιμοποιήθηκαν στον υπολογισμό της μοναδιαίας κυψελίδας, καθώς και στις βελτιστοποιήσεις της δομής με τις μεθόδους Le Bail και Reitveld.

### *Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)*

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό τόσο του οργανικού υποκαταστάτη όσο και του μεταλλοργανικού πλέγματος. Για το σκοπό αυτό, ελήφθησαν φάσματα πρωτονίου σε διαλύτες D<sub>2</sub>O/NaOH. Σε 0.5mL D<sub>2</sub>O διαλύονται 20 mg NaOH και στο διάλυμα προστίθενται περίπου 10mg της προς χαρακτηρισμό ένωσης. Το μείγμα τοποθετείται για 1 λεπτό στους υπερήχους και στη συνέχεια φυγοκεντρείται από όπου τελικά απομονώνεται το υπερκείμενο διάλυμα για τη διεξαγωγή της μέτρησης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε φασματόμετρο 250 MHz της Bruker.

### *Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας (FTIR):*

Οι μετρήσεις ATR-IR στερεών υλικών καταγράφηκαν στην περιοχή 4000-400 cm<sup>-1</sup> σε Agilent Cary 630 ATR.

### *Φασματοσκοπία Στερεάς και Υγρής Κατάστασης Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis liquid/solid)*

Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού σε στερεά και υγρή κατάσταση ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου σε ένα φασματοφωτόμετρο Shimadzu UV-2600I, από τα 200 έως τα 800 nm. Για τη στερεά κατάσταση, το BaSO<sub>4</sub> χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο υλικό αναφοράς (100% reflectance). Τα δεδομένα ανάκλασης μετατράπηκαν σε απορρόφηση χρησιμοποιώντας τον μετασχηματισμό Kubelka-Munk.

### *Φθορισμομετρία-Υπολογισμός Κβαντικής Απόδοσης*

Τα φάσματα εκπομπής και διέγερσης των στερεών δειγμάτων καθώς και οι κβαντικές αποδόσεις τους ελήφθησαν σε φθορισμόμετρο Jasco FP-8300 το οποίο διέθετε σφαίρα ολοκλήρωσης. Η πηγή της ακτινοβολίας ήταν μία λυχνία Xe. Ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιήθηκε πάλι το BaSO<sub>4</sub> σε μορφή ταμπλέτας και όλα τα φάσματα εκπομπής ήταν διορθωμένα ως προς της απόκριση του οργάνου εφόσον είχε προηγηθεί διενέργεια βαθμονόμησης. Τα φάσματα εκπομπής στερεών δειγμάτων καταγράφηκαν σε ένα εύρος από 250-820 nm. Για τη λήψη δεδομένων μεγαλύτερης ακρίβειας κάθε φάσμα αποτελούσε τον μέσο όρο τριών διαδοχικών σαρώσεων. Αυτό συνέβη, διότι το σφάλμα του οργάνου, ιδιαίτερα στην περίπτωση των στερεών δειγμάτων, μπορεί να προσεγγίσει το ± 5%. Τέλος, για τον υπολογισμό της κβαντικής απόδοσης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος «άμεσης διέγερσης» του δείγματος καθώς η συνεισφορά της «έμμεσης διέγερσης» υπολογίστηκε πως είναι ελάχιστη.

#### *Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)*

Οι μελέτες θερμικής σταθερότητας διεξήχθησαν σε θερμοβαρυμετρικό αναλυτή NETZSCH STA 449F3 DTA-TG. Η θερμική ανάλυση έγινε σε ατμοσφαιρικό αέρα από τους 20 έως και τους 780oC, με τη θερμοκρασία να αυξάνεται 10°C/min.

#### *Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης*

Ο προσδιορισμός αρχικών και τελικών συγκεντρώσεων στις μελέτες ρόφησης Pb<sup>2+</sup>, πραγματοποιήθηκε σε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Shimadzu AA-6800, με κοίλη λυχνία καθόδου στα 12 mA. Για συγκεντρώσεις Pb<sup>2+</sup> της τάξεως των ppm η ατομοποίηση πραγματοποιήθηκε σε φλόγα με μίγμα αέρα και ακετυλενίου, ενώ για συγκεντρώσεις χαμηλότερες των 50 ppb χρησιμοποιήθηκε φούρνος γραφίτη. Πριν από τη διενέργεια των μετρήσεων, πραγματοποιήθηκε μία πρότυπη καμπύλη αναφοράς από την αραιώση εμπορικού διαλύματος Pb<sup>2+</sup>, με σκοπό τη συσχέτιση της μετρούμενης απορρόφησης με την συγκέντρωση.

#### *Μετρήσεις Ρόφησης Αζώτου*

Οι ισόθερμες ρόφησης N<sub>2</sub> πραγματοποιήθηκαν στους 77 K σε ποροσίμετρο Quantachrome NovaTouch LX2. Πριν την ανάλυση του κάθε δείγματος προηγήθηκε ανταλλαγή διαλυτών με αιθανόλη και η απαέρωση έγινε αρχικά στους 80°C για 1 ώρα και έπειτα στους 150°C για 8 ώρες. Η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε με τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller ή BET από τα δεδομένα ρόφησης αζώτου σε σχετικές πιέσεις 0.05-0.2 (P/P<sub>0</sub>).

Οι μετρήσεις SEM και EDS πραγματοποιήθηκαν στο όργανο PhenomPharosG2 DesktopFEG-SEM (ThermoFisherScientific) με επιχρωμιωμένα και επιχρυσωμένα δείγματα, πάνω σε δειγματοφορέα σε όργανο Q150T ES Plus automatic sputter coater, Quorum Technologies Ltd.

### *ζ- Δυναμικό*

Οι μετρήσεις του ζ-δυναμικού διεκπεραιώθηκαν με αιώρημα του MOF σε νερό δις απεσταγμένο (pH=7) σε κυψελίδα δύο ηλεκτροδίων σε όργανο Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Worcestershire,UK).

## **2.2 Αντιδραστήρια**

Όλα τα χημικά αντιδραστήρια και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εμπορικά διαθέσιμα και δεν υπέστησαν καμία επεξεργασία. Το νερό που χρησιμοποιήθηκε ήταν απεσταγμένο και προήλθε από στήλη ιοντοανταλλαγής.

Για τη σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη MTATP χρησιμοποιήθηκαν το 2-αμινοτερεφθαλικό οξύ (NH<sub>2</sub>-BDC), 3-(μεθυλ-θείο)προπιοναλδεΐδη {CH<sub>3</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHO}, μεθανόλη (MeOH), βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH<sub>4</sub>), διαιθυλαιθέρας (Et<sub>2</sub>O), απιονισμένο νερό και υδροχλώριο (HCl).

Για την απομόνωση του μεταλλοργανικού πλέγματος χρησιμοποιήθηκε ο εργαστηριακά συντιθέμενος παραπάνω οργανικός υποκαταστάτης MTATP, τετραχλωριούχο ζιρκόνιο (ZrCl<sub>4</sub>), N-N' διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), οξικό οξύ (CH<sub>3</sub>COOH), απιονισμένο νερό και ακετόνη.

Για την περαιτέρω κατεργασία του υλικού προς απομάκρυνση των διαλυτών χρησιμοποιήθηκε αιθανόλη (EtOH).

Για την αποπρωτονίωση του υλικού χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη (MeOH) και τριαίθυλ-αμίνη (Et<sub>3</sub>N).

Για τις αναλύσεις υπεριώδους – ορατού κατά τη μελέτη των ροφήσεων των CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> και Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, εφαρμόστηκε η μέθοδος DPC (βλ. σελ. ). Για την παρασκευή των διαλυμάτων DPC χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια διφαινύλο καρβαζύδιο (DPC), καθαρή ακετόνη και πυκνό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Για τις μελέτες εκλεκτικότητας ρόφησης του πλέγματος, χρησιμοποιήθηκαν τα άλατα NaCl, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O. Ακόμη, χρησιμοποιήθηκαν και δύο είδη εμφιαλωμένου νερού.

Για την παρασκευή των προς ρόφηση διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα άλατα του Cr<sup>6+</sup>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> και K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

Για τις αναγεννήσεις του υλικού και την απομάκρυνση του προς ρόφηση ιόντος χρησιμοποιήθηκε διάλυμα HCl 6M και απιονισμένο νερό.

Για τη σύνθεση των σφαιριδίων (beads) χρησιμοποιήθηκε το εργαστηριακά συντιθέμενο Zr(IV)-MOF στην αποπρωτονιωμένη του μορφή, το μετά νατρίου άλας αλγινικού οξέος (sodium alginate acid), απιονισμένο νερό και διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου 2%w/w (CaCl<sub>2</sub>). Για την πλήρωση της στήλης και πιο ομοιογενής κατανομή των beads, χρησιμοποιήθηκε άμμος πυριτίου (silica sand).

Για τις μελέτες ρόφησης του Pb<sup>2+</sup>, τα διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων μολύβδου παρασκευάστηκαν από εμπορικά διαθέσιμο πρότυπο διάλυμα Pb<sup>2+</sup> συγκέντρωσης 1000ppm, αλλά και από το άλας Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Για τις μελέτες εκλεκτικής ρόφησης Pb<sup>2+</sup> χρησιμοποιήθηκαν και πάλι δύο είδη εμφιαλωμένου νερού και τα άλατα NaCl, CaCl<sub>2</sub> και MgCl<sub>2</sub>. Για τη ρύθμιση της τιμής του pH χρησιμοποιήθηκε HCl 2M και υδατικό διάλυμα Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,01M.

Τέλος, για την αποφυγή συμπλοκοποίησης του Pb<sup>2+</sup> με την σίλικα των γυάλινων σκευών, σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα που περιείχε διάλυμα Pb<sup>2+</sup> προστέθηκε μία σταγόνα υπερκάθαρου νιτρικού οξέος (HNO<sub>3</sub> trace analysis grade).

## 2.3 ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ

Παρακάτω θα αναλυθούν οι συνθετικές πορείες και μέθοδοι που εφαρμόστηκαν εργαστηριακά, για την απομόνωση του υποκαταστάτη, όλων των μεταλλοργανικών πλεγμάτων και του υλικού με τη μορφή σφαιριδίων.

### 2.3.1. Απομόνωση του Υποκαταστάτη 2-((3-(μεθυλ-θείο)προπυλ)άμινο) τερεφθαλικό οξύ

2g (11 mmol) του 2-αμινο τερεφθαλικού οξέος διασπείρονται σε 100 mL MeOH σε κωνική φιάλη των 250 mL. Έπειτα από δέκα λεπτά ανάδευσης έχει σχηματιστεί κίτρινο αιώρημα. Τότε προστίθενται 3,3 mL (33 mmol) της CH<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHO και το

μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται για 180 λεπτά. Με την πάροδο του χρόνου παρατηρείται χρωματική αλλαγή καθώς το διάλυμα αποκτά διαυγές υποκίτρινο χρώμα. Στη συνέχεια προστίθονται αργά, σε δόσεις των 100 mg, 4 g NaBH<sub>4</sub>. Αφού σταμάτησε η παραγωγή φουσαλίδων H<sub>2</sub>, το προκύπτον αιώρημα πωματίζεται και αφήνεται προς ανάδευση για 24 ώρες όπου και προστίθονται 100 mL διαιθυλαιθέρα. Το λευκό στερεό που σχηματίζεται διηθείται, εκπλένεται με διαιθυλαιθέρα 2 x 20 mL και ξηραίνεται στον αέρα. Έπειτα επαναδιαλύεται σε 100 mL απιονισμένου H<sub>2</sub>O όπου ακολουθεί όξινη καταβύθιση με στάγδην προσθήκη διαλύματος HCl 6M, μέχρις ότου το pH του μείγματος να είναι 4,75. Το τελικό προϊόν κίτρινου χρώματος διηθείται, εκπλένεται με μίγμα H<sub>2</sub>O/MeOH (30/20 mL) και ξηραίνεται στους 80 °C για 8 ώρες. Απόδοση: 2,28 g ή 77%.

### **2.3.2. Σύνθεση του [Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>6,88</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2,88</sub>(L)<sub>4,56</sub>] · διαλύτες**

218 mg (0,74 mmol) του 2-((3-(μεθυλ-θείο)προπυλ)αμινο)τερεφθαλικό οξύ και 109 mg (0,46 mmol) του ZrCl<sub>4</sub> προστίθονται σε γυάλινο φιαλίδιο που περιέχει 6,73 ml DMF και 1,1 ml CH<sub>3</sub>COOH. Το μίγμα τοποθετείται στους υπέρηχους για 10 λεπτά όπου παρατηρείται πλήρης διάλυση των αντιδραστηρίων. Το φιαλίδιο τοποθετείται σε φούρνο ο οποίος λειτουργεί στους 120 °C και αφήνεται να αντιδράσει για 18 ώρες. Το προκύπτον κίτρινο στερεό φυγοκεντρείται, εκπλένεται διαδοχικά με DMF, απιονισμένο νερό και ακετόνη και ξηραίνεται στους 80 °C για 12 ώρες. Απόδοση: 0,215 g.

### **2.3.3. Απομόνωση της αποπρωτονιωμένης μορφής του [Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>6,88</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2,88</sub>(L)<sub>4,56</sub>] · διαλύτες**

100 mg του Zr (IV) MOF όπως συντίθεται προστίθονται σε γυάλινο φιαλίδιο που περιέχει 4 mL MeOH και 100 μL τριαιθυλαμίνης. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται ισχυρά για 3 ώρες, φυγοκεντρείται και ξηραίνεται στον αέρα. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται και έπειτα το στερεό αναδεύεται για 12 ώρες με 4 mL H<sub>2</sub>O. Το τελικό προϊόν φυγοκεντρείται, εκπλένεται με νερό (1 x 5 mL), ακετόνη (2 x 5 mL) και ξηραίνεται στον αέρα για 8 ώρες. Απόδοση: 0,075 g.

### **2.3.4. Ενεργοποίηση του [Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>6,88</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2,88</sub>(L)<sub>4,56</sub>] με EtOH**

Για την απομάκρυνση των μορίων διαλυτών από την επιφάνεια ή και τους πόρους του υλικού απαιτείται μια μετασυνθετική κατεργασία. 500mg από το συντιθέμενο MOF τοποθετούνται σε γυάλινο φιαλίδιο το οποίο εμπεριέχει 10mL EtOH, το φιαλίδιο πωματίζεται και το μίγμα αφήνεται να αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 1

μέρα. Έπειτα, το μίγμα φυγοκεντρείται, το στερεό εκπλένεται μια φορά με αιθανόλη και στη συνέχεια επαναπροστίθεται σε γυάλινο δοχείο με την ίδια ποσότητα διαλύτη και η διαδικασία επαναλαμβάνεται για 3 μέρες συνολικά. Το τελικό προϊόν απομονώνεται με φυγοκέντρηση και εκπλένεται 1 φορά με 5mL αιθανόλης και 1 φορά με 3mL καθαρής ακετόνης. Έπειτα, αφήνεται να ξηραθεί σε θερμοκρασία 60°C για 12 ώρες.

### **2.3.5. Σύνθεση σφαιριδίων (beads) του Zr(IV) MOF για χρήση ως πληρωτικό υλικό στήλης**

510 mg αποπρωτονιωμένου MOF προστίθενται σε 10mL απιονισμένου νερού και αναδεύονται σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά. Ακολούθως, προστίθενται 60 mg αλγινικού νατρίου και το όλο μίγμα αναδεύεται για 30 λεπτά και αφήνεται στους υπερήχους για 2 ώρες (αιώρημα A). Σε ποτήρι ζέσεως των 150mL παρασκευάζεται υδατικό διάλυμα  $\text{CaCl}_2$  2% w/w. Σε αυτό προστίθεται στάγδην με τη βοήθεια πιπέτας Pasteur το αιώρημα A για τη δημιουργία σφαιριδίων (beads) μεγέθους μερικών χιλιοστών. Τα σφαιρίδια αφήνονται να σταθεροποιηθούν στο διάλυμα για 30 λεπτά και έπειτα διηθούνται σε ηθμό Büchner και εκπλένονται με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση της περίσσειας χλωριούχου ασβεστίου. Τέλος, αφήνονται 12 ώρες για ξήρανση στους 60°C. Απόδοση: 0,542g.

### **2.3.6 Απομόνωση Μεταλλοργανικών πλεγμάτων πληρωμένων με τα προς ρόφηση ιόντα ( $\text{CrO}_4^{2-}$ @Zr(IV) MOF, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ @Zr(IV) MOF και $\text{Pb}^{2+}$ @Zr(IV) MOF)**

Η απομόνωση των υλικών μετά τη ρόφηση των αναλυτών πραγματοποιήθηκε με πειράματα διαλείποντος έργου χρησιμοποιώντας διαλύματα συγκεντρώσεων 8 mM  $\text{CrO}_4^{2-}$  (pH=7), 7mM  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (pH=3) και 300 ppm  $\text{Pb}^{2+}$  (pH=5,5), ώστε να επιτευχθεί κορεσμός. Η διαδικασία απομόνωσης γίνεται ως εξής: Σε υδατικό διάλυμα 10 mL του προς ρόφηση αναλύτη προστίθενται 10 mg του Zr(IV) MOF όπως συντίθεται. Στη συνέχεια το μίγμα αναδεύεται για δέκα λεπτά και τα υλικά μετά τη ρόφηση απομονώνονται μέσω φυγοκέντρησης όπου και εκπλένονται με απιονισμένο νερό και λίγη καθαρή ακετόνη. Τέλος ξηραίνονται στους 80 °C για 12 ώρες. Η μέση απόδοση είναι περίπου 8mg καθώς κάποια ποσότητα των υλικών χάνεται στις φυγοκεντρήσεις.

## 2.4 Αρχές μεθοδολογίας

Παρακάτω αναλύονται όλα τα πειραματικά πρωτόκολλα και οι αρχές μεθόδου που χρησιμοποιήθηκαν στις μελέτες ρόφησης διαλείποντος έργου και συνεχούς ροής, τόσο για τη διενέργειά τους, όσο και για τον προσδιορισμό των αποτελεσμάτων.

### 2.4.1. Μέθοδος DPC.

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του Cr(VI) που προσροφήθηκε γίνεται στο υπεριώδες – ορατό, μέχρι και σε συγκεντρώσεις έως 1 ppm. Για συγκεντρώσεις χαμηλότερες των 50 ppb, εφαρμόστηκε η μέθοδος DCP, που βασίζεται στο σύμπλοκο που προκύπτει από την οξείδωση του diphenylcarbazide από το Cr(VI). Το προκύπτον σύμπλοκο Cr(III)-diphenylcarbazone έχει ιώδες χρώμα και απορροφά στο ορατό, οπότε μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά με φασματοσκοπία UV-Vis. Φαίνεται μάλιστα πως το ιώδες χρώμα γίνεται πιο έντονο, ανάλογα με την ποσότητα Cr(VI) του διαλύματος [58], [59].

Για τον υπολογισμό με τη μέθοδο DPC, όπου χρειάστηκε, προστέθηκαν 100μL διαλύματος DPC σε 1ml διαλύματος Cr(VI). Το διάλυμα DPC προκύπτει από την διάλυση 20mg diphenylcarbazide σε 9,9ml καθαρής ακετόνης και 100μL πυκνού H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 2.4.2. Μελέτες ρόφησης με πειράματα διαλείποντος έργου.

Όλες οι μελέτες που αφορούν την ρόφηση Cr(VI) και Pb(II) για το Zr(IV) MOF και πραγματοποιήθηκαν με πειράματα διαλείποντος έργου, έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου και διατηρώντας την αναλογία ροφητικού υλικού και διαλύματος σταθερή, m/V = 1000 g/L. Επίσης, η πορεία απομόνωσης και καθαρισμού των διαλυμάτων ήταν κάθε φορά η ίδια και περιλάμβανε: φυγοκέντρηση στις 4400 rpm και περαιτέρω καθαρισμό του υπερκείμενου υγρού από φίλτρο κατακράτησης στερεών σωματιδίων με πόρους διαμέτρου 0,22 μm, πριν τον προσδιορισμό της τελικής συγκέντρωσης του αναλύτη στο διάλυμα.



Για τα πειράματα ρόφησης των ιόντων CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> η μελέτη που προηγήθηκε όλων ήταν αυτή της κινητικής της ρόφησης. Το pH του κάθε διαλύματος ρυθμίστηκε στην τιμή

pH=7 καθώς σε χαμηλότερες τιμές η ισορροπία μεταβάλλεται και τα χρωμικά ιόντα μετατρέπονται σε διχρωμικά, κατά την εξίσωση:  $2\text{H}^+ + 2\text{CrO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$  [60]. Αρχικό διάλυμα  $\text{CrO}_4^{2-}$  συγκέντρωσης 1 ppm παρασκευάστηκε από την διάλυση ποσότητας του άλατος του ιόντος και σε γυάλινο δοχείο με πώμα προστέθηκαν 10 ml αυτού και 10 mg της αποπρωτονιωμένης μορφής του Zr(IV) MOF. Έγιναν 12 διαφορετικά πειράματα για 16 διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης, 1,2,3,...,10,15 και 30 λεπτά. Τα αιωρήματα, με το πέρας του εκάστοτε χρόνου, φυγοκεντρήθηκαν, διαχωρίστηκαν από το στερεό με φιλτράρισμα και μελετήθηκαν με φασματοσκοπία UV-Vis για προσδιορισμό της τελικής συγκέντρωσης Cr(VI). Για τον υπολογισμό εφαρμόστηκε η μέθοδος DPC καθώς οι τελικές συγκεντρώσεις ήταν πολύ χαμηλότερες από 1 ppm.

Ακολούθησε η μελέτη ισόθερμου ρόφησης όπου και παρασκευάστηκαν διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων  $\text{CrO}_4^{2-}$  από 1mM έως 5mM, 5,5mM και 6mM έως 8mM. Ο χρόνος της ανάδευσης ήταν 15 λεπτά, καθώς σε αυτόν παρατηρήθηκαν τα βέλτιστα αποτελέσματα κινητικής ρόφησης. Τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν με φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού, όταν τα δείγματα αραιώθηκαν ως και εκατό φορές, ώστε η τιμή της απορρόφησης να μην παραβιάζει τον νόμο του Beer.

Τα μεμονωμένα πειράματα ρόφησης παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων πραγματοποιήθηκαν σε διάλυμα με αρχική συγκέντρωση  $\text{CrO}_4^{2-}$  1ppm σε pH=7, που περιείχε έως και 1000 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση του ανταγωνιστικού ιόντος ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  και  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Ο χρόνος ανάδευσης ήταν 15 λεπτά και οι τελικές συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν με φασματοσκόπια UV-Vis, εφαρμόζοντας την μέθοδο DPC. Αντιθέτως, τα πειράματα με μίγμα ανταγωνιστικών ιόντων έλαβαν χώρα σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Cr (VI) 1ppm και pH=7, το οποίο προήλθε από την αραιώση (100 φορές) διαλύματος χρωμικών συγκέντρωσης 100 ppm, με μεταλλικό νερό Ζαγόρι και μεταλλικό νερό Κωστηλάτας. Η τελική συγκέντρωση του διαλύματος προσδιορίστηκε με την μέθοδο DPC.

### $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Το ίδιο πειραματικό πρωτόκολλο εφαρμόστηκε και στην διερεύνηση της ρόφησης διχρωμικών ιόντων, διατηρώντας το pH του διαλύματος αρκετά όξινο (pH=3). Για την κινητική της ρόφησης, οι χρόνοι ανάδευσης είναι 1,2,3,...,10,15 και 30 λεπτά, ενώ το αρχικό διάλυμα παρασκευάστηκε από διάλυση του άλατος  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , και είχε συγκέντρωση 1 ppm. Για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού και εφαρμόστηκε η μέθοδος DPC.

Για την μελέτη της ισόθερμου ρόφησης παρασκευάστηκαν και πάλι διαλύματα συγκεντρώσεων 1mM έως 5mM, 5,5mM και 6mM έως 8mM. Ο χρόνος της ανάδευσης ήταν 10 λεπτά, καθώς σε αυτόν παρατηρήθηκαν τα βέλτιστα αποτελέσματα κινητικής ρόφησης. Τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν με φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού, όταν τα δείγματα αραιώθηκαν ως και εκατό φορές, ώστε η τιμή της απορρόφησης να μην παραβιάζει τον νόμο του Beer.

Τα μεμονωμένα πειράματα ρόφησης παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων πραγματοποιήθηκαν σε διάλυμα με αρχική συγκέντρωση  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  1ppm σε  $\text{pH}=3$ , που περιείχε έως και 1000 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση του ανταγωνιστικού ιόντος ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  και  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Ο χρόνος ανάδευσης ήταν 10 λεπτά και οι τελικές συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν με φασματοσκόπια UV-Vis, εφαρμόζοντας την μέθοδο DPC.

Τα πειράματα ρόφησης Cr(VI) με μεταβλητό  $\text{pH}$ , σε εύρος 0-11, διεξήχθησαν με αρχική συγκέντρωση  $\text{CrO}_4^{2-}$  στο 1 ppm και χρόνο ανάδευσης τα 15 λεπτά. Η τιμή του  $\text{pH}$  των διαλυμάτων ρυθμίστηκε από αραιά διαλύματα  $\text{HCl}$  και  $\text{NaOH}$ , ενώ οι τελικές συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν και σε αυτήν την περίπτωση με την μέθοδο DPC σε φασματοφωτόμετρο UV-Vis.

### *Pb<sup>2+</sup>*

Για την μελέτη της κινητικής της ρόφησης ιόντων  $\text{Pb}^{2+}$  παρασκευάστηκε διάλυμα  $\text{Pb}^{2+}$  συγκέντρωσης 1 ppm από αραιώση του εμπορικά διαθέσιμου διαλύματος  $\text{Pb}^{2+}$  1000 ppm. Το  $\text{pH}$  του διαλύματος ρυθμίστηκε στην τιμή  $\text{pH}=7$  με χρήση υδατικού διαλύματος  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1M. Έπειτα σε 12 διαφορετικά γυάλινα δοχεία με πώμα προστέθηκαν 10 mg της αποπρωτονιωμένης μορφής του υλικού και 10 ml διαλύματος και αναδεύτηκαν για 12 διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης (1,2,3,..10,15,30 λεπτά), αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα μετρήθηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη.

Για την μελέτη της ισόθερμου ρόφησης παρασκευάστηκαν διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων 50, 100, 200, 300,.., 1000 ppm με αραιώση πυκνού διαλύματος 1000 ppm  $\text{Pb}^{2+}$  που παρασκευάστηκε με διάλυση της απαραίτητης ποσότητας  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , με την τιμή του  $\text{pH}$  να είναι  $\text{pH}=5$ . Ο χρόνος ανάδευσης του υλικού με τα αντίστοιχα διαλύματα ήταν 15 λεπτά. Τα τελικά διαλύματα αραιώθηκαν όποτε αυτό χρειαζόταν και οι τελικές συγκεντρώσεις μετρήθηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης σε φλόγα ακετυλενίου.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση του  $\text{pH}$  στη ροφητική ικανότητα του αποπρωτονιωμένου υλικού. Η περιοχή τιμών  $\text{pH}$  που επιλέχθηκε κυμαίνονταν από το 4 έως το 8, καθώς σε υψηλότερες τιμές  $\text{pH}$  παρατηρείται καταβύθιση του μόλυβδου στο διάλυμα με τη μορφή  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  [61]. Και εδώ χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα  $\text{Pb}(\text{II})$  1ppm, ενώ ως χρόνος ανάδευσης ήταν και πάλι τα 15 λεπτά. Το  $\text{pH}$  των διαλυμάτων ρυθμίστηκε με μερικές σταγόνες από αραιά διαλύματα  $\text{HCl}$  και  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Οι τελικές συγκεντρώσεις μόλυβδου προσδιορίστηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη.

Επιπρόσθετα, εξετάστηκε η ροφητική ικανότητα του υλικού παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  και  $\text{Ca}^{2+}$  σε γραμμομοριακή περίσσεια 10 και 100

φορές μεγαλύτερη της αντίστοιχης του ιόντος Pb(II). Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα Pb<sup>2+</sup> συγκέντρωσης 0,0048mM ή 1ppm στο οποίο εκτός του υλικού προστέθηκαν και διαλύματα NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> σε κατάλληλες ποσότητες για την επίτευξη των επιθυμητών αναλογιών. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε και μελέτη επίδρασης των ανταγωνιστικών ιόντων σε πραγματικά δείγματα, με την αραιώση (100 φορές) πυκνού διαλύματος μόλυβδου 1000 ppm σε δύο είδη φυσικού μεταλλικού νερού (Βίκος και Μιτσικέλι). Ο χρόνος ανάδευσης όλων των διαλυμάτων ήταν 15 λεπτά και οι τελικές συγκεντρώσεις μόλυβδου προσδιορίστηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη.

### **2.4.3. Μελέτες ρόφησης με πειράματα συνεχούς ροής**

Οι μελέτες ρόφησης συνεχούς ροής πραγματοποιήθηκαν για τα ιόντα Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, που στις μελέτες διαλείποντος έργου φάνηκε πως το πλέγμα ανταποκρίνεται βέλτιστα, και έχει τα υψηλότερα ποσοστά ρόφησης.

424 mg του υλικού στην αποπρωτονιωμένη του μορφή σε σχήμα σφαιριδίων (beads) μαζί με άμμο σίλικας 8,5 g ακινητοποιήθηκαν ως πληρωτικό υλικό σε γυάλινη στήλη με τελικό ύψος 16,5 cm. Ο όγκος κλίνης (bed volume =  $h\pi r^2$ , όπου h το ύψος των beads με την άμμο στη στήλη) υπολογίστηκε στα 5,78 mL. Αφού πληρώθηκε η στήλη, τα beads ενεργοποιήθηκαν με χρήση 10ml διαλύματος HCl 4M. Η ενεργοποίηση έγινε για να πρωτονιωθεί το υλικό, ώστε το διάλυμα που θα περαστεί να παραμείνει όξινο, αλλά και για τις βέλτιστες συνθήκες ρόφησης. Έτσι, διέρχονταν ποσότητες των 5,78 mL από αρχικό διάλυμα Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> συγκέντρωσης 197 ppm στη στήλη με τη βοήθεια σιφωνίου, τα οποία εξέρχονταν με ροή περίπου 1.1 mL/min και συλλέγονταν σε γυάλινους δοκιμαστικούς σωλήνες. Ο προσδιορισμός της τελικής συγκέντρωσης διχρωμικών στα δείγματα πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού, αφού έγιναν οι απαραίτητες αραιώσεις.

### **2.4.4. Αναγέννηση του υλικού**

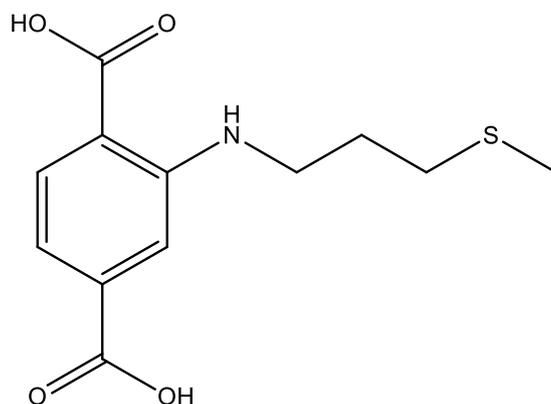
Για την αναγέννηση του πληρωτικού υλικού της στήλης διήλθε ποσότητα 10mL HCl 4M για την εκρόφηση των διχρωμικών ιόντων από το υλικό. Στη συνέχεια, έγινε έκπλυση της στήλης με απιονισμένο νερό μέχρι η τιμή pH του εξερχόμενου διαλύματος να είναι περίπου 3. Η έκπλυση έγινε για την απομάκρυνση της περίσσειας του οξέος από τα beads, ώστε το υλικό σε μορφή σφαιριδίων να μπορέσει να επαναχρησιμοποιηθεί και για επόμενο κύκλο ροφήσεων σε πείραμα συνεχούς ροής. Πριν από κάθε κύκλο ροφήσεων, διερχόταν η ίδια ποσότητα HCl 4M (10 ml), ώστε τα αποτελέσματα του κάθε κύκλου να είναι συγκρίσιμα.

# ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

## 3.1 Σύνθεση και απομόνωση υλικών

### 3.1.1. Σύνθεση οργανικού υποκαταστάτη

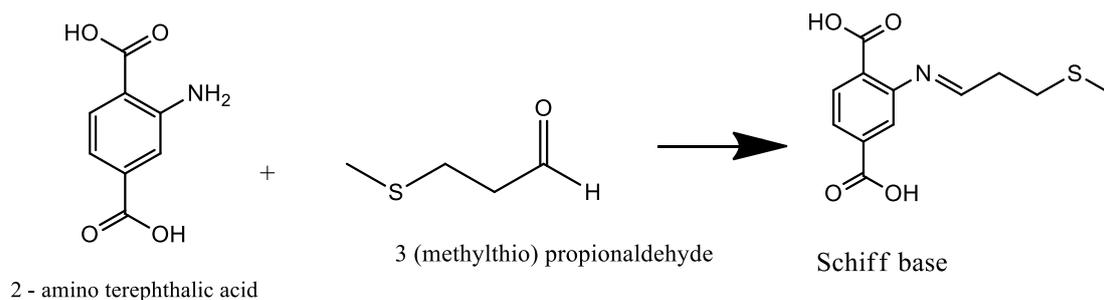
Η επιλογή του υποκαταστάτη 2-((3-(μεθυλ-θειο)προπυλ)άμινο)τερεφθαλικό οξύ (εικόνα 32) έγινε καθώς ο στόχος ήταν η σύνθεση ενός μεταλλοργανικού πλέγματος που να περιείχε την χαρακτηριστική λειτουργική ομάδα μέθυλ-θειο (-SCH<sub>3</sub>), ώστε να πλεονεκτεί στις ροφήσεις ιόντων Pb<sup>2+</sup>. Ακόμη, ο υποκαταστάτης επιλέχθηκε λόγω της μακριάς πλευρικής του αλυσίδας, που κατά τη σύνθεση θα προκαλέσει μειωμένη συνδεσιμότητα και τερματικές ομάδες H<sub>2</sub>O ή OH<sup>-</sup>, στις οποίες θα μπορούν εύκολα να ενταχθούν τα ιόντα Cr<sup>6+</sup>. Η σύνθεση του υποκαταστάτη έγινε σε τρία στάδια και τελικά το επιθυμητό κίτρινο προϊόν ήταν καθαρό και σε απόδοση 77%.



2-((3-(methylthio)propyl)amino)terephthalic acid

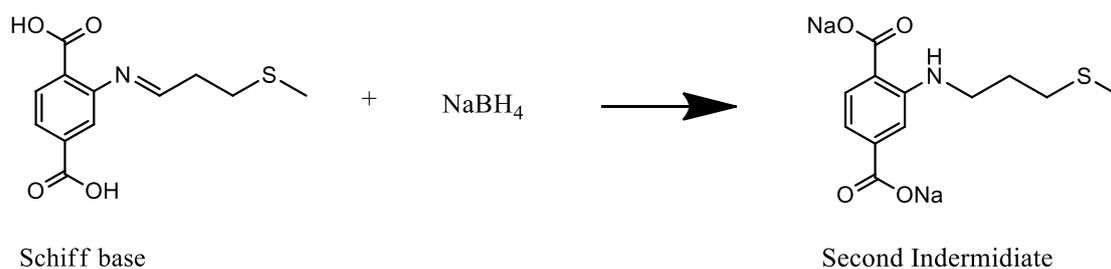
Εικόνα 32: Απεικόνιση της δομής του υποκαταστάτη ΜΤΑΤΡ.

Το πρώτο στάδιο της σύνθεσης βασίζεται στην δημιουργία μίας βάσης Schiff από την αμινομάδα του 2-αμινο τερεφθαλικού οξέος και της ομάδας -CHO της 3-(μεθυλ-θειο)προπιοναλδεΐδης, αφού έχει επιτευχθεί καλό αιώρημα του πρώτου σε μεθανόλη (εικόνα 33).



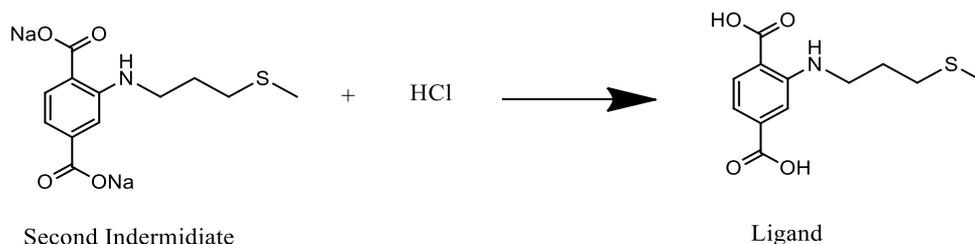
Εικόνα 33: Το πρώτο στάδιο σύνθεσης του υποκαταστάτη – Η βάση Schiff.

Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την μετατροπή της ιμίνης σε αμίνη, με ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο, όπου ο διπλός δεσμός του C=N της βάσης Schiff γίνεται απλός (C-N). Το αναγωγικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το βοροϋδρίδιο του νατρίου, το οποίο μάλιστα προστέθηκε σταδιακά και σε μικρές ποσότητες καθώς προκαλεί ισχυρά εξώθερμη αντίδραση απελευθερώνοντας H<sub>2</sub>. Το μετά νατρίου άλας που προκύπτει, αποτελεί το δεύτερο ενδιάμεσο προϊόν (εικόνα 34).



Εικόνα 34: Το δεύτερο στάδιο σύνθεσης του υποκαταστάτη – Αναγωγή διπλού δεσμού.

Τρίτο και τελευταίο βήμα για την σύνθεση του υποκαταστάτη, είναι η όξινη καταβύθιση του άλατος που απομονώθηκε, αφού επαναδιαλύθηκε σε απιονισμένο νερό. Η όξινη καταβύθιση επιτεύχθηκε με χρήση διαλύματος HCl 6M (εικόνα 35) μέχρις ότου το pH=4,75, ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση. Το κίτρινο στερεό διηθείται ξανά, εκπλένεται με MeOH και H<sub>2</sub>O και ξηραίνεται στους 80°C (εικόνα 36).



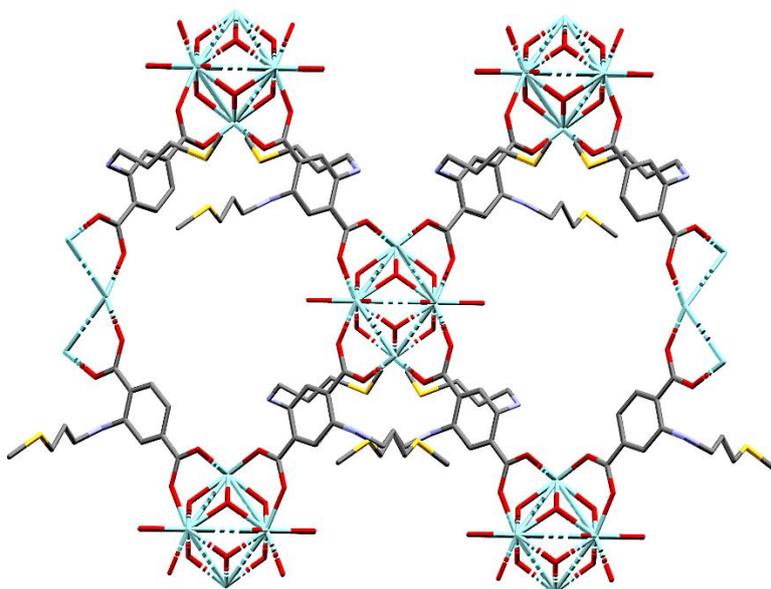
Εικόνα 35: Το τρίτο στάδιο σύνθεσης του υποκαταστάτη – Όξινη καταβύθιση.



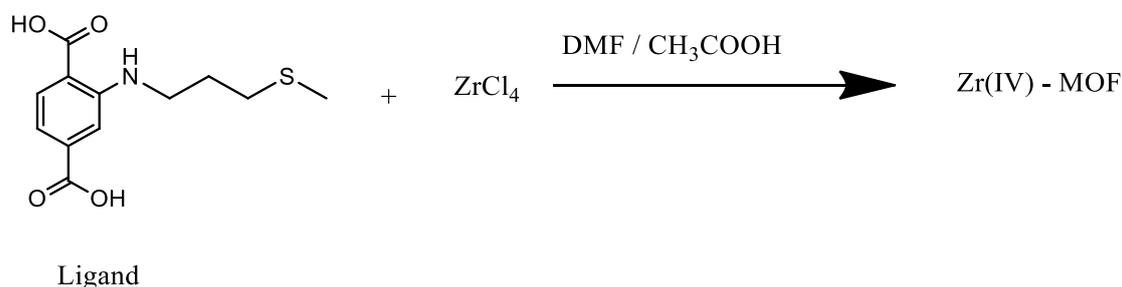
Εικόνα 36: Ο υποκαταστάτης όπως συντίθεται, μετά την ξήρανση

### **3.1.2. Σύνθεση του Zr(IV) MOF.**

Στην παρούσα διατριβή συντέθηκε ένα νέο μεταλλοργανικό πλέγμα Zr(IV) με τον υποκαταστάτη H<sub>2</sub>MTATP, με πιθανό μοντέλο δομής αυτό που φαίνεται στην εικόνα 37. Η σύνθεση του πλέγματος έγινε διαλυτοθερμικά, αφού ο υποκαταστάτης και το ZrCl<sub>4</sub> διαλύθηκαν σε DMF και CH<sub>3</sub>COOH και τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 120°C για 24 ώρες (εικόνα 38). Η καταβύθιση στερεού παρατηρείται από τις 6 κιόλας ώρες, αλλά τα αντιδρώντα αφέθηκαν να αντιδράσουν παραπάνω ώρες, για να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή απόδοση (εικόνα 39).



Εικόνα 37: Η πιθανή δομή του νέου Zr(IV) MOF, με κατεύθυνση τον a κρυσταλλογραφικό άξονα



Εικόνα 38: Η σύνθεση του νέου Zr(IV) MOF



Εικόνα 39: Το Zr(IV) MOF όπως συντίθεται

### **3.1.3. Απομόνωση της αποπρωτονιωμένης μορφής του Zr(IV) MOF.**

Για τη μελέτη της ρόφησης ιόντων  $Pb^{2+}$  χρειάστηκε να αποπρωτονιωθεί το πλέγμα εντελώς, ώστε οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις της θετικά φορτισμένης επιφάνειας του πλέγματος να μην έχουν κατασταλτικό ρόλο στην ρόφηση του ρύπου. Η αποπρωτονιωμένη μορφή (εικόνα 40) απομονώθηκε έπειτα από κατεργασία με MeOH, Et<sub>3</sub>N και H<sub>2</sub>O, την οποία ακολούθησαν εκπλύσεις με MeOH και ακετόνη και ξήρανση στους 80°C. Η βάση ήταν σε περίσσεια σε σχέση με το πλέγμα, αλλά η δομή και η κρυσταλλικότητα του πλέγματος διατηρήθηκαν αναλλοίωτες με το πέρασ της κατεργασίας (βλ. ενότητα Χαρακτηρισμός υλικών).



Εικόνα 40: Η αποπρωτονιωμένη μορφή του Zr(IV) MOF όπως απομονώθηκε

#### **3.1.4. Ενεργοποίηση και απομόνωση του Zr(IV) MOF με EtOH**

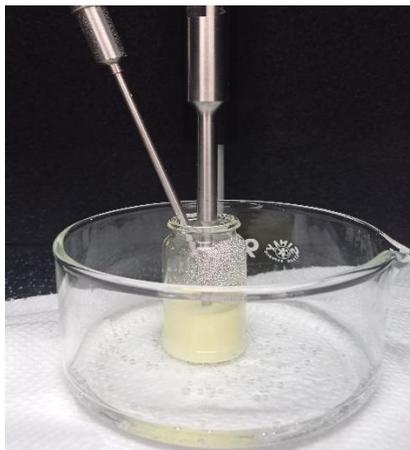
Για τον πιο σωστό προσδιορισμό των χαρακτηριστικών του MOF με τις μεθόδους ρόφησης αερίων προς υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας (BET) και θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA), το πλέγμα χρειάζεται να απαλλαγεί από τους διαλύτες DMF. Αυτό επιτυγχάνεται με ανταλλαγή των διαλυτών που υπάρχουν στους πόρους, με EtOH. Το υλικό αναδεύεται με EtOH για 24 ώρες, φυγοκεντρείται και εκπλένεται, και προστίθεται καινούργια ποσότητα EtOH. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται 3 φορές, και το πλέγμα έχει απαλλαγεί από τους διαλύτες.

#### **3.1.5. Σύνθεση σφαιριδίων (beads) του Zr(IV) MOF για υλικό πλήρωσης σε στήλη.**

Ένας από τους βασικότερους στόχους της σύνθεσης και μελέτης των MOFs, είναι η προσομοίωση πραγματικών συνθηκών απορρύπανσης, με πειράματα συνεχούς ροής. Η δημιουργία, ωστόσο, αιωρήματος του υλικού στο νερό, καθιστούσε ακατόρθωτη την απευθείας χρήση του ως πληρωτικό υλικό σε στήλη, καθώς ήταν αδύνατη η ανάκτησή του. Έτσι, το υλικό τροποποιήθηκε εργαστηριακά με αλγινικό ασβέστιο ούτως ώστε να δημιουργηθούν σφαιρίδια τα οποία δεν διασπείρονται στο νερό. Για αυτό οφείλεται η επικάλυψη του πλέγματος με ένα λεπτό στρώμα αλγινικού ασβεστίου, που ταυτόχρονα διατηρεί αναλλοίωτη τη ροφητική ικανότητα του υλικού.

Αξίζει να σημειωθεί πως το σύνθετο υλικό μπορούσε να χρησιμοποιηθεί πλέον υπό αυτή τη μορφή σε στήλη, με την αναλογία Zr (IV) MOF/αλγινικού ασβεστίου να είναι ίση με 8.5, τέτοια ώστε να μην επηρεάζεται σημαντικά η κινητική της ρόφησης (εικόνα 42). Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το αιώρημα της αποπρωτονιωμένης μορφής του Zr(IV) MOF επιτεύχθηκε και με την χρήση υπερήχων (ultrasonicator), με ελεγχόμενο παλμό και θερμοκρασία (εικόνα 41).

Το υλικό προστίθεται στη στήλη με πυριτική άμμο με αναλογία 424 mg beads/ 8,5 g silica sand (εικόνα 43).



Εικόνα 41: Επίτευξη του αιωρήματος με χρήση υπερήχων.



Εικόνα 42: Τα beads του Zr(IV) MOF



Εικόνα 43: Πυριτική άμμος μαζί με τα beads του Zr(IV) MOF

### **3.1.6. Απομόνωση μεταλλοργανικών πλεγμάτων πληρωμένων με τα ιόντα $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και $\text{Pb}^{2+}$ .**

Οι μελέτες για την απομόνωση των πληρωμένων υλικών έγιναν σε συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στη μέγιστη χωρητικότητα του πλέγματος στα ιόντα  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  και  $\text{Pb}^{2+}$ . Σε κάθε περίπτωση μετά την ρόφηση, τα δομικά χαρακτηριστικά του πλέγματος παραμένουν

$\text{CrO}_4^{2-}$

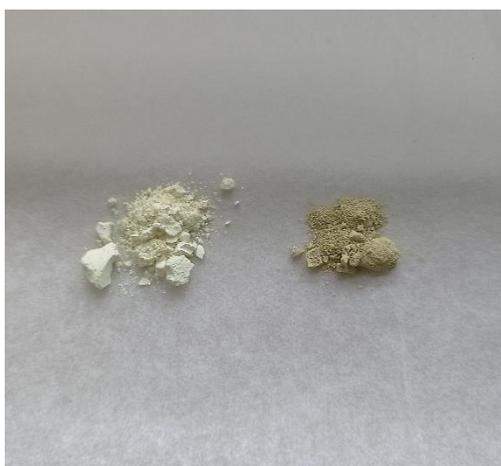
Η ροφητική ικανότητα του πλέγματος για τα τοξικά ιόντα Cr(VI) μελετήθηκε με πειράματα σε ουδέτερο pH, με την αποπρωτονιωμένη μορφή του MOF. Για την απομόνωση ποσότητας του πληρωμένου υλικού, τα πειράματα έγιναν σε διάλυμα χρωμικών συγκέντρωσης 8mM. Η αποτελεσματικότητα της ρόφησης παρατηρείται δύσκολα οπτικά, καθώς δεν είναι έντονη η αλλαγή του χρώματος του στερεού (εικόνα 44), αλλά με διάφορες μεθόδους ανάλυσης, όπως μείωση της ειδικής επιφάνειας κ.ά. (βλ. εικόνα 60).



Εικόνα 44: Η αποπρωτονιωμένη μορφή του Zr(IV) MOF πληρωμένο με ιόντα  $\text{CrO}_4^{2-}$



Σε μεταβλητές τιμές pH, η ρόφηση του εξασθενούς χρωμίου εξετάζεται με την ικανότητα απομάκρυνσης των ιόντων  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , που υπερισχύουν σε όξινο περιβάλλον (pH=3). Η αποτελεσματικότητα της ρόφησης ήταν επίσης εμφανής οπτικά (εικόνα 44), με έντονη αλλαγή του χρώματος, από αλλαγή στις φωτοφυσικές ιδιότητες του πλέγματος, αλλά και με νέες στοιχειακές αναλύσεις.



Εικόνα 44: Το Zr(IV) MOF (αριστερά) και το πληρωμένο με  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  Zr(IV) MOF (δεξιά)

Pb<sup>2+</sup>

Για την απομόνωση του υλικού πληρωμένου με Pb<sup>2+</sup> επαναλήφθηκαν τα πειράματα ρόφησης διαλείποντος έργου με χρόνο ανάδευσης 15 λεπτά και αρχική συγκέντρωση Pb(II) 300ppm, ενώ το υλικό χρησιμοποιήθηκε στην αποπρωτονιωμένη του μορφή. Η επιτυχία της ρόφησης δεν μπορεί να παρατηρηθεί οπτικά (εικόνα 45), καθώς δε σημειώνεται έντονη χρωματική αλλαγή στο υλικό, όμως με στοιχειακές μελέτες που διεξήχθησαν (SEM-EDS) επιβεβαιώθηκε η πληρότητα του υλικού σε Pb.



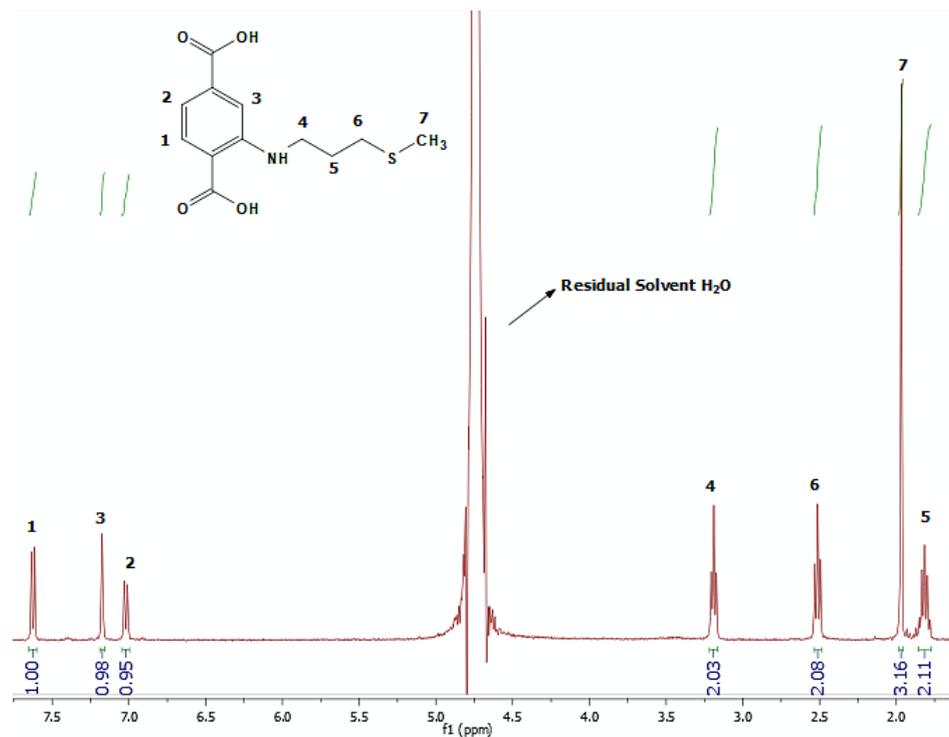
Εικόνα 45: Η αποπρωτονιωμένη μορφή του πλέγματος (αριστερά) και το πληρωμένο με Pb<sup>2+</sup> πλέγμα (δεξιά)

## **3.2. Χαρακτηρισμός υλικών**

### **3.2.1. Χαρακτηρισμός Υποκαταστάτη**

#### **3.2.1.1. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού**

Μεταξύ διαφόρων τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν στην διατριβή αυτή, αλλά κυρίως για τον χαρακτηρισμό του υποκαταστάτη H<sub>2</sub>MTATP, η σημαντικότερη ήταν η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (<sup>1</sup>H NMR). Προκειμένου να είναι συγκρίσιμα τα φάσματα για όλα τα υλικά, ως διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν D<sub>2</sub>O και NaOH. Στην περίπτωση του υποκαταστάτη (εικόνα 46) το φάσμα που ελήφθη ήταν το παρακάτω:

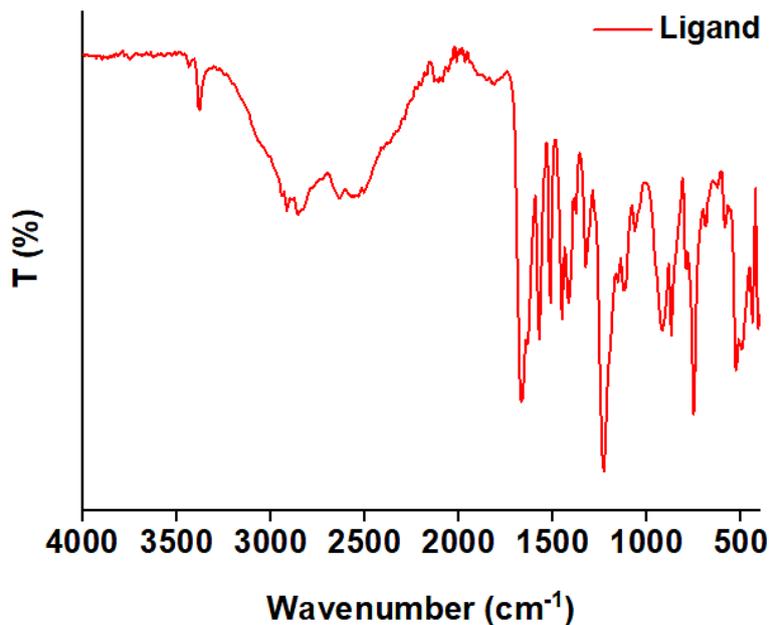


Εικόνα 46: Το φάσμα <sup>1</sup>H NMR του υποκαταστάτη H<sub>2</sub>MTATP

Από το φάσμα του υποκαταστάτη λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με την επιτυχία της σύνθεσης και την καθαρότητα του προϊόντος. Μάλιστα ο υποκαταστάτης H<sub>2</sub>MTATP συντέθηκε με πλήρη επιτυχία και καθαρότητα. Οι κορυφές αντιστοιχούν στα 7 πρωτόνια του υποκαταστάτη, 3 αρωματικά και 4 αλειφατικά. Η υψηλή κορυφή στα 4,7ppm είναι η κορυφή του διαλύτη, ενώ το πρωτόνιο της αμινομάδας δεν φαίνεται καθώς καθίσταται εναλλάξιμο με στο νερό. Ακόμη, τα πρωτόνια των καρβοξυλομάδων δεν φαίνονται καθώς σε αλκαλικό διάλυμα οι καρβοξυλομάδες υφίστανται αποπρωτονίωση.

### **3.2.1.2. Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας**

Συμπληρωματικά, η φασματοσκοπία υπέρυθρου (FT-IR) χρησιμοποιήθηκε για την εξακρίβωση της σύνθεσης του υποκαταστάτη. Στην εικόνα 47 φαίνεται η επιτυχία της σύνθεσης, όπου και εμφανίζονται πολυάριθμες κορυφές που κυρίως αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης και κάμψης καρβοξυλομάδων και αμινομάδων.



Εικόνα 47: Το φάσμα FT-IR του υποκαταστάτη

Στα  $3400\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται η κορυφή δόνησης τάσης του δεσμού N-H της αμινομάδας του υποκαταστάτη. Η ευρεία μπάντα στην περιοχή  $3200 - 2800\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης των υδροξυλίων των ελεύθερων καρβοξυλομάδων, στα  $2800-2700\text{ cm}^{-1}$  για τους δεσμούς C-H του αρωματικού δακτυλίου και στα  $2600-2500\text{ cm}^{-1}$  για τα αντίστοιχα αλειφατικά. Στα  $1700\text{ cm}^{-1}$  παρατηρείται η κορυφή δόνησης τάσης για τις καρβονυλομάδες, ενώ κορυφές δονήσεων κάμψης υφίστανται στα  $1400\text{ cm}^{-1}$  για τον δεσμό O-H, στα  $1230\text{ cm}^{-1}$  για τον C-N και στα  $708\text{ cm}^{-1}$  για την ομάδα C-S-C. Τέλος σημαντική είναι και η κορυφή στα  $1314\text{ cm}^{-1}$  της δόνησης κάμψης του δεσμού C-H της ομάδας S-CH<sub>3</sub>, που επιβεβαιώνει και την πρόσδεση της αλδεΐδης στο οξύ [62].

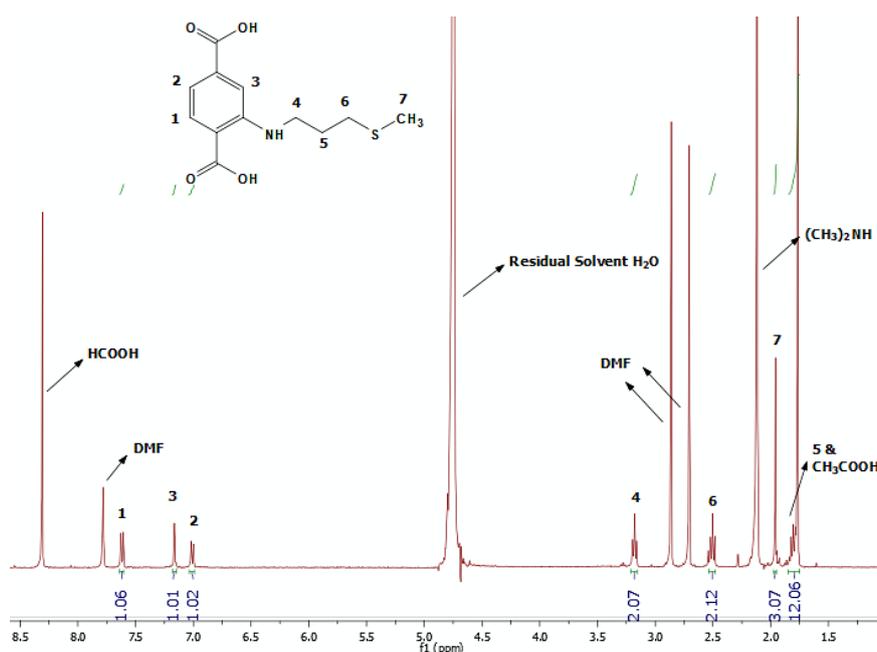
### **3.2.2. Χαρακτηρισμός μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων.**

Στην παρούσα διατριβή συντέθηκε και μελετήθηκε ένα νέο MOF Zr(IV), και απομονώθηκε κι η αποπρωτονιωμένη του μορφή για μελέτες ρόφησης και λόγους σύγκρισης. Παρακάτω παρατίθενται τεχνικές χαρακτηρισμού για όλα τα μεταλλοοργανικά πλέγματα που χρησιμοποιήθηκαν και μελετήθηκαν, συμπεριλαμβανομένων και των πληρωμένων με ιόντα πλεγμάτων.

### 3.2.2.1. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

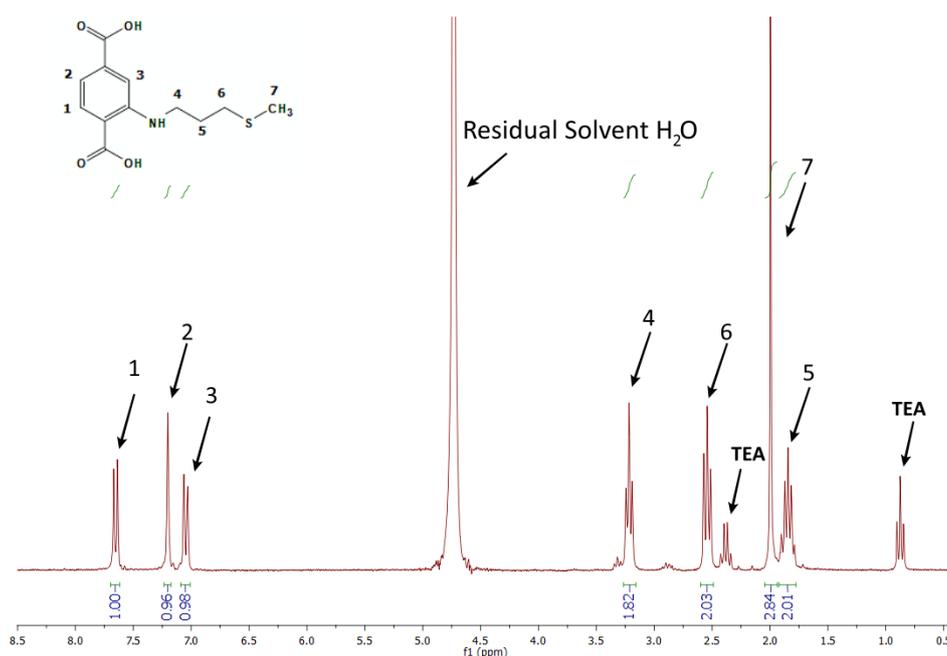
Η χρήση φασματοσκοπίας  $^1\text{H}$  NMR για τον χαρακτηρισμό των μεταλλοργανικών πλεγμάτων αποσκοπεί στη διερεύνηση της αρτιότητας και της επιτυχίας της ένταξης των υποκαταστατών στο πλέγμα. Συνεπώς, για λόγους σύγκρισης ακολουθήθηκε η ίδια μεθοδολογία στη λήψη φασμάτων για τα μεταλλοργανικά πλέγματα, όσο και για τον υποκαταστάτη. Με την διάλυση του στερεού σε καυστικό νάτριο το πλέγμα σπάει και ο υποκαταστάτης αποδεσμεύεται κι απομονώνεται με φυγοκέντρηση από το υπερκείμενο διάλυμα που χρησιμοποιείται και για την λήψη του φάσματος. Το ίζημα που παρατηρείται στη φυγοκέντρηση είναι το προκύπτον  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ .

Το φάσμα NMR του  $\text{Zr}(\text{IV})$  MOF όπως συντίθεται (εικόνα 48), εξακριβώνει την διατήρηση της ακεραιότητας του υποκαταστάτη. Ακόμη το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε είχε μόρια διαλύτη στους πόρους του, όπως είναι διακριτό από τις κορυφές στα 7,8ppm (1H), στα 2,70ppm (3H) και στα 2,85 ppm (3H). Το DMF σε αλκαλικό περιβάλλον υδρολύεται σε μυρμιγκικό οξύ και διμεθυλαμίνη, κάτι που επαληθεύεται από τις κορυφές στα 8,32ppm και 2,12ppm, αντίστοιχα. Το οξικό οξύ που συμμετέχει στην αντίδραση έχει κορυφή στα 1,80 ppm, επικαλύπτοντας την πενταπλή κορυφή του πρωτονίου νούμερο 5 (βλ. εικόνα 48), ανεβάζοντας την τιμή του ολοκληρώματος της κορυφής αρκετά παραπάνω από την αναμενόμενη. Το πρωτόνιο της αμινομάδας του υποκαταστάτη καθίσταται εναλλάξιμο, ενώ οι καρβοξυλομάδες σε βασικό pH βρίσκονται στην αποπρωτονιωμένη τους μορφή.



Εικόνα 48: Το φάσμα  $^1\text{H}$ NMR του  $\text{Zr}(\text{IV})$  MOF όπως συντίθεται.

Για τις μελέτες ρόφησης των ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $CrO_4^{2-}$ , χρησιμοποιήθηκε και η αποπρωτονιωμένη μορφή του Zr(IV) MOF, το οποίο χαρακτηρίστηκε εξίσου με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Το φάσμα (εικόνα 49) έχει αρκετές ομοιότητες με το προηγούμενο, καθώς οι κορυφές του υποκαταστάτη παρουσιάζονται εξίσου και σε αυτό του αποπρωτονιωμένου Zr(IV) MOF, με πλήρη καθαρότητα. Είναι ακόμη φανερή η απομάκρυνση των μορίων DMF και όλων των προϊόντων υδρόλυσής του (δηλαδή της διμεθυλαμίνης και του μυρμιγκικού οξέος), καθώς δεν παρατηρούνται οι αντίστοιχες κορυφές, αλλά και εμφάνιση των 2 κορυφών της TEA, μία τριπλή στα 0,9ppm και μία τετραπλή στα 2,4ppm. Τέλος φανερή είναι και η μείωση της κορυφής του οξικού οξέος στα 1,8ppm, που επαληθεύεται και από την ελάττωση της τιμής του ολοκληρώματος στις πενταπλής κορυφής.

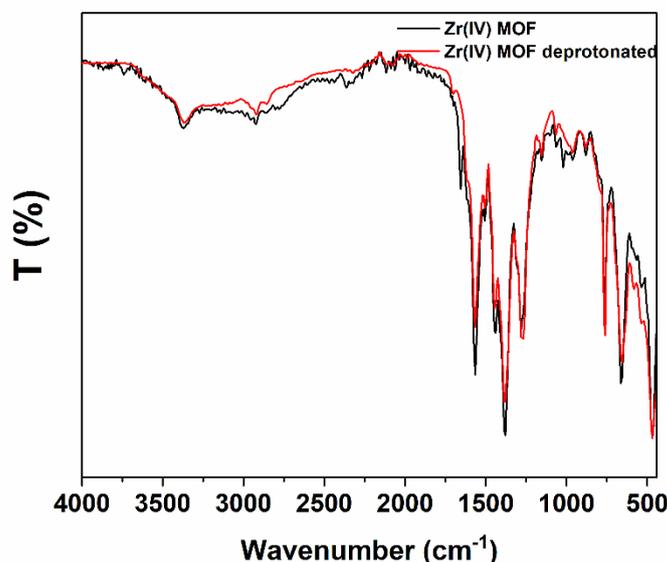


Εικόνα 49: Το φάσμα  $^1H$  NMR της αποπρωτονιωμένης μορφής του Zr(IV) MOF

### 3.2.2.2. Φασματοσκοπία Υπέρουθρης Ακτινοβολίας

Για τον χαρακτηρισμό των πλεγμάτων που χρειάστηκαν στις μελέτες ρόφησης των τοξικών ρύπων, χρησιμοποιήθηκε και η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (εικόνα 50). Δεν παρατηρείται σημαντική αλλαγή στις κορυφές των πλεγμάτων σε σχέση με αυτές του υποκαταστάτη, με εξαίρεση την ελάττωση της έντασης της ευρείας μπάντας στα  $3300-2800\text{ cm}^{-1}$ , που υποδεικνύει την απουσία των υδροξυλίων των καρβοξυλομάδων, καθώς αυτές εντάσσονται στο cluster Ζιρκονίου. Φανερή είναι και η απουσία της κορυφής του δεσμού  $C=O$  στα  $1650\text{ cm}^{-1}$  που υποδηλώνει την

αφαίρεση μορίων DMF στο αποπρωτονιωμένο πλέγμα, κάτι που επιβεβαιώνεται και από το φάσμα NMR του πλέγματος.



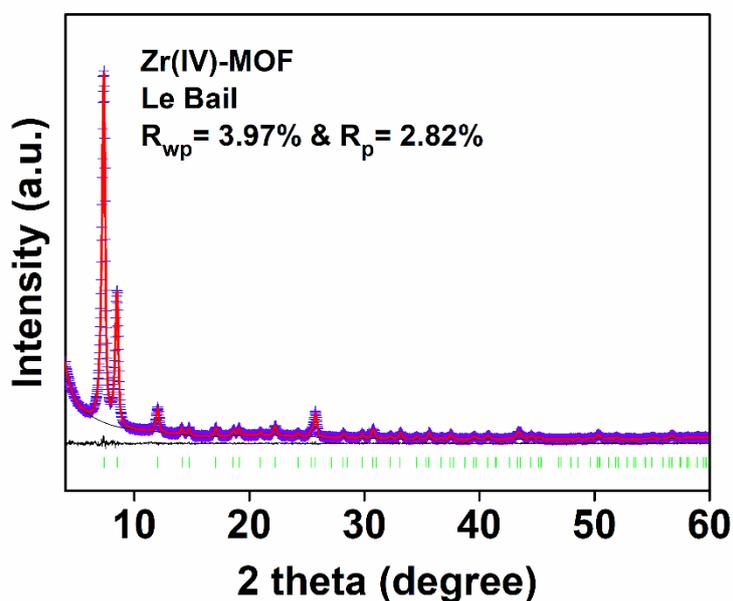
Εικόνα 50: Το φάσμα FTIR για το Zr(IV) MOF (μαύρες κορυφές) και την αποπρωτονιωμένη μορφή του Zr(IV) MOF (κόκκινες κορυφές)

### 3.2.2.3. Περίθλαση Ακτίνων-Χ σκόνης (PXRD)

Η απομόνωση μονοκρυστάλλων κατά τη σύνθεση των υλικών κατέστη αδύνατη και γι' αυτό χρησιμοποιήθηκε η περίθλαση ακτίνων-Χ σκόνης για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικότητας, των δομικών χαρακτηριστικών τη σταθερότητα σε διάφορα περιβάλλοντα αλλά και πιθανές αλλαγές μετά τη ρόφηση στα πλέγματα που χρησιμοποιήθηκαν. Με τη χρήση του λογισμικού TOPAS και τα δεδομένα από την περίθλαση ακτίνων-Χ σκόνης, έγινε ο προσδιορισμός της μοναδιαίας κυψελίδας και της ομάδας συμμετρίας χώρου ( $I4/m$ ) για το Zr(IV) MOF. Με τη βελτιστοποίηση LeBail επαληθεύτηκε η ορθότητα του προσδιορισμού της μοναδιαίας κυψελίδας και η καθαρότητα των δειγμάτων (εικόνα 51).

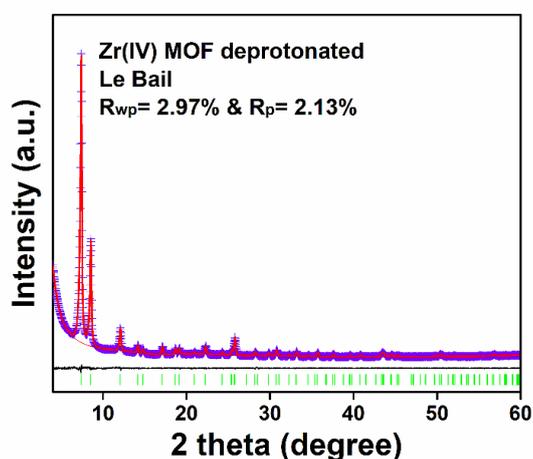
Η μέθοδος LeBail απαιτεί την γνώση της μοναδιαίας κυψελίδας και της ομάδας συμμετρίας χώρου του πλέγματος (που προσδιορίζονται κατά το cell indexing), ώστε

να γίνει η βελτιστοποίηση αυτών των παραμέτρων και του περιθλασιγράμματος, με σκοπό να ταιριάζουν το μέγιστο στα αντίστοιχα θεωρητικά.



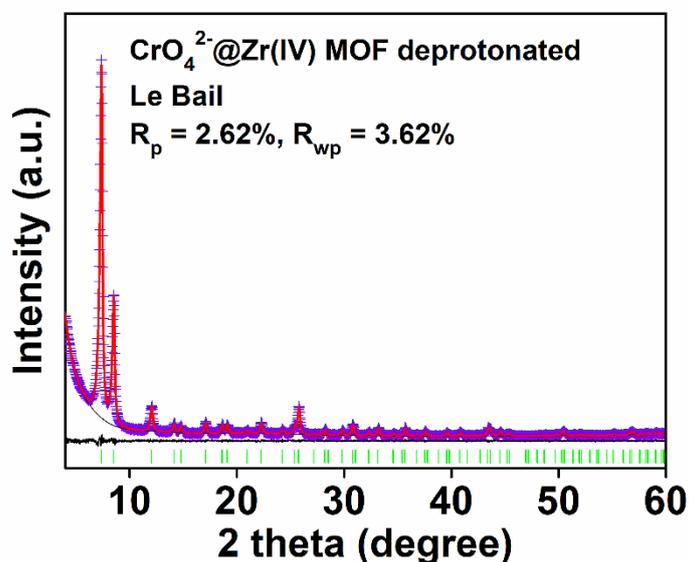
Εικόνα 51: Περιθλασίγραμμα LeBail του Zr(IV) MOF. Μωβ σταυροί= πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή= θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή= διαφορά θεωρητικού με πειραματικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες γραμμές= κορυφές Bragg. Διαστάσεις κυψελίδας:  $a=b=14.68(1)$  Å,  $c=20.76(1)$  Å,  $V=4481(7)$  Å<sup>3</sup>.

Η μέθοδος LeBail εφαρμόστηκε και για την αποπρωτονωμένη μορφή του Zr(IV) MOF (εικόνα 52), ώστε να επαληθευτεί η διατήρηση της αρτιότητας της μοναδιαίας κυψελίδας ακόμα και μετά την αποπρωτονίωση.

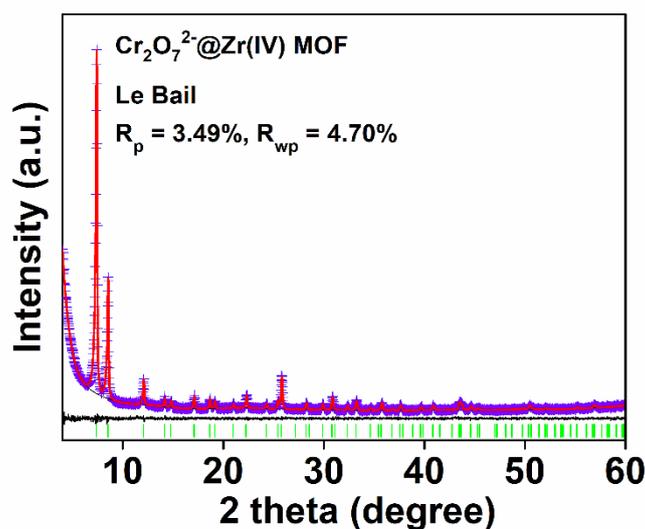


Εικόνα 52: Περιθλασίγραμμα LeBail για την αποπρωτονιωμένη μορφή του Zr(IV) MOF. Μωβ σταυροί= πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή= θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή= διαφορά θεωρητικού με πειραματικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες γραμμές= κορυφές Bragg. Διαστάσεις κυψελίδας:  $a=b=14.661(3) \text{ \AA}$ ,  $c=20.755(5) \text{ \AA}$ ,  $V=4461(2) \text{ \AA}^3$ .

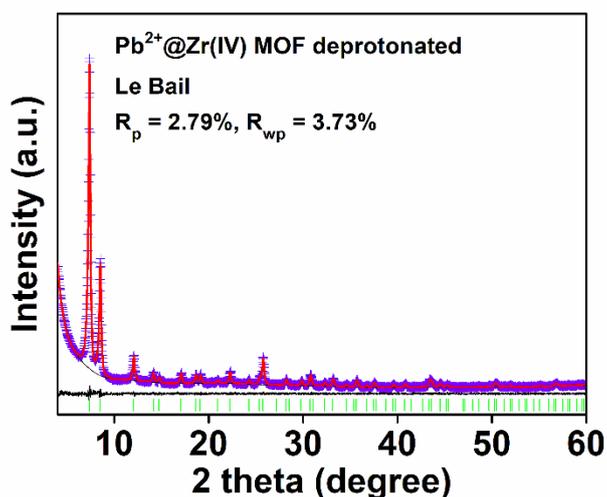
Τέλος, η μέθοδος LeBail χρησιμοποιήθηκε και για τον προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας στα πληρωμένα με ιόντα υλικά (εικόνα 53-55). Η ομάδα συμμετρίας χώρου δεν άλλαξε κατά των προσδιορισμό της κάθε κυψελίδας, ενώ φάνηκε η διατήρηση της δομής σε κάθε περίπτωση.



Εικόνα 53: Περιθλασίγραμμα LeBail για το πληρωμένο με  $\text{CrO}_4^{2-}$  αποπρωτονιωμένο Zr(IV) MOF. Μωβ σταυροί= πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή= θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή= διαφορά θεωρητικού με πειραματικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες γραμμές= κορυφές Bragg. Διαστάσεις κυψελίδας:  $a=b=14.659(5) \text{ \AA}$ ,  $c=20.74(1) \text{ \AA}$ ,  $V=4457(3) \text{ \AA}^3$ .

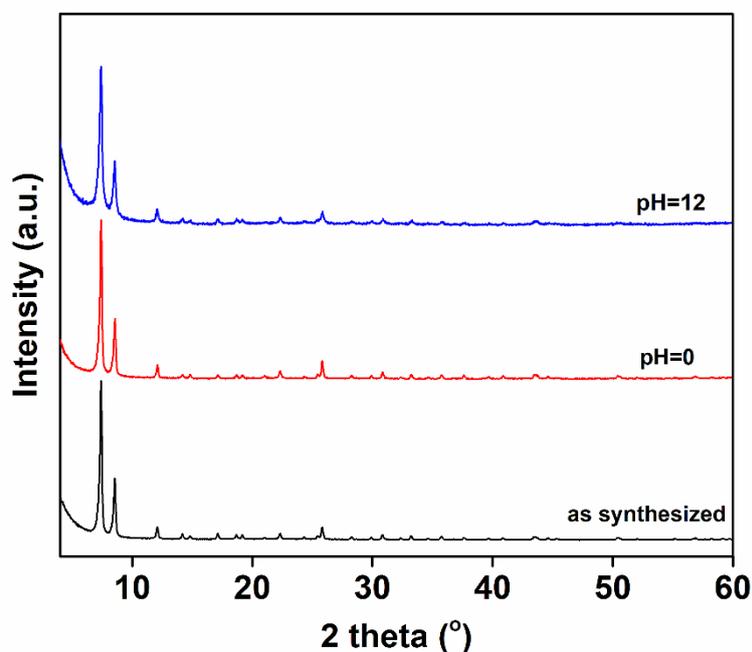


Εικόνα 54: Περιθλασίγραμμα LeBail για το πληρωμένο με  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  Zr(IV) MOF. Μωβ σταυροί= πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή= θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή= διαφορά θεωρητικού με πειραματικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες γραμμές= κορυφές Bragg. Διαστάσεις κυψελίδας:  $a=b=14.663(3) \text{ \AA}$ ,  $c=20.730(8) \text{ \AA}$ ,  $V=4438(2) \text{ \AA}^3$ .



Εικόνα 55: Περιθλασίγραμμα LeBail για το πληρωμένο με  $\text{Pb}^{2+}$  αποπρωτονιωμένο Zr(IV) MOF. Μωβ σταυροί= πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή= θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή= διαφορά θεωρητικού με πειραματικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες γραμμές= κορυφές Bragg. Διαστάσεις κυψελίδας:  $a=b=14.670(5) \text{ \AA}$ ,  $c=20.74(1) \text{ \AA}$ ,  $V=4465(4) \text{ \AA}^3$ .

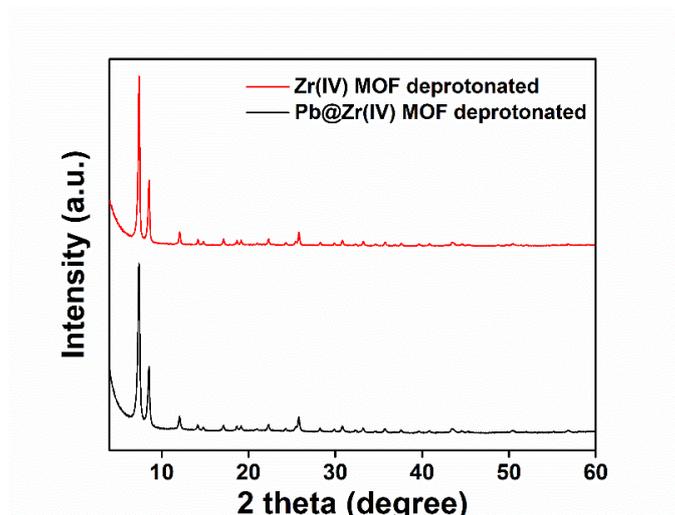
Η περίθλαση ακτίνων-Χ σκόνης χρησιμοποιήθηκε και για τον προσδιορισμό της σταθερότητας της δομής και της κρυσταλλικότητας του πλέγματος σε περιβάλλοντα με διαφορετικές τιμές pH (εικόνα 56).



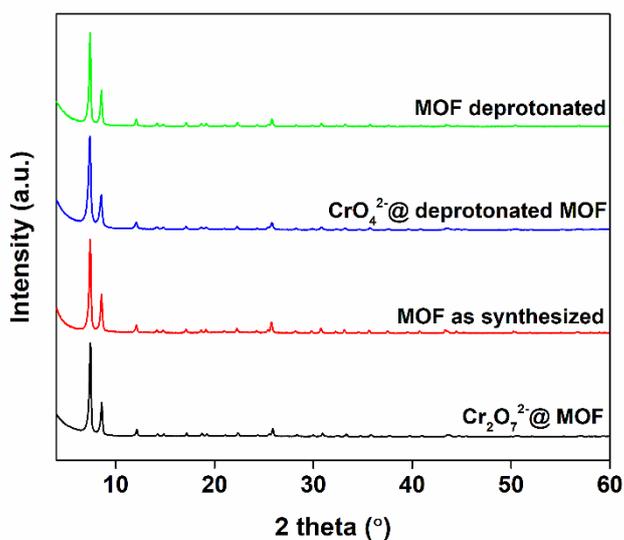
Εικόνα 56: Περιθλασιγράμματα του Zr(IV) MOF σε τιμές pH=12 (μπλε περιθλασίγραμμα) και pH=0 (κόκκινο περιθλασίγραμμα) συγκριτικά με το πλέγμα όπως συντίθεται (μαύρο περιθλασίγραμμα).

Πράγματι, παρατηρούμε ότι τόσο η δομή του πλέγματος όσο και η κρυσταλλικότητά του παραμένουν αναλλοίωτες σε αρκετά όξινο και αλκαλικό pH.

Τέλος, η μέθοδος PXRD επιστρατεύτηκε και για τον χαρακτηρισμό των πληρωμένων με ιόντα βαρέων μετάλλων πλεγμάτων. Η διατήρηση της δομής κατά την ρόφηση είναι πολύ κρίσιμη για την αξιοποίηση του υλικού ως ροφητή. Με τη σύγκριση των περιθλασιγραμμάτων των υλικών πριν και μετά την ρόφηση (εικόνα 57 και 58), παρατηρείται πως η κρυσταλλικότητα δεν αλλάζει και η δομή δεν καταρρέει. Το πλέγμα διατηρείται ακέραιο σε κάθε περίπτωση, κάτι που πιστοποιεί πως το υλικό είναι ικανός ροφητής.



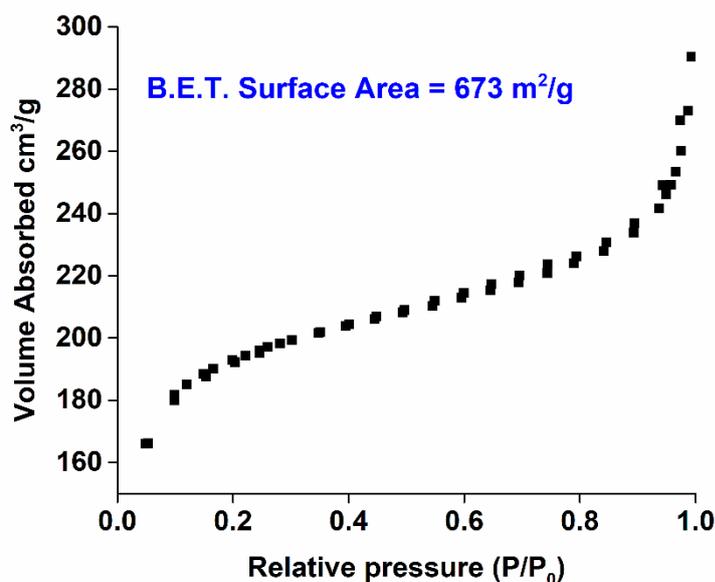
Εικόνα 57: Σύγκριση του περιθλασιγράμματος του αποπρωτονιωμένου Zr(IV) (κόκκινο περιθλασίγραμμα) με αυτό του πληρωμένου με ιόντα  $Pb^{2+}$  πλέγματος (μαύρο περιθλασίγραμμα).



Εικόνα 58: Σύγκριση των περιθλασιγραμμάτων των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για τη ρόφηση των ιόντων Cr(VI) και των πληρωμένων με τα αντίστοιχα ιόντα πλεγμάτων. Πράσινο περιθλασίγραμμα = αποπρωτονιωμένο Zr(IV) MOF, Μπλε περιθλασίγραμμα = πληρωμένο με ιόντα  $CrO_4^{2-}$  αποπρωτονιωμένο Zr(IV) MOF, Κόκκινο περιθλασίγραμμα = Zr(IV) MOF, Μαύρο περιθλασίγραμμα = πληρωμένο με ιόντα  $Cr_2O_7^{2-}$  Zr(IV) MOF.

### 3.2.2.4. Μετρήσεις προσρόφησης αζώτου

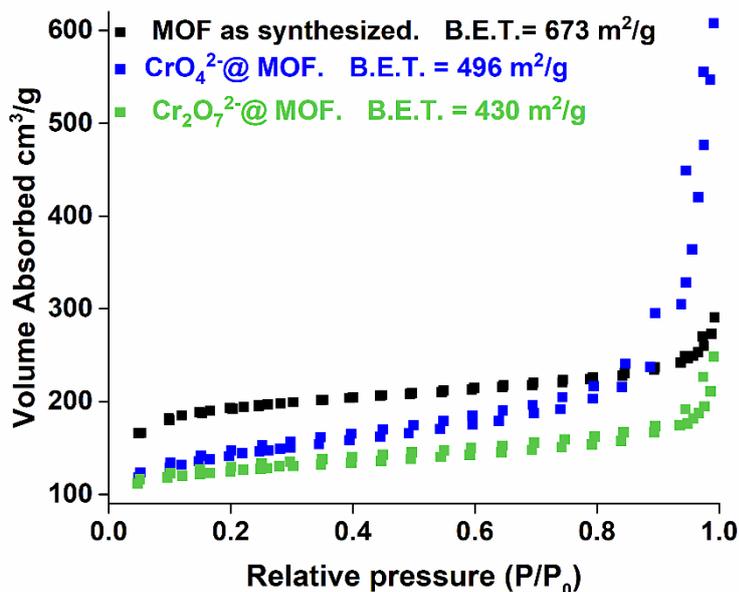
Οι μετρήσεις προσρόφησης αζώτου πραγματοποιήθηκαν σε υλικά τα οποία έχουν απαλλαχθεί από διαλύτες (DMF) μέσω κατεργασίας που περιλαμβάνει ανάδευση με καθαρή EtOH (βλ. παράγραφο 2.3.4.). Η ισόθερμος ρόφηση N<sub>2</sub> πραγματοποιήθηκε στους 77K, με τα αποτελέσματα να αναγράφονται παρακάτω (εικόνα 59).



Εικόνα 59: Η ισόθερμος ρόφησης και εκρόφησης N<sub>2</sub> από το άνευ-διαλυτών Zr(IV) MOF

Η ειδική επιφάνεια του υλικού υπολογίστηκε με τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller από τα δεδομένα της ισόθερμου και είχε τιμή τα 673 m<sup>2</sup>/g. Η τιμή αυτή υποδεικνύει την έλλειψη γεφυρωτικών υποκαταστατών συγκριτικά με το θεωρητικό δώδεκασυνδεδεμένο UiO-66, επαληθεύοντας έτσι τον αρχικό στόχο σύνθεσης ενός MOF με κενές θέσεις στο cluster.

Κατά τη ρόφηση και την πλήρωση των πλεγμάτων με ιόντα, η ειδική επιφάνεια μειώνεται, επαληθεύοντας έτσι την επιτυχία της εισόδου των μορίων στους πόρους του υλικού [63]. Εξ' αιτίας της χαμηλής χωρητικότητας του αποπρωτονιωμένου Zr(IV) MOF σε ιόντα Pb<sup>2+</sup>, η ειδική επιφάνεια μελετήθηκε μόνο στα πληρωμένα με CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> και Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> υλικά (εικόνα 60).

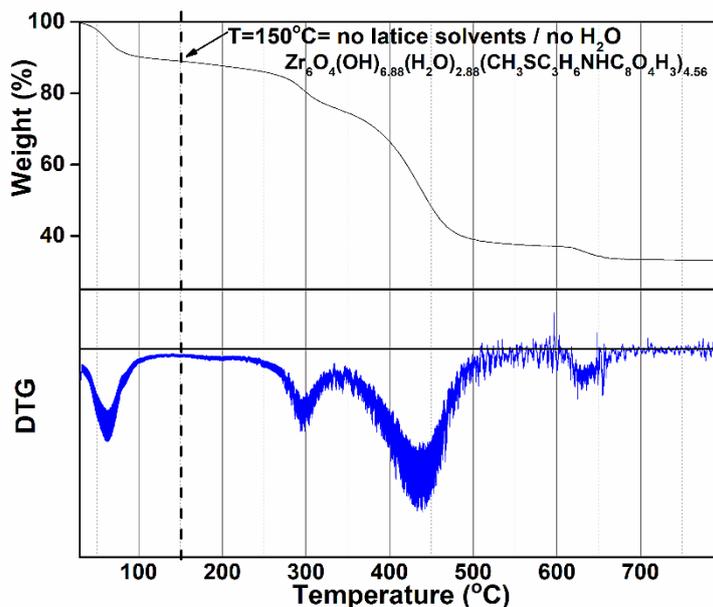


Εικόνα 60: Μείωση της ειδικής επιφάνειας του πλέγματος μετά τη ρόφηση ιόντων  $\text{CrO}_4^{2-}$  και  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Φαίνεται πως η ρόφηση ήταν επιτυχής καθώς η ειδική επιφάνεια, που προσδιορίστηκε με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, μειώθηκε περίπου  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  για κάθε ιόν.

### 3.2.2.5. Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)

Καθοριστική τόσο για τον χαρακτηρισμό του πλέγματος, όσο και για τον υπολογισμό της συνδεσιμότητας του cluster, ήταν και η θερμοβαρυμετρική ανάλυση στο ενεργοποιημένο Zr(IV) MOF (εικόνα 61). Η ενεργοποίηση έγινε με ανταλλαγή διαλυτών με EtOH, όπως ακριβώς και για τις μετρήσεις ειδικής επιφάνειας. Με βάση τα ποσοστά απώλειας μάζας σε δεδομένες τιμές θερμοκρασίας, μπορούν να προκύψουν βασικά συμπεράσματα για τη συνδεσιμότητα του πλέγματος, πληροφορία που βοηθά σημαντικά στον προσδιορισμό της δομής του.



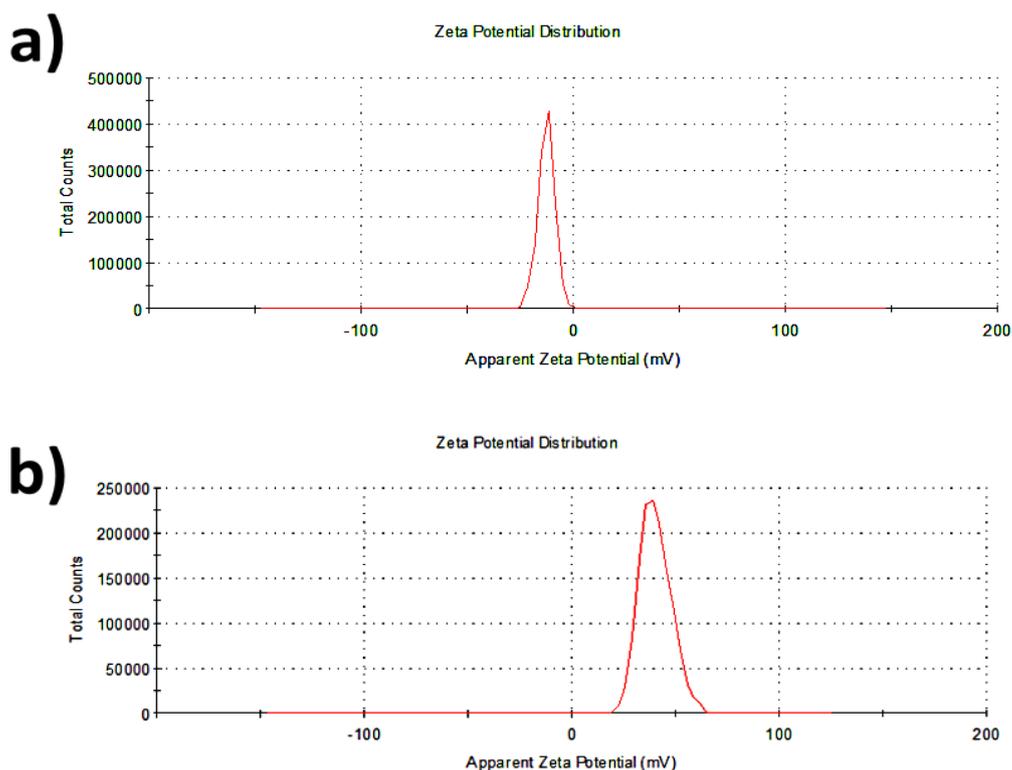
Εικόνα 61: Η Θερμοβαρουμετρική ανάλυση για το Zr(IV) MOF

Από το παραπάνω γράφημα φαίνεται πως στους 150°C παρατηρείται σταθεροποίηση της απώλειας μάζας που αντιστοιχεί σε διαλύτες ενταγμένους ή του πλέγματος. Έτσι το σημείο αυτό αντιστοιχεί στο 88% της απώλειας βάρους. Αντίστοιχα, στους 800°C, όπου και επικρατεί μόνο  $ZrO_2$ , το ποσοστό βάρους αντιστοιχεί στο 33,4%. Ανάγοντας το ποσοστό του υλικού που είναι πλήρως απαλλαγμένο από διαλύτες, στο 100%, το ποσοστό του Zr αντιστοιχεί σε 28,1%, αν πολλαπλασιάσουμε με την αναλογία  $Zr/ZrO_2=0,74$ . Έτσι, αναλογιζόμενοι το θεωρητικό ποσοστό Zr (30,1%) σε ένα οκτα-συνδεδεμένο σύστημα, το πειραματικά προσδιορισμένο ποσοστό Zr (%) αντιστοιχεί σε αριθμό των υποκαταστατών  $L=4,56$

Έτσι ο τύπος πραγματικά γράφεται ως:  $[Zr_6O_4(OH)_{6,88}(H_2O)_{2,88}(L)_{4,56}] \cdot \text{διαλύτες [57]}$

### 3.2.2.6. Μετρήσεις ζ δυναμικού

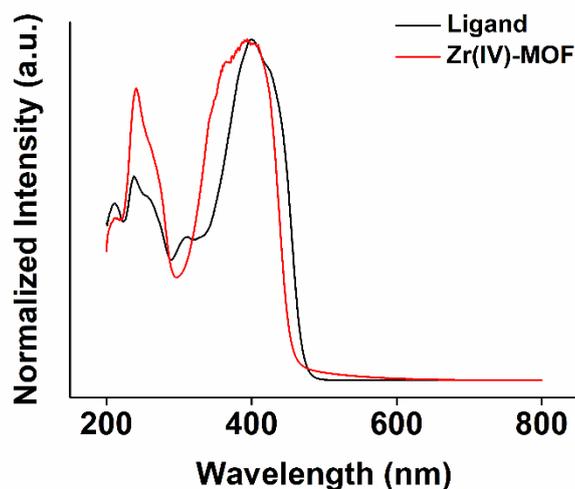
Οι μετρήσεις του ζ δυναμικού πραγματοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του επιφανειακού φορτίου του Zr(IV) MOF, αλλά και της αποπρωτονιωμένης μορφής του, ώστε να διερευνηθεί η συσχέτιση της ικανότητας ρόφησης με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Το επιφανειακό φορτίο του Zr(IV) MOF υπολογίσθηκε στα +40,2mV, ενώ του αποπρωτονιωμένου Zr(IV) MOF στα -12,7mV, υποδεικνύοντας πως η αποπρωτονίωση είναι πετυχημένη, καθώς εξουδετερώνεται πλήρως το επιφανειακό φορτίο του πλέγματος. (εικόνα 62).



Εικόνα 62: Μέτρηση ζ δυναμικού στο Zr(IV) MOF (a) και στην αποπρωτιωμένη μορφή του Zr(IV) MOF (b)

### 3.2.2.7. Φασματοσκοπία Υπεριώδους – Ορατού

Για το νεοσυντιθέν μεταλλοργανικό πλέγμα Zr(IV) MOF ελήφθησαν τα φάσματα υπεριώδους – ορατού του υλικού αλλά και του υποκαταστάτη. Τα φάσματα μετρήθηκαν σε στερεά κατάσταση με τη μέθοδο διάχυτης ανάκλασης και έπειτα η ανάκλαση μετατράπηκε σε απορρόφηση με την εξίσωση Kubelka – Munk. Η πρώτη κορυφή του πλέγματος εμφανίζεται στα 240 nm, και ακολουθούν άλλες δύο που αλληλεπικαλύπτονται, στα 360nm και 400nm, με την τελευταία να εξηγεί το κίτρινο χρώμα του υλικού, αφού απορροφά στο ιώδες. Οι κορυφές απορρόφησης στο φάσμα του UV-Vis (εικόνα 63) οφείλονται σε απλές π-π\* και n-π\* μεταπτώσεις ηλεκτρονίων του υποκαταστάτη. Το φάσμα υπεριώδους ορατού του υποκαταστάτη μετρήθηκε και παρατέθηκε για λόγους σύγκρισης, εξηγώντας πως οι ιδιότητες απορρόφησης του πλέγματος προέρχονται από τον οργανικό υποκαταστάτη.



Εικόνα 63: Το φάσμα UV-Vis του υποκαταστάτη H<sub>2</sub>MTATP (μαύρο) και του Zr(IV) MOF (κόκκινο).

### **3.2.2.8. Φθορισμομετρία – Υπολογισμός κβαντικής απόδοσης**

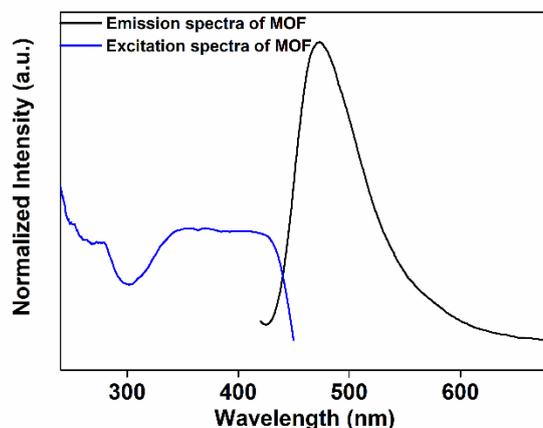
Με σκοπό την περαιτέρω διερεύνηση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων του Zr(IV) MOF, επιλέχθηκε η τεχνική της φθορισμομετρίας όπου λήφθηκαν φάσματα διέγερσης και εκπομπής. Ο φθορισμομετρικός χαρακτηρισμός ήταν απαραίτητος, ώστε να ερευνηθούν σε βάθος οι ενδιαφέρουσες επιπτώσεις της ρόφησης των ιόντων τοξικών βαρέων μετάλλων στα φωτοφυσικά χαρακτηριστικά του πολυμερούς. Επίσης, προσδιορίστηκαν και οι αντίστοιχες κβαντικές αποδόσεις, με τη χρήση του τύπου:

$$Q.Y = \{S_2 / (S_0 - S_1)\} \times 100\% \quad [64],$$

όπου το S<sub>2</sub> αντιστοιχεί στο ολοκλήρωμα του υλικού αναφοράς (BaSO<sub>4</sub>) και το S<sub>0</sub> και S<sub>1</sub> στα ολοκληρώματα του υλικού αναφοράς και του δείγματος στο μήκος κύματος διέγερσης που έχει επιλεγεί, αντίστοιχα. Η διέγερση έγινε στα 375nm για όλα τα δείγματα.

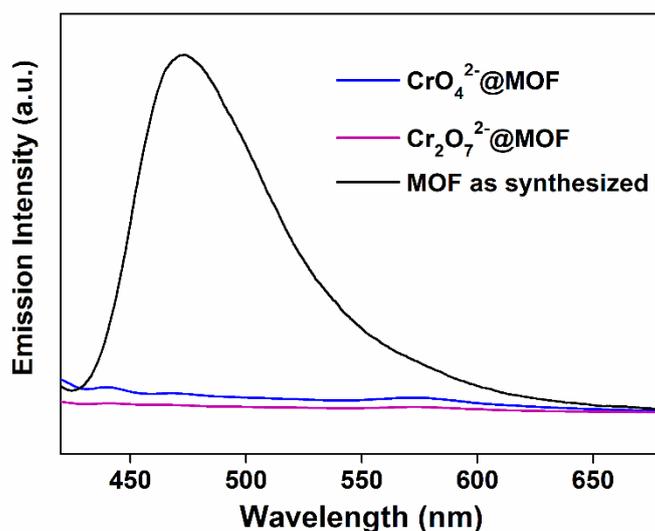
Για τον υπολογισμό των κβαντικών αποδόσεων χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες οργανολογικές παράμετροι (sensitivity,  $\lambda_{exc}$ , scan rate κλπ) για όλα τα δείγματα και το αποτέλεσμα προέκυψε από το μέσο όρο τριών σαρώσεων για κάθε δείγμα. Επίσης, για τον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων χρησιμοποιήθηκε ένα συγκεκριμένο εύρος σε nm τόσο στην περιοχή εκπομπής όσο και στην περιοχή διέγερσης.

Τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του Zr(IV) MOF, ελήφθησαν και προβάλλονται μαζί έπειτα από κανονικοποίηση (εικόνα 64), υποδεικνύοντας πως το πλέγμα εκπέμπει έντονα στα 480 nm.

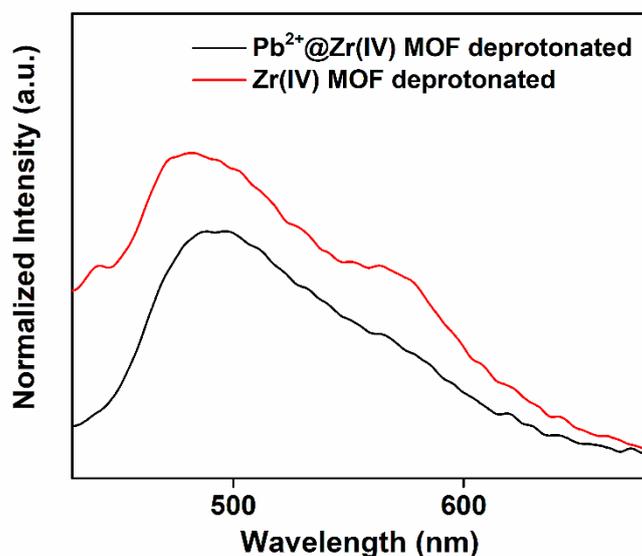


Εικόνα 64: Τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του Zr(IV) MOF, έπειτα από κανονικοποίηση

Λόγω του φαινομένου απόσβεσης του φθορισμού που προκαλούν τα ιόντα Cr(VI) και Pb(II) στο πλέγμα [65], [66], ελήφθησαν τα φάσματα φθορισμού και των πληρωμένων με τα ιόντα  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  κι  $\text{Pb}^{2+}$  (εικόνα 65 και 66) και υπολογίστηκαν και οι αντίστοιχες κβαντικές αποδόσεις.



Εικόνα 65: Η απόσβεση των οξυανιόντων του Cr(VI) στον φθορισμό του Zr(IV) MOF



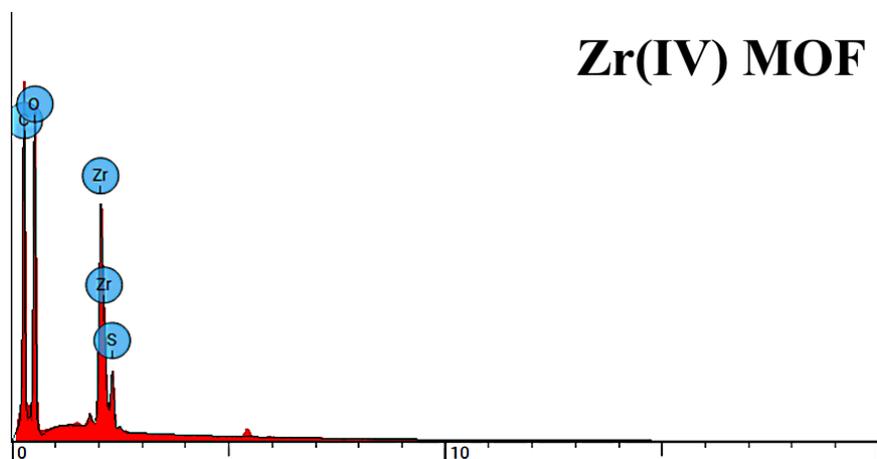
Εικόνα 66: Η απόσβεση των ιόντων Pb<sup>2+</sup> στον φθορισμό της αποπρωτονιωμένης μορφής του Zr(IV) MOF

Το υλικό όπως συντίθεται, φαίνεται πως φθορίζει αρκετά, οπτικά, με χρήση εργαστηριακής λάμπας φθορισμού. Στην πραγματικότητα όμως, η κβαντική του απόδοση υπολογίσθηκε στο 4,74% καθώς παρά την ισχυρή εκπομπή, το δείγμα ταυτόχρονα απορροφά και αρκετή ενέργεια. Το αποπρωτονιωμένο Zr(IV) MOF έχει πολύ χαμηλότερη κβαντική απόδοση, υπολογισμένη στα 0,6%. Το φαινόμενο της απόσβεσης επαληθεύθηκε με τα ιόντα CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cr<sub>7</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> και Pb<sup>2+</sup>, όπου και οι κβαντικές αποδόσεις υπολογίσθηκαν ως 0,07% , 0,05% και 0,49%, αντίστοιχα. Οι υπολογισμοί έγιναν με τη χρήση του παραπάνω τύπου.

### **3.2.2.9. Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας**

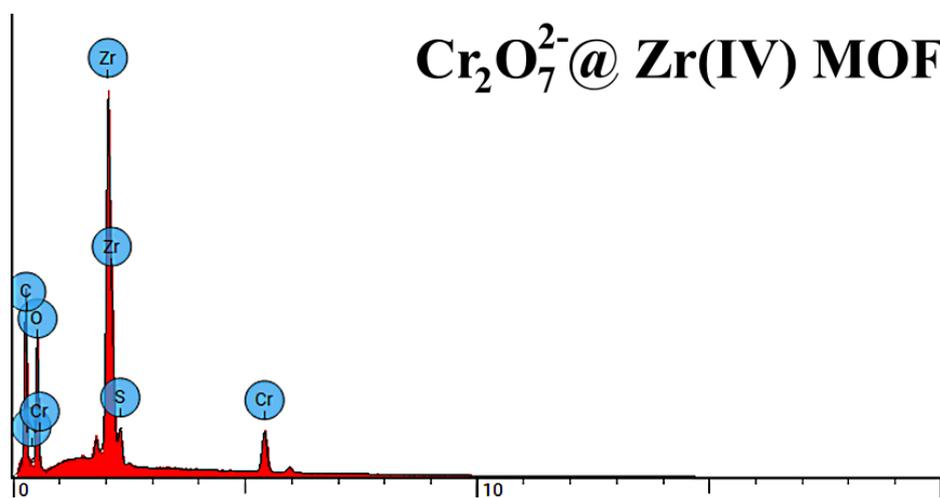
Από τα πληρωμένα με τοξικά ιόντα υλικά, τόσο για τη φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας (EDS), όσο και για την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (βλ. παρακάτω), επιλέχθηκαν να μελετηθούν το πληρωμένο με Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> Zr(IV) MOF, λόγω της μεγαλύτερης χωρητικότητάς του, και το πληρωμένο με Pb<sup>2+</sup> αποπρωτονιωμένο Zr(IV) MOF.

Η επιτυχία της σύνθεσης του υλικού φαίνεται από την ανάλυση EDS (εικόνα 68), όπου και παρατηρείται πέρα από Zr και S, που προέρχεται από τον υποκαταστάτη.

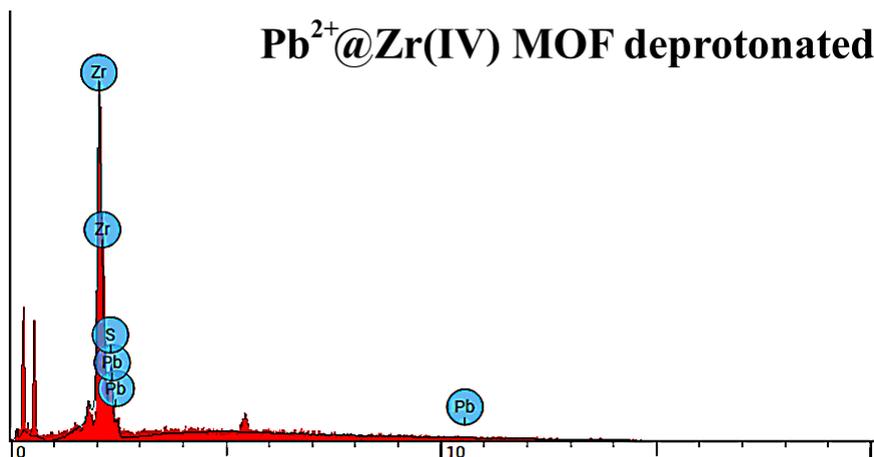


Εικόνα 68: Η ανάλυση EDS του Zr(IV) MOF

Η επιβεβαίωση της ρόφησης των ιόντων  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  και  $\text{Pb}^{2+}$  έγινε με την ανάλυση EDS των πληρωμένων με τα ιόντα αυτά υλικών. Πράγματι, παρατηρήθηκε Cr (εικόνα 69) και Pb (εικόνα 70) σε κάθε αντίστοιχη ανάλυση.



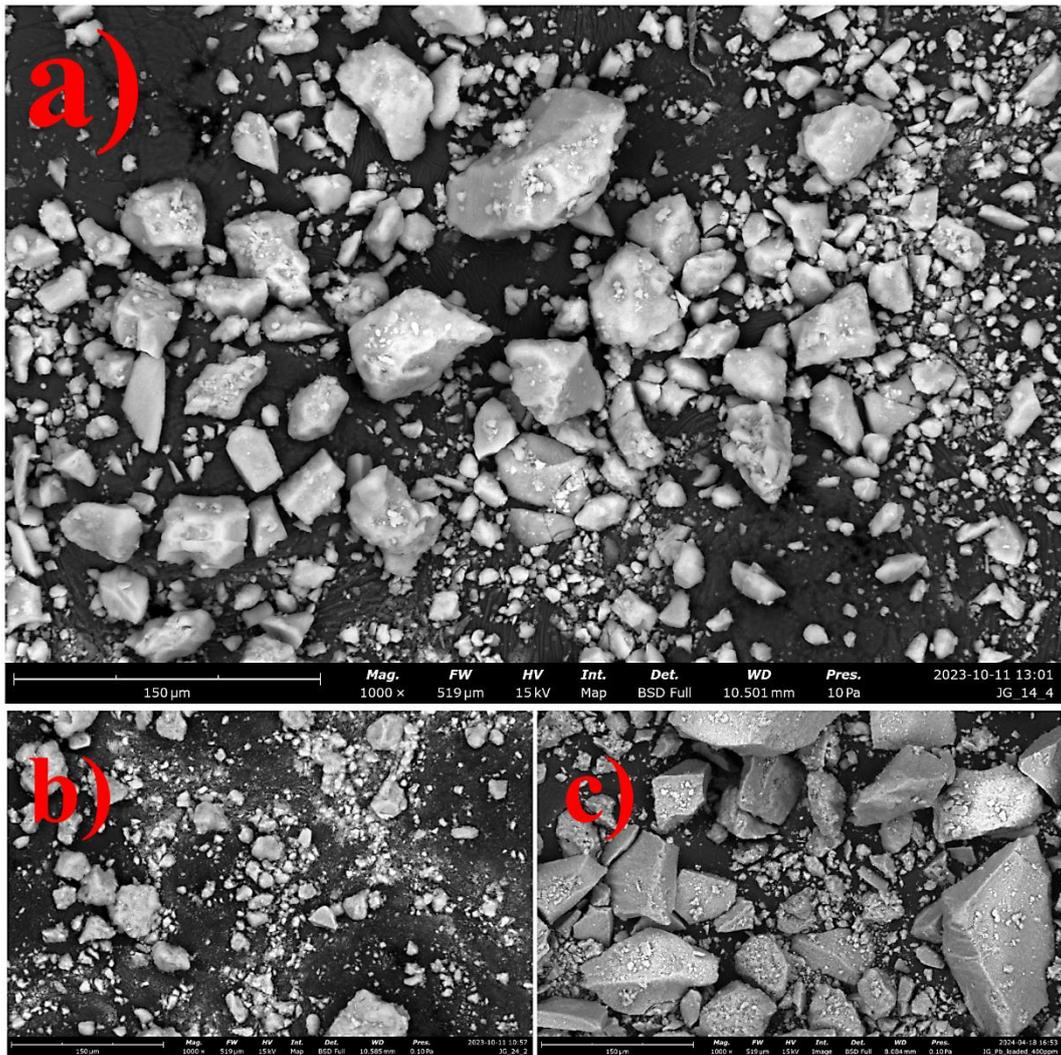
Εικόνα 69: Η ανάλυση EDS του πληρωμένου με  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  Zr(IV) MOF



Εικόνα 70: Η ανάλυση EDS του πληρωμένου με Pb<sup>2+</sup> αποπρωτονιωμένου Zr(IV) MOF

### 3.2.2.10. Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία Σάρωσης

Από τις εικόνες ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας σάρωσης γίνονται αντιληπτά το μέγεθος και η μορφολογία των σωματιδίων. Στην πραγματικότητα όμως, το Zr(IV) MOF αποτελείται από ποικίλων μεγεθών σωματίδια απροσδιορίστου σχήματος, με ένα μεγάλο ποσοστό αυτών να φαίνεται να προσομοιάζει κυβικό σχήμα. Τα πολύεδρα σωματίδια δεν αλλάζουν το ακανόνιστο σχήμα τους και μετά την ρόφηση, αλλά παρατηρούνται να αλλοιώνονται ελάχιστα, πιθανώς λόγω της έντονης ανάδευσης υπό την οποία πραγματοποιήθηκαν οι μελέτες ρόφησης (εικόνα 71). Η μεγέθυνση σε κάθε εικόνα αναγράφεται στο υπόμνημα και φτάνει την κλίμακα των 150μm.

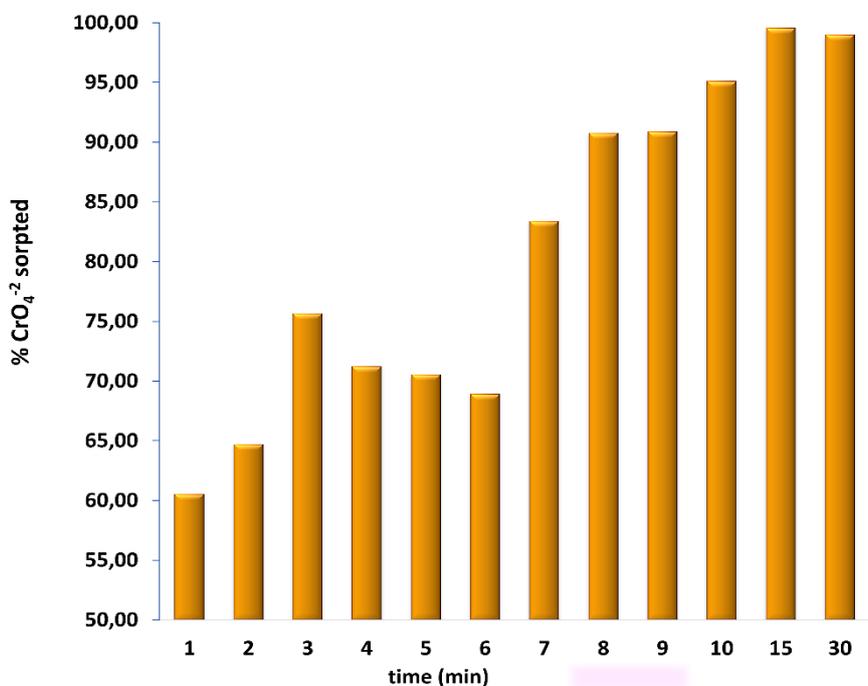


Εικόνα 71: Οι εικόνες SEM του Zr(IV) MOF (a), του πληρωμένου με  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  Zr(IV) MOF (b) και του πληρωμένου με  $\text{Pb}^{2+}$  αποπρωτονιωμένου Zr(IV) MOF (c)

### 3.3. Μελέτες ρόφησης CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> διαλείποντος έργου

#### 3.3.1. Κινητική μελέτη ρόφησης CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Η πρώτη μελέτη που πραγματοποιήθηκε για τα χρωμικά ιόντα ήταν η κινητική. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα με την μέθοδο DPC έδειξαν αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα με την ρόφηση να επιτυγχάνεται πλήρως σε 15 λεπτά (εικόνα 72). Λόγω της ταχύτητας της απομάκρυνσης των τοξικών οξυανιόντων από την αποπρωτονιωμένη μορφή του Zr(IV) MOF, τα αποτελέσματα δεν μπορούσαν να προσομοιαστούν με κάποιο κινητικό μοντέλο. Ο παραπάνω χρόνος θεωρήθηκε και βέλτιστος, γι' αυτό τα υπόλοιπα πειράματα διαλείποντος έργου διενεργήθηκαν σε χρόνο 15 λεπτών.



Εικόνα 72: Ποσοστιαία αποτελέσματα ροφητικής ικανότητας του αποπρωτονιωμένου Zr(IV) MOF

#### 3.3.2. Μελέτη ισόθερμου ρόφησης CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Για την μελέτη της ισόθερμου ρόφησης των CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, το αποπρωτονιωμένο υλικό αναδεύονταν για 15 λεπτά σε διάλυμα χρωμικών συγκέντρωσης 1 έως 8mM, σε pH=7.

Τα δεδομένα προσομοιάζονται με το μοντέλο Langmuir – Freundlich (Sips), το οποίο προκύπτει από τις αντίστοιχες εξισώσεις:

a) Langmuir:

$$q = q_m * \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad [67], [68]$$

b) Freundlich:

$$q = K_F * C_e^{\frac{1}{n}} \quad [67], [68]$$

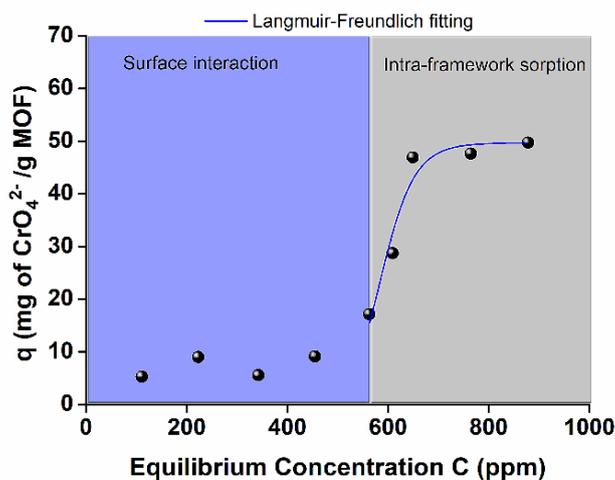
c) Sips:

$$q = \frac{q_m (bC_e)^{\frac{1}{n}}}{1+bC_e^{\frac{1}{n}}} \quad [67], [68]$$

Όπου  $q$  = η ποσότητα ενός ιόντος που έχει ροφηθεί σε συγκέντρωση ισορροπίας (mg/g) ,  $C_e$  = η συγκέντρωση ισορροπίας (ppm),  $q_m$  = η μέγιστη ποσότητα ιόντος που έχει ροφηθεί (mg/g),  $b$  = σταθερά Langmuir που σχετίζεται με την ελεύθερη ενέργεια ρόφησης (L/mg),  $n$  = παράγοντας ετερογένειας και  $K_F$  = σταθερά Freundlich .

Η ισόθερμη Sips είναι ένας συνδυασμός των Langmuir και Freundlich, όπου και για χαμηλότερες συγκεντρώσεις ροφητικού, ανάγεται στην ισόθερμη Freundlich, που περιγράφει την ισορροπία σε ετερογενείς επιφάνειες και δεν προϋποθέτει τη δημιουργία μονομοριακού στρώματος κατά την προσρόφηση, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις προβλέπει μια ικανότητα μονοστρωματικής ρόφησης, που είναι χαρακτηριστική της Langmuir. Κατά κύριο λόγο οι παράμετροι της εξίσωσης επηρεάζονται από τις συνθήκες της ρόφησης, όπως η θερμοκρασία και το pH.

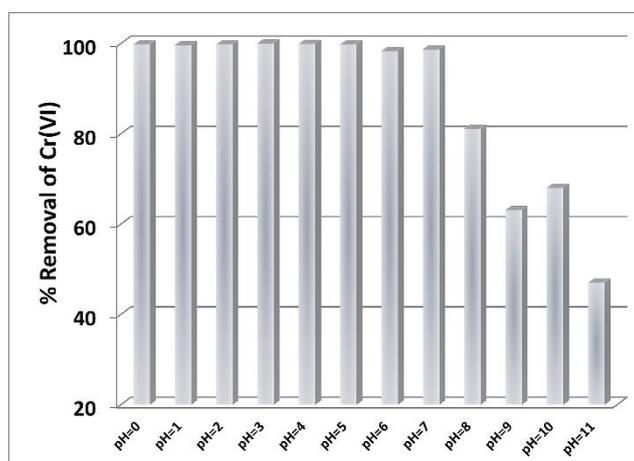
Τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά, με την μέγιστη χωρητικότητα του αποπρωτονιωμένου πλέγματος να φτάνει περίπου τα 50 mg CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / g MOF (εικόνα 73), κάτι που οφείλεται στην εντός των πόρων ρόφηση του MOF.



Εικόνα 73: Η ισόθερμος ρόφησης CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> από την αποπρωτονιωμένη μορφή του Zr(IV) MOF.  $R^2 = 0,90571$ ,  $q_m = 49,7 \pm 3,3$  mg/g,  $b = 0,00170 \pm 3 \times 10^{-5}$ ,  $n = 0,055 \pm 0,018$

### 3.3.3. Μελέτη επίδρασης του pH

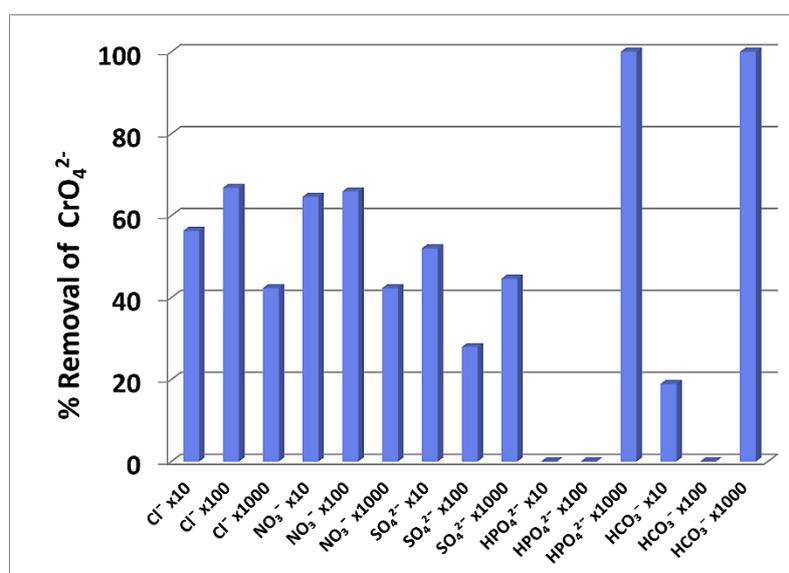
Παρ' όλο που τα πειράματα ρόφησης χρωμικών ιόντων διεξήχθησαν σε περιβάλλον με pH=7, η ροφητική ικανότητα του πλέγματος για Cr(VI) εξετάστηκε σε μεγάλο εύρος τιμών (0 έως 11). Φαίνεται πως το Zr(IV) MOF ανταποκρίνεται πλήρως σε διάφορες τιμές pH, καθώς ροφά εξαιρετικά το Cr(VI) σε πολύ όξινα έως και αρκετά αλκαλικά περιβάλλοντα. Το υλικό αποδίδει βέλτιστα σε όξινα pH, όπου απομακρύνει το 99,99% του Cr(VI), ενώ όσο αυξάνεται η τιμή του pH, η απόδοση του υλικού μειώνεται (εικόνα 74).



Εικόνα 74: Μελέτη ρόφησης Cr(VI) από το αποπρωτονιωμένο Zr(IV) MOF, σε διάφορες τιμές pH

### 3.3.4. Μελέτη εκλεκτικής ρόφησης CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Αξιόπαινη είναι και η ικανότητα του υλικού να απομακρύνει Cr(VI) παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων. Τα πειράματα εκλεκτικής ρόφησης έλαβαν χώρα σε διαλύματα που προσομοιάζουν συγκεντρώσεις πραγματικών λυμάτων εξασθενούς χρωμίου και διερευνήθηκε η επίδραση των Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> και HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, με τα ανταγωνιστικά ιόντα να είναι σε περίσσεια 10, 100 και 1000 φορές σε γραμμομοριακή αναλογία από τον ρύπο. Το αρχικό διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε είχε συγκέντρωση 1 ppm Cr(VI) και pH=7. Οι τελικές συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν με φασματοσκόπια UV-Vis χρησιμοποιώντας την μέθοδο DPC. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως το αποπρωτονιωμένο Zr(IV)-MOF μπορεί να απομακρύνει ικανοποιητικά το Cr(VI) σε ουδέτερα διαλύματα υπό την παρουσία Cl<sup>-</sup> και NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (εικόνα 75). Η απόδοση του υλικού φαίνεται να μειώνεται δραματικά στη περίπτωση των HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> και HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Αξιοσημείωτη είναι η αύξηση της ρόφησης στο 100% στην περίπτωση της περίσσειας (1000 φορές) των HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> και HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Τα φωσφορικά και ανθρακικά ιόντα δρουν ως καλοί υποκαταστάτες και συνδέονται ισχυρά στο πλέγμα.



Εικόνα 75: Τα αποτελέσματα ανταγωνιστικής ρόφησης CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (pH = 7) του αποπρωτονιωμένου Zr(IV)-MOF

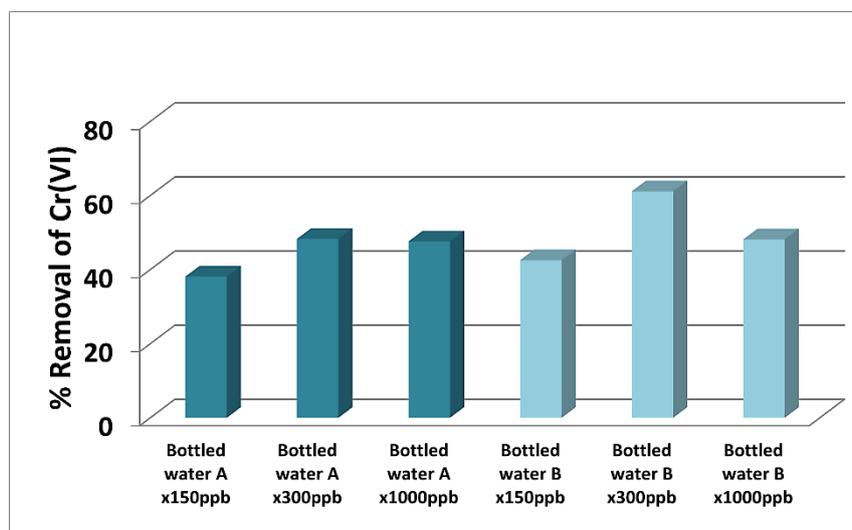
### 3.3.5. Μελέτη εκλεκτικής ρόφησης Cr(VI) από εμφιαλωμένα νερά

Για την προσομοίωση χρήσης του μεταλλοργανικού πλέγματος σε πραγματικά δείγματα, ως διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν εμφιαλωμένα νερά τα οποία και επιμολύνθηκαν εργαστηριακά με συγκέντρωση 150ppb, 300ppb και 1000ppb Cr(VI).

Για την μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη εμφιαλωμένου νερού, που διέφεραν ως προς τη συγκέντρωση των ανταγωνιστικών για το Cr(VI) ανιόντων.

Το πρώτο δείγμα εμφιαλωμένου νερού περιείχε ιόντα σε συγκέντρωση:  $\text{HCO}_3^-$ : 221,0mg/L,  $\text{Cl}^-$ : 3,90mg/L,  $\text{NO}_3^-$ : 1,72mg/L,  $\text{SO}_4^{2-}$ : 12,0mg/L. Το δεύτερο δείγμα εμφιαλωμένου νερού είχε ιόντα σε συγκέντρωση:  $\text{CO}_3^{2-}$ : 94,6mg/L,  $\text{Cl}^-$ : 1,23mg/L,  $\text{NO}_3^-$ : 0,72mg/L,  $\text{SO}_4^{2-}$ : 2,75mg/L.

Η μελέτη έγινε ακολουθώντας το ίδιο πρωτόκολλο, με χρόνο ανάδευσης τα 15min και  $\text{pH}=7$ . Το πλέγμα λειτουργούσε και πάλι αρκετά καλά, ροφώντας σχεδόν το 50% της συγκέντρωσης του Cr(VI) (εικόνα 76).



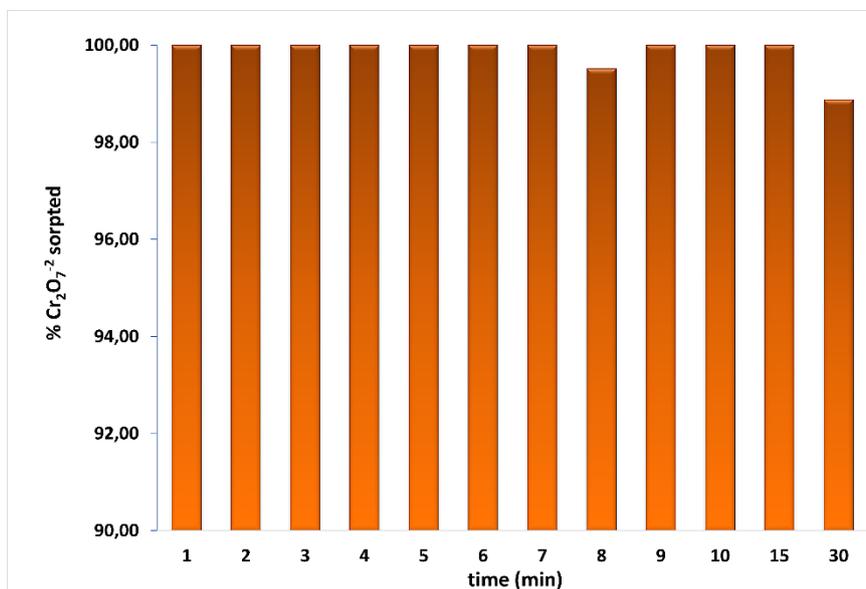
Εικόνα 76: Τα ποσοστιαία αποτελέσματα απομάκρυνσης Cr(VI) από εμφιαλωμένα νερά. *Bottled water A(ppm):  $\text{HCO}_3^-$ : 221,0 /  $\text{Cl}^-$ : 3,90 /  $\text{NO}_3^-$ : 1,72 /  $\text{SO}_4^{2-}$ : 12,0. *Bottled water B(ppm):  $\text{CO}_3^{2-}$ : 94,6 /  $\text{Cl}^-$ : 1,23 /  $\text{NO}_3^-$ : 0,72 /  $\text{SO}_4^{2-}$ : 2,75.**

### 3.4. Μελέτες ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ διαλείποντος έργου

#### 3.4.1. Κινητική μελέτη ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Για την κινητική μελέτη ρόφησης των διχρωμικών ιόντων εκτελέστηκαν πειράματα διαλείποντος έργου σε διαφορετικούς χρόνους, με αρχική συγκέντρωση  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  1ppm. Το Zr(IV) MOF αναδεύτηκε για 1 έως 10 λεπτά, 15 και 30 λεπτά, και η ροφητική ικανότητα του αποδείχθηκε εξαιρετική, με το πλέγμα να ροφά το 100% του Cr σε ένα μόλις λεπτό (εικόνα 77), όπως υπολογίσθηκε με τις φασματοσκοπικές μετρήσεις με τη μέθοδο DPC.

Η ταχύτητα της ρόφησης δεν επέτρεπε την προσομοίωση των αποτελεσμάτων με οποιοδήποτε κινητικό μοντέλο, οπότε αυτά εκφράστηκαν ποσοστιαία. Τα πειράματα που ακολούθησαν, έγιναν με χρόνο ανάδευσης τα 10 λεπτά, που θεωρήθηκε βέλτιστος.



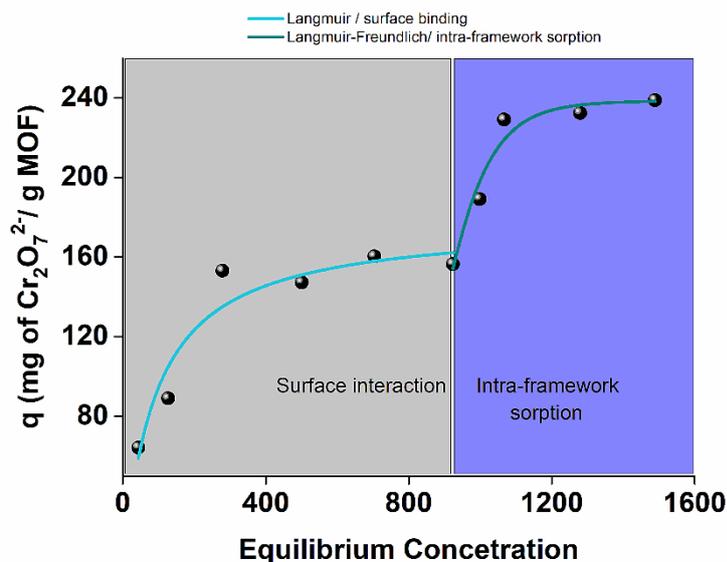
Εικόνα 77: Τα ποσοστιαία αποτελέσματα ρόφησης Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> από το Zr(IV) MOF

### **3.4.2. Μελέτη ισόθερμου ρόφησης Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>.**

Για τον προσδιορισμό της χωρητικότητας του Zr(IV) MOF σε Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, τα πειράματα διαλείποντος έργου πραγματοποιήθηκαν σε pH=3 και χρόνο ανάδευσης 10 λεπτά, με συγκεντρώσεις διχρωμικών ιόντων από 1 έως 8mM.

Η προσομοίωση των αποτελεσμάτων έγινε με χρήση δύο μοντέλων ισόθερμης, καθώς η ισόθερμος της ρόφησης Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> αποτελείται από δύο βήματα. Το πρώτο αντιστοιχεί στην ρόφηση λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων στην επιφάνεια του πλέγματος, ενώ το δεύτερο αναλογεί στην ρόφηση εντός των πόρων του MOF. Με αυτόν τον τρόπο η χωρητικότητα του Zr(IV) MOF σε Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> ήταν αρκετά μεγάλη, και έφτανε τα 240 mg/g.

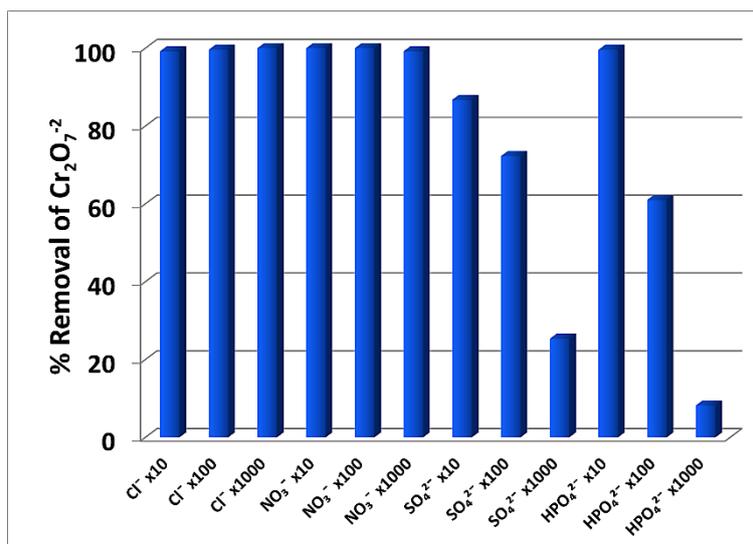
Τα αποτελέσματα εκφράζονται και πάλι με τις παραπάνω εξισώσεις (βλ. παρ. 3.3.2.), με την Langmuir να προτιμάται για το πρώτο βήμα της ισόθερμης και την Sips να αντιπροσωπεύει καλύτερα το δεύτερο (εικόνα 78).



Εικόνα 78: Η ισόθερμος ρόφησης  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  για το Zr(IV)-MOF (pH = 3). Για την Langmuir:  $R^2 = 0,90$ ,  $q_m = 177,6 \pm 12,1 (\text{mg/g})$ ,  $b = 0,0113 \pm 0,0034 (\text{L/mg})$ . Για την Sips:  $R^2 = 0,92$ ,  $q_m = 239 \pm 8 (\text{mg/g})$ ,  $b = 0,00114 \pm 2,7 \times 10^{-5} (\text{L/mg})$ ,  $n = 0,08 \pm 0,03$

### 3.4.3. Μελέτη εκλεκτικής ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Για την διερεύνηση της επίδρασης διαφόρων ανιόντων στην δέσμευση των  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  διενεργήθηκαν μεμονωμένα πειράματα ρόφησης ακολουθώντας το αντίστοιχο πρωτόκολλο και σε χρόνο ανάδευσης 10 λεπτών. Διερευνήθηκε η επίδραση των  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  και  $\text{HPO}_4^{2-}$  σε γραμμομοριακές αναλογίες, από 10 έως και 1000 φορές μεγαλύτερες συγκριτικά με τα  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , με αρχικό διάλυμα συγκέντρωσης 1 ppm Cr(VI) σε pH=3. Οι τελικές συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν με φασματοσκόπια UV-Vis χρησιμοποιώντας την μέθοδο DPC και τα αποτελέσματα έδειξαν πως το Zr(IV)-MOF μπορεί να απομακρύνει πολύ ικανοποιητικά το Cr(VI) σε όξινα διαλύματα υπό την παρουσία  $\text{Cl}^-$  και  $\text{NO}_3^-$ . Η απόδοση του υλικού φαίνεται να μειώνεται αισθητά στη περίπτωση περίσσειας των  $\text{SO}_4^{2-}$  και  $\text{HPO}_4^{2-}$  (1000 φορές περισσότερα) πιθανώς λόγω του μεγαλύτερου αρνητικού φορτίου που φέρουν τα άτομα οξυγόνου σε αυτά τα ανιόντα (εικόνα 79).

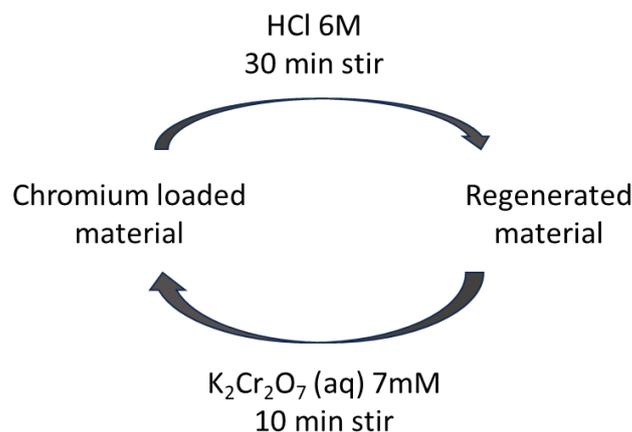


Εικόνα 79: Τα ποσοστιαία αποτελέσματα ανταγωνιστικής ρόφησης Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (pH = 3) του Zr(IV)-MOF.

### **3.4.4. Μελέτες εκρόφησης ιόντων Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> - Αναγέννηση του Zr(IV) MOF**

Στοχεύοντας στην ανάκτηση του υλικού καθαρού, και χωρίς το ρύπο, πραγματοποιήθηκαν πειράματα αναγέννησης του πληρωμένου με ιόντα Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> Zr(IV) MOF. Οι προσπάθειες απομάκρυνσης των τοξικών αυτών ιόντων είχαν ως σκοπό τη χρήση του υλικού περισσότερες από μία φορές, προσομοιάζοντας έτσι βιομηχανικές συνθήκες. Από προηγούμενες μελέτες της ερευνητικής μας ομάδας [47], φαίνεται πως ο ρύπος απομακρύνεται με τη χρήση σχετικά πυκνού οξέος. Η ανθεκτικότητα του Zr(IV) MOF σε όξινα περιβάλλοντα, ήταν ο λόγος για την χρήση διαλύματος HCl 6M προς απομάκρυνση του Cr(VI). Πράγματι, ξεκινώντας από το πληρωμένο με ιόντα υλικό, έπειτα από ανάδευση για 30 λεπτά, απομακρυνόταν σχεδόν το 100 % του ρύπου. Οι εκ νέου μελέτες ρόφησης διαλύματος Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> συγκέντρωσης 7mM (που αντιστοιχεί στη μέγιστη χωρητικότητα του πλέγματος) ήταν πολλά υποσχόμενες. Μάλιστα, η διαδικασία (εικόνα 80) πραγματοποιήθηκε 3 φορές, με τα αποτελέσματα των τριών αναγεννητικών κύκλων να μελετώνται φασματοσκοπικά, και να δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Οι προσπάθειες για επιπλέον κύκλους δεν ήταν καρποφόρες, καθώς η δομή του πλέγματος κατέρρευσε στην 4<sup>η</sup> απόπειρα αναγέννησης του με HCl 6M.

Η χωρητικότητα του πλέγματος ως προς Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> στον δεύτερο κύκλο ρόφησης ήταν 199,3 mg/g, ενώ στον τρίτο 116,4 mg/g.



Εικόνα 80: Η διαδικασία αναγέννησης του Zr(IV) MOF

Παρόλα αυτά, η αναγέννηση του υλικού και η προοπτική εφαρμογής του για περισσότερες από μία φορές, ήταν αρωγός για την μελέτη του MOF σε ροφήσεις συνεχούς ροής, σε στήλη.

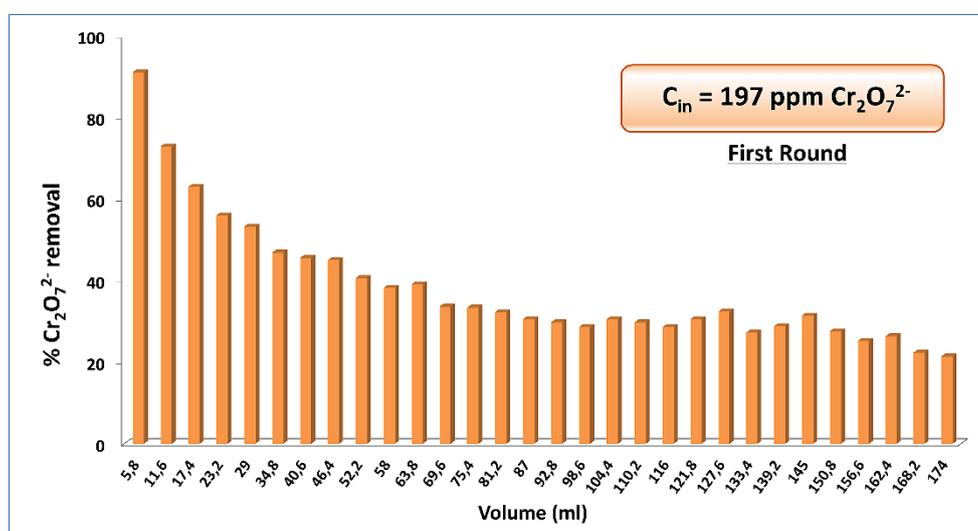
### 3.5. Μελέτες ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ συνεχούς ροής

Το Zr(IV) MOF παρουσίασε εξαιρετική ροφητική ικανότητα, με μεγάλη χωρητικότητα και μικρό χρόνο ανταπόκρισης για τα ιόντα  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Για τον λόγο αυτό, λαμβάνοντας υπόψιν και την δυνατότητα της αναγέννησης του υλικού, εκτελέσθηκαν πειράματα ρόφησης συνεχούς ροής σε στήλη, προσομοιάζοντας βιομηχανικής κλίμακας μελέτες. Το εμπόδιο της δημιουργίας αιωρήματος του υλικού σε νερό ξεπεράστηκε με την μετασυνθετική τροποποίηση του αποπρωτονιωμένου Zr(IV) MOF σε μορφή σφαιριδίων, με χρήση αλγινικού ασβεστίου (CA), σε γραμμομοριακή αναλογία MOF/CA : 8,5/1. Η στήλη πληρώθηκε με άμμο σίλικας και το διάλυμα των  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  είχε συγκέντρωση 197 ppm.

Η στατική φάση της στήλης αποτελούταν από 424mg σφαιριδίων και 8,5g άμμου, καταλαμβάνοντας συνολικό ύψος 16,5cm. Ο όγκος της κλίνης υπολογίσθηκε ως 5,775ml, και σε αυτήν διερχόντουσαν ίσοι όγκοι διαλύματος  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , με ροή περίπου 1,1ml / min. Πριν την έναρξη των πειραμάτων ρόφησης, το υλικό χρειάστηκε να ενεργοποιηθεί για μία και μοναδική φορά, με χρήση 10ml διαλύματος HCl 4M. Το οξύ

διέρχεται από την στήλη και ενεργοποιεί τα σφαιρίδια του Zr(IV) MOF, πρωτονιώνοντας το πλέγμα, ώστε να βελτιωθεί η ροφητική του ικανότητα.

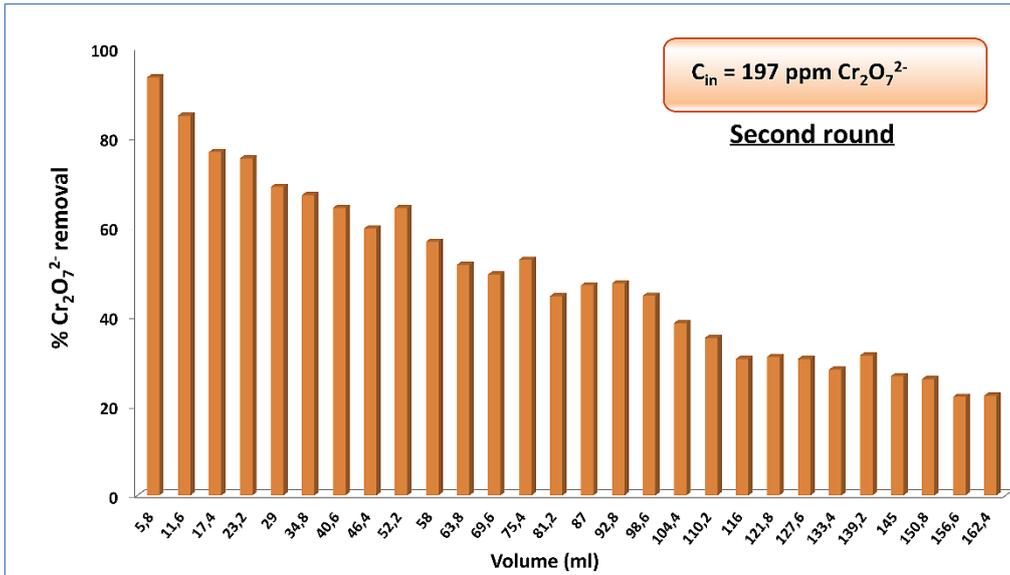
Στον πρώτο κύκλο ρόφησης υπό συνεχή ροή, διήλθαν 29 όγκοι κλίνης μέχρις κορεσμού του υλικού και τα αποτελέσματα, που υπολογίστηκαν με φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού, με την μέθοδο DPC, ήταν ικανοποιητικά. Παρ' όλα αυτά, δεν μπορούσαν να προσαρμοστούν σε κάποιο μοντέλο, και έτσι παρουσιάζονται ποσοστιαία (εικόνα 81).



Εικόνα 81: Πρώτος κύκλος ρόφησης Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> – Ποσοστιαία αποτελέσματα

Ο κορεσμός του υλικού παρατηρήθηκε στο σημείο που απομακρύνεται περίπου το 21% του ρύπου. Για την αναγέννηση του υλικού και εκρόφηση του ρύπου διήλθαν 25 ml διαλύματος HCl 4M και ακολούθησαν 100 ml απεσταγμένου νερού για έκπλυση και απομάκρυνση της περίσσειας του οξέος.

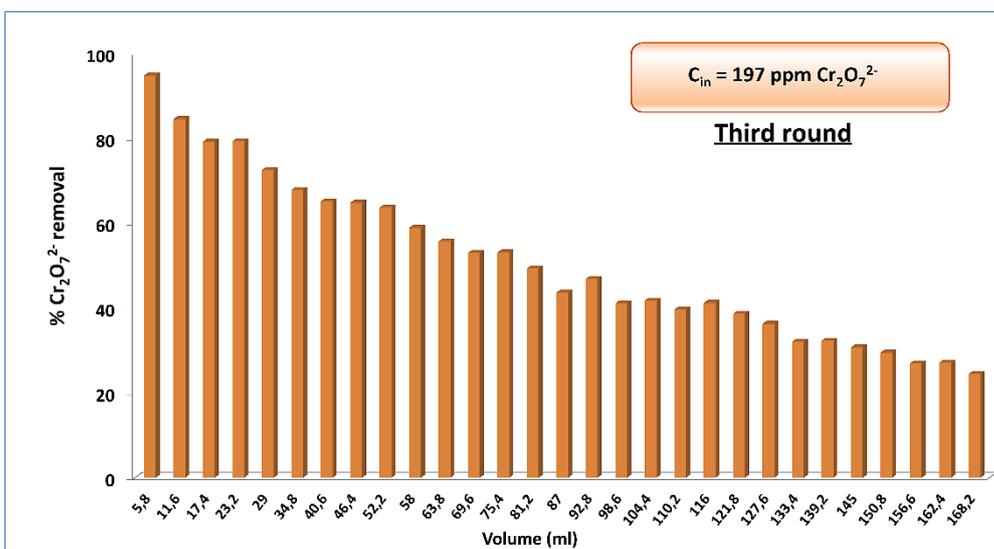
Στον δεύτερο κύκλο ρόφησης υπό συνεχή ροή, διήλθαν από τη στήλη 28 όγκοι κλίνης, με παρόμοια αποτελέσματα, καθώς ο κορεσμός παρατηρείται πάλι στο ίδιο σημείο, όπου δηλαδή απομακρύνεται το 22% του ρύπου. Τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν εκ νέου φασματοσκοπικά (εικόνα 82).



Εικόνα 82: Δεύτερος κύκλος ρόφησης Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> – Ποσοστιαία αποτελέσματα

Η διαδικασία αναγέννησης του υλικού επαναλήφθηκε και η έκπλυση και απομάκρυνση του οξέος έγινε και πάλι με 100ml H<sub>2</sub>O. Η διαδικασία είναι ίδια κάθε φορά, ώστε να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα.

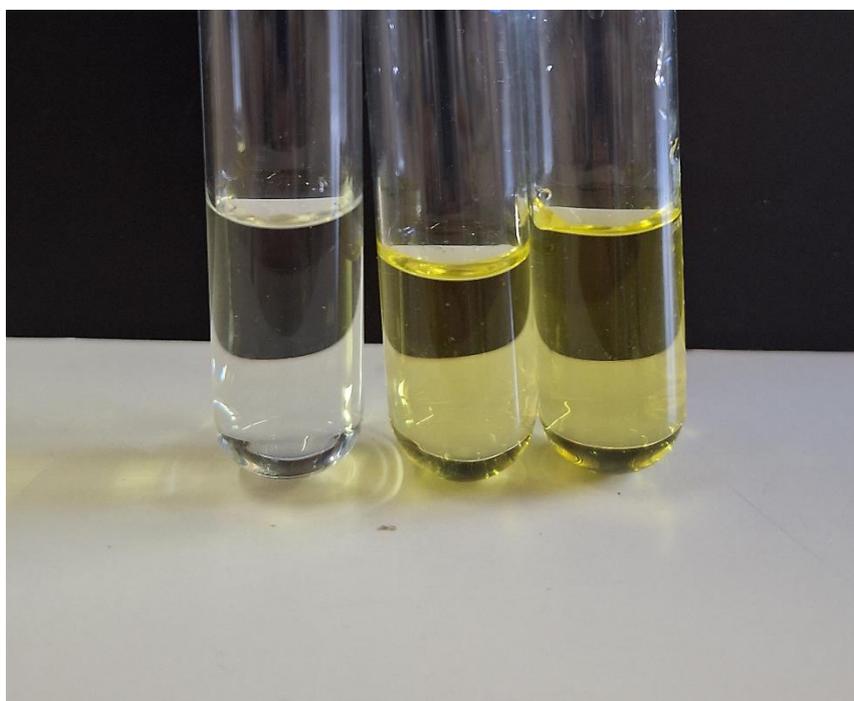
Ο τρίτος και τελευταίος κύκλος ρόφησης επιβεβαιώνει την αποτελεσματικότητα του Zr(IV) MOF ως ροφητή βαρέων μετάλλων, καθώς και την δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής του για πληθώρα μετρήσεων. Τα αποτελέσματα ήταν εξίσου ικανοποιητικά και παρουσιάζονται ποσοστιαία (εικόνα 83).



Εικόνα 83: Τρίτος κύκλος ρόφησης Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> – Ποσοστιαία αποτελέσματα

Τα σφαιρίδια του Zr(IV) MOF απομάκρυναν και πάλι με επιτυχία τον ρύπο και στους 29 όγκους κλίνης που διήλθαν. Ο κορεσμός επήλθε στο 23% της απομάκρυνσης και δεν πραγματοποιήθηκε τέταρτος κύκλος ρόφησης. Αυτό συνέβη καθώς κατά την εκρόφηση για τρίτη φορά, η δομή των σφαιριδίων κατέρρευσε αλλά και η κρυσταλλικότητα του πλέγματος καταστρεφόταν.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως το σημείο κορεσμού του υλικού σε κάθε κύκλο μπορούσε να υπολογισθεί, κατά προσέγγιση, οπτικά, αφού το διάλυμα των  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  που έρεε από την στήλη στην αρχή αποχρωματιζόταν (99% απομάκρυνση), ενώ στο σημείο κορεσμού είχε το ίδιο περίπου χρώμα με το αρχικό (23% απομάκρυνση) (εικόνα 84).



Εικόνα 84: Βέλτιστη ρόφηση και αποχρωματισμός του αρχικού διαλύματος (αριστερά), σημείο κορεσμού (κέντρο), αρχικό διάλυμα  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ιόντων (δεξιά)

### **3.6. Συγκριση ιδιοτήτων ρόφησης Cr(VI) του Zr(IV) MOF με άλλα υλικά στη Βιβλιογραφία**

Σε αυτό το σημείο θα ήταν χρήσιμο να γίνει μία σύντομη σύγκριση του Zr(IV) MOF με άλλα υλικά που διαθέτουν αντίστοιχες ιδιότητες ρόφησης στη βιβλιογραφία. Η ρόφηση Cr(VI) και ιδιαίτερα των  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  αποτελεί σύνηθες ερευνητικό αντικείμενο στην κατηγορία των MOFs, με δεκάδες υλικά να έχουν αναπτυχθεί για αυτό τον σκοπό.

Στους πίνακες παρακάτω παρουσιάζονται τα βασικά ροφητικά χαρακτηριστικά διάφορων υλικών που μελετήθηκαν για την απομάκρυνση ιόντων  $\text{CrO}_4^{2-}$  και  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Φαίνεται πως τα υλικά που εφαρμόστηκαν στην περίπτωση των  $\text{CrO}_4^{2-}$  είναι λιγότερα, με το Zr(IV) MOF να εμφανίζει ικανοποιητική ικανότητα ρόφησης (πίνακας 1). Επίσης, διαθέτει γρήγορη κινητική και είναι αποτελεσματικό σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών pH, χαρακτηριστικά τα οποία εκλείπουν σε πολλά από τα υλικά που έχουν μελετηθεί μέχρι τώρα. Τέλος, χαρακτηρίζεται και από σχετικά καλή εκλεκτικότητα έναντι ανταγωνιστικών ιόντων τα οποία συναντώνται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα πραγματικά λύματα Cr(VI).

Στην απομάκρυνση  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  το Zr(IV) MOF υπερτερεί σε σύγκριση με τα περισσότερα υλικά που έχουν διερευνηθεί έως και σήμερα. Το βασικό πλεονέκτημα του υλικού που έχει μελετηθεί στην παρούσα διατριβή, αποτελεί ο εξαιρετικά γρήγορος χρόνος επίτευξης της ισορροπίας, αλλά και η ικανοποιητική χωρητικότητα του πολυμερούς προς τα ιόντα αυτά (πίνακας 2). Παράλληλα, διαθέτει και μεγάλη εκλεκτικότητα έναντι ανταγωνιστικών ιόντων τα οποία συναντώνται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα πραγματικά λύματα Cr(VI). Φυσικά σημαντικό προσόν είναι και η χρήση του υλικού σε πειράματα συνεχούς ροής, χαρακτηριστικό σπάνιο για αντίστοιχα αυτού του πεδίου.

Ροφητής	Χωρητικότητα (mg/g)	Χρόνος Ισορροπίας	Εύρος pH	Εκλεκτικότητα Εναντίων.	Επαναχρησιμοποίηση	Πειράματα υπό ροή	Αναφορές
Al-MOF-1	249	3 min	3-10	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N.A.	N.A.	[47]
SLUG-21	60	48 h	N.A.	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	N.A.	N.A.	[69]
1-NO <sub>3</sub>	37	N.A.	N.A.	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	N.A.	N.A.	[70]
TMU-30	145	10 min	2-9	Variuos cations & anions	N.A.	N.A.	[71]
MOR-2	263,9	1 min	2-9	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Επαναχρησιμοποιήσιμο	N.A.	[9]
<b>Zr(IV) MOF</b>	49,7	15 min	0-11	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Επαναχρησιμοποιήσιμο	N.A.	Παρούσα εργασία

Πίνακας 1: Βιβλιογραφική σύγκριση του Zr(IV) MOF με άλλα MOFs, για τη ρόφηση ιόντων CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

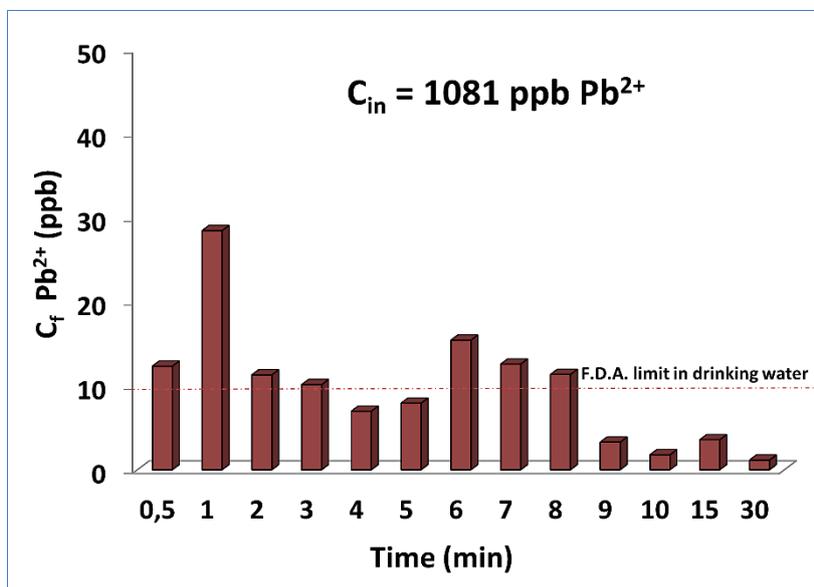
Ροφητής	Χωρητικότητα (mg/g)	Χρόνος Ισορροπίας	Εύρος pH	Εκλεκτικότητα Εναντίων.	Επαναχρησιμοποίηση	Πειράματα υπό ροή	Αναφορές
BUT-39	215	1 min	1-10	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , etc.	N.A.	N.A.	[72]
MONT-1	230	24 h	N.A.	N.A.	Επαναχρησιμοποιήσιμο	N.A.	[48]
ZJU-101	245	10 min	N.A.	Αλογόνα, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	N.A.	N.A.	[73]
FIR-54	103	30 min	N.A.	N.A.	Επαναχρησιμοποιήσιμο	N.A.	[74]
MOR-1-HA	248	3 min	2-8	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Επαναχρησιμοποιήσιμο	Ναι	[75]
1-SO <sub>4</sub>	166	72 h	N.A.	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Επαναχρησιμοποιήσιμο	N.A.	[76]
<b>Zr(IV) MOF</b>	240	10 min	0-11	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ,	Επαναχρησιμοποιήσιμο	Ναι	Παρούσα εργασία

Πίνακας 2 : Βιβλιογραφική σύγκριση του Zr(IV) MOF με άλλα πολυμερή, για τη ρόφηση ιόντων Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>

### 3.7. Μελέτες ρόφησης Pb<sup>2+</sup> διαλείποντος έργου

#### 3.7.1. Κινητική μελέτη ρόφησης Pb<sup>2+</sup>.

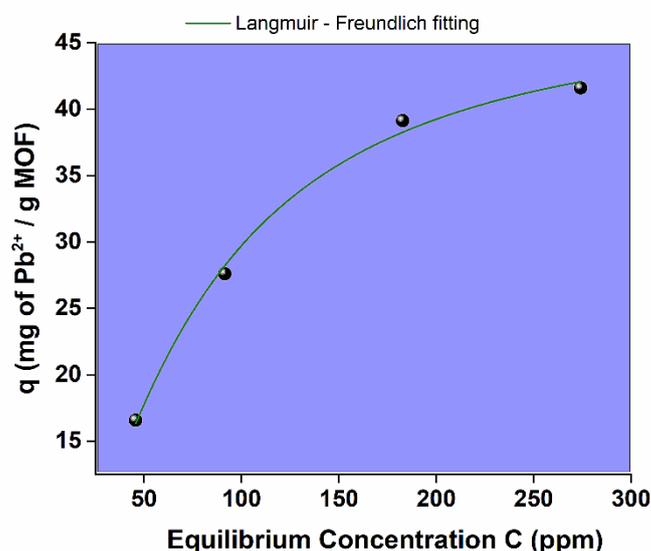
Για την μελέτη της ικανότητας ρόφησης του Pb<sup>2+</sup> από την αποπρωτονιωμένη μορφή του Zr(IV) MOF, διενεργήθηκαν, αρχικά, πειράματα κινητικής ρόφησης. Η πρώτη αυτή μελέτη έδειξε πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα, τα οποία μετρήθηκαν με χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης. Το υλικό αναδευόταν σε διάλυμα Pb<sup>2+</sup> για 1 έως 30 λεπτά και απομάκρυνε τον ρύπο σε μεγάλο βαθμό, κατεβαίνοντας μάλιστα κάτω από το όριο των 10 ppb στο πόσιμο νερό, που έχει θεσμοθετηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση, σε μόλις 10 λεπτά (εικόνα 85). Αυτός θεωρήθηκε και ο βέλτιστος χρόνος ανάδευσης για τα πειράματα που ακολούθησαν. Λόγω της ταχύτητας της ρόφησης, τα αποτελέσματα δεν μπορούσαν να παρουσιαστούν με κάποιο κινητικό μοντέλο. Έτσι, στο παρακάτω γράφημα φαίνονται οι τελικές συγκεντρώσεις Pb<sup>2+</sup>, μετά τη ρόφηση, ενώ σηματοδοτείται και το κατώτερο όριο συγκέντρωσης Pb<sup>2+</sup> στο πόσιμο νερό.



Εικόνα 85: Η κινητική της ρόφησης του Pb<sup>2+</sup> από την αποπρωτονιωμένη μορφή του Zr(IV) MOF

### 3.7.2. Μελέτη ισόθερμου ρόφησης Pb<sup>2+</sup>

Για τη μελέτη ισόθερμου ρόφησης για την αποπρωτονιωμένη μορφή του Zr(IV) MOF και τον προσδιορισμό της χωρητικότητάς του σε ιόντα Pb<sup>2+</sup>, εκτελέστηκαν πειράματα διαλείποντος έργου σε συγκεντρώσεις Pb<sup>2+</sup> 45ppm έως και 274ppm. Η χωρητικότητα του υλικού, έπειτα από μετρήσεις με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, αποδείχτηκε μικρή για τα ιόντα Pb<sup>2+</sup>, όπου σε χρόνο ανάδευσης 10 λεπτών, σε τιμή pH=5, το πολυμερές ρόφησε περίπου 48 mg/g. Τα αποτελέσματα της ισόθερμου ρόφησης προσομοιάζονται με το μοντέλο Sips (εικόνα 86), το οποίο αναφέρθηκε προηγουμένως.



Εικόνα 86: Η ισόθερμος ρόφησης Pb<sup>2+</sup> από την αποπρωτονιωμένη μορφή του Zr(IV) MOF.  $R^2 = 0,9894$ ,  $q_m = 47,93965 \pm 4,3$  mg/g,  $b = 0,014 \pm 2,1 \times 10^{-3}$ ,  $n = 0,68 \pm 0,13$

Τα χαμηλά ποσοστά ρόφησης πιθανώς να αντιστοιχούν στην αδύναμη συνδεσιμότητα των ιόντων Pb<sup>2+</sup> πάνω στις ομάδες S του πλέγματος. Αυτό εξηγείται καθώς ο Pb δεν είναι μαλακό οξύ, αλλά καταγράφεται βιβλιογραφικά ως ενδιάμεσο [77], [78].

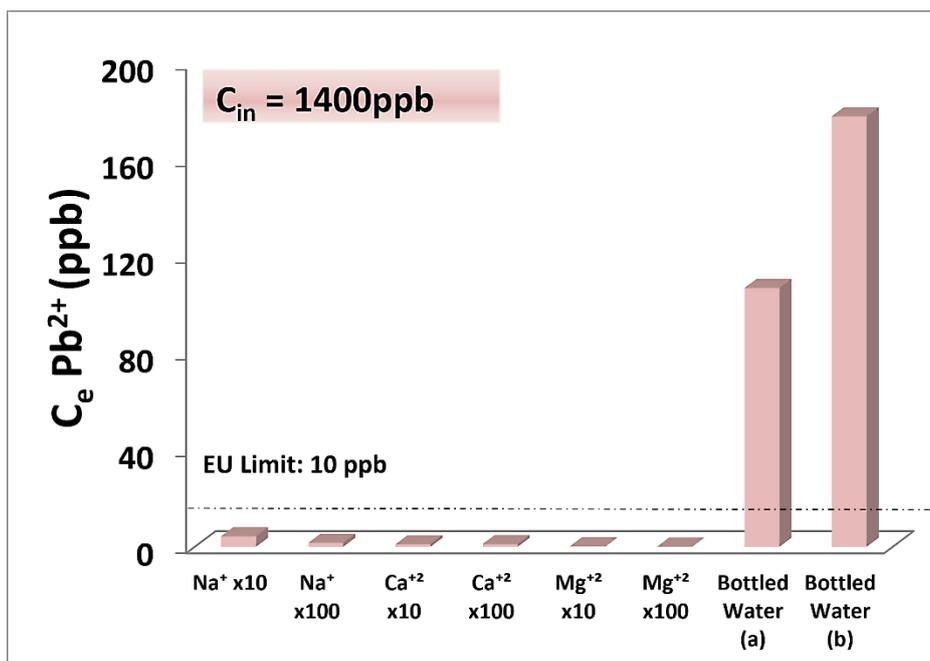
### **3.7.3. Μελέτη εκλεκτικής ρόφησης Pb<sup>2+</sup>.**

Η διατήρηση της ροφητικής ικανότητας του υλικού για το μόλυβδο παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων, ήταν το τελευταίο αντικείμενο που μελετήθηκε. Αναλογιζόμενοι την ύπαρξη πολυάριθμων ιόντων, θετικά και αρνητικά φορτισμένων, σε πραγματικά λύματα Pb<sup>2+</sup>, είναι βασική και πάλι προϋπόθεση η εκλεκτικότητα του υλικού για τη χρήση του σε διεργασίες απορρύπανσης. Για το σκοπό αυτό διενεργήθηκαν πειράματα ρόφησης Pb<sup>2+</sup> παρουσίας των ανταγωνιστικών Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> και Ca<sup>2+</sup> ιόντων, σε περίσσεια 10 και 100 φορές μεγαλύτερη από αυτήν του αρχικού ρύπου (1,4 ppm). Τα αποτελέσματα των ροφήσεων, που υπολογίσθηκαν με χρήση φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, ήταν ικανοποιητικά, πιστοποιώντας την εκλεκτική ρόφηση του πλέγματος. Μάλιστα, το πολυμερές απομάκρυνε σχεδόν κάθε ίχνος ιόντων Pb<sup>2+</sup>, με τελικές συγκεντρώσεις κατώτερες του επιτρεπόμενου ορίου στο πόσιμο νερό, στην Ευρωπαϊκή Ένωση.

Επιπλέον, η μελέτη εκλεκτικότητας έγινε και σε δύο δείγματα εμφιαλωμένου νερού τα οποία περιέχουν πολυάριθμα κατιόντα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις το καθένα. Ενθαρρυντικά, αλλά όχι τόσο ικανοποιητικά ήταν και τα αποτελέσματα στα πραγματικά δείγματα νερού όπου το υλικό ρόφησε περίπου το 80% της συγκέντρωσης του ρύπου, μέσα σε περίσσεια πολλών ανταγωνιστικών ιόντων (εικόνα 87). Συγκεκριμένα, για τα δείγματα εμφιαλωμένου νερού ισχύει:

Εμφιαλωμένο δείγμα (α) Ca<sup>2+</sup> 101mg/L, Mg<sup>2+</sup> 1,54mg/L, Na<sup>+</sup> 1,53mg/L, K<sup>+</sup> 0,62mg/L, ολική σκληρότητα (σε CaCO<sub>3</sub>) 251,4mg/L.

Εμφιαλωμένο δείγμα (β) Ca<sup>2+</sup> 69,2mg/L, Mg<sup>2+</sup> 1,26mg/L, Na<sup>+</sup> 2,11mg/L, K<sup>+</sup> 0,6mg/L, ολική σκληρότητα (σε CaCO<sub>3</sub>) 178mg/L



Εικόνα 87: Εκλεκτική ρόφηση ιόντων  $\text{Pb}^{2+}$  από την αποπρωτονιωμένη μορφή του Zr(IV) MOF, παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων και σε πραγματικά δείγματα νερού. *Bottled water (a)*  $\text{Ca}^{2+}$  101mg/L,  $\text{Mg}^{2+}$  1,54mg/L,  $\text{Na}^+$  1,53mg/L,  $\text{K}^+$  0,62mg/L, ολική σκληρότητα (σε  $\text{CaCO}_3$ ) 251,4mg/L. *Bottled water (b)*  $\text{Ca}^{2+}$  69,2mg/L,  $\text{Mg}^{2+}$  1,26mg/L,  $\text{Na}^+$  2,11mg/L,  $\text{K}^+$  0,6mg/L, ολική σκληρότητα (σε  $\text{CaCO}_3$ ) 178mg/L

### 3.8. Σύγκριση ιδιοτήτων ρόφησης $\text{Pb}^{2+}$ από το Zr(IV) MOF με άλλα υλικά στη Βιβλιογραφία

Οι μελέτες ρόφησης  $\text{Pb}^{2+}$  σε διαφορετικές τιμές pH δεν ήταν ικανοποιητικές, πιθανότατα καθώς η ρόφηση παρεμποδίζεται λόγω πρωτονίωσης του υλικού σε όξινο περιβάλλον. Σε συνδυασμό με τη χαμηλή χωρητικότητα του υλικού σε ιόντα  $\text{Pb}^{2+}$ , οι μελέτες ρόφησης σε πειράματα συνεχούς ροής, ήταν περιορισμένες. Συνεπώς, και σε αυτήν την περίπτωση, θα ήταν εξίσου χρήσιμη η βιβλιογραφική σύγκριση του Zr(IV) MOF με διάφορα υλικά, ως προς τα χαρακτηριστικά ρόφησης τους. Παρ' ότι η χωρητικότητα του υλικού σε ιόντα  $\text{Pb}^{2+}$  δεν είναι μεγάλη, η ταχύτατη κινητική της ρόφησης, καθώς και η εκλεκτικότητα του πλέγματος έναντι ανταγωνιστικών ιόντων, είναι τα βασικότερα χαρακτηριστικά του υλικού, που το καθιστούν συγκρίσιμο με αυτά τις βιβλιογραφίας.

Ροφητής	Χωρητικότητα (mg/g)	Χρόνος Ισορροπίας	Εύρος pH	Εκλεκτικότητα Εναντίων.	Επαναχρησιμοποίηση	Αναφορές
KMS-1	377	5 min	3-9	Αλκάλια, αλκαλικές γαίες	Επαναχρησιμοποίησιμο	[68]
DUT-67	38,2	24 h	N.A.	N.A.	Επαναχρησιμοποίησιμο	[79]
MIL-101 (Cr)	15,78	15 min	2-6	Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	N.A.	[80]
ED-MIL-101	81,09	15 min	2-6	Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	Επαναχρησιμοποίησιμο	[80]
Zn-MOF	613,5	7 min	3-6	Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	Επαναχρησιμοποίησιμο	[81]
TMU-5	251	5 min	4-8	N.A.	N.A.	[82]
<b>Zr(IV) MOF</b>	240	10 min	7	Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup>	Επαναχρησιμοποίησιμο	Παρούσα εργασία

Πίνακας 3: Βιβλιογραφική σύγκριση του Zr(IV) MOF με άλλα πολυμερή, για τη ρόφηση ιόντων Pb<sup>2+</sup>

### **3.9. Μηχανισμοί ρόφησης ιόντων Cr<sup>6+</sup> και Pb<sup>2+</sup> από το Zr(IV) MOF**

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η ροφητική ικανότητα του Zr(IV) MOF είναι παραπάνω από ικανοποιητική. Πώς όμως πραγματοποιείται η ρόφηση των ιόντων CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> και Pb<sup>2+</sup>; Το πορώδες του Zr(IV) MOF και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις είναι τρόποι που θα μπορούσαν να εξηγήσουν τη διαδικασία αυτή.

Συγκεκριμένα, το υλικό που χρησιμοποιείται για την ρόφηση των CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, είναι στην αποπρωτονιωμένη του μορφή. Κατά συνέπεια, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ρύπου και ροφητή είναι σχεδόν μηδαμινές, καθώς επίσης όλες οι μελέτες ρόφησης CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> διενεργήθηκαν σε περιβάλλον με ουδέτερο pH. Η ρόφηση των CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> πραγματοποιείται εντός των πόρων του πλέγματος. Από το λογισμικό PoreBlazer υπολογίστηκε πως το μέγεθος των πόρων του Zr(IV) MOF είναι περίπου 6Å, ενώ από την βιβλιογραφία είναι γνωστό πως η ακτίνα των ιόντων CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> δεν ξεπερνά τα 2,6Å

[83]. Αυτό επαληθεύεται και από τις μετρήσεις τις ειδικής επιφάνειας πριν και μετά τη ρόφηση (βλ. εικόνα 60). Οι μεταβολές στη τιμή που υπολογίζονται με την μέθοδο B.E.T., είναι τόσο μεγάλες, που υποδεικνύουν και την εντός των πόρων ρόφηση του ρύπου.

Ακόμη, η ρόφηση των  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  πραγματοποιείται και εντός των πόρων του Zr(IV) MOF, αλλά και ηλεκτροστατικά. Η μεγάλη διαφορά στην τιμή της ειδικής επιφάνειας μετά τη ρόφηση, και πάλι επιβεβαιώνει πως ο ρύπος αποθηκεύεται εντός των πόρων του πλέγματος. Επίσης, από τη μελέτη ζ δυναμικού του Zr(IV) MOF, γνωρίζουμε πως η επιφάνεια του πλέγματος είναι θετικά φορτισμένη ( $\zeta$  potential = 40,2mV). Αυτό σημαίνει πως ομάδες του υποκαταστάτη του υλικού, όπως τα N των αμινομάδων, είναι εξίσου θετικά φορτισμένα. Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ του θετικά φορτισμένου MOF και των αρνητικά φορτισμένων ιόντων  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , αποτελούν έναν δεύτερο μηχανισμό ρόφησης.

Τέλος, η μειωμένη συνδεσιμότητα του πλέγματος δημιουργεί κενές τερματικές θέσεις που καταλαμβάνονται από υδροξυλομάδες ή νερά. Η αντικατάσταση των ομάδων αυτών με τα προς ρόφηση ιόντα, αποτελεί έναν ακόμα μηχανισμό απομάκρυνσης του  $\text{Cr}^{6+}$ .

Όσον αφορά τη ρόφηση των ιόντων  $\text{Pb}^{2+}$ , αυτή πραγματοποιείται από την αποπρωτονιωμένη μορφή του Zr(IV) MOF. Σύμφωνα με τη θεωρία HSAB που έχει ήδη αναφερθεί, ο  $\text{Pb}^{2+}$  ως σχετικώς μαλακό οξύ, προτιμά να δημιουργεί δεσμούς ένταξης με μαλακές βάσεις – δότες, όπως το S του υποκαταστάτη. Ο πενταμελής δακτύλιος που θεωρητικά δημιουργείται με την χηλική πρόσδεση του  $\text{Pb}^{2+}$ , μεταξύ του ρύπου, των αλειφατικών ανθράκων της πλευρικής αλυσίδας του υποκαταστάτη, του S και του N, μαρτυρά ένα σταθερό περιβάλλον ένταξης, που ευνοεί την πρόσδεση του  $\text{Pb}^{2+}$  σε αυτήν την θέση.

# **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

## 4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διατριβή συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε ο νέος οργανικός υποκαταστάτης  $H_2MTATP$  και ένα νέο μεταλλο-οργανικό πλέγμα  $Zr(IV)$ , με τον συγκεκριμένο υποκαταστάτη, με τύπο  $Zr_6O_4(OH)_{6,88}(H_2O)_{2,88}(L)_{4,56}$  διαλύτες. Απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε επίσης και η αποπρωτονιωμένη μορφή του  $Zr(IV)$  MOF με την οποία διεξήχθησαν πολλές μελέτες ρόφησης. Τέλος, απομονώθηκαν και το  $Zr(IV)$  MOF με ανταλλαγμένους διαλύτες για διάφορους χαρακτηρισμούς, αλλά και το  $Zr(IV)$  MOF σε μορφή σφαιριδίων με αλγινικό ασβέστιο, για μελέτες ρόφησης συνεχούς ροής. Το υλικό μελετήθηκε για τη ροφητική του ικανότητα στα ιόντα  $CrO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  και  $Pb^{2+}$ . Στην περίπτωση των  $Cr_2O_7^{2-}$  ιόντων, το υλικό χρησιμοποιήθηκε όπως συντίθεται, ενώ για τα  $CrO_4^{2-}$  και  $Pb^{2+}$  χρησιμοποιήθηκε η αποπρωτονιωμένη του μορφή.

Το  $Zr(IV)$  MOF είναι εξαιρετικά κρυσταλλικό, όπως αποδείχθηκε από την περίθλαση ακτίνων-Χ σκόνης. Οι πλευρικές αλυσίδες του υποκαταστάτη προκαλούν ατέλειες στο πλέγμα, που θα οδηγούν στη σύνθεση MOF με μειωμένη συνδεσιμότητα και πλειάδα τερματικών ομάδων  $OH$  ή  $H_2O$ , λόγω στερικών παρεμποδίσεων μεταξύ των υποκαταστατών. Έτσι, προκύπτει ένα  $Zr(IV)$  MOF, με ικανότητα ρόφησης τοξικών βαρέων μετάλλων, τόσο στις τερματικές θέσεις, όσο και στις χαρακτηριστικές ομάδες.

Πράγματι, το  $Zr(IV)$  MOF αποδείχθηκε εξαιρετικός ροφητής ιόντων  $Cr^{6+}$ . Η γρήγορη κινητική (10 λεπτά) και η μεγάλη χωρητικότητα στα  $Cr_2O_7^{2-}$  ιόντα (239 mg  $Cr_2O_7^{2-}$  / g MOF) είναι χαρακτηριστικά παραδείγματα της ικανότητας ρόφησης του. Αντίστοιχα και στα  $CrO_4^{2-}$  το MOF ανταποκρίνεται βέλτιστα, με εξίσου γρήγορη κινητική (15 λεπτά) και ικανοποιητική χωρητικότητα (49,7 mg  $CrO_4^{2-}$ /g MOF). Η απόδοση του ροφητή παρουσίας πλειάδας ανταγωνιστικών ιόντων υπερβαίνει διαφόρων άλλων υλικών. Συμπληρωματικά, το πλέγμα φάνηκε ικανό να απομακρύνει τον ρύπο σε διάφορες τιμές pH, από πολύ όξινα σε αλκαλικά περιβάλλοντα. Η αναγέννηση του υλικού έδωσε το έναυσμα για μελέτες συνεχούς ροής, στις οποίες το MOF ανταποκρινόταν για τρεις κύκλους ρόφησης  $Cr_2O_7^{2-}$ .

Η αποπρωτονιωμένη μορφή του  $Zr(IV)$  MOF είχε σχετικά καλή απόδοση στην ρόφηση ιόντων  $Pb^{2+}$ . Η γρήγορη κινητική της ρόφησης έδειξε πως το πλέγμα απομάκρυνε σχεδόν ποσοτικά τον ρύπο, ενώ οι μελέτες διεκπεραιώθηκαν σε τιμή pH=7. Για άλλη μια φορά, το πλέγμα αποδείχθηκε ικανό να ροφήσει εκλεκτικά τον  $Pb^{2+}$  ανάμεσα σε διάφορα ανταγωνιστικά ιόντα, και παρουσίασε χωρητικότητα στα 47,9 mg  $Pb^{2+}$ /g MOF.

Ο νεοσυντιθέμενος υποκαταστάτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση πλειάδας νέων μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων. Άξια προσοχής θα είναι τα MOFs

Λανθανιδίων, μέταλλα με τα οποία θα μπορεί να συνδυαστεί ο υποκαταστάτης προς σύνθεση νέων υλικών με ιδιότητες φωταύγειας αλλά ικανότητες ρόφησης ιόντων τοξικών βαρέων μετάλλων.

Η χαρακτηριστική ομάδα  $-SCH_3$  που φέρει ο υποκαταστάτης επιτρέπει στην επέκταση της εφαρμογής της θεωρίας σκληρών και μαλακών οξέων και βάσεων στη ρόφηση και άλλων μεταλλοϊόντων, όπως ο Hg, το Pd και ο Pt. Μάλιστα η δυνατότητα χρήσης του υλικού σε πειράματα ρόφησης συνεχούς ροής διευρύνει τον ορίζοντα εφαρμογών του στη βιομηχανική κλίμακα.

# **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

## 4. Βιβλιογραφία

- [1] C. Jeong *et al.*, “A review on metal-organic frameworks for the removal of hazardous environmental contaminants,” *Sep Purif Technol*, vol. 305, no. August 2022, p. 122416, 2023, doi: 10.1016/j.seppur.2022.122416.
- [2] H. Lin *et al.*, “Recent advance of macroscopic metal-organic frameworks for water treatment: A review,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 36, no. December 2022, p. 102564, 2023, doi: 10.1016/j.surfin.2022.102564.
- [3] M. A. Hashim, S. Mukhopadhyay, J. N. Sahu, and B. Sengupta, “Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater,” *J Environ Manage*, vol. 92, no. 10, pp. 2355–2388, 2011, doi: 10.1016/j.jenvman.2011.06.009.
- [4] M. Beydaghdari, F. H. Saboor, A. Babapoor, and M. Asgari, “Recent Progress in Adsorptive Removal of Water Pollutants by Metal-Organic Frameworks,” *ChemNanoMat*, vol. 8, no. 2. John Wiley and Sons Inc, Feb. 01, 2022. doi: 10.1002/cnma.202100400.
- [5] A. S. Abdelmoaty, S. T. El-Wakeel, N. Fathy, and A. A. Hanna, “High Performance of UiO-66 Metal–Organic Framework Modified with Melamine for Uptaking of Lead and Cadmium from Aqueous Solutions,” *J Inorg Organomet Polym Mater*, vol. 32, no. 7, pp. 2557–2567, Jul. 2022, doi: 10.1007/s10904-022-02326-9.
- [6] D. Evangelou, A. Pournara, C. Tziasiou, E. Andreou, G. S. Armatas, and M. J. Manos, “Robust Al<sup>3+</sup> MOF with Selective As(V) Sorption and Efficient Luminescence Sensing Properties toward Cr(VI),” *Inorg Chem*, vol. 61, no. 4, pp. 2017–2030, Jan. 2022, doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c03199.
- [7] “Synthesis, Morphology and Lead Ion Adsorption Properties of Metal Organic Frameworks of Copper and Cobalt,” *Chem Sci J*, 2016, doi: 10.4172/2150-3494.1000113.
- [8] K. Shekhawat, S. Chatterjee, and B. Joshi, “ISSN 2320-5407 International Journal of Advanced Research (2015), Volume 3, Issue 7, 167-172,” 2015. [Online]. Available: <http://www.journalijar.com>
- [9] S. Rapti *et al.*, “All in one porous material: Exceptional sorption and selective sensing of hexavalent chromium by using a Zr<sup>4+</sup> MOF,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 5, no. 28, pp. 14707–14719, 2017, doi: 10.1039/c7ta04496h.
- [10] S. Prasad *et al.*, “Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: A sustainable approaches,” *Journal of Environmental Management*, vol. 285. Academic Press, May 01, 2021. doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112174.
- [11] S. S. Salih and T. K. Ghosh, “Highly efficient competitive removal of Pb(II) and Ni(II) by chitosan/diatomaceous earth composite,” *J Environ Chem Eng*, vol. 6, no. 1, pp. 435–443, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.jece.2017.12.037.

- [12] H. Zhao *et al.*, "Efficient and selective removal of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions by modified metal-organic frame materials," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 359, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.micromeso.2023.112632.
- [13] S. Li *et al.*, "Water Purification: Adsorption over Metal-Organic Frameworks," *Chin J Chem*, vol. 34, no. 2, pp. 175–185, 2016, doi: 10.1002/cjoc.201500761.
- [14] A. D. Pournara, S. Rapti, T. Lazarides, and M. J. Manos, "A dithiocarbamate-functionalized Zr<sup>4+</sup>MOF with exceptional capability for sorption of Pb<sup>2+</sup> in aqueous media," *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 4, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105474.
- [15] G. Férey, "Hybrid porous solids: Past, present, future," *Chem Soc Rev*, vol. 37, no. 1, pp. 191–214, Dec. 2008, doi: 10.1039/b618320b.
- [16] N. N. M. Ishak, N. N. M. Khiruddin, N. Nasri, and T. B. S. A. Ravoof, "Metal-Organic Frameworks (MOFs)," in *Engineering Materials*, Springer Science and Business Media B.V., 2021, pp. 105–146. doi: 10.1007/978-3-030-62761-4\_5.
- [17] J. H. Cavka *et al.*, "A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability," *J Am Chem Soc*, vol. 130, no. 42, pp. 13850–13851, Oct. 2008, doi: 10.1021/ja8057953.
- [18] A. O. Ibrahim, K. A. Adegoke, R. O. Adegoke, Y. A. AbdulWahab, V. B. Oyelami, and M. O. Adesina, "Adsorptive removal of different pollutants using metal-organic framework adsorbents," *J Mol Liq*, vol. 333, p. 115593, 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.115593.
- [19] C. Dey, T. Kundu, B. P. Biswal, A. Mallick, and R. Banerjee, "Crystalline metal-Organic frameworks (MOFs): Synthesis, structure and function," *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*, vol. 70, no. 1, pp. 3–10, 2014, doi: 10.1107/S2052520613029557.
- [20] A. Martinez Joaristi, J. Juan-Alcañiz, P. Serra-Crespo, F. Kapteijn, and J. Gascon, "Electrochemical synthesis of some archetypical Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Al<sup>3+</sup> metal organic frameworks," *Cryst Growth Des*, vol. 12, no. 7, pp. 3489–3498, Jul. 2012, doi: 10.1021/cg300552w.
- [21] C. Dey, T. Kundu, B. P. Biswal, A. Mallick, and R. Banerjee, "Crystalline metal-Organic frameworks (MOFs): Synthesis, structure and function," *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*, vol. 70, no. 1, pp. 3–10, 2014, doi: 10.1107/S2052520613029557.
- [22] J. Ru, X. Wang, F. Wang, X. Cui, X. Du, and X. Lu, "UiO series of metal-organic frameworks composites as advanced sorbents for the removal of heavy metal ions: Synthesis, applications and adsorption mechanism," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 208. Academic Press, Jan. 15, 2021. doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111577.
- [23] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "The chemistry and applications of metal-organic frameworks," *Science*, vol. 341, no. 6149. American Association for the Advancement of Science, 2013. doi: 10.1126/science.1230444.

- [24] C. Xu, R. Fang, R. Luque, L. Chen, and Y. Li, "Functional metal–organic frameworks for catalytic applications," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 388. Elsevier B.V., pp. 268–292, Jun. 01, 2019. doi: 10.1016/j.ccr.2019.03.005.
- [25] Q. Du *et al.*, "Preparation of modified zirconium-based metal-organic frameworks (Zr-MOFs) supported metals and recent application in environment: A review and perspectives," *Surfaces and Interfaces*, vol. 28. Elsevier B.V., Feb. 01, 2022. doi: 10.1016/j.surfin.2021.101647.
- [26] Y. Bai, Y. Dou, L. H. Xie, W. Rutledge, J. R. Li, and H. C. Zhou, "Zr-based metal-organic frameworks: Design, synthesis, structure, and applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 8. Royal Society of Chemistry, pp. 2327–2367, Apr. 21, 2016. doi: 10.1039/c5cs00837a.
- [27] J. X. Wang, J. Yin, O. Shekhah, O. M. Bakr, M. Eddaoudi, and O. F. Mohammed, "Energy Transfer in Metal-Organic Frameworks for Fluorescence Sensing," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 14, no. 8. American Chemical Society, pp. 9970–9986, Mar. 02, 2022. doi: 10.1021/acsami.1c24759.
- [28] T. K. Pal, "Metal-organic framework (MOF)-based fluorescence 'turn-on' sensors," *Materials Chemistry Frontiers*, vol. 7, no. 3. Royal Society of Chemistry, pp. 405–441, Dec. 09, 2022. doi: 10.1039/d2qm01070d.
- [29] H. D. Lawson, S. P. Walton, and C. Chan, "Metal-Organic Frameworks for Drug Delivery: A Design Perspective," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 6, pp. 7004–7020, Feb. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c01089.
- [30] S. Mallakpour, E. Nikkhoo, and C. M. Hussain, "Application of MOF materials as drug delivery systems for cancer therapy and dermal treatment," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 451. Elsevier B.V., Jan. 15, 2022. doi: 10.1016/j.ccr.2021.214262.
- [31] S. Mahajan and M. Lahtinen, "Recent progress in metal-organic frameworks (MOFs) for CO<sub>2</sub> capture at different pressures," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, no. 6. Elsevier Ltd, Dec. 01, 2022. doi: 10.1016/j.jece.2022.108930.
- [32] C. Xiao, J. Tian, Q. Chen, and M. Hong, "Water-stable metal-organic frameworks (MOFs): rational construction and carbon dioxide capture," *Chemical Science*. Royal Society of Chemistry, Jan. 10, 2024. doi: 10.1039/d3sc06076d.
- [33] H. W. Langmi, J. Ren, B. North, M. Mathe, and D. Bessarabov, "Hydrogen storage in metal-organic frameworks: A review," *Electrochim Acta*, vol. 128, pp. 368–392, May 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.10.190.
- [34] E. Mahmoud, "Recent advances in the design of metal–organic frameworks for methane storage and delivery," *Journal of Porous Materials*, vol. 28, no. 1, pp. 213–230, Feb. 2021, doi: 10.1007/s10934-020-00984-z.

- [35] J. Winarta *et al.*, "A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal-Organic Framework," *Cryst Growth Des*, vol. 20, no. 2, pp. 1347–1362, Feb. 2020, doi: 10.1021/acs.cgd.9b00955.
- [36] X. Liu, "Metal-organic framework UiO-66 membranes," *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, vol. 14, no. 2. Higher Education Press, pp. 216–232, Apr. 01, 2020. doi: 10.1007/s11705-019-1857-5.
- [37] D. Zou and D. Liu, "Understanding the modifications and applications of highly stable porous frameworks via UiO-66," *Materials Today Chemistry*, vol. 12. Elsevier Ltd, pp. 139–165, Jun. 01, 2019. doi: 10.1016/j.mtchem.2018.12.004.
- [38] M. Rubio-Martinez *et al.*, "Versatile, high quality and scalable continuous flow production of metal-organic frameworks," *Sci Rep*, vol. 4, Jun. 2014, doi: 10.1038/srep05443.
- [39] R. D. Wang *et al.*, "Functional Materials for Water Restoration: A 'Fish Cage' for Efficient Capture of Pb(II) Ions," *Langmuir*, vol. 39, no. 38, pp. 13688–13694, Sep. 2023, doi: 10.1021/acs.langmuir.3c01895.
- [40] B. Zeng, G. Lin, J. Li, W. Wang, Y. Li, and Z. Ding, "Ti-based MOF derived by functionalization for selective removal of Pb(II) and Hg(II) from aqueous media," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 290, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.mseb.2023.116337.
- [41] A. Margariti *et al.*, "Cu<sup>2+</sup> sorption from aqueous media by a recyclable Ca<sup>2+</sup> framework," *Inorg Chem Front*, vol. 4, no. 5, pp. 773–781, May 2017, doi: 10.1039/c6qi00542j.
- [42] A. D. Pournara *et al.*, "A Ca<sup>2+</sup> MOF combining highly efficient sorption and capability for voltammetric determination of heavy metal ions in aqueous media," *J Mater Chem A Mater*, vol. 7, no. 25, pp. 15432–15443, 2019, doi: 10.1039/c9ta03337h.
- [43] H. Zhang, D. Chen, H. Ma, and P. Cheng, "Real-Time Detection of Traces of Benzaldehyde in Benzyl Alcohol as a Solvent by a Flexible Lanthanide Microporous Metal-Organic Framework," *Chemistry - A European Journal*, vol. 21, no. 44, pp. 15854–15859, Oct. 2015, doi: 10.1002/chem.201502033.
- [44] H. Zhu, J. Yuan, X. Tan, W. Zhang, M. Fang, and X. Wang, "Efficient removal of Pb<sup>2+</sup> by Tb-MOFs: identifying the adsorption mechanism through experimental and theoretical investigations," *Environ Sci Nano*, vol. 6, no. 1, pp. 261–272, 2019, doi: 10.1039/c8en01066h.
- [45] H. R. Fu, N. Wang, J. H. Qin, M. Le Han, L. F. Ma, and F. Wang, "Spatial confinement of a cationic MOF: A SC-SC approach for high capacity Cr(vi)-oxyanion capture in aqueous solution," *Chemical Communications*, vol. 54, no. 82, pp. 11645–11648, 2018, doi: 10.1039/c8cc05990j.

- [46] A. D. Pournara *et al.*, "Highly efficient sorption and luminescence sensing of oxoanionic species by 8-connected alkyl-amino functionalized Zr<sup>4+</sup> MOFs," *Dalton Transactions*, vol. 51, no. 45, pp. 17301–17309, Oct. 2022, doi: 10.1039/d2dt02848d.
- [47] D. Evangelou, A. Pournara, C. Tziassiou, E. Andreou, G. S. Armatas, and M. J. Manos, "Robust Al<sup>3+</sup> MOF with Selective As(V) Sorption and Efficient Luminescence Sensing Properties toward Cr(VI)," *Inorg Chem*, vol. 61, no. 4, pp. 2017–2030, Jan. 2022, doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c03199.
- [48] B. Ding *et al.*, "A unique multi-functional cationic luminescent metal-organic nanotube for highly sensitive detection of dichromate and selective high capacity adsorption of Congo red," *RSC Adv*, vol. 6, no. 40, pp. 33888–33900, 2016, doi: 10.1039/c6ra03576k.
- [49] J. E. Mondloch *et al.*, "Vapor-phase metalation by atomic layer deposition in a metal-organic framework," *J Am Chem Soc*, vol. 135, no. 28, pp. 10294–10297, Jul. 2013, doi: 10.1021/ja4050828.
- [50] Z. J. Lin, H. Q. Zheng, H. Y. Zheng, L. P. Lin, Q. Xin, and R. Cao, "Efficient Capture and Effective Sensing of Cr<sup>2O7</sup><sup>2-</sup> from Water Using a Zirconium Metal-Organic Framework," *Inorg Chem*, vol. 56, no. 22, pp. 14178–14188, Nov. 2017, doi: 10.1021/acs.inorgchem.7b02327.
- [51] G. Lin *et al.*, "A systematic review of metal organic frameworks materials for heavy metal removal: Synthesis, applications and mechanism," *Chemical Engineering Journal*, vol. 460, no. December 2022, 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.141710.
- [52] T. Rasheed, A. A. Hassan, M. Bilal, T. Hussain, and K. Rizwan, "Metal-organic frameworks based adsorbents: A review from removal perspective of various environmental contaminants from wastewater," *Chemosphere*, vol. 259, p. 127369, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127369.
- [53] X. Zha, X. Zhao, E. Webb, S. U. Khan, and Y. Wang, "Beyond Pristine Metal–Organic Frameworks: Preparation of Hollow MOFs and Their Composites for Catalysis, Sensing, and Adsorption Removal Applications," *Molecules*, vol. 28, no. 1, 2023, doi: 10.3390/molecules28010144.
- [54] S. Zhang *et al.*, "Applications of water-stable metal-organic frameworks in the removal of water pollutants: A review," *Environmental Pollution*, vol. 291. Elsevier Ltd, Dec. 15, 2021. doi: 10.1016/j.envpol.2021.118076.
- [55] J. Li *et al.*, "Metal-organic framework-based materials: Superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions," *Chem Soc Rev*, vol. 47, no. 7, pp. 2322–2356, 2018, doi: 10.1039/c7cs00543a.
- [56] A. D. Pournara, S. Rizogianni, D. A. Evangelou, E. K. Andreou, G. S. Armatas, and M. J. Manos, "Zr<sup>4+</sup>-terephthalate MOFs with 6-connected structures, highly efficient

- As(III/V) sorption and superhydrophobic properties," *Chemical Communications*, vol. 58, no. 63, pp. 8862–8865, Jul. 2022, doi: 10.1039/d2cc03090j.
- [57] A. D. Pournara *et al.*, "Alkylamino-terephthalate ligands stabilize 8-connected Zr<sup>4+</sup>-MOFs with highly efficient sorption for toxic Se species," *J Mater Chem A Mater*, vol. 9, no. 6, pp. 3379–3387, Feb. 2021, doi: 10.1039/d0ta11653j.
- [58] X. Yuan, Y. Wang, J. Wang, C. Zhou, Q. Tang, and X. Rao, "Calcined graphene/MgAl-layered double hydroxides for enhanced Cr(VI) removal," *Chemical Engineering Journal*, vol. 221, pp. 204–213, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.01.090.
- [59] D. Bregnbak, J. D. Johansen, M. S. Jellesen, C. Zachariae, and J. P. Thyssen, "Chromium(VI) release from leather and metals can be detected with a diphenylcarbazide spot test," *Contact Dermatitis*, vol. 73, no. 5, pp. 281–288, Nov. 2015, doi: 10.1111/cod.12406.
- [60] F. Brito *et al.*, "Pergamon Equilibria of chromate(VI) species in acid medium and ab initio studies of these species," 1997.
- [61] M. Shahid, C. Dumat, M. Aslama, and E. Pinelli, "Assessment of lead speciation by organic ligands using speciation models," *Chemical Speciation and Bioavailability*, vol. 24, no. 4, pp. 248–252, 2012, doi: 10.3184/095422912X13495331697627.
- [62] H. Oaosrr and Z. Yoseida, "Zr<sup>4+</sup>, pp. 166 to 171. PerpamonPrww,1571. Print&in NortlmrnImlmd."
- [63] A. D. Pournara, E. K. Andreou, G. S. Armatas, and M. J. Manos, "Zirconium(IV) Metal Organic Frameworks with Highly Selective Sorption for Diclofenac under Batch and Continuous Flow Conditions," *Crystals (Basel)*, vol. 12, no. 3, Mar. 2022, doi: 10.3390/cryst12030424.
- [64] "FLS980 Series Reference Guide Integrating Sphere for Measurements of Fluorescence Quantum Yields and Spectral Reflectance," 2016. [Online]. Available: [www.edinst.com](http://www.edinst.com)
- [65] Y.-P. Huo, S. Liu, & Zhi-Xian Gao, B.-A. Ning, and Y. Wang, "State-of-the-art progress of switch fluorescence biosensors based on metal-organic frameworks and nucleic acids", doi: 10.1007/s00604-021-04827-9/Published.
- [66] A. R. Crofts and C. T. Yerkes, "Hypothesis A molecular mechanism for q<sub>1</sub>-quenching," 1994.
- [67] M. J. Manos, N. Ding, and M. G. Kanatzidis, "Layered metal sulfides: Exceptionally selective agents for radioactive strontium removal," *PNAS*, 2008. [Online]. Available: [www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0711528105](http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0711528105)
- [68] M. J. Manos and M. G. Kanatzidis, "Sequestration of heavy metals from water with layered metal sulfides," *Chemistry - A European Journal*, vol. 15, no. 19, pp. 4779–4784, May 2009, doi: 10.1002/chem.200900353.

- [69] H. Fei, M. R. Bresler, and S. R. J. Oliver, "A new paradigm for anion trapping in high capacity and selectivity: Crystal-to-crystal transformation of cationic materials," *J Am Chem Soc*, vol. 133, no. 29, pp. 11110–11113, Jul. 2011, doi: 10.1021/ja204577p.
- [70] L. L. Li, X. Q. Feng, R. P. Han, S. Q. Zang, and G. Yang, "Cr(VI) removal via anion exchange on a silver-triazolate MOF," *J Hazard Mater*, vol. 321, pp. 622–628, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.09.029.
- [71] L. Aboutorabi, A. Morsali, E. Tahmasebi, and O. Büyükgüngör, "Metal-Organic Framework Based on Isonicotinate N-Oxide for Fast and Highly Efficient Aqueous Phase Cr(VI) Adsorption," *Inorg Chem*, vol. 55, no. 11, pp. 5507–5513, Jun. 2016, doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b00522.
- [72] T. He *et al.*, "Zr(IV)-Based Metal-Organic Framework with T-Shaped Ligand: Unique Structure, High Stability, Selective Detection, and Rapid Adsorption of Cr2O7<sup>2-</sup> in Water," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no. 19, pp. 16650–16659, May 2018, doi: 10.1021/acsami.8b03987.
- [73] Q. Zhang *et al.*, "A porous Zr-cluster-based cationic metal-organic framework for highly efficient Cr2O7<sup>2-</sup> removal from water," *Chemical Communications*, vol. 51, no. 79, pp. 14732–14734, Aug. 2015, doi: 10.1039/c5cc05927e.
- [74] H. R. Fu, Z. X. Xu, and J. Zhang, "Water-stable metal-organic frameworks for fast and high dichromate trapping via single-crystal-to-single-crystal ion exchange," *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 1, pp. 205–210, Jan. 2015, doi: 10.1021/cm503767r.
- [75] S. Rapti *et al.*, "Selective capture of hexavalent chromium from an anion-exchange column of metal organic resin-alginic acid composite," *Chem Sci*, vol. 7, no. 3, pp. 2427–2436, Mar. 2016, doi: 10.1039/c5sc03732h.
- [76] A. V. Desai, B. Manna, A. Karmakar, A. Sahu, and S. K. Ghosh, "A Water-Stable Cationic Metal–Organic Framework as a Dual Adsorbent of Oxoanion Pollutants," *Angewandte Chemie*, vol. 128, no. 27, pp. 7942–7946, Jun. 2016, doi: 10.1002/ange.201600185.
- [77] "pearson-1968-hard-and-soft-acids-and-bases-hsab-part-1-fundamental-principles".
- [78] B. G. Ralph Pearson, "PHYSICAL AND INORGANIC CHEMISTRY Hard and Soft Acids and Bases," 2024. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [79] A. R. Geisse, C. M. Ngule, and D. T. Genna, "Removal of lead ions from water using thiophene-functionalized metal-organic frameworks," *Chemical Communications*, vol. 56, no. 2, pp. 237–240, 2019, doi: 10.1039/c9cc09022c.
- [80] X. Luo, L. Ding, and J. Luo, "Adsorptive removal of Pb(II) ions from aqueous samples with amino-functionalization of metal-organic frameworks MIL-101(Cr)," *J Chem Eng Data*, vol. 60, no. 6, pp. 1732–1743, Jun. 2015, doi: 10.1021/je501115m.

- [81] C. Yu, Z. Shao, and H. Hou, "A functionalized metal-organic framework decorated with O- groups showing excellent performance for lead(II) removal from aqueous solution," *Chem Sci*, vol. 8, no. 11, pp. 7611–7619, 2017, doi: 10.1039/c7sc03308g.
- [82] E. Tahmasebi, M. Y. Masoomi, Y. Yamini, and A. Morsali, "Application of mechanosynthesized azine-decorated zinc(II) metal-organic frameworks for highly efficient removal and extraction of some heavy-metal ions from aqueous samples: A comparative study," *Inorg Chem*, vol. 54, no. 2, pp. 425–433, Jan. 2015, doi: 10.1021/ic5015384.
- [83] Y. Marcus, "A simple empirical model describing the thermodynamics of hydration of ions of widely varying charges, sizes, and shapes," 1994.