



Πανεπιστήμιο
Ιωαννίνων



Πανεπιστήμιο
ΕΚΠΑ



Πανεπιστήμιο
ΑΠΘ



Πανεπιστήμιο
Πατρών



Πανεπιστήμιο
Κρήτης

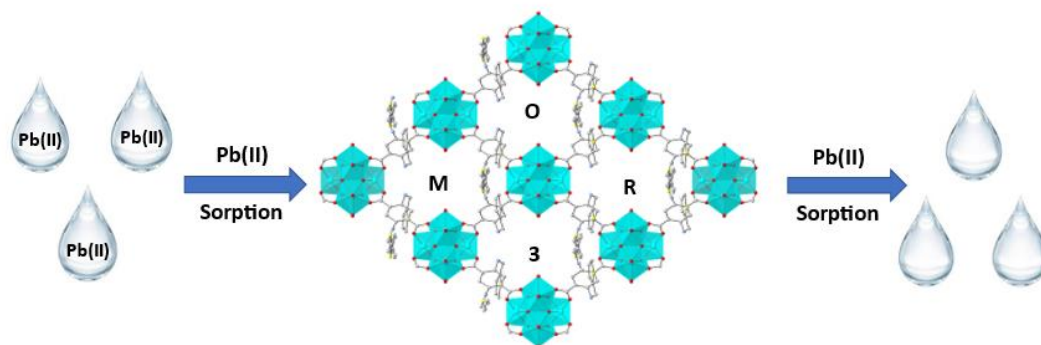


Πανεπιστήμιο
Κύπρου

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙ-ΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
«ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ»

Ένα νέο MOF Zr(IV) με εξαιρετική ικανότητα ρόφησης Pb(II) από υδατικά διαλύματα



Μακρή Ελένη

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2023



Πανεπιστήμιο
Ιωαννίνων



Πανεπιστήμιο
ΕΚΠΑ



Πανεπιστήμιο
ΑΠΘ



Πανεπιστήμιο
Πατρών



Πανεπιστήμιο
Κρήτης

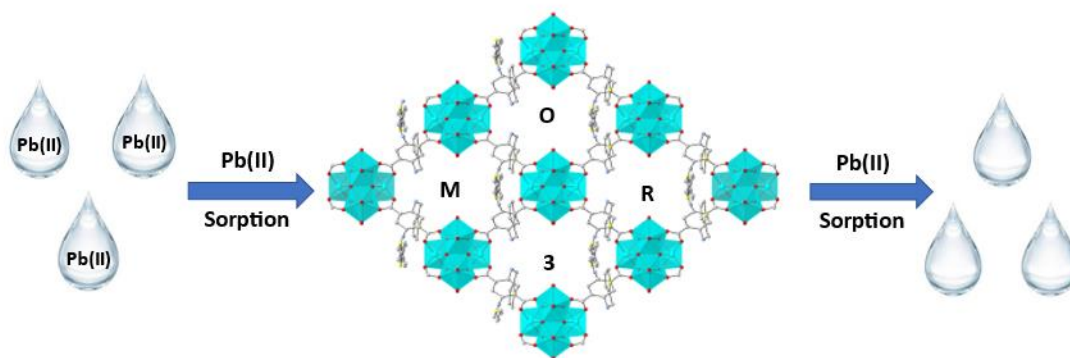


Πανεπιστήμιο
Κύπρου

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙ-ΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
«ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ»

Ένα νέο MOF Zr(IV) με εξαιρετική ικανότητα ρόφησης Pb(II) από υδατικά διαλύματα



Μακρή Ελένη

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2023

Εισαγωγή στο ΔΙ-ΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
(Δ.Π.Μ.Σ.) «ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ» : Σεπτέμβριος 2021

Επιβλέπον μέλος ΔΕΠ: Αναπληρωτής Καθηγητής Μάνος Εμμανουήλ

Θέμα: « Ένα νέο MOF Zr(IV) με εξαιρετική ικανότητα ρόφησης Pb(II) από
υδατικά διαλύματα»

Ορισμός Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής από την Επιτροπή
Προγράμματος Σπουδών (ΕΠΣ) :

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

Περιεχόμενα

1.Εισαγωγή.....	0
1.1 Στόχοι της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής.....	1
1.2 Ρύπανση των υδάτων από βαρέα μέταλλα	4
1.3 Ο Μόλυβδος (Pb).....	6
1.4 Τεχνικές απορρύπανσης του νερού	9
1.5 Μεταλλο-οργανικά πλέγματα (Metal Organic Frameworks, MOFs).....	10
1.5.1 Δομικά χαρακτηριστικά των MOFs.....	11
1.5.1.1 Δευτερεύουσες δομικές μονάδες SBUs	11
1.5.1.2 Οργανικοί υποκαταστάτες	13
1.6 Μέθοδοι σύνθεσης μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων	14
1.7 Εφαρμογές των MOFs	18
1.7.1 Αποθήκευση αερίων	18
1.7.1.1 Υδρογόνο.....	19
1.7.1.2 Μεθάνιο	19
1.7.1.3 Διοξείδιο του άνθρακα	20
1.7.2 Κατάλυση.....	21
1.7.3 Μεταφορά φαρμάκων	22
1.7.4 Ανίχνευση (Sensing)	24
1.8 Βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετική με την παρούσα διπλωματική	26
1.8.1 Το πλέγμα UiO-66.....	26
1.8.2 MOFs με ικανότητα ρόφησης Pb ²⁺	28
2.Πειραματικό μέρος	38
2.1 Αντιδραστήρια.....	38
2.2 Συνθέσεις	39
2.2.1 Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη 2-((thiophene-2-ylmethyl) amino) terephthalic acid	39
2.2.2 Μεταλλο-οργανικά πλέγματα	40
2.2.3 Σύνθεση σφαιριδίων του MOR-3 για χρήση ως πληρωτικό υλικό στήλης.....	41
2.2.4 Μεταλλο-οργανικό υλικό το οποίο προέκυψε από τη ρόφηση του αναλύτη (Pb(II)@MOR-3)	41
2.3 Μέθοδοι χαρακτηρισμού-Οργανολογία	41
2.4 Μελέτη ρόφησης Pb(II) με πειράματα διαλείποντος έργου	43
2.5 Μελέτη ρόφησης Pb(II) υπό ροή	45
2.5.1 Διαδικασία ρόφησης Pb(II) υπό ροή	45
2.5.2 Διαδικασία αναγέννησης της στήλης	45

3.Αποτελέσματα-Συζήτηση	47
3.1 Σύνθεση και απομόνωση υλικών	47
3.1.1 Σύνθεση οργανικού υποκαταστάτη	47
3.1.2 Σύνθεση MOR-3 (as synthesized)	49
3.1.3 Απομόνωση MOR-3 (degassed/solvent free)	50
3.1.5 Απομόνωση Pb(II)@MOR-3 μετά τη ρόφηση	51
3.1.6 Σύνθεση του MOR-3@CA	51
3.2 Χαρακτηρισμός υλικών	53
3.2.1 Χαρακτηρισμός οργανικού υποκαταστάτη	53
3.2.1.1 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).....	53
3.2.1.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR).....	54
3.2.2 Χαρακτηρισμός μεταλλο-οργανικού πλέγματος	55
3.2.2.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ σκόνης (PXRD).....	55
3.2.2.2 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).....	73
3.2.2.3 Φασματοσκοπία Υπέρυθρης ακτινοβολίας	75
3.2.2.4 Μετρήσεις ρόφησης αζώτου	77
3.2.2.5 Θερμοσταθμική ανάλυση	78
3.2.2.6 Μέτρηση ζ-δυναμικού	80
3.2.2.7 Φασματοσκοπία Υπεριώδους Ορατού	80
3.3 Μελέτες ρόφησης Pb(II) με τη μέθοδο διαλείποντος έργου	81
3.3.1 Κινητική μελέτη ρόφησης Pb(II)	81
3.3.2 Μελέτη επίδρασης της τιμής pH στην ικανότητα ρόφησης	82
3.3.3 Ισόθερμος ρόφησης Pb(II)	83
3.3.4 Μελέτη εκλεκτικότητας	85
3.4 Μελέτη ρόφησης Pb(II) με πειράματα συνεχούς ροής σε στήλη	86
3.5 Σύγκριση του MOR-3 ως ροφητή Pb(II) με άλλα υλικά που ροφούν μόλυβδο στη βιβλιογραφία	90
3.6 Προτεινόμενος μηχανισμός ρόφησης Pb(II) για το MOR-3	93
4.Συμπεράσματα	96
5.Βιβλιογραφικές Αναφορές	98

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου Αναπληρωτή Καθηγητή κύριο Μάνο Εμμανουήλ για την άριστη συνεργασία, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, το ουσιαστικό ενδιαφέρον και την αμέριστη στήριξη καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Νιώθω βαθύτατα ευγνώμων που αποτελώ μέλος της ερευνητικής του ομάδας καθώς και για όλες τις γνώσεις που έχω αποκομίσει.

Έπειτα, ευχαριστώ θερμά τους καθηγητές Χατζηκακού Σωτήριο και Κουρκουμέλη Νικόλαο που δέχτηκαν να στελεχώσουν την τριμελή επιτροπή εξέτασής μου.

Το εκπαιδευτικό αυτό ταξίδι δεν θα ήταν το ίδιο χωρίς τους συναδέλφους-μέλη της ερευνητικής ομάδας του εργαστηρίου. Καταρχάς ευχαριστώ πολύ τη μεταδιδάκτορα Δρ. Πουρνάρα Αναστασία για όλη τη βοήθεια, την καθοδήγηση και τις συμβουλές της κατά τη διάρκεια συνεργασίας μας. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στον υποψήφιο διδάκτορα Ευαγγέλου Δημήτρη για την καθοριστική συμβολή και βοήθεια του όποτε ήταν απαραίτητη. Ακολουθώ, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Αναστασιάδη Νικόλα και τους μεταπτυχιακούς συμφοιτητές μου Καραγιάννη Βάσια και Γκίκα Γιάννη για την άψογη συνεργασία, το υπέροχο κλίμα και την ηθική στήριξη. Διανύσαμε δύο υπέροχα χρόνια με στιγμές που δύσκολα θα ξεχάσω.

Τέλος, ειδικές ευχαριστίες θέλω να απευθύνω στην οικογένειά μου που είναι πάντα αρωγός σε κάθε μου προσπάθεια. Η άνευ όρων στήριξη σε κάθε μου όνειρο αποτελούσε ανέκαθεν κινητήριο δύναμη για κάθε τι που έχω πετύχει ως τώρα και για το λόγο αυτό τους αφιερώνεται η παρούσα διπλωματική. Κλείνοντας, θέλω να απευθύνω αμέτρητα ευχαριστώ στους φίλους μου, ιδιαίτερα στις φίλες μου Δήμητρα και Φωτεινή που αποτελούν διεύρυνση της οικογένειάς μου, για τις αμέτρητες στιγμές / εμπειρίες που έχουμε μοιραστεί, οι οποίες με έχουν καθορίσει σε μεγάλο βαθμό. Χωρίς και τη δική τους στήριξη / παρουσία τίποτα δεν θα ήταν το ίδιο...

Περίληψη

Η ρύπανση των υδάτων αποτελεί παγκόσμια ανησυχία λόγω της ταχείας αστικοποίησης και της εκβιομηχάνισης. Τα ιόντα βαρέων μετάλλων αποτελούν σημαντικό ρύπο ως αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Ο μόλυβδος είναι ένα εξαιρετικά τοξικό, μη βιοδιασπώμενο μέταλλο, το οποίο εμπλέκεται σε βιομηχανικές διεργασίες, συμπεριλαμβανομένης της κατασκευής μπαταριών, της καύσης ορυκτών καυσίμων καθώς και στην κατασκευή άλλων προϊόντων. Ως συστατικό των βιομηχανικών λυμάτων, καταλήγει να ρυπαίνει τους υδάτινους πόρους και μέσω αυτών τα έμβια όντα. Στον άνθρωπο, ο μόλυβδος εισέρχεται με κατάποση ή εισπνοή και μέσω της κυκλοφορίας του αίματος επηρεάζει πολλαπλά συστήματα, όπως το κεντρικό νευρικό σύστημα, όπου προκαλεί τα σοβαρότερα προβλήματα, το αναπνευστικό σύστημα, τα νεφρά, ενώ σε περιπτώσεις χρόνιας μόλυνσης οδηγεί σε θάνατο. Η επιστημονική κοινότητα έχει διεξάγει ενδελεχή έρευνα για την αντιμετώπιση αυτής της απειλής. Τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα (MOFs) είναι πολλά υποσχόμενα για την απορρύπανση του νερού από τον Pb(II) χάρη στις εξαιρετικά κρυσταλλικές δομές τους, τους μεγάλους πόρους, τη δομική ποικιλομορφία, την ποικιλία των λειτουργικών ομάδων κ.λπ. Ειδικότερα, τα MOFs Zr(IV) παρουσιάζουν υψηλή υδρολυτική/θερμική σταθερότητα, χαρακτηριστικά που είναι επιθυμητά για το σκοπό αυτό. Επιπρόσθετα, επιτρέπουν την ενσωμάτωση διαφόρων λειτουργικών ομάδων που θα μπορούσαν να αυξήσουν την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική περιγράφεται ένα νέο μεταλλοοργανικό πλέγμα (MOF) Zr(IV), που φέρει την κωδική ονομασία MOR-3, βασιζόμενο σε ένα νέο δικαρθοξυλικό υποκαταστάτη 2-((thiophene-2-ylmethyl) amino) terephthalic acid (H_2TATP). Το υλικό MOR-3 παρουσιάζει μια 8-συνδεδεμένη δομή και παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα στο νερό, υψηλή κρυσταλλικότητα και σχετικά μεγάλη επιφάνεια. Αυτό το MOF επιτυγχάνει γρήγορη (1 λεπτό) και σχεδόν ποσοτική (>99%) απομάκρυνση του Pb(II) από υδατικά διαλύματα. Επιπλέον, παρουσιάζει υψηλή ικανότητα απορρόφησης (250mg Pb g^{-1} MOR-3) και είναι εξαιρετικός ροφητής σε ένα ευρύ φάσμα pH καθώς και παρουσία άλλων ανταγωνιστικών ιόντων, όπως Ca^{2+} , Na^+ και Mg^{2+} . Η ικανότητα απορρόφησης του Pb(II) είναι αποτελεσματική τόσο σε πειράματα διαλείποντος έργου όσο και σε πειράματα συνεχούς ροής υπό μορφή σφαιριδίων μετά από τροποποίηση με αλγινικό ασβέστιο. Η αναγέννηση του υλικού πραγματοποιείται με χρήση όξινου διαλύματος, επιτρέποντας την επαναχρησιμοποίηση του MOF σε διάφορους κύκλους.

Abstract

Water pollution is a worldwide concern due to rapid urbanization and industrialization. Heavy metal ions are major contaminants as a result of anthropogenic activities. Lead is a highly toxic, non-biodegradable heavy metal, which participates in industrial processes, including battery manufacturing, fossil fuel combustion as well as in the manufacture of other products. As a component of industrial wastewater, it ends up polluting the water resources and through it living beings. In humans, lead enters by ingestion or inhalation and through bloodstream it affects multiple systems including the central nervous system, where it causes the most serious problems, respiratory system, kidneys, leading to death in cases of chronic contamination. Thorough research has been carried out by scientific community to address this threat. Metal Organic Frameworks (MOFs) are very promising in Pb(II) decontamination of water thanks to their highly crystalline structures, large pores, structural diversity, variety of functional groups etc. Especially, Zr⁴⁺ MOFs, presenting high hydrolytic / thermal stability are excellent candidates for this purpose. This type of MOFs also allows the incorporation of various functional groups that could increase the removal efficacy.

Here we describe a new Zr(IV)-MOF, named MOR-3, based on a new dicarboxylic ligand, 2-((thiophene-2-ylmethyl) amino) terephthalic acid (H₂TATP). MOR-3 shows an 8-connected structure and presents excellent water stability, high crystallinity and relatively large surface area. This MOF could achieve very fast (1 min) and almost quantitative (>99%) Pb(II) removal from aqueous solutions. Furthermore, it shows high sorption capacity (250mg Pb g⁻¹ MOR-3) and it is excellent sorbent in a wide pH range as well as in the presence of other competitive ions, such as Ca²⁺, Na⁺ and Mg²⁺. The Pb(II) sorption capability was efficient in both batch and continuous flow experiments. The regeneration of starting material from Pb-loaded-MOR-3 was achieved through acidic treatment, enabling the reuse of MOF in several cycles.

1.Εισαγωγή

1.Εισαγωγή

1.1 Στόχοι της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής

Η ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα με βαρέα μέταλλα είναι απόρροια ανθρωπογενών διεργασιών και αποτελεί ένα μείζον περιβαλλοντικό πρόβλημα που ταλανίζει τον πλανήτη. Σε αυτή την κατηγορία ρύπων ανήκει και ο μόλυβδος, ένα μη βιοαποικοδομήσιμο και τοξικό μέταλλο, το οποίο απαντάται σε βιομηχανικές διεργασίες επεξεργασίας ορυκτών καυσίμων και παραγωγής διάφορων προϊόντων από όπου εισέρχεται στα βιομηχανικά λύματα και καταλήγει να επιμολύνει τους υδάτινους πόρους, επιφέροντας σοβαρές συνέπειες στο περιβάλλον και τον άνθρωπο. Η υψηλή τοξικότητα που εμφανίζει ακόμα και σε μικρές ποσότητες, έχει οδηγήσει στη θέσπιση του ανώτατου επιτρεπόμενου ορίου του στο νερό στα 10ppb από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας. Η πρόσληψη μόλυβδου από τον άνθρωπο γίνεται με εισπνοή ή κατάποση και οδηγεί σε βλάβες σε διάφορα συστήματα. Συγκεκριμένα, ο μόλυβδος εισέρχεται στην κυκλοφορία του αίματος και προσβάλλει το κεντρικό νευρικό σύστημα προκαλώντας σοβαρές διαταραχές στην ομαλή ανάπτυξη και λειτουργία, το αναπνευστικό σύστημα, τους νεφρούς και τα οστά, ενώ σε περιπτώσεις χρόνιας δηλητηρίασης προκαλείται θάνατος. Επομένως, η εύρεση αποτελεσματικών μεθόδων απορρύπανσης του νερού έχει απασχολήσει ιδιαίτερα την παγκόσμια ερευνητική κοινότητα[1]–[3].

Στην προσπάθεια αυτή, έχει διερευνηθεί ενδελεχώς μια σχετικά νέα κατηγορία ροφητικών υλικών τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα (Metal Organic Frameworks, MOFs) χάρη σε ένα σύνολο εγγενών χαρακτηριστικών που αποδεικνύονται πολλά υποσχόμενα για το σκοπό αυτό. Τα υλικά αυτά διακρίνονται για τη μεγάλη ειδική επιφάνεια, το υψηλό πορώδες, τη δυνατότητα μετασυνθετικής τροποποίησης για ενσωμάτωση διάφορων

λειτουργικών ομάδων που θα ενισχύσουν ή θα προσδώσουν επιθυμητές ιδιότητες, ενώ σε πολλές περιπτώσεις είναι εφικτή η αναγέννηση και επαναχρησιμοποίησή τους. Επιπλέον παρουσιάζουν ευελιξία στη μέθοδο σύνθεσης, δίνοντας το περιθώριο αξιοποίησης φιλικότερων προς το περιβάλλον τεχνικών και συνθηκών. Ειδικότερα τα Zr(IV)-MOFs, μεταξύ των παραπάνω, παρουσιάζουν και υψηλή σταθερότητα στο νερό, προϋπόθεση απαραίτητη για τη χρήση τους ως απορρυπαντές του νερού και τροχοπέδη για πολλά υλικά[4], [5].

Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί πολυάριθμα MOFs για ρόφηση Pb(II) τα οποία φέρουν διάφορες λειτουργικές ομάδες, μεταξύ των οποίων αμινομάδες, καρβοξυλομάδες και ομάδες που φέρουν άτομο θείου. Οι τελευταίες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς το θείο έχει ισχυρή τάση δέσμησης βαρέων μετάλλων όπως είναι ο μόλυβδος. Με αφορμή αυτό, κύριος στόχος της παρούσας διπλωματικής ήταν η αξιοποίηση ενός οργανικού υποκαταστάτη που φέρει στη δομή του θειοφένιο για τη σύνθεση ενός Zr(IV)-MOF με ικανότητα ρόφησης Pb(II).

Πιο συγκεκριμένα, στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική έλαβε χώρα η σύνθεση και ο εκτενής χαρακτηρισμός αρχικά του νέου οργανικού υποκαταστάτη 2-((thiophene-2-ylmethyl) amino) terephthalic acid (H₂TATP) και στη συνέχεια του MOF Zr₆O₄(OH)₈(H₂O)₄(TATP)_{3.33}(NH₂-BDC)_{0.67}(H₂O)₁₀ (MOR-3) το οποίο συντέθηκε διαλυτοθερμικά και απομονώθηκε σε αυτή τη σύσταση έπειτα από ανάδευση με αιθανόλη και απαέρωση υπό κενό στους 150°C για την απομάκρυνση των διαλυτών. Πριν από τη μελέτη της ροφητικής ικανότητας του υλικού, ήταν απαραίτητος ο εκτενής χαρακτηρισμός αφενός του υποκαταστάτη, ο οποίος φυσικά προηγήθηκε της σύνθεσης του MOF και αφετέρου του νεοσυντιθέμενου υλικού για τον προσδιορισμό των δομικών χαρακτηριστικών, της καθαρότητας αλλά και της σταθερότητας σε διάφορες συνθήκες. Η επιλογή του ζirkονίου ως κεντρικό μέταλλο έγινε λαμβάνοντας

υπόψη την υψηλή κρυσταλλικότητα καθώς επίσης και την αξιοσημείωτη αντοχή σε διεργασίες υδρόλυσης που παρουσιάζουν τα MOFs Zr(IV), ιδιότητα που είναι απαραίτητη στη χρήση για την οποία προορίζονται τελικά.

Έπειτα, ακολούθησε η μελέτη της ικανότητας ρόφησης Pb(II) με πειράματα διαλείποντος έργου. Τα αποτελέσματα ήταν πολύ ενθαρρυντικά και ανέδειξαν την ταχύτατη και σχεδόν ποσοτική ρόφηση μόλυβδου από υδατικά διαλύματα. Το υλικό παρουσίασε ικανοποιητική τιμή μέγιστης χωρητικότητας (~250mg Pb(II) g⁻¹) η οποία είναι συγκρίσιμη με τις αντίστοιχες τιμές υλικών που υπάρχουν στη βιβλιογραφία. Μάλιστα, η ροφητική ικανότητα μελετήθηκε σε ένα μεγάλο εύρος τιμών pH καθώς και παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων αποδεικνύοντας την υψηλή απόδοση του υλικού σε μη ιδανικές συνθήκες.

Ένας ακόμη στόχος της παρούσας διπλωματικής αποτέλεσε και η μελέτη της ροφητικής ικανότητας του υλικού σε πειράματα συνεχούς ροής για την καλύτερη δυνατή προσομοίωση πραγματικών συνθηκών απορρύπανσης. Λόγω της λεπτόκοκκης φύσης του υλικού και της ιδιότητας του να διασπείρεται στο νερό, κατέστη ακατάλληλο ως υλικό πλήρωσης σε στήλη και αδύνατο να χρησιμοποιηθεί για απορρύπανση υπό ροή, στη μορφή που προκύπτει από την αντίδραση σύνθεσης. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκε μετασυνθετική τροποποίηση του υλικού με αλγινικό ασβέστιο (calcium alginate CA). Το σύνθετο υλικό MOR-3@CA έχει τη μορφή σφαιριδίων μήκους μερικών χιλιοστών και είναι κατάλληλο ως πληρωτικό υλικό σε στήλες. Τα αποτελέσματα από τα πειράματα αυτά έδειξαν ικανοποιητική ροφητική ικανότητα και σε αυτές τις συνθήκες. Κατέστη, μάλιστα δυνατή η αναγέννηση του υλικού και η επαναχρησιμοποίηση σε περισσότερους κύκλους.

Αποσκοπώντας στην καλύτερη κατανόηση των στόχων που προαναφέρθηκαν, στην εισαγωγή που ακολουθεί θα γίνει εκτενής αναφορά στη ρύπανση των υδάτινων πόρων και στη συνεισφορά το μόλυβδου σε αυτή. Επιπρόσθετα, θα αναλυθούν τα δομικά χαρακτηριστικά, οι ιδιότητες και οι εφαρμογές των

MOFs. Τέλος θα γίνει μια ξεχωριστή αναφορά στο πλέγμα UiO-66 και μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση αναφορικά με μεταλλο-οργανικά πλέγματα που παρουσιάζουν ικανότητα ρόφησης μόλυβδου.

1.2 Ρύπανση των υδάτων από βαρέα μέταλλα

Το νερό αποτελεί πηγή ζωής για κάθε είδος στον πλανήτη. Παρότι το 72% της Γης καλύπτεται από νερό, μόλις το 0.2% αυτού είναι γλυκό νερό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ικανοποίηση των ανθρώπινων αναγκών. Επιπρόσθετα, η ποιότητα του νερού όλο και φθίνει εξαιτίας παραγόντων όπως η ρύπανση, η κλιματική αλλαγή και η συνεχόμενη αύξηση του πληθυσμού. Με βάση αυτά, η ρύπανση του νερού αποτελεί ένα από τα πιο καίρια ζητήματα που απασχολούν την ανθρωπότητα καθώς συνδέεται άρρηκτα με την συνεχή μείωση των παγκόσμιων αποθεμάτων νερού. Κύρια αίτια της ρύπανσης αποτελούν η εκβιομηχάνιση καθώς και ο σύγχρονος αστικός τρόπος ζωής που έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή μεγάλου όγκου διαφόρων ρύπων, πολλοί εκ των οποίων καταλήγουν έμμεσα ή άμεσα στο νερό. Ανάμεσα στους κύριους ρυπαντές των υδάτων συγκαταλέγονται ανόργανες ενώσεις, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα που αποτελούν σημαντική απειλή τόσο για την ανθρώπινη υγεία όσο και για τα διάφορα οικοσυστήματα, λόγω της υψηλής τους τοξικότητας που καθιστά το νερό που τα εμπεριέχει ακατάλληλο για χρήση. Η πρόσβαση μερίδας του πληθυσμού αποκλειστικά σε πηγές που έχουν ρυπανθεί, επιφέρει τον θάνατο χιλιάδων παιδιών ετησίως από ασθένειες που προκαλεί η κατανάλωσή του. Συνεπώς, το φαινόμενο της ρύπανσης το υδροφόρου ορίζοντα αποτελεί ένα σύνθετο ζήτημα που χρήζει άμεσης εύρεσης αποτελεσματικών μεθόδων για την απορρύπανσή του[6]–[8].

Ως βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα στοιχεία με μεγάλο ατομικό βάρος και υψηλή πυκνότητα, πολύ μεγαλύτερη από αυτή του νερού. Μερικά εξ αυτών είναι ο Μόλυβδος (Pb), το Αρσενικό (As), το Κάδμιο (Cd), ο Υδράργυρος (Hg), ο Χαλκός (Cu) κ.α. Σε αντίθεση με οργανικούς ρυπαντές που μπορούν να βιοαποικοδομηθούν σε πολλές περιπτώσεις, αυτή η κατηγορία ρύπων δεν

διασπάται σε αβλαβή προϊόντα[9]. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, από τα 10 χημικά στοιχεία που αποτελούν πιθανό κίνδυνο για την υγεία, τα 4 εξ αυτών είναι βαρέα μέταλλα και ανάμεσά τους βρίσκεται και ο μόλυβδος[10]. Ένα σύνολο γεωργικών, βιομηχανικών αλλά και οικιακών διεργασιών επιφέρουν επιβάρυνση των υδάτων με σημαντικές συγκεντρώσεις από τέτοιους ρυπαντές, γεγονός που προκαλεί ανησυχίες για την ανθρώπινη υγεία καθώς επίσης και για την επιρροή της χλωρίδας και της πανίδας. Αναπόφευκτα, μια ποσότητα βαρέων μετάλλων επιμολύνει το περιβάλλον μέσω φυσικών διεργασιών που αφορούν διαβρώσεις φυσικών πετρωμάτων, εκρήξεις ηφαιστειών και διάφορες διεργασίες μικροοργανισμών. Ωστόσο, μερικά από αυτά τα στοιχεία είναι εξαιρετικά επιβλαβή ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις[11].

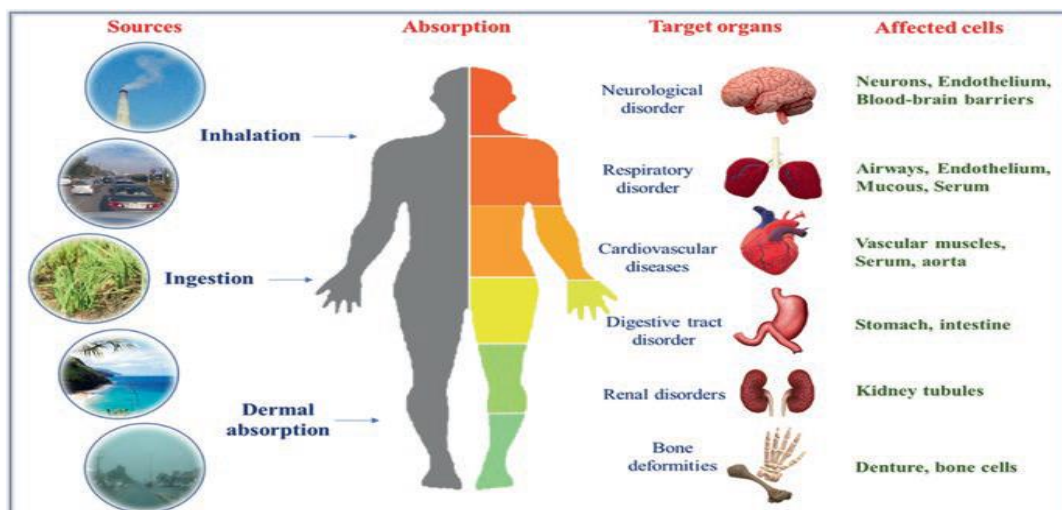
Ένα αρκετά υψηλό ποσοστό μόλυνσης του νερού πηγάζει από τα βιομηχανικά λύματα. Ειδικότερα, η βιομηχανική δραστηριότητα εντοπίζεται κατά κόρον σε περιοχές όπου η νομοθεσία είναι λιγότερο αυστηρή και δεν ορίζονται σαφείς περιορισμοί για τη σύσταση των αποβλήτων. Απόρροια αυτού είναι η ρίψη των βιομηχανικών λυμάτων απευθείας στο περιβάλλον χωρίς να προηγείται κάποια ιδιαίτερη διεργασία καθαρισμού με αποτέλεσμα μεγάλες συγκεντρώσεις από βαρέα μέταλλα να καταλήγουν στο νερό. Ενισχυτικά σε αυτό δρουν και διάφορες γεωργικές και οικιακές δραστηριότητες με συνέπεια τη δημιουργία ενός κύκλου επιμόλυνσης των υδάτων, του εδάφους και της ατμόσφαιρας από αυτό το είδος ρυπαντών. Μέσω αυτού του κύκλου, επιμολύνεται η τροφική αλυσίδα και επηρεάζεται ποικιλοτρόπως το οικοσύστημα και η ανθρώπινη υγεία καθώς τα βαρέα μέταλλα προκαλούν βλάβες στο αναπνευστικό, το κυκλοφορικό, το κεντρικό νευρικό σύστημα και σε διάφορα όργανα[7], [8].

1.3 Ο Μόλυβδος (Pb)

Ανάμεσα στα βαρέα μέταλλα που απαντώνται ως ρύποι στο νερό, συμπεριλαμβάνεται και ο μόλυβδος. Είναι το 37^ο σε αφθονία στοιχείο του φλοιού της Γης[12]. Απαντάται φυσικά σε ελάχιστες συγκεντρώσεις στο νερό, το έδαφος, τα φυτά και τον αέρα, ενώ η κύρια φυσική πηγή του είναι οι εκρήξεις ηφαιστειών και οι διαβρώσεις πετρωμάτων. Εξαιτίας, ωστόσο, ανθρωπογενών δραστηριοτήτων εντοπίζεται μερικές φορές σε αυξημένες συγκεντρώσεις. Γενικά εμφανίζει υψηλή τοξικότητα και τα ανόργανα σύμπλοκα μολύβδου έχουν ταξινομηθεί από το Διεθνή Οργανισμό Έρευνας του Καρκίνου (International Agency of Research on Cancer, IARC) στην κατηγορία 2A (πιθανώς καρκινογόνα) των καρκινογόνων ενώσεων[91]. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας έχει θεσπίσει ως ανώτατο επιτρεπόμενο όριο τα 10 µg μόλυβδου στο 1 λίτρο (parts per billion, ppb), ενώ η Ευρωπαϊκή Ένωση από τα 50 ppb μείωσε το όριο στα 10, ενώ το 2021 έθεσε ως στόχο την εκ νέου μείωση της ποσότητας μολύβδου στα 5 ppb έως το 2036.[90]

Δραστηριότητες που σχετίζονται με την αύξηση της ποσότητας μολύβδου στο περιβάλλον είναι η εξόρυξη και τήξη ορυκτών μεταλλευμάτων και η παραγωγή σειράς προϊόντων τα οποία εμπεριέχουν μόλυβδο. Για παράδειγμα, χρησιμοποιείται μόλυβδος στην παραγωγή βαφών, καλλυντικών, πλαστικών σωλήνων, δομικών υλικών, μπαταριών, πυρομαχικών και προϊόντων προστασίας από την ακτινοβολία. Με την έξαρση της βιομηχανίας, σημειώθηκε αισθητή αύξηση του ποσοστού μόλυνσης, καθώς η παραγωγή των παραπάνω αγαθών αποφέρει απόβλητα με σημαντικές συγκεντρώσεις μολύβδου τα οποία καταλήγουν στον υδροφόρο ορίζοντα[13]. Στα υδατικά απόβλητα ο μόλυβδος εντοπίζεται με τη μορφή ιόντων Pb^{2+} σε συγκεντρώσεις έως και 540 µg/L, συγκέντρωση 54 φορές μεγαλύτερη του ανώτατου επιτρεπόμενου ορίου[14]. Αν και οι διεργασίες που επιφέρουν τη μεγαλύτερη μόλυνση δεν έχουν διακοπεί, έχει γίνει μια προσπάθεια παραγωγής μερικών από των προϊόντων αυτών χωρίς την παρουσία μολύβδου (σωλήνες,

καλλυντικά κ.α.) με σκοπό τον περιορισμό της περαιτέρω ρύπανσης και των ολέθριων επιπτώσεων που επιφέρει η παρουσία του στο περιβάλλον και τα έμβια όντα[15].



Εικόνα 1.1: Πηγές και τρόποι μόλυνσης από μόλυβδο και οι επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό[16].

Στον άνθρωπο ο μόλυβδος μπορεί να εισέλθει μέσω της κατάποσης (νερού ή τροφής που έχει επιμολυνθεί) ή, εναλλακτικά, μέσω της εισπνοής αέριων σωματιδίων[16]. Πρόκειται για μέταλλο που δεν αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό, δεν διαδραματίζει κάποιο ρόλο σε βιολογικό σύστημα, ωστόσο, η ύπαρξή του σε αυτόν επιφέρει σοβαρές επιπτώσεις, όπως το γεγονός ότι προσβάλλει το κεντρικό νευρικό σύστημα, ιδίως των παιδιών, επηρεάζοντας την ομαλή ανάπτυξη και λειτουργία του εγκεφάλου [17]. Το γεγονός αυτό οδήγησε στην κατάταξή του ως δεύτερο πιο επιβλαβές στοιχείο στη λίστα των επιβλαβών ουσιών από τον Οργανισμό Μητρών Τοξικών Ουσιών και Ασθενειών (Agency for Toxic Substances and Diseases Registry, ATSDR). Η έκθεση ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρές επιπτώσεις λόγω της υψηλής τοξικότητας του μετάλλου[18]. Συγκεκριμένα, ο μόλυβδος εισέρχεται στην κυκλοφορία του αίματος μέσω της οποίας μπορεί να προσβάλλει πολυάριθμα όργανα και

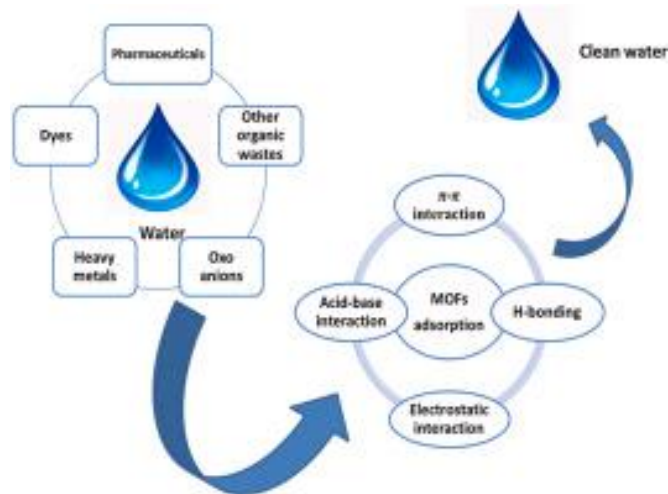
συστήματα του οργανισμού. Αρχικά, κατά την είσοδό του στο αίμα, αλληλεπιδρά με την αιμοσφαιρίνη παρεμβαίνοντας στο σχηματισμό της, με την εμπόδιση της πρόσληψης σιδήρου[19]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εκδήλωση αναιμίας στον πάσχοντα. Έπειτα, μέσω της κυκλοφορίας οδηγεί σε νεφροτοξικές επιδράσεις λόγω μειωμένης νεφρικής απέκκρισης του ουρικού οξέος. Μεταξύ άλλων μπορεί να προκαλέσει βλάβες στο καρδιαγγειακό, αναπνευστικό, αναπαραγωγικό και στο γαστρεντερικό σύστημα[20]. Η κύρια ανησυχία πηγάζει από την ικανότητα να προσβάλει τον αιματοεγκεφαλικό φραγμό, επηρεάζοντας τη λειτουργία του κεντρικού νευρικού συστήματος και κατ' επέκταση της ομαλής λειτουργίας και ανάπτυξης του εγκεφάλου. Έρευνες έδειξαν ότι ο κίνδυνος αυτός αν και αφορά το σύνολο του πληθυσμού, πλήττει συνηθέστερα παιδιά μικρότερης ηλικίας, τα οποία παρουσιάζουν νοητική απώλεια, διαταραχές στη συμπεριφορά του νευρικού συστήματος, απώλεια ακοής και άλλες αναπτυξιακές διαταραχές[21]. Σε περιπτώσεις χρόνιας δηλητηρίασης, ο μόλυβδος σταδιακά υποκαθιστά το ασβέστιο και συσσωρεύεται στα κόκκαλα προκαλώντας οστικές παραμορφώσεις οι οποίες εντείνονται με την πάροδο των χρόνων[22].

Η βιοσυσσώρευση βαρέων μετάλλων, μεταξύ των οποίων και ο μόλυβδος, στον υδροφόρο ορίζοντα επηρεάζει σημαντικά και τα υδάτινα οικοσυστήματα[18]. Η ρίψη των βιομηχανικών και των οικιακών λυμάτων στο νερό με ελλιπή ή και χωρίς καμία επεξεργασία έχει ως αποτέλεσμα τη ρύπανση του τελευταίου με μια σειρά τοξικών ενώσεων, τα οποία προκαλούν βλάβες στην ανάπτυξη και την εξέλιξη των οργανισμών που ζουν στο νερό, οδηγώντας ακόμα και σε θάνατο. Επιπλέον, μέσω της τροφικής αλυσίδας, η ρύπανση αυτών των οργανισμών επηρεάζει έμμεσα και τους ανθρώπους, δεδομένου ότι ανάμεσα στους υδρόβιους οργανισμούς συγκαταλέγονται και τα ψάρια που καταναλώνονται ευρέως και θεωρούνται τροφή υψηλής διατροφικής αξίας[16]. Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη τις επιδράσεις του μόλυβδου που

αποτελεί ένα από τα πολλά είδη ρύπων, γίνεται κατανοητή η αναγκαιότητα αντιμετώπισης της υδάτινης ρύπανσης.

1.4 Τεχνικές απορρύπανσης του νερού

Έως σήμερα χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι απορρύπανσης του νερού, μερικές εκ των οποίων είναι η φωτοκατάλυση, η επίπλευση, η χημική κατακρήμνιση, η ιοντοανταλλαγή, η ηλεκτροχημική μέθοδος, ο καθαρισμός με χρήση μεμβρανών, με διεργασίες οξείδωσης και τέλος η ρόφηση. Κάθε μια από τις μεθόδους αυτές παρουσιάζει πλεονεκτήματα έναντι των υπολοίπων, φέρει όμως και πολλά μειονεκτήματα, όπως είναι το υψηλό κόστος, η απουσία εκλεκτικότητας, η υψηλή κατανάλωση ενέργειας, η δημιουργία λάσπης και η αδυναμία αναγέννησης [23]. Από τις παραπάνω τεχνικές, η ρόφηση χρησιμοποιείται ευρέως για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, λόγω του χαμηλού κόστους, της απλότητας και της αποτελεσματικότητάς της, καθώς επίσης και της δυνατότητας, σε πολλές περιπτώσεις, αναγέννησης του ροφητικού υλικού με το πέρας της διεργασίας. Πρόκειται για ένα σύνθετο φαινόμενο το οποίο περιλαμβάνει την επιφανειακή προσρόφηση ή/και σε πολλές περιπτώσεις απορρόφηση του ρύπου στη δομή του ροφητή και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η μορφολογία της επιφάνειας, το μέγεθος των σωματιδίων του ροφητή, η ειδική επιφάνεια-μέγεθος πόρων καθώς επίσης και οι λειτουργικές ομάδες που φέρει στη δομή του [6]. Ως ροφητές έχουν χρησιμοποιηθεί έως τώρα μια πληθώρα υλικών, όπως ο ενεργός άνθρακας, οι νανοσωλήνες άνθρακα, τα νανοσωματίδια οξειδίων μετάλλων, το γραφένιο και οξείδια του γραφενίου, οι ζεόλιθοι, διάφορες υδρογέλες και τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα, τα οποία και αποτελούν αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας [24]–[26].



Εικόνα 1.2: Απορρύπανση του νερού με τη χρήση MOFs[27].

1.5 Μεταλλο-οργανικά πλέγματα (Metal Organic Frameworks, MOFs)

Μια σχετικά πρόσφατη κατηγορία πορωδών υλικών η οποία έχει απασχολήσει ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα τις τελευταίες δεκαετίες είναι τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα ή πολυμερή ένταξης, όρος γενικότερος που υιοθετήθηκε κυρίως τα πρώτα χρόνια. Πρόκειται για υβριδικά στερεά με δομή υψηλής κρυσταλλικότητας τα οποία προκύπτουν από την ένωση ενός μετάλλου ή μεταλλικών πλειάδων (μεταλλικών κόμβων οι οποίοι είναι γνωστοί ως Secondary Building Units, SBUs ή εναλλακτικά Molecular Building Blocks, MBBs) με οργανικούς υποκαταστάτες με δεσμούς ένταξης. Παρουσιάζουν ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών που αφορούν στην αποθήκευση αερίων, το διαχωρισμό χημικών ουσιών, την κατάλυση, την ανίχνευση καθώς και την απομάκρυνση διάφορων χημικών ουσιών μέσω ρόφησης / ιοντοανταλλαγής[28], [29].

Τα υλικά αυτά πλεονεκτούν έναντι των συμβατικών πορωδών υλικών (όπως π.χ. ζεόλιθοι) ως προς τη μεγάλη ειδική επιφάνεια, το υψηλό πορώδες, τη ποικιλομορφία στη δομή των πόρων και των ανοικτών μεταλλικών θέσεων. Εξαιρετικό επίσης γνώρισμα είναι η ευελιξία που δίνεται με την τροποποίηση

της δομής των υλικών λόγω της αντιστρεπτής ένωσης μετάλλου-υποκαταστατών, γεγονός που αφήνει το περιθώριο εισαγωγής οποιουδήποτε μορίου ως υποκαταστάτη, δίνοντας κάθε φορά διαφορετικές επιθυμητές ιδιότητες στο υλικό. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τις πολυάριθμες ενεργές θέσεις ρόφησης και την ευκολία σύνθεσης ακόμα και σε βιομηχανική κλίμακα καθιστά τα MOFs εξαιρετικά ως ροφητές βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα και πιθανά μέσα καθαρισμού των υδατικών αποβλήτων[1], [29]–[31].

Στην παρούσα διπλωματική το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στα MOFs του ζirkονίου (Zr-MOFs), ενός μετάλλου της τέταρτης ομάδας του περιοδικού πίνακα. Χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 2008, στη σύνθεση του UiO-66 και έκτοτε χρησιμοποιείται εκτενώς στη σύνθεση ανάλογων MOFs λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων που αφορούν κυρίως στη χημική και θερμική σταθερότητα, χαρακτηριστικά γνωρίσματα που μέχρι τότε αποτελούσαν τροχοπέδη στην αξιοποίηση των MOFs[32].

1.5.1 Δομικά χαρακτηριστικά των MOFs

Όπως προαναφέρθηκε, τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα προκύπτουν από το συνδυασμό μεταλλικών ιόντων ή μεταλλικών πλειάδων με οργανικούς πολυτοπικούς υποκαταστάτες. Η επιλογή των κατάλληλων δομικών στοιχείων καθορίζει και τις ιδιότητες του συντιθέμενου MOF.

1.5.1.1 Δευτερεύουσες δομικές μονάδες SBUs

Τα χαρακτηριστικά της δευτερεύουσας δομικής μονάδας φαίνεται να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη δομή και τη συμπεριφορά ενός MOF[33]. Από τη μελέτη των δομών που έχουν συντεθεί ως τώρα έχουν προκύψει ορισμένοι εμπειρικοί κανόνες, η τήρηση των οποίων μπορεί να προσδώσει επιθυμητά χαρακτηριστικά, όπως είναι για παράδειγμα η ιδιότητα της

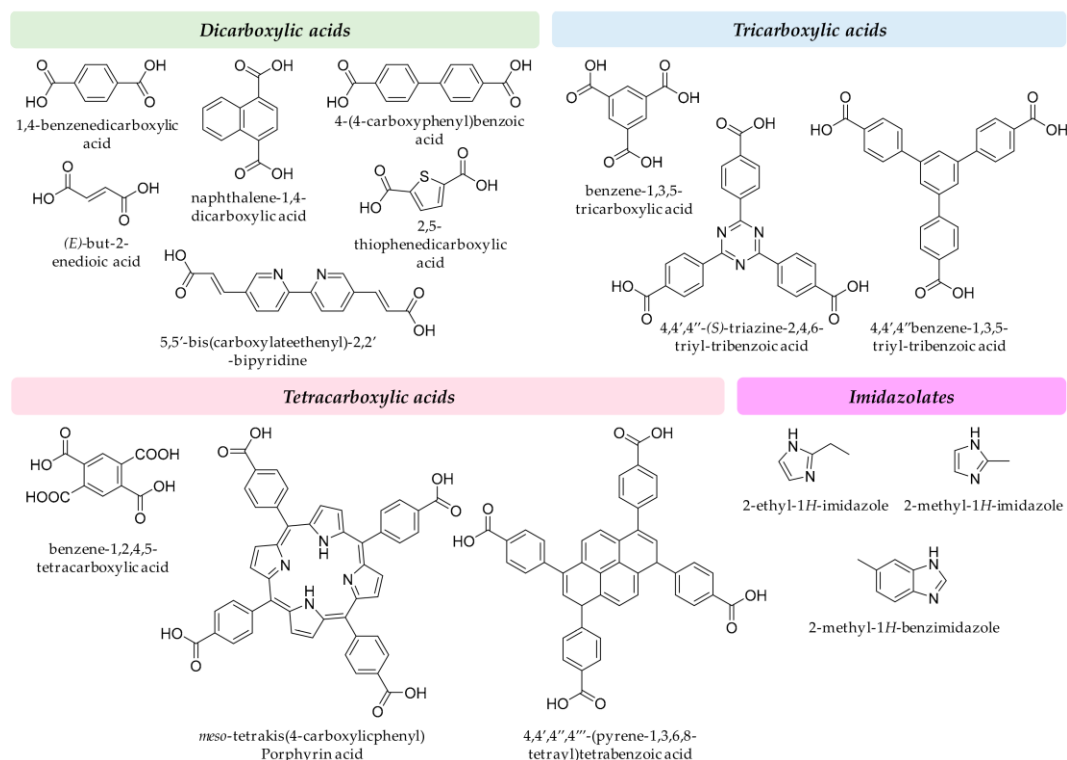
διάνοιξης των πόρων (breathing). Έτσι, φαίνεται να επηρεάζει η αναλογία C/M, όπου C ο αριθμός ατόμων άνθρακα των καρβοξυλίων του πλέγματος και M ο αριθμός των μετάλλων, με την επιθυμητή τιμή να είναι μεγαλύτερη ή ίση του 2. Ακόμα, επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το ίδιο το μέταλλο καθώς διαφέρουν στα χαρακτηριστικά, όπως ο αριθμός ασύζευκτων ηλεκτρονίων, αλλά και στον τρόπο συμπεριφοράς σε διαφορετικές συνθήκες σύνθεσης ακόμα και μεταξύ μετάλλων ίδιας ομάδας του περιοδικού πίνακα[34].

Ένα ακόμα σημαντικό σημείο είναι η σταθερότητα της δομής. Πολλοί φαίνεται να είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθερότητα ενός MOF, μερικοί από τους οποίους αφορούν το χρησιμοποιούμενο μέταλλο. Πιο συγκεκριμένα, η οξειδωτική κατάσταση, η ιοντική ακτίνα, το δυναμικό αναγωγής και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα επηρεάζουν την αλληλεπίδραση μετάλλου-υποκαταστάτη και κατά συνέπεια τη σταθερότητα της δομής του πλέγματος[35]. Με βάση αυτές τις ιδιότητες, οι δομικές μονάδες που περιέχουν ως κύριο μέταλλο το ζirkόνιο έχουν αξιοποιηθεί ευρύτατα, λόγω της υψηλής οξειδωτικής κατάστασής του έναντι άλλων μετάλλων που βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση (I), (II) ή (III)[36]. Το ζirkόνιο έχει υψηλή τάση πρόσδεσης με τα οξυγόνα καρβοξυλίων, τα οποία αποτελούν μια συνήθη λειτουργική ομάδα υποκαταστατών, λόγω της υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας και πολικότητας του δεσμού μεταξύ Zr-O[37]. Αυτό εξηγείται και από τη θεωρία σκληρών / μαλακών οξέων και βάσεων (Hard Soft Acid Base, HSAB). Το Zr (IV) και τα καρβοξύλια θεωρούνται σκληρό οξύ και βάση αντίστοιχα, επομένως δημιουργούν δεσμούς μεγάλης σταθερότητας. Αυτό εξηγεί τη σταθερότητα των Zr-MOFs σε οργανικούς διαλύτες, στο νερό αλλά και σε όξινα διαλύματα. Η σταθερότητα αυτή μειώνεται σε βασικές συνθήκες, καθώς το φορτίο των υδροξυλίων είναι μεγαλύτερο αυτού του οξυγόνου υποδεικνύοντας την ισχυρότερη ένωση των πρώτων με το ζirkόνιο, που οδηγεί και στην αποσταθεροποίηση των MOFs[38], [39].

1.5.1.2 Οργανικοί υποκαταστάτες

Ως υποκαταστάτες επιλέγονται πολυδοντικές ενώσεις που φέρουν λειτουργικές ομάδες όπως είναι τα νιτρίλια, οι αμίνες, τα ιμιδαζόλια και πολυκαρβοξυλικά οξέα, τα οποία δημιουργούν δεσμούς με τα άτομα του μετάλλου συνθέτοντας τα πλέγματα [92]. Ειδικότερα οι πολυκαρβοξυλικοί υποκαταστάτες χρησιμοποιούνται συχνά λόγω της ικανότητας τους να σχηματίζουν δεσμούς ένταξης με τα μεταλλικά ιόντα και να δρουν ως δότες και δέκτες δεσμών υδρογόνου[40]. Η επιλογή του εκάστοτε υποκαταστάτη επηρεάζει τόσο τη δομή όσο και τα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η σταθερότητα της δομής του MOF αποτελεί κομβικό σημείο στη δημιουργία και τη χρήση του. Στο πλαίσιο αυτό, έχει διαπιστωθεί ότι υπάρχουν ορισμένα χαρακτηριστικά των υποκαταστατών που μπορούν να ενισχύσουν τη σταθερότητα της δομής. Αρχικά, είναι προτιμότερα μόρια μεγάλης αλυσίδας ατόμων άνθρακα, τα οποία παρουσιάζουν υδροφοβικότητα και κατά συνέπεια αποτρέπουν την υδρόλυση του MOF. Έπειτα, σπουδαίο ρόλο στη σταθερότητα του MOF φαίνεται να διαδραματίζει και η σταθερά pK_a , μεγαλύτερη τιμή της οποίας σχετίζεται με ενίσχυση της σταθερότητας σε βασικές συνθήκες. Επιπλέον, η χρήση ετεροκυκλικών δικαρβοξυλικών ενώσεων, στην κατηγορία των οποίων εντάσσεται και ο υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική, φαίνεται να προτιμάται αρκετά λόγω των φαινομένων στερικής παρεμπόδισης που αυξάνουν την θερμική και χημική σταθερότητα. Πέρα από τη σταθερότητα, η δομή ενός υποκαταστάτη καθορίζει τη διαμόρφωση του πλέγματος όπως και το μέγεθος των πόρων με ό,τι μπορεί να συνεπάγεται αυτό για τις ιδιότητες του MOF, ενώ ταυτόχρονα τα άτομα που φέρει ο υποκαταστάτης μπορούν να προσδώσουν επιπλέον ιδιότητες στο υλικό, όπως συγγένεια για διάφορα μέταλλα. Για παράδειγμα είναι πολύ συχνή η υιοθέτηση υποκαταστατών που φέρουν δακτυλίους θειοφενίου, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από ακαμψία, έχουν ενδιαφέρουσες φυσικές και χημικές

ιδιότητες, ενώ το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του θείου απεντοπίζεται στον ετεροκυκλικό δακτύλιο, παρουσιάζοντας καλή ικανότητα μεταφοράς φορτίου[30], [41].



Εικόνα 1.3: Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση MOFs[42].

1.6 Μέθοδοι σύνθεσης μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων

Η αντίδραση σύνθεσης των MOFs εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος, οι χρησιμοποιούμενοι διαλύτες, το μέγεθος, η φύση και τα δομικά χαρακτηριστικά των υποκαταστατών και των μεταλλικών πλειάδων, η παρουσία αντισταθμιστικών ιόντων και η κινητική που ακολουθεί η κρυστάλλωση. Η επιλογή του διαλύτη γίνεται λαμβάνοντας υπόψη διάφορα χαρακτηριστικά του όπως είναι η δραστικότητα, η διαλυτότητα, το δυναμικό αναγωγής, ενώ φαίνεται να επηρεάζει την ενέργεια ενεργοποίησης για το σχηματισμό του MOF. Η σύνθεση είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί και σε στερεά κατάσταση, ωστόσο δεν είναι εύκολη η λήψη κρυστάλλων. Μια άλλη

μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη λήψη MOFs υψηλής κρυσταλλικότητας είναι η αργή διάχυση. Η μέθοδος που υπερισχύει των υπολοίπων έως και σήμερα είναι η διαλυτοθερμική μέθοδος (ή υδροθερμική, όταν χρησιμοποιείται ως διαλύτης το νερό) που πραγματοποιείται σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Πέραν αυτών, έχουν αξιοποιηθεί κι άλλες μέθοδοι, όπως η μηχανοχημική, η ηλεκτροχημική, η χρήση μικροκυμάτων ή υπερήχων, καθώς υπερισχύουν ως προς το χαμηλό κόστος, την ταχύτητα και την υψηλή απόδοση προϊόντων υψηλής καθαρότητας[43], [44].



Εικόνα 1.4: Συνηθέστερες μέθοδοι σύνθεσης MOFs[45].

Η μηχανοχημική μέθοδος περιγράφει τη χημική αντίδραση που διεξάγεται με λειοτρίβηση χύδην στερεών χειροκίνητα ή με τη βοήθεια σφαιρόμυλου. Στην κατηγορία αυτή συγκαταλέγονται η λειοτρίβηση σε στερεά κατάσταση, χωρίς δηλαδή τη χρήση διαλυτών αλλά και παρουσία καταλυτικής ποσότητας διαλύτη ή συνδυασμού διαλύτη και ιοντικών αλάτων που συνεισφέρουν στην επιτάχυνση της αντίδρασης. Βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι οι ηπιότερες συνθήκες και ο μικρότερος χρόνος αντίδρασης[46]. Έπειτα, υπάρχουν οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι που διακρίνονται σε έμμεσες ή άμεσες. Στην άμεση ηλεκτροσύνθεση έχουμε τον σχηματισμό MOF απευθείας πάνω

στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου με ηλεκτροχημική αντίδραση (π.χ. αναγωγική ηλεκτροσύνθεση, ανοδική διάλυση). Στην έμμεση ηλεκτροσύνθεση, η ηλεκτροχημική αντίδραση είναι ένα από τα στάδια σύνθεσης και περιλαμβάνει την ηλεκτροφορητική εναπόθεση, τη γαλβανική μετατόπιση και την αυτοπαλινδρομική σύνθεση [47]. Και σε αυτή τη μέθοδο επιτυγχάνονται πιο ήπιες συνθήκες και μικρότερος χρόνος αντίδρασης. Πολλά Zr(IV)-MOFs έχουν συντεθεί με αυτό τον τρόπο καθώς το ζirkόνιο επιτρέπει τη διάλυσή του με εφαρμογή συγκεκριμένης τάσης ρεύματος.

Δύο ακόμα μέθοδοι παρόμοιες μεταξύ τους είναι η αργή διάχυση και η αργή εξάτμιση. Και οι δυο πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία δωματίου και δεν απαιτούν την κατανάλωση ενέργειας. Στην αργή εξάτμιση πραγματοποιείται ανάμιξη των διαλυμάτων αντιδραστηρίων τα οποία αφήνονται για εξάτμιση μέχρι μιας κρίσιμης συγκέντρωσης όπου και παρατηρείται ο σχηματισμός κρυστάλλων. Ως διαλύτες, όπως είναι εύλογο, χρησιμοποιούνται ενώσεις χαμηλού σημείου ζέσεως για ταχύτερο σχηματισμό. Στη διάχυση, τα αντιδρώντα τοποθετούνται το ένα πάνω στο άλλο ενώ ανάμεσά τους παρεμβάλλεται συνήθως ένα στρώμα διαλύτη ή γέλης ως μέσο κρυστάλλωσης και διάχυσης. Εναλλακτικά, διαχέονται απευθείας διαπερνώντας τους φυσικούς φραγμούς. Το προϊόν σχηματίζεται στη διεπιφάνεια μεταξύ των αντιδρώντων[43].

Η σύνθεση των MOFs μπορεί να γίνει και με τη χρήση μικροκυμάτων ή υπερήχων. Αποτελούν πιο σύγχρονες μεθόδους που παρουσιάζουν ταχύτατους χρόνους αντίδρασης, μικρότερη κατανάλωση ενέργειας και μεγάλη απόδοση. Στη μέθοδο των μικροκυμάτων αξιοποιείται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα κινούμενα ηλεκτρικά φορτία ή τα πολικά μόρια ενός διαλύτη ή τα αγώγιμα ιόντα σε ένα στερεό. Η σύνθεση προκύπτει από την ανάμιξη πρόδρομων ουσιών με κατάλληλους διαλύτες σε κλειστό δοχείο το οποίο τοποθετείται για ορισμένο

χρόνο σε θάλαμο μικροκυμάτων. Σε αντίθεση με τις προηγούμενες μεθόδους, εδώ η θερμοκρασία αντίδρασης μπορεί να είναι αρκετά υψηλή. Το πλεονέκτημα που μειώνει το χρόνο αντίδρασης είναι ότι η θέρμανση επιτυγχάνεται από την απευθείας αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με τα μόρια των αντιδρώντων. Από την άλλη, η σύνθεση με τη βοήθεια υπερήχων εκμεταλλεύεται το φαινόμενο της ακουστικής σπηλαίωσης μέσω του οποίου πραγματοποιείται διαδοχικός σχηματισμός και καταστροφή φυσαλίδων, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την έντονη αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης κατά τόπους του συστήματος. Και εδώ τα πλεονεκτήματα αφορούν στο χρόνο αντίδρασης που είναι αρκετά μικρός καθώς και στη μικρή κατανάλωση ενέργειας[48], [49].

Η πιο διαδεδομένη, ωστόσο, μέθοδος έως και σήμερα είναι η διαλυτοθερμική μέθοδος. Αντίθετα με πολλές από τις προηγούμενες μεθόδους, εδώ η θερμοκρασία μπορεί να είναι ανώτερη του σημείου ζέσεως του διαλύτη, βοηθώντας στη διάλυση δυσδιάλυτων ενώσεων σε αυτόν, όπως ο υποκαταστάτης. Ως διαλύτες χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο ενώσεις με υψηλό σημείο ζέσεως, όπως το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), μεθανόλη, αιθανόλη, διαιθυλοφορμαμίδιο, νερό και πολλοί άλλοι. Στην αντίδραση έχουν το ρόλο του διαμορφωτή (modulator), επηρεάζοντας την πορεία της κρυστάλλωσης. Αυτό συνήθως γίνεται είτε με την αποπρωτονίωση του οργανικού υποκαταστάτη που επιταχύνει την πορεία σχηματισμού του πλέγματος είτε με την εισαγωγή διαλυτών όξινου pH οι οποίοι αλληλεπιδρούν με τα μεταλλικά ιόντα και επηρεάζουν το μέγεθος και την κρυσταλλικότητα των MOFs[50]. Η θερμοκρασία αντίδρασης κυμαίνεται συνήθως από 80 έως 260°C, μπορεί όμως σε ορισμένες περιπτώσεις να ξεπεράσει τους 400°C. Η πιο αργή θέρμανση που αποτελεί εν μέρει μειονέκτημα της μεθόδου καθώς αυξάνει το χρόνο αντίδρασης, συμβάλλει παράλληλα στην αργή κρυστάλλωση και έτσι στην απομόνωση MOFs με τη μορφή μονοκρυστάλλων καλής ποιότητας και πορώδεις δομές. Η δυνατότητα πλήρους ελέγχου των συνθηκών

αντίδρασης επιτρέπει τη δημιουργία αναπαραγωγίμων πρωτοκόλλων ως προς τη σύνθεση. Η δυνατότητα τροποποίησης και ελέγχου των συνθηκών της αντίδρασης για την απομόνωση μονοκρυστάλλων και η απλότητα της μεθόδου σε συνδυασμό με το γεγονός ότι είναι εφαρμόσιμη για κάθε τύπο MOF αποτελούν βασικούς λόγους επιλογής της ως κύρια μέθοδο σύνθεσης μέχρι και τώρα[43].

1.7 Εφαρμογές των MOFs

Η ποικιλία στις δομές, τη μορφολογία και το μέγεθος της ειδικής επιφάνειας και των πόρων καθώς επίσης και η ευελιξία στην τροποποίηση αυτών των χαρακτηριστικών υποδεικνύουν την προοπτική της αξιοποίησης αυτών των υλικών σε ένα τεράστιο εύρος εφαρμογών. Πράγματι, από τη μελέτη πολλών διαφορετικών MOFs έχουν αποδειχθεί οι εξαιρετικές ικανότητες αποθήκευσης και διαχωρισμού αερίων, κατάλυσης, αποθήκευσης και μεταφοράς φαρμάκων, ανίχνευσης ουσιών και ρόφησης τοξικών ενώσεων σε αέρια κατάσταση και στο νερό.

1.7.1 Αποθήκευση αερίων

Στην προσπάθεια αντικατάστασης των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας με πιο βιώσιμες, όπως είναι το υδρογόνο, ένα από τα προβλήματα που προκύπτουν αφορά στην εύρεση ασφαλούς και αποδοτικού μέσου αποθήκευσης των αερίων. Παράλληλα, η εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα αποτελεί απειλή για το περιβάλλον και τον άνθρωπο και η εύρεση μέσων δέσμευσης του ρύπου αυτού θα μπορούσε να είναι μια λύση στο πρόβλημα. Τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα παρουσιάζουν εξαιρετική προοπτική, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και του πορώδους δομής που διαθέτουν και μπορούν να δεσμεύσουν μεγάλες ποσότητες αερίων μεταξύ των οποίων υδρογόνο, μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα.

1.7.1.1 Υδρογόνο

Το υδρογόνο θεωρείται το καύσιμο του μέλλοντος λόγω της μεγάλης ενεργειακής απόδοσης και των αβλαβών προϊόντων καύσης του σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα. Ένα από τα ζητήματα που ακόμα βρίσκονται υπό εξέταση αφορά στην εύρεση ενός αποδοτικού και αντιστρεπτού συστήματος αποθήκευσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στο πλαίσιο αυτό, τα MOFs έχει αποδειχθεί από δοκιμές ότι είναι κατάλληλα ως μέσα αποθήκευσης με κατάλληλες τροποποιήσεις στη μορφολογία τους. Έχουν δοκιμαστεί δύο πιθανοί τρόποι αποθήκευσης, σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η κρυογονική μέθοδος έχει μελετηθεί περισσότερο, με ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών MOFs τα οποία έχουν συντεθεί για αυτό το σκοπό. Ωστόσο, η αποθήκευση σε συνθήκες περιβάλλοντος είναι προτιμητέα, ιδιαίτερα στη χρήση σε οχήματα, και έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον στις έρευνες πάνω στο συγκεκριμένο θέμα. Από την μελέτη των υλικών έχουν βρεθεί διάφοροι παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη στο σχεδιασμό των MOFs ούτως ώστε να παρουσιάζουν την καλύτερη δυνατή χωρητικότητα, μεταξύ των οποίων η ύπαρξη ανοικτών μεταλλικών θέσεων, η εισαγωγή αλκαλίων ή μετάλλων υψηλής πυκνότητας (π.χ. Mg, Pd, Pt) τα οποία παρουσιάζουν μια συγγένεια με το υδρογόνο και μετασυνθετικές τροποποιήσεις για βελτίωση της επιφάνειας και της μορφολογίας των πόρων[51], [52].

1.7.1.2 Μεθάνιο

Το μεθάνιο αποτελεί βασικό συστατικό του φυσικού αερίου, το οποίο χρησιμοποιείται ως καύσιμο σήμερα λόγω της αφθονίας του και των μικρότερων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα συγκριτικά με τα άλλα ορυκτά καύσιμα. Όλα αυτά καθιστούν το φυσικό αέριο κατάλληλο ως μεταβατικό καύσιμο στο διάστημα μετάβασης από τη χρήση πετρελαίου στη αποκλειστική χρήση ανανεώσιμων πηγών. Ωστόσο, ένα σημαντικό εμπόδιο είναι η χαμηλή

ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα του μεθανίου που περιορίζει σημαντική τη δυνατότητα χρήσης του. Τα MOFs υποδεικνύουν τη δυνατότητα αξιοποίησής τους για την αποθήκευση μεθανίου λόγω της υψηλής ροφητικής ικανότητας που παρουσιάζουν για αυτό σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η ικανότητα προσρόφησης μεθανίου εξετάζεται ως προς τη σταθμική χωρητικότητα, δηλαδή τη μάζα μεθανίου που αποθηκεύεται ανά μονάδα βάρους του ροφητή, και ως προς την ογκομετρική χωρητικότητα που αναφέρεται στον όγκο μεθανίου που μπορεί να μεταφερθεί από τον ροφητή. Και οι δυο παράμετροι είναι επιθυμητό να έχουν συγκεκριμένες τιμές όπως αυτές έχουν οριστεί από το τμήμα ενέργειας των Η.Π.Α. Πράγματι, έχουν συντεθεί διάφορα MOFs, όπως το HKUST-1 με ογκομετρική χωρητικότητα 230 και 270 cm³ (STP) cm⁻³ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πίεση 35 και 65 bar αντίστοιχα, προσεγγίζοντας πολύ τα επιθυμητά κριτήρια που ορίζονται στα 350 cm³ (STP)/cm³[53].

1.7.1.3 Διοξείδιο του άνθρακα

Η υπερθέρμανση του πλανήτη οφείλεται κατά κύριο λόγο στις αυξημένες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα που είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενών διεργασιών. Η χρήση υλικών δέσμευσης μεγάλων ποσοτήτων διοξειδίου θα μπορούσε να είναι μια πιθανή λύση. Για το λόγο αυτό, έχει μελετηθεί και η ρόφηση CO₂ από τα MOFs αναδεικνύοντας την ικανότητά τους να το δεσμεύουν αντιστρεπτά. Ειδικά σε μικρή κλίμακα μπορούν να λειτουργήσουν εξαιρετικά ως καθαριστές εσωτερικών χώρων, δεσμεύοντας το παραγόμενο CO₂ και ελέγχοντας τα επίπεδά του στην ατμόσφαιρα. Στην πράξη έχει βρεθεί ότι τα MOFs χαρακτηρίζονται από υψηλή χωρητικότητα για CO₂ που ξεπερνάει την αντίστοιχη χωρητικότητα συμβατικών ζεολιθικών υλικών. Αναφορικά, το MOF-177 έχει μέγιστη χωρητικότητα ίση με 33.5 mmol/g, ενώ το εμπορικά διαθέσιμο Zeolite 13 X μόλις 7.4 mmol/g. Αν και οι τιμές αυτές απαιτούν υψηλές τιμές πίεσης, έχουν γίνει και αρκετές μελέτες σε υλικά για τη δέσμευση

διοξειδίου σε χαμηλότερη πίεση με ικανοποιητικές τιμές μέγιστης χωρητικότητας οι οποίες συνεχώς και αυξάνονται ύστερα από τροποποιήσεις στη δομή των MOFs[54].

1.7.2 Κατάλυση

Σε μια καταλυτική διεργασία τα εγγενή χαρακτηριστικά του καταλύτη παίζουν σημαντικό ρόλο στην πορεία της αντίδρασης, που περιλαμβάνει τη διάχυση και εν συνεχεία τη ρόφηση των αντιδρώντων, την επιφανειακή αντίδραση, την εκρόφηση και τελικά τη διάχυση του προϊόντος. Τα MOFs ως καταλύτες συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα μοριακών και ετερογενών καταλυτών γεφυρώνοντας το χάσμα μεταξύ ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης. Αρχικά, οι πόροι του υλικού μπορούν να προσαρμοστούν κατάλληλα στο μέγεθος του φιλοξενούμενου μορίου καθώς και να το μεταφέρουν στο ενεργό κέντρο όπου θα λάβει χώρα η αντίδραση. Επιπλέον, δημιουργείται κατάλληλη γεωμετρία και ηλεκτρονικό περιβάλλον γύρω από τις ενεργές θέσεις για να ευνοηθεί η καταλυτική τους δράση. Παράλληλα, είναι εφικτή η εισαγωγή πολλαπλών μορίων στον πόρο για συνεργιστική δράση, ενώ η καλά καθορισμένη κρυσταλλική δομή με ομοιόμορφες καταλυτικές θέσεις επιτρέπουν τον ακριβή δομικό χαρακτηρισμό και την υπολογιστική μοντελοποίηση των αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Τέλος, είναι βασικό πλεονέκτημα η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του υλικού. Όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά καθιστούν τα MOFs πολλά υποσχόμενα στον τομέα της κατάλυσης, σε αντιδράσεις όπως η υδρογόνωση, η οξείδωση, η σύζευξη άνθρακα-άνθρακα και άνθρακα-ετεροατόμων και πολλές άλλες[55]. Για παράδειγμα, το MOF-5 παρουσιάζει καταλυτική δράση σε αντιδράσεις τύπου Friedel Crafts[56]. Επιπλέον, το UiO-66 καταλύει την αφυδρογόνωση της αιθανόλης σε διαιθυλαιθέρα στους 200°C[57].

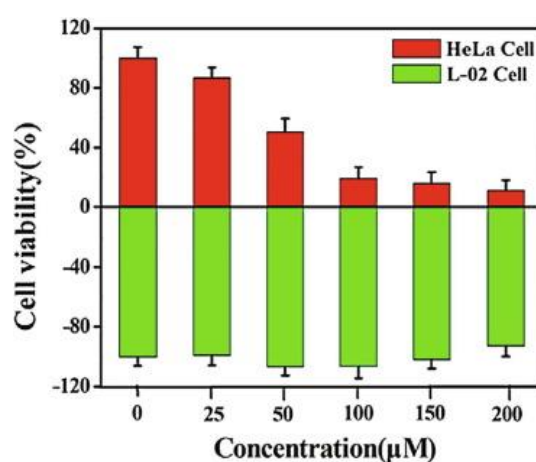
Εξετάζοντας τη δομή των MOFs γίνεται αντιληπτή και η δυνατότητα εφαρμογής τους ως φωτοκαταλύτες. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι: 1) μεταξύ κάθε μονάδας μετάλλου-οξυγόνου δημιουργούνται ανεξάρτητοι ημιαγωγοί που ευνοούν το διαχωρισμό ηλεκτρονίων, 2) το υψηλό πορώδες καταστέλλει τον ανασυνδυασμένο όγκο των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων λόγω της μικρής απόστασης μεταφοράς των φορέων φορτίου, 3) οι πόροι επιτρέπουν τη φιλοξενία φωτοενεργών συμπλόκων ως καταλυτικά κέντρα, 4) η επιλογή κατάλληλων υποκαταστατών και μεταλλικών κέντρων μπορεί να ενισχύσει την απόδοση απορρόφησης και αξιοποίησης του ηλιακού φωτός. Στο πλαίσιο αυτό έχουν μελετηθεί διάφορα υλικά, ισοδομικά του UiO-66, στα οποία έχουν γίνει αλλαγές στους υποκαταστάτες ή το μεταλλικό κέντρο και έχουν δείξει ικανότητα φωτοκαταλυτικής δράσης σε αναγωγικές αντιδράσεις[58].

1.7.3 Μεταφορά φαρμάκων

Τα συμβατικά συστήματα μεταφοράς φαρμάκων έχουν αποδειχθεί ελλιπή στην αποθήκευση επαρκούς ποσότητας φαρμακευτικής ουσίας για την αποτελεσματική θεραπεία διάφορων ασθενειών. Τις τελευταίες δεκαετίες έχει εξεταστεί ενδελεχώς η αξιοποίηση των MOFs στη βιοϊατρική και συγκεκριμένα η χρήση τους ως μεταφορείς φαρμάκων στον οργανισμό, χάρη στα δομικά χαρακτηριστικά τους. Η δυνατότητα χρήσης τους επισφραγίζεται από την απουσία τοξικότητας, τη στοχευμένη χορήγηση, την ικανότητα ταυτόχρονης μεταφοράς πολλαπλών φαρμάκων και τη συνεχόμενη απελευθέρωση μορίων του φαρμάκου στον οργανισμό. Το ενδιαφέρον πολλών σχετικών ερευνών πυροδοτείται από την ικανότητα των MOFs να αλληλεπιδρούν με διάφορα βιολογικά συστήματα. Επιπλέον, προσφέρουν το πλεονέκτημα διαλυτότητας διάφορων άμορφων και δυσδιάλυτων ουσιών και προστασία τους σε μεταβαλλόμενες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης, pH και άλλων. Για παράδειγμα, το μετά νατρίου άλας της ιβουπροφένης είναι αναλγητικό και

αντιπυρετικό φάρμακο, το οποίο όμως είναι ασταθές στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, όπου καταστρέφεται η δομή του. Για το λόγο αυτό, η δραστική ουσία εισήχθη στο MOF UiO-66-PDC (όπου PDC το 2,5-πυριδινοδικαρβοξυλικό οξύ) με ποσοστό μεταφοράς φαρμάκου 27.6% w/w. Η απελευθέρωση του φαρμάκου δοκιμάστηκε στη συνέχεια σε διάφορες τιμές pH μεταξύ των οποίων και η τιμή pH=2 που αντιστοιχεί στο περιβάλλον του στομάχου, όπου παρατηρήθηκε 10% απελευθέρωση του φαρμάκου. Σε ουδέτερο pH ωστόσο το ποσοστό μεταφοράς ήταν πολύ μεγαλύτερο. Αν και στον τομέα αυτό τα MOFs σιδήρου είναι τα υλικά που έχουν μελετηθεί περισσότερο, τα Zr-MOFs έχουν κερδίσει έδαφος τελευταία ως μεταφορείς φαρμάκων, λόγω υψηλής σταθερότητας, μη τοξικότητας και βιοσυμβατότητας του μετάλλου. Υπολογίζεται ότι στο ανθρώπινο σώμα περιέχονται 300 mg ζirkονίου, ενώ η συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη ισούται με 4.15 mg. Έτσι, έχουν αξιοποιηθεί διάφορα υλικά σε αυτό τον τομέα με πολύ ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης και η δυνατότητα χρήσης αυτών στην αντικαρκινική θεραπεία. Παράδειγμα αποτελεί η χρήση του UiO-66-NH₂/PB (Prussian Blue) για τη μεταφορά του φαρμάκου δοξορουβικίνης (DOX) το οποίο ενώνεται μέσω δεσμού υδρογόνου με το υπόστρωμα και απελευθερώνεται στα καρκινικά κύτταρα. Αυτή η τροποποίηση καθιστά εφικτή την καταλυτική δράση του υλικού για τη μετατροπή του H₂O₂ σε O₂ με παράλληλη παραγωγή ριζών [•]OH που οδηγούν στη θανάτωση περισσότερων καρκινικών κυττάρων. Η παραγωγή οξυγόνου ελέγχει ταυτόχρονα τα φαινόμενα υποξίας που προκαλεί η παρουσία καρκινικών κυττάρων και να ενισχύσει τη δράση του φαρμάκου. Επιπλέον, τα MOFs που είναι ευαίσθητα στη μεταβολή pH, στα οποία συγκαταλέγεται και το συγκεκριμένο, έχουν μελετηθεί στην αντικαρκινική θεραπεία. Αποτελέσματα ερευνών έχουν δείξει ότι το DOX δεν μπορεί να απελευθερωθεί σε τιμή pH=7.4 (τιμή που αντιστοιχεί σε περιβάλλον φυσιολογικών κυττάρων), ενώ σε pH=5.8 (pH περιβάλλοντος καρκινικών κυττάρων) απελευθερώνεται σε ποσοστό 78% μετά από 40 ώρες. Το γεγονός

αυτό υποδηλώνει αφενός την επιτυχία μεταφοράς, αφετέρου την εκλεκτικότητα αυτής αφού δεν καταστράφηκαν υγιή κύτταρα. Το ποσοστό απελευθέρωσης μπορεί να αυξηθεί με χρήση ακτινοβολίας. Με ακτινοβολία στα 808nm απελευθερώθηκε 87.5% του DOX σε pH=5.8 σε μόλις 5 λεπτά. Τα αποτελέσματα εκλεκτικής κυτταροτοξικότητας φαίνονται και στο παρακάτω διάγραμμα όπου απεικονίζεται το ποσοστό φυσιολογικών κυττάρων τύπου HL-7702 και καρκινικών κυττάρων τύπου HeLa που επιβίωσαν από τη δράση του φαρμάκου[59]–[61].

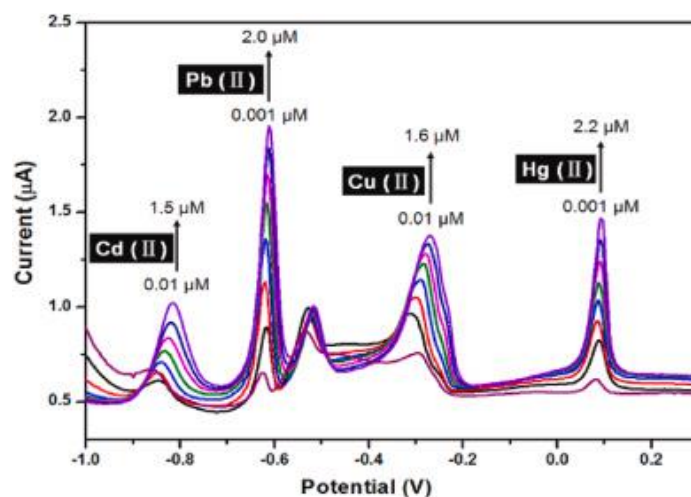


Εικόνα 1.5: Βιωσιμότητα των κυττάρων τύπου HeLa και HL-7702 μετά από επώαση στο UiO-66-NH₂/PB για 24 ώρες[59].

1.7.4 Ανίχνευση (Sensing)

Μια ακόμη εφαρμογή των MOFs αφορά στην χρήση τους ως ηλεκτροχημικούς αισθητήρες ή αισθητήρες φωταύγειας για την ανίχνευση διάφορων ουσιών, υγρής ή αέριας μορφής. Η ηλεκτροχημική ανίχνευση διάφορων επιβλαβών ιόντων είναι μια απλή και οικονομική μέθοδος ενώ έχει και χαμηλότερα όρια ανίχνευσης έναντι των παραδοσιακών μεθόδων ανίχνευσης (π.χ. φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής κ.α.) και επομένως είναι ελκυστική. Πολλά MOFs έχουν μελετηθεί για αυτό το σκοπό, ωστόσο μειονεκτούν ως προς το γεγονός ότι παρουσιάζουν χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται εύκολα με την

εισαγωγή αγώγιμων υλικών στη δομή, δημιουργώντας νέα σύνθετα υλικά. Παράδειγμα αποτελεί ένα σύνθετο υλικό αποτελούμενο από αερογέλη γραφενίου (Graphene Aerogel, GA) και το MOF UiO-66-NH₂. Αφού τοποθετήθηκε το σύνθετο υλικό σε γυάλινο ηλεκτρόδιο άνθρακα μελετήθηκε η ικανότητα για ηλεκτροχημική ανίχνευση ιόντων Hg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ και Cd²⁺ από ρυθμιστικό διάλυμα με τη βοήθεια διαφορικής παλμικής αναδιαλυτικής βολταμμετρίας (DPSV). Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν την ικανότητα του υλικού να ανιχνεύει ταυτόχρονα την παρουσία των τεσσάρων ιόντων στο διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου, δίνοντας τέσσερα ξεχωριστά σήματα, ένα για κάθε ιόν, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα[45].



Εικόνα 1.6: Βολταμμογράφημα DPSV από ηλεκτρόδιο που φέρει το σύνθετο υλικό CA-UiO-66-NH₂ μετά την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων Hg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ και Cd²⁺ σε ρυθμιστικό διάλυμα[45].

Μια υποκατηγορία MOFs είναι τα φωταυγή μεταλλο-οργανικά πλέγματα (Luminescent Metal Organic Frameworks, στο εξής LMOFs). Τα LMOFs παρουσιάζουν φαινόμενα φωταύγειας προερχόμενα κυρίως από τους οργανικούς υποκαταστάτες με εκτεταμένη συζυγία των π ηλεκτρονίων. Η αλλαγή εκπομπής μετά την εισαγωγή φιλοξενούμενου μορίου το οποίο αλληλεπιδρά με τους υποκαταστάτες υποδεικνύει τη δυνατότητα αξιοποίησης των LMOFs σε εφαρμογές ανίχνευσης. Αν και η εκπομπή κατά κύριο λόγω

προέρχεται από τον υποκαταστάτη, η ανίχνευση μπορεί να είναι αποτέλεσμα : 1) αλλαγής των διαμοριακών αποστάσεων μεταξύ μεταλλικών ιόντων και υποκαταστατών, 2) αλληλεπίδρασης του αναλύτη με μέταλλο / μεταλλική πλειάδα μέσω σχηματισμού δεσμού και 3) αλληλεπίδρασης του αναλύτη με τον υποκαταστάτη. Τα LMOFs παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον ως προς τη χρήση τους ως αισθητήρες ανίχνευσης μεταλλικών ιόντων, εκρηκτικών, υγρασίας, θερμοκρασίας, πτητικών οργανικών ενώσεων (βενζόλιο και παράγωγες ενώσεις), τοξικών αερίων (H_2S , NO , NO_2), βιομορίων, τοξινών και pH [62], [63].

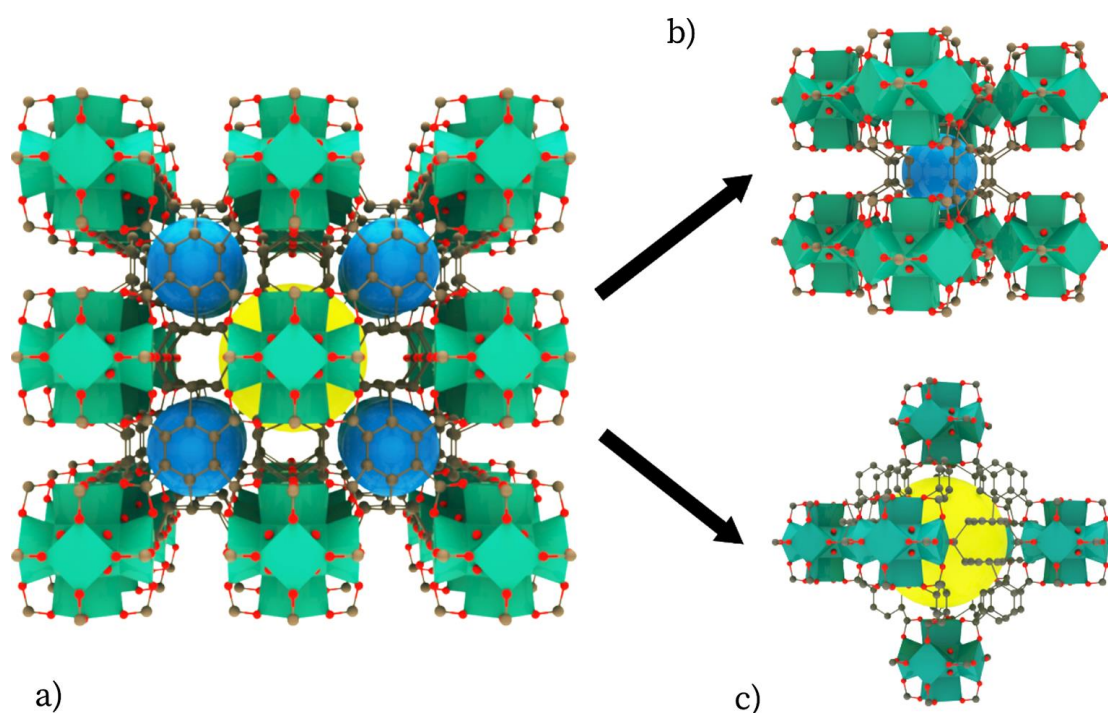
1.8 Βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετική με την παρούσα διπλωματική

Στην παρούσα διπλωματική πραγματοποιήθηκε η σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ενός Zr-MOF για τη ρόφηση μόλυβδου $Pb(II)$ από υδατικά διαλύματα. Παρακάτω, λοιπόν, θα γίνει αναφορά σε χαρακτηριστικά παραδείγματα MOFs του $Zr(IV)$ που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία, με ορισμένα από αυτά να παρουσιάζουν σημαντική ικανότητα για ρόφηση Pb^{2+} .

1.8.1 Το πλέγμα UiO-66

Παρόλο που η σύνθεση και η μελέτη των MOFs είχε ξεκινήσει ήδη από τη δεκαετία του '90, μέχρι πολύ πρόσφατα η αξιοποίηση αυτών ήταν περιορισμένη. Αυτό συνέβη εξαιτίας της χαμηλής σταθερότητας που παρουσίαζαν σε υδατικό περιβάλλον καθώς και σε διάφορους άλλους διαλύτες. Ένα από τα πρώτα MOFs με εξαιρετική σταθερότητα στο νερό ήταν το $Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$ ή UiO-66 (ακρωνύμιο του University of Oslo) (BDC^{2-} = τερεφθαλικό ανιόν), το οποίο συντέθηκε για πρώτη φορά το 2008[32]. Πρόκειται για ένα μεταλλο-οργανικό πλέγμα ζirkονίου το οποίο είναι αποτέλεσμα συνδυασμού της εξαπυρηνικής μεταλλικής πλειάδας (cluster) $[Zr_6O_4(OH)_4]$ ως δευτερεύουσα δομική μονάδα (SBU) και του οργανικού υποκαταστάτη 1,4-βενζολοδικαρβοξυλικό οξύ (1,4-benzenedicarboxylic acid, H_2BDC). Συνθέτοντας συνολικά μια κυβικά εδροκεντρωμένη δομή (Face

Centered Cubic, FCC), κάθε Zr είναι οκτα-ενταγμένο με O ή OH και 6 τέτοια μεταλλικά κέντρα απαρτίζουν μια δευτερεύουσα δομική μονάδα $[Zr_6O_4(OH)_4]$ με καθεμία από αυτές τις μονάδες να ενώνεται με άλλες 12 μέσω των υποκαταστατών BDC^{2-} . Ένα τέτοιο πλέγμα ονομάζεται δώδεκα-συνδεδεμένο (12-connected net). Εξετάζοντας τη πορώδη δομή του MOF, παρατηρείται ότι το πλέγμα απαρτίζεται από 4 οκταεδρικούς και 8 τετραεδρικούς πόρους. Η υψηλή συνδεσιμότητα της δομής (12-συνδεδεμένο πλέγμα) και οι ισχυροί δεσμοί $Zr^{IV}-O$ οδηγούν σε υψηλή χημική, θερμική και μηχανική σταθερότητα του υλικού. Πράγματι μέσα από μελέτες του UiO-66 παρατηρήθηκε η μεγάλη αντοχή του στο νερό και σε πληθώρα οργανικών διαλυτών καθώς και μετά την εφαρμογή υψηλής εξωτερικής πίεσης. Επιπλέον, η δομή διατηρείται αναλλοίωτη σε μεγάλο εύρος συνθηκών, παρουσιάζοντας ωστόσο αλλαγές σε ισχυρά βασικό περιβάλλον[29], [64].



Εικόνα 1.7: α) Απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του UiO-66. β) Τετραεδρικοί πόροι. γ) Οκταεδρικοί πόροι. Οι κίτρινες και μπλε σφαίρες αντιπροσωπεύουν τον κενό χώρο εντός των οκταεδρικών και τετραεδρικών πόρων αντίστοιχα[29].

Η σύνθεση του συγκεκριμένου πλέγματος μπορεί να επιτευχθεί αποτελεσματικά ακόμα και με πολλές παραλλαγές που αποσκοπούν στη

χρήση ηπιότερων συνθηκών, μεθόδων που είναι φιλικότερες προς το περιβάλλον, καθώς και στη χρήση διαφορετικών διαλυτών και θερμοκρασιών. Οι αλλαγές αυτές αν και δεν επηρεάζουν σημαντικά την κρυσταλλικότητα του πλέγματος, έχουν αντίκτυπο στην ειδική επιφάνεια. Φαίνεται, ωστόσο, να κυριαρχεί η διαλυτοθερμική μέθοδος σύνθεσης με χρήση οργανικών διαλυτών (διμεθυλοφορμαμίδιο, διμεθυλοακεταμίδιο κ.ά.), με θερμοκρασία που κυμαίνεται από 70 έως 120°C, μέσω της οποίας συντίθενται υλικά με ειδική επιφάνεια που μπορεί να φτάσει και τα 1580 m²/g. Επιπρόσθετα, είναι εφικτή και η παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα τόσο με αντιδραστήρες διαλείποντος έργου όσο και με μεθόδους συνεχόμενης σύνθεσης που είναι προτιμότεροι σε βιομηχανική κλίμακα λόγω υψηλότερης απόδοσης, χαμηλότερου κόστους και μεγαλύτερου όγκου παραγωγής[65].

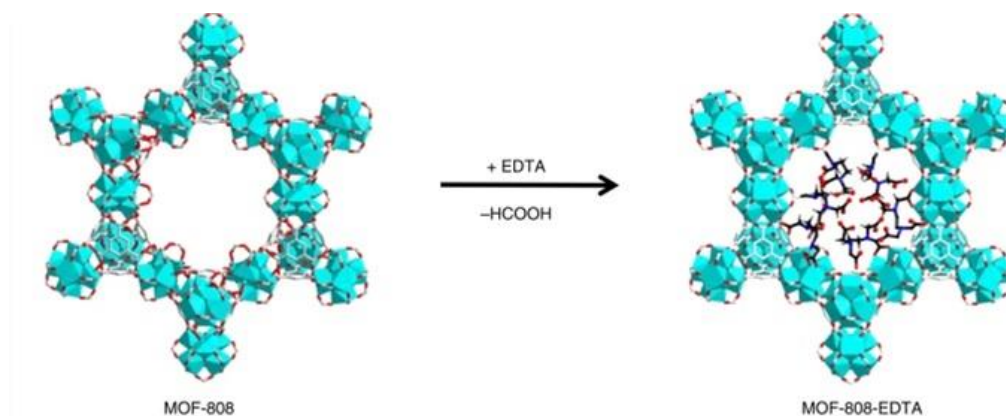
Τα χαρακτηριστικά του UiO-66 καθώς και όλων των ισοδομικών αναλόγων που προέκυψαν με χρήση διαφορετικών υποκαταστατών τα καθιστούν πολλά υποσχόμενα σε μεγάλο εύρος εφαρμογών, όπως στην κατάλυση, την αποθήκευση και μεταφορά φαρμάκων, τη ρόφηση και το διαχωρισμό ουσιών υγρής και αέριας φάσης αλλά και στη χρήση τους ως αισθητήρες και πυκνωτές. Μεγάλο δε ενδιαφέρον παρουσιάζει η σταθερότητα στο νερό η οποία αποτελεί ισχυρό προσόν για την αξιοποίησή τους στην απορρύπανση του νερού από χρωστικές, βαρέα μέταλλα, φαρμακευτικά προϊόντα και παράγωγα αυτών και άλλες επιβλαβείς ουσίες[29].

1.8.2 MOFs με ικανότητα ρόφησης Pb²⁺

Αποτελώντας σπουδαία απειλή για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, έχουν γίνει προσπάθειες τα τελευταία χρόνια για την ανάπτυξη υλικών που διαθέτουν την ικανότητα να ροφούν μόλυβδο. Ανατρέχοντας στην πρόσφατη βιβλιογραφία προκύπτει άμεσα ένας μεγάλος αριθμός τέτοιων MOFs που έχουν συντεθεί έως σήμερα, με πολλά από αυτά να είναι MOFs Zr(IV).

➤ **MOF-808-EDTA**

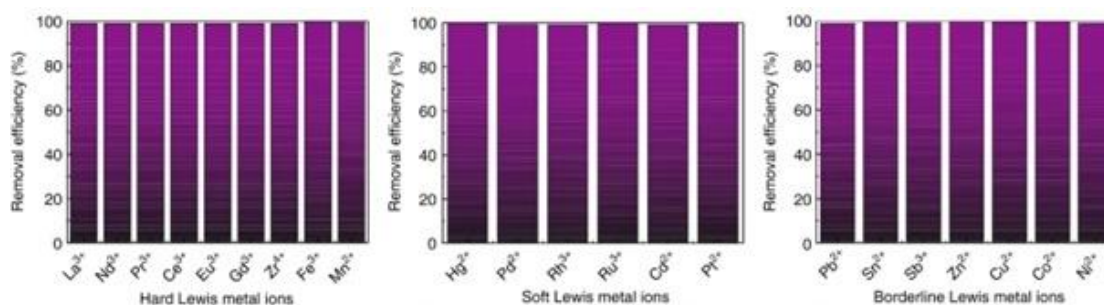
Το $Zr_6O_7.76(OH)_{0.24}(C_9H_3O_6)_2(EDTA)_2(HCOO)_{0.24}$ ή MOF-808-EDTA είναι ένα 6,3-συνδεδεμένο πλέγμα ζirkονίου το οποίο περιέχει δυο τύπους κλωβών (cages). Οι τετραεδρικοί συντίθενται από τις δευτερεύουσες δομικές μονάδες στις κορυφές τους και τον υποκαταστάτη βενζολο-1,3,5-τρικαρβοξυλικό οξύ στις επιφάνειες, ενώ οι μεγάλοι κλωβοί σχηματίζονται από τους τετραεδρικούς κλωβούς που οργανώνονται στις κορυφές. Το σύνθετο υλικό προκύπτει από την εισαγωγή ποσότητας του MOF σε υδατικό διάλυμα άλατος μετά νατρίου του αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος (EDTA-2Na). Η επιλογή του EDTA για τη μετασυνθετική τροποποίηση του αρχικού υλικού έγινε διότι διαθέτει έξι θέσεις πρόσδεσης, 4 καρβοξυλικές ομάδες και 2 τριτοταγείς αμινομάδες αυξάνοντας τη συγγένεια πρόσδεσης τόσο μαλακών όσο και σκληρών ιόντων δίνοντας τη δυνατότητα δέσμευσης διαφόρων βαρέων μετάλλων. Αξιοποιώντας το ένα καρβοξύλιο για τη σύνδεση του EDTA με το MOF, παραμένουν 5 κενές θέσεις ένταξης στη δομή του EDTA για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων[66].



Εικόνα 1.8: Σχηματική απεικόνιση της δομής του MOF-808-EDTA[66].

Πειράματα διαλείποντος έργου σε $pH=5$ έδειξαν ταχύτατη ρόφηση 22 διαφορετικών ιόντων, μεταξύ των οποίων και ιόντων μόλυβδου σε ποσοστό μεγαλύτερο από 90% στα πρώτα 5 λεπτά και 99% μετά την ισορροπία, ενώ η κινητική ακολούθησε μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης. Η ισόθερμος καμπύλη ρόφησης προσομοίαζε με το μοντέλο Langmuir ενώ η μέγιστη χωρητικότητα

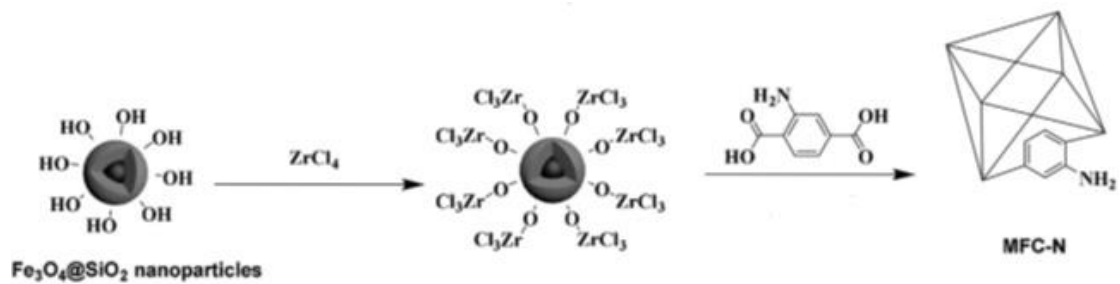
ίωντων μόλυβδου υπολογίστηκε ίση με 313 mg/g. Ακόμη, κατέστη δυνατή η αναγέννηση του υλικού και η χρήση του για 4 ακόμη κύκλους ρόφησης διατηρώντας πάνω από το 90% της ροφητικής του ικανότητας. Επιπλέον, έγιναν πειράματα ρόφησης σε στήλη με υλικό πλήρωσης το MOF-808-EDTA υπό συνεχή ροής διαλύματος που περιείχε μόλυβδο και άλλα ιόντα σε συγκέντρωση 5ppm με ροή 0.25mL/min, από όπου η τελική συγκέντρωση του μόλυβδου στο εξερχόμενο διάλυμα που μετρήθηκε με τη βοήθεια ICP-MS ήταν 3-5 τάξεις μεγέθους μικρότερη της αρχικής υπογραμμίζοντας την αποτελεσματικότητα του υλικού[66].



Εικόνα 1.9: Τα ποσοστά απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από τα υδατικά διαλύματα με τη χρήση του MOF-808-EDTA[66].

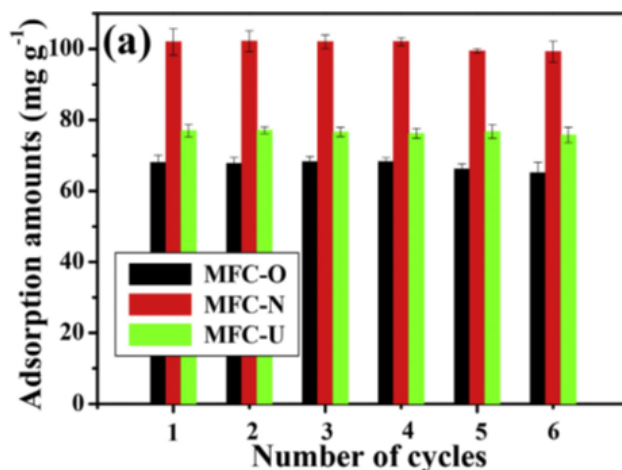
➤ **Fe₃O₄@SiO₂@UiO-66-NH₂ (MFC-N)**

Η σύζευξη μαγνητικών νανοσωματιδίων με μεταλλο-οργανικά πλέγματα για τη ρόφηση βαρέων μετάλλων έχει απασχολήσει αρκετά την ερευνητική κοινότητα. Μεταξύ των σύνθετων υλικών που έχουν συντεθεί ως τώρα είναι και το υλικό με την κωδική ονομασία MFC-N (όπου MFC από το magnetic MOF composites) που προκύπτει από την προσθήκη μαγνητικών νανοσωματιδίων Fe₃O₄@SiO₂ στη συνθετική πορεία του Zr₆O₄(OH)₄(NH₂-BDC)₆ ή UiO-66-NH₂[67].



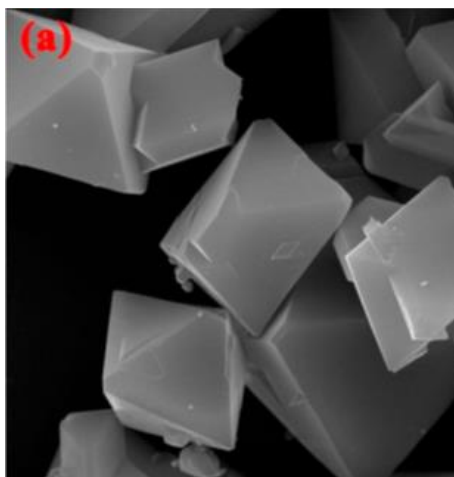
Εικόνα 1.10: Πορεία σύνθεσης του MFC-N[68].

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η ικανότητα ρόφησης ιόντων Pb^{2+} . Βρέθηκε ότι σε pH μεγαλύτερο του 4 γίνεται σχεδόν ποσοτική απομάκρυνση του μόλυβδου από το διάλυμα, πιθανότατα λόγω ανιονικού επιφανειακού φορτίου της ένωσης που ευνοεί ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση με κατιονικά ιόντα, όπως αυτά του μόλυβδου. Επιπλέον, οι αμινομάδες είναι ακόμα μια θέση πρόσδεσης. Η κινητική της ρόφησης ακολούθησε μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης ενώ η ισορροπία επιτεύχθηκε μετά από 20 λεπτά. Η ισόθερμος καμπύλη ρόφησης ακολούθησε το μοντέλο της ισόθερμου Langmuir, ενώ η μέγιστη χωρητικότητα Pb^{2+} υπολογίστηκε ότι ισούται με 102 mg/g. Τέλος, κατέστη δυνατή η αναγέννηση του υλικού και η αποτελεσματική επαναχρησιμοποίησή του για 6 κύκλους χωρίς σημαντική αλλαγή στη ροφητική ικανότητα του υλικού, όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα. Η εκρόφηση του μόλυβδου που είχε δεσμευτεί σε κάθε κύκλο χρήσης κατέστη δυνατή ύστερα από έκπλυση του υλικού με HNO_3 0.5M. Οι τελικές συγκεντρώσεις του μόλυβδου σε κάθε διεργασία υπολογίστηκαν με τη βοήθεια φασματοσκοπίας ICP-OES [68].



Εικόνα 1.11: Ικανότητα ρόφησης Pb²⁺ για κάθε κύκλο του αναγεννημένου υλικού[68].

➤ HKUST-1



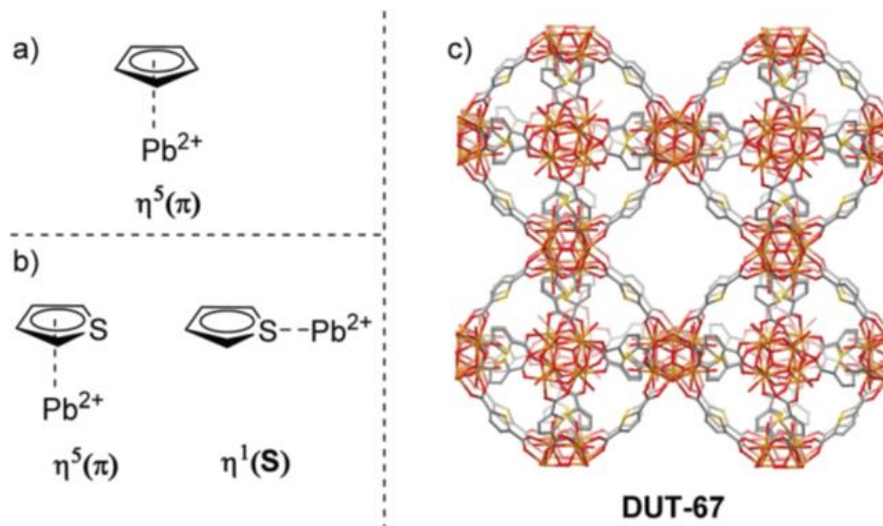
Εικόνα 1.12: Μορφολογία του HKUST-1 από εικόνα μικροσκοπίου SEM[69].

Πρόκειται για ένα ουδέτερο τρισδιάστατο μεταλλο-οργανικό πλέγμα με χημικό τύπο [(Cu)₃(BTC)₂(H₂O)₃] όπου BTC³⁻ το 1,3,5-βενζολοτρικαρβοξυλικό ανιόν, το οποίο φέρει την κωδική ονομασία HKUST-1. Στο πλέγμα αυτό μελετήθηκε η ικανότητα ρόφησης μόλυβδου με τη βοήθεια υπερήχων. Η αξιοποίηση των υπερήχων βασίστηκε στο γεγονός ότι η ενέργεια που προκύπτει από το φαινόμενο της σπηλαιώσης ευνοεί τη μεταφορά μάζας, συνεπώς μπορεί να επιταχύνει τη διαδικασία ρόφησης. Παρατηρήθηκε βέλτιστη ροφητική ικανότητα σε pH=5 ακολουθώντας κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης, ενώ η ισορροπία επήλθε σε χρόνο μικρότερο των 25 λεπτών.

Η ισόθερμος καμπύλη προσομοιάζει στο μοντέλο Langmuir με βάση το οποίο η μέγιστη χωρητικότητα βρέθηκε ίση με 333 mg/g για το HKUST-1. Τέλος, κατέστη δυνατή η επαναχρησιμοποίηση για 3 κύκλους ρόφησης με παρατηρούμενη μείωση, ωστόσο, της ροφητικής ικανότητας. Η εκρόφιση του μόλυβδου πραγματοποιήθηκε με ανάδευση με απιονισμένο νερό για 20 λεπτά. Οι τελικές συγκεντρώσεις μόλυβδου σε κάθε διεργασία υπολογίστηκαν με τη βοήθεια φασματοσκοπίας ICP-AES[69]. Ωστόσο ο μηχανισμός ρόφησης Pb^{2+} για το συγκεκριμένο MOF είναι αδιευκρίνιστος, λαμβάνοντας υπόψη ότι το MOF αυτό είναι ασταθές σε υδατικά διαλύματα.

➤ DUT-67

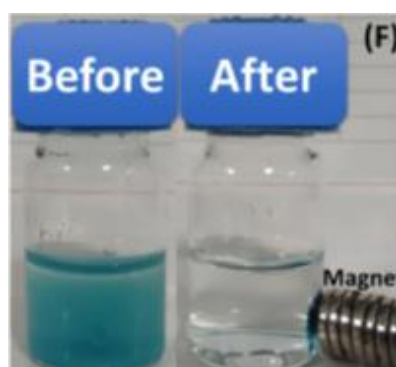
Το συγκεκριμένο MOF με χημικό τύπο $Zr_6O_6(OH)_2(TDC)_4(CH_3COO)_2 \cdot 6.5H_2O \cdot 4.7DMF$ περιέχει ως υποκαταστάτη το 2,5-θειοφενιοδικαρβοξυλικό ανιόν, με το οποίο τα ιόντα Pb^{2+} ενδεχομένως να μπορούν να αλληλεπιδράσουν τόσο μέσω του δακτυλίου όσο και του ατόμου θείου που έχει υψηλή τάση δέσμευσης με βαρέα μέταλλα[70]. Το υλικό αυτό μελετήθηκε για την ροφητική του ικανότητα τόσο σε πειράματα διαλείποντος έργου όσο και σε συνεχούς ροής σε στήλη. Στον πρώτο τύπο πειραμάτων βρέθηκε ότι η χωρητικότητα του υλικού ανέρχεται στα 38.2mg /g MOF για ρόφιση σε θερμοκρασία δωματίου διάρκειας 24 ωρών και από διάλυμα $Pb(NO_3)_2$ αρχικής συγκέντρωσης 2100 ppm. Ίδιας συγκέντρωσης διάλυμα διήλθε από στήλη στην οποία είχαν εισαχθεί 250mg MOF ως πληρωτικό υλικό, με ροή 0.5 mL/min. Από τη μέτρηση της τελικής συγκέντρωσης μόλυβδου στο εξερχόμενο διάλυμα βρέθηκε ότι η χωρητικότητα του υλικού ήταν ίση με 98.5mg / g MOF. Οι τελικές συγκεντρώσεις μόλυβδου σε κάθε διεργασία υπολογίστηκαν με τη βοήθεια της φασματομετρίας ICP-MS[71].



Εικόνα 1.13: Θέσεις αλληλεπίδρασης του μόλυβδου α) με τα κυκλοπενταδιενύλια και β) με το θειοφένιο. Γ) Αναπαράσταση δομής του DUT-67[71].

➤ **Fe₃O₃NPs@HKUST-1 ή i-MOF**

Πρόκειται για ένα μαγνητικό σύνθετο υλικό το οποίο προκύπτει από το συνδυασμό μαγνητικών νανοσωματιδίων Fe₃O₄ και του HKUST-1. Η κατεργασία των MOFs με μαγνητικά υλικά αποσκοπεί στην ευκολότερη απομόνωσή τους μετά τη ρόφηση με τη χρήση μαγνήτη, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα[72].

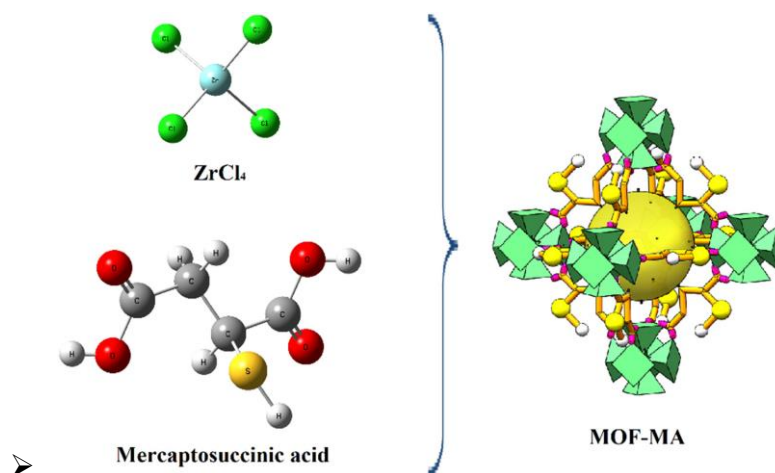


Εικόνα 1.14: Απομόνωση i-MOF από το αιώρημα μετά την ρόφηση[72].

Οι δοκιμές ρόφησης μόλυβδου έδειξαν ότι επιτυγχάνεται μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης σε χαμηλότερο pH, υποδηλώνοντας ότι η ρόφηση δεν γίνεται μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, όπως στα άλλα υλικά, αλλά

μέσω υποκατάστασης ή άλλης χημικής αντίδρασης. Επιπλέον, η ρόφηση δεν ευνοείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι ως βέλτιστες συνθήκες προτείνονται οι 25°C και pH=4. Η ισόθερμος καμπύλη ρόφησης προσομοιάζει με το μοντέλο Langmuir και η μέγιστη χωρητικότητα του υλικού υπολογίστηκε ίση με 610mg/g MOF. Παράλληλα, το υλικό παρουσίασε αξιοσημείωτη εκλεκτικότητα ως προς τη ρόφηση μόλυβδου σε διάλυμα όπου συνυπήρχαν ανταγωνιστικά ιόντα Na^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} . Ωστόσο, λόγω του μηχανισμού της ρόφησης που περιλαμβάνει την αντικατάσταση του χαλκού με το μόλυβδο στη δομή, αν και η απομάκρυνση μπορεί να γίνει εύκολα και αποτελεσματικά, λόγω αλλαγής της δομής και της σύστασης δεν είναι δυνατή η επαναχρησιμοποίηση του υλικού σε επόμενους κύκλους[72].

➤ **MOF-MA**



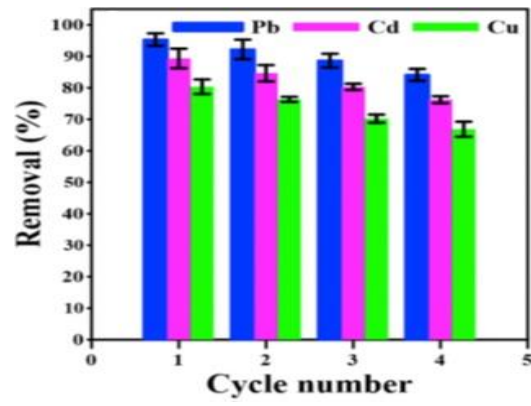
➤ Εικόνα 1.15: Δομή του MOF-MA[73].

Το συγκεκριμένο υλικό είναι ένα MOF με χημικό τύπο $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{MSA})_6$ (H_2MSA = 2-μερκαπτοσουκινικό οξύ). Οι δεσμοί S-H που φέρει η ένωση αυτή προσδίδουν μεγάλη συγγένεια για δέσμευση βαρέων μετάλλων όπως ο μόλυβδος. Οι καρβοξυλομάδες δημιουργούν επίσης ισχυρούς δεσμούς με το ζirkόνιο δημιουργώντας ένα υλικό υψηλής σταθερότητας η δομή του οποίου φαίνεται στην παραπάνω εικόνα[73].

Η ροφητική ικανότητα του υλικού ήταν βέλτιστη σε $\text{pH}=4$ ενώ παρέμεινε ικανοποιητική για την περιοχή τιμών από 3 έως 7. Το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν πάνω από 92,6% σε 960 λεπτά ακολουθώντας κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης. Η ισόθερμος καμπύλη προσομοιάζε στο μοντέλο ισόθερμου Hill από όπου η μέγιστη χωρητικότητα υπολογίστηκε σε 510mg/g MOF. Τέλος, το υλικό αναγεννήθηκε και διατήρησε ανεπηρέαστη τη ροφητική του ικανότητα για 5 κύκλους ρόφησης[73].

➤ **UiO-66-EDA**

Η αιθυλενοδιαμίνη (ethylenediamine, στο εξής EDA) φέρει δύο αμινικούς υποκαταστάτες οι οποίοι μπορούν να αλληλεπιδράσουν με βαρέα μέταλλα όπως ο μόλυβδος και για αυτό χρησιμοποιείται ευρέως στην απορρύπανση του νερού λόγω σχηματισμού συμπλόκων με βαρέα μέταλλα. Έτσι χρησιμοποιήθηκε για μετασυνθετική τροποποίηση του UiO-66-NH₂ δίνοντας τελικά το UiO-66-EDA. Η κινητική της ρόφησης ακολούθησε το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης ενώ το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν πάνω από 80% μετά από 150 λεπτά. Ως βέλτιστη τιμή pH βρέθηκε η τιμή 6 καθώς είναι πάνω από το ισοηλεκτρικό σημείο του υλικού (αποπρωτονίωση των δραστικών ομάδων, άρα αρνητικό φορτίο που ευνοεί τη δέσμευση κατιόντων Pb^{2+}) και κάτω από την τιμή pH στην οποία ο μόλυβδος καταβυθίζεται ως $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Η ισόθερμος καμπύλη προσομοιάζει στο μοντέλο Langmuir από την οποία υπολογίστηκε η μέγιστη χωρητικότητα του υλικού και βρέθηκε ίση με 243,9mg/g MOF. Τέλος, κατέστη δυνατή η αναγέννηση και επαναχρησιμοποίηση του υλικού για 4 συνεχόμενους κύκλους διατηρώντας τη ροφητική του ικανότητα[74].



Εικόνα 1.16: Ποσοστό απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων για κάθε κύκλο ρόφησης του UiO-66-EDA[74].

2. Πειραματικό Μέρος

2. Πειραματικό μέρος

2.1 Αντιδραστήρια

Όλα τα χημικά αντιδραστήρια και οι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εμπορικά διαθέσιμα και χρησιμοποιήθηκαν όπως ελήφθησαν. Το νερό που χρησιμοποιήθηκε ήταν απιονισμένο και προήλθε από ιοντοανταλλακτική στήλη.

Για τη σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη H_2TATP χρησιμοποιήθηκαν το 2-αμινοτερεφθαλικό οξύ (NH_2 -BDC), 2-θειοφένιο-καρβοξαλδεΐδη (C_4H_3SCHO), μεθανόλη (MeOH), βοροϋδρίδιο του νατρίου ($NaBH_4$), διαιθυλαιθέρας (Et_2O), απιονισμένο νερό και οξικό οξύ (CH_3COOH).

Για την απομόνωση του μεταλλο-οργανικού πλέγματος χρησιμοποιήθηκε ο εργαστηριακά συντιθέμενος οργανικός υποκαταστάτης H_2TATP , τετραχλωριούχο ζirkόνιο ($ZrCl_4$), N-N' διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), οξικό οξύ (CH_3COOH), απιονισμένο νερό και ακετόνη. Για την περαιτέρω κατεργασία του υλικού για την απομάκρυνση των διαλυτών χρησιμοποιήθηκε αιθανόλη (EtOH). Για τη σύνθεση των σφαιριδίων (beads) χρησιμοποιήθηκε το εργαστηριακά συντιθέμενο Zr(IV)-MOF στην απαερωμένη του μορφή, το μετά νατρίου άλας αλγινικού οξέος (sodium alginate acid), απιονισμένο νερό και διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου 2%^{w/w} ($CaCl_2$).

Όλα τα υδατικά διαλύματα Pb(II) που χρησιμοποιήθηκαν σε πειράματα ρόφησης παρασκευάστηκαν από εμπορικά διαθέσιμο πρότυπο διάλυμα Pb(II) συγκέντρωσης 1000ppm και από το άλας νιτρικού μόλυβδου $Pb(NO_3)_2$ διαλυμένο σε απιονισμένο νερό. Για τη μελέτη εκλεκτικότητας της ρόφησης χρησιμοποιήθηκε εκτός από απιονισμένο νερό και φυσικό μεταλλικό νερό για την μελέτη επίδρασης των ανταγωνιστικών ιόντων. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν και άλατα χλωριούχου νατρίου (NaCl), χλωριούχου ασβεστίου ($CaCl_2$) και νιτρικού νατρίου ($NaNO_3$).

Τέλος, η τιμή pH στα διάφορα διαλύματα ρυθμίστηκε με διαλύματα υδροχλωρικού οξέος (HCl) συγκέντρωσης 0.1M και 1M και διαλύματα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 0.1M και 1M.

2.2 Συνθέσεις

Παρακάτω περιγράφονται όλες οι πειραματικές πορείες για την απομόνωση του υποκαταστάτη και του μεταλλο-οργανικού πλέγματος που μελετήθηκαν στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική.

2.2.1 Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη 2-((thiophene-2-ylmethyl) amino) terephthalic acid

Η 2-θειοφενιο-καρβοξαλδεΐδη (1.5mL, 16.5mmol) προστέθηκε σε αναδευόμενο αιώρημα 2-αμινοτερεφθαλικού οξέος (1.2g, 6.62mmol) σε μεθανόλη (60mL) το οποίο εμπεριέχονταν σε κωνική φιάλη των 100mL. Έπειτα από 2 ώρες είχε σχηματιστεί γαλακτώδες υποκίτρινο διάλυμα στο οποίο προστέθηκε περίσσεια του αναγωγικού βοροϋδριδίου του νατρίου (2.5g, 66.08mmol) σε μικρές ποσότητες και αφού σταμάτησε η παραγωγή φυσαλίδων H₂, το διάλυμα πωματίστηκε αφέθηκε να αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου όλο το βράδυ. Την επόμενη μέρα, στο υποκίτρινο διάλυμα προστέθηκαν 60mL διαιθυλαιθέρα για την καταβύθιση λευκού ιζήματος το οποίο απομονώθηκε με διήθηση. Στη συνέχεια, το ίζημα επαναδιαλύθηκε σε 50mL απιονισμένου νερού και πραγματοποιήθηκε όξινη καταβύθιση με στάγδην προσθήκη ποσότητας οξικού οξέος 6M μέχρι το pH του μίγματος να φτάσει στο 5.1 (~13mL). Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη ο οποίος είχε τη μορφή κίτρινου ιζήματος, το οποίο απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε 2 φορές με 5mL απιονισμένο νερό, μια με 5mL μίγματος μεθανόλης / νερού σε αναλογία 1:5 και μια με 2mL καθαρής ακετόνης. Το στερεό σε μορφή σκόνης έντονου κίτρινου χρώματος τοποθετήθηκε για ξήρανση 24 ώρες σε φούρνο 60°C. Απόδοση: 1.3g / 70.9% (ως προς NH₂-BDC) .

2.2.2 Μεταλλο-οργανικά πλέγματα

MOR-3 (as synthesized): $ZrCl_4$ (0.06g, 0.257mmol) και H_2TATP (0.100g, 0.36mmol) τοποθετούνται σε γυάλινο φιαλίδιο και διαλύονται σε μίγμα διαλυτών 8mL DMF / 1.2mL CH_3COOH 17M. Το φιαλίδιο σφραγίζεται με κατάλληλο πώμα και τοποθετείται αρχικά στους υπερήχους για 5 λεπτά. Στη συνέχεια, το φιαλίδιο με το διάλυμα κίτρινου χρώματος εισέρχεται σε φούρνο $120^\circ C$ όπου αφήνεται για 4 ώρες. Ακολούθως, το μίγμα με το τελικό προϊόν της αντίδρασης, που βρίσκεται σε μορφή υποκίτρινου ιζήματος στον περιέκτη, ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και το προϊόν απομονώνεται με φυγοκέντριση. Πραγματοποιούνται 2 εκπλύσεις με 5mL DMF και μια με 3mL καθαρής ακετόνης. Το τελικό προϊόν, που είναι σε μορφή σκόνης υποκίτρινου χρώματος, τοποθετείται για ξήρανση σε φούρνο $60^\circ C$ για 12 ώρες. Απόδοση : 0.095g.

MOR-3 (solvent free/degassed): Για την απομάκρυνση των μορίων διαλυτών από την επιφάνεια ή/και τους πόρους του υλικού απαιτείται μια μετασυνθετική κατεργασία. 0.5g 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. Την επόμενη μέρα, το μίγμα φυγοκεντρείται, το στερεό εκπλύνεται μια φορά με αιθανόλη και στη συνέχεια επαναπροστίθεται σε γυάλινο δοχείο με την ίδια ποσότητα διαλύτη και η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται για 3 μέρες συνολικά. Το τελικό προϊόν απομονώνεται με φυγοκέντριση και εκπλύνεται 1 φορά με 5mL αιθανόλης και 1 φορά με 3mL καθαρής ακετόνης. Έπειτα, αφήνεται να ξηρανθεί σε φούρνο $60^\circ C$ για 12 ώρες. Η τελική κατεργασία για την απομάκρυνση των διαλυτών γίνεται σε αντλία κενού, όπου το MOF θερμαίνεται υπό κενό στους $80^\circ C$ για 1 ώρα και στους $150^\circ C$ για 8 ώρες. Η απόδοση είναι περίπου 350mg αφενός γιατί απομακρύνονται τα μόρια των διαλυτών, αφετέρου διότι παρατηρείται απώλεια ποσότητας του MOF στις φυγοκεντρίσεις.

2.2.3 Σύνθεση σφαιριδίων του MOR-3 για χρήση ως πληρωτικό υλικό στήλης

Σύνθεση MOR-3@CA beads: 0.51g απαερωμένου MOF προστίθενται σε 10mL απιονισμένου νερού και αναδεύονται σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά. Ακολούθως, προστίθενται 60mg αλγινικού νατρίου και το όλο μίγμα αναδεύεται για 2 ώρες (αιώρημα A). Σε ποτήρι ζέσεως των 150mL παρασκευάζεται υδατικό διάλυμα 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

2.2.4 Μεταλλο-οργανικό υλικό το οποίο προέκυψε από τη ρόφηση του αναλύτη (Pb(II)@MOR-3)

Η απομόνωση του υλικού μετά τη ρόφηση του αναλύτη πραγματοποιήθηκε με πείραμα διαλείποντος έργου χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα Pb(II) συγκέντρωσης 250ppm pH~4.3. Η διαδικασία απομόνωσης γίνεται ως εξής: Σε 10mL υδατικού διαλύματος του προς ρόφηση Pb(II) προστίθενται 10mg του απαερωμένου υλικού και το όλο τίθεται προς ανάδευση για 10 λεπτά. Στη συνέχεια, το υλικό απομονώνεται με φυγοκέντριση και εκπλένεται με απιονισμένο νερό και ακετόνη. Ακολουθεί ξήρανση στους 60°C. Απόδοση: 9 mg.

2.3 Μέθοδοι χαρακτηρισμού-Οργανολογία

Περίθλαση Ακτινών-Χ Σκόνης: Οι μετρήσεις περίθλασης ακτινών-Χ σε σκόνη πραγματοποιήθηκαν σε ένα περιθλασίμετρο Bruker D2-Phaser XRD (πηγή $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Η τεχνική αυτή είναι απαραίτητη για την ταυτοποίηση της

δομής και της σταθερότητας του συντιθέμενου MOF σε διάφορες συνθήκες. Τα δεδομένα περίθλασης του Zr(IV)-MOF χρησιμοποιήθηκαν για την εύρεση της μοναδιαίας κυψελίδας, την ανάλυση Le Bail και την βελτιστοποίηση της δομής με τη μέθοδο Rietveld.

Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) : Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό τόσο του οργανικού υποκαταστάτη όσο και του μεταλλο-οργανικού πλέγματος. Για το σκοπό αυτό, ελήφθησαν φάσματα πρωτονίου σε διαλύτες D₂O/NaOH. 10mg της προς χαρακτηρισμό ένωσης προστίθενται σε 0.5mL D₂O στο οποίο έχουν προηγουμένως προστεθεί 20mg NaOH. Το όλο τοποθετείται για 5 λεπτά στους υπερήχους και, στη συνέχεια, φυγοκεντρείται από όπου τελικά απομονώνεται το υπερκείμενο διάλυμα για τη διεξαγωγή της μέτρησης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο 400 MHz της Bruker.

Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας (FTIR): Οι μετρήσεις ATR-IR στερεών υλικών καταγράφηκαν στην περιοχή 4000-400 cm⁻¹ σε Agilent Cary 630 FTIR.

Μετρήσεις Ρόφησης Αζώτου: Οι ισόθερμες ρόφησης N₂ πραγματοποιήθηκαν στους 77 K σε ποροσίμετρο Quantachrome Novatouch_LX₂. Πριν την ανάλυση του κάθε δείγματος προηγήθηκε απαέρωση υπό κενό 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/P₀).

Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA): Οι μελέτες θερμικής σταθερότητας διεξήχθησαν σε θερμοβαρυμετρικό αναλυτή SETSYS Evolution. Η θερμική ανάλυση έγινε σε ατμοσφαιρικό αέρα (ρυθμός ροής 50 mL/min), από τους 20 έως και τους 780°C, με τη θερμοκρασία να αυξάνεται 10°C/min.

Μέτρηση ζ-δυναμικού: Το ζ-δυναμικό μετρήθηκε σε ένα Malvern Zetasizer Nano ZS, σε τριχοειδή κυψελίδα δύο ηλεκτροδίων με την τεχνική μικρο-ηλεκτροφόρησης Laser-Doppler.

Φασματοσκοπία στερεάς κατάστασης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis solid Spectroscopy): Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού σε στερεά κατάσταση ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου σε ένα φασματοφωτόμετρο Shimadzu UV-2600i με σφαίρα ολοκλήρωσης για μετρήσεις ανάκλασης, τύπου ISR-2600Plus, με εύρος μέτρησης από 200 έως 1400 nm.

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

2.4 Μελέτη ρόφησης Pb(II) με πειράματα διαλείποντος έργου

Όλες οι μελέτες ρόφησης Pb(II) με πειράματα διαλείποντος έργου πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου διατηρώντας σταθερή την αναλογία ροφητικού υλικού/διαλύματος, $V/m \sim 1000$ mL/g. Η πορεία απομόνωσης των διαλυμάτων πραγματοποιούνταν με φυγοκέντριση και περαιτέρω καθαρισμό με ροή από φίλτρο κατακράτησης στερεών σωματιδίων (διάμετρος πόρων 0.22 μ m). Έπειτα, τα διαλύματα ήταν έτοιμα για τον προσδιορισμό της τελικής συγκέντρωσης του αναλύτη.

Η μελέτη της ρόφησης ξεκίνησε με τη διεξαγωγή σειράς πειραμάτων που αποσκοπούσαν στη μελέτη της κινητικής της ρόφησης. Για το σκοπό αυτό,

παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα Pb(II) 1ppm, από την αραιώση εμπορικά διαθέσιμου πρότυπου διαλύματος συγκέντρωσης 1000ppm, του οποίου η τιμή pH ρυθμίστηκε στο 7 (από 3.3 που ήταν η τιμή pH του διαλύματος όπως προέκυψε από την αραιώση). Ακολουθώντας, έγινε προετοιμασία 12 φιαλιδίων στα οποία προστέθηκαν από 10mg υλικού και 10mL του παραπάνω διαλύματος και το καθένα τέθηκε υπό ανάδευση για διαφορετικό χρόνο, ο οποίος κυμάνθηκε από 1 έως 10, 20 και 40 λεπτά. Μετά το πέρας της ανάδευσης, τα διαλύματα καθαρίστηκαν και μετρήθηκε η τελική συγκέντρωση μόλυβδου με τη βοήθεια φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση του pH στη ροφητική ικανότητα του MOF. Η περιοχή τιμών pH που επιλέχθηκε κυμαίνονταν από το 0 έως το 8, καθώς σε υψηλότερες τιμές pH έχουμε την καταβύθιση του μόλυβδου στο διάλυμα ως άλας Pb(OH)₂. Και εδώ χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα Pb(II) 1ppm, ενώ ως χρόνος ανάδευσης επιλέχθηκαν τα 10 λεπτά. Το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε με μερικές σταγόνες από αραιά διαλύματα HCl και NaOH. Οι τελικές συγκεντρώσεις μόλυβδου προσδιορίστηκαν και πάλι με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη.

Η ισόθερμος καμπύλη ρόφησης προσδιορίστηκε με πειράματα ανάδευσης του υλικού σε διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων μόλυβδου (50, 100-1000ppm, pH~5) για 10 λεπτά. Τα διαλύματα προέκυψαν από την αραιώση πυκνού διαλύματος μόλυβδου το οποίο παρασκευάστηκε με διάλυση του άλατος Pb(NO₃)₂ σε απιονισμένο ώστε η συγκέντρωση Pb(II) να είναι 1000ppm (pH~5.1). Μετά την απομόνωση των διαλυμάτων και την εφαρμογή κατάλληλων αραιώσεων, έγινε προσδιορισμός της τελικής συγκέντρωσης μόλυβδου με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης σε φλόγα ακετυλενίου.

Επιπρόσθετα, εξετάστηκε η ροφητική ικανότητα του υλικού παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων Na⁺ και Ca²⁺ σε γραμμομοριακή περίσσεια 100 και

1000 φορές μεγαλύτερη της αντίστοιχης του στοχευόμενου ιόντος Pb(II). Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα Pb(II) συγκέντρωσης 0.0048mM ή 1ppm στο οποίο εκτός του υλικού προστέθηκαν και διαλύματα NaCl, CaCl₂, NaNO₃ σε κατάλληλες ποσότητες για την επίτευξη των επιθυμητών αναλογιών. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε και μελέτη επίδρασης των ανταγωνιστικών ιόντων σε πραγματικό δείγμα, με την αραιώση (100 φορές) πυκνού διαλύματος μόλυβδου 4.8mM ή 1000ppm σε φυσικό μεταλλικό νερό. Ο χρόνος ανάδευσης όλων των διαλυμάτων ήταν 10 λεπτά και οι τελικές συγκεντρώσεις μόλυβδου προσδιορίστηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη.

2.5 Μελέτη ρόφησης Pb(II) υπό ροή

Για την μελέτη ρόφησης μόλυβδου με πειράματα συνεχούς ροής, χρησιμοποιήθηκε το σύνθετο υλικό MOR-3@CA σε γυάλινη στήλη διαμέτρου 0.7cm από την οποία διήλθε διάλυμα Pb(II) συγκέντρωσης 0.48mM ή 100ppm.

2.5.1 Διαδικασία ρόφησης Pb(II) υπό ροή

1.03g του MOR-3@CA (beads) ακινητοποιήθηκαν ως πληρωτικό υλικό σε γυάλινη στήλη με τελικό ύψος 7cm. Ο όγκος κλίνης (bed volume= $h\pi r^2$, όπου h το ύψος των beads στη στήλη) υπολογίστηκε στα 2.7mL. Έτσι, διέρχονταν ποσότητες των 2.7mL από το διάλυμα μόλυβδου στη στήλη με τη βοήθεια σιφωνίου, τα οποία εξέρχονταν με ροή περίπου 1.5mL/min και συλλέγονταν σε γυάλινους δοκιμαστικούς σωλήνες. Ο προσδιορισμός της τελικής συγκέντρωσης μόλυβδου στα δείγματα πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης σε φλόγα ακετυλενίου.

2.5.2 Διαδικασία αναγέννησης της στήλης

Για την αναγέννηση του πληρωτικού υλικού της στήλης διήλθε ποσότητα 10mL HCl 0.1M από τη στήλη για εκρόφηση του μόλυβδου από το υλικό. Στη συνέχεια, έγινε έκπλυση της στήλης με απιονισμένο νερό μέχρι η τιμή pH του εξερχόμενου διαλύματος να είναι μεγαλύτερη από 4. Η έκπλυση έγινε για την

απομάκρυνση της περίσσειας οξέος από τα beads. Ακολούθως, η στήλη μπορούσε να επαναχρησιμοποιηθεί για επόμενους κύκλους.

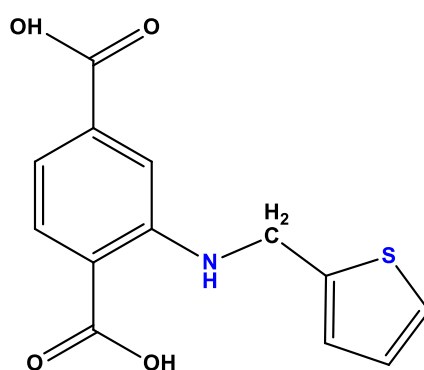
3.Αποτελέσματα-Συζήτηση

3.Αποτελέσματα-Συζήτηση

3.1 Σύνθεση και απομόνωση υλικών

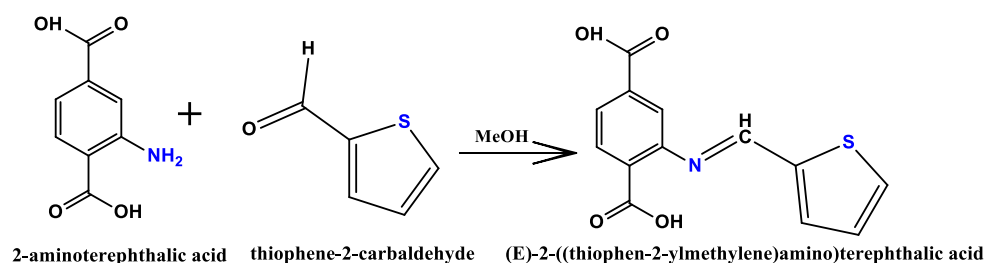
3.1.1 Σύνθεση οργανικού υποκαταστάτη

Η επιλογή του υποκαταστάτη 2-((thiophene-2-ylmethyl) amino) terephthalic acid πραγματοποιήθηκε με στόχο τη σύνθεση ενός μεταλλο-οργανικού πλέγματος το οποίο θα φέρει πολλαπλές λειτουργικές ομάδες αλληλεπίδρασης με ιόντα βαρέων μετάλλων, όπως τα ιόντα Pb(II). Ειδικότερα ο πενταδιενυλικός δακτύλιος του θειοφενίου παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της υψηλής συγγένειας που παρουσιάζει το θείο με βαρέα μέταλλα, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.



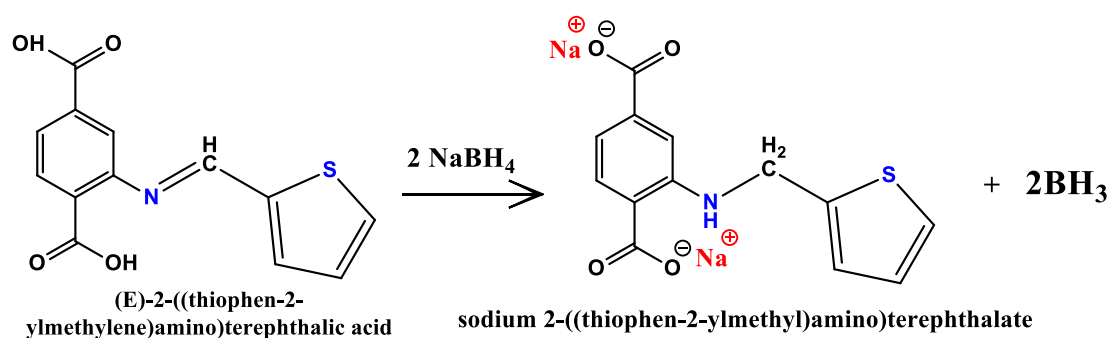
Εικόνα 3.1 : Σχηματική απεικόνιση της δομής του οργανικού υποκαταστάτη H₂TATP.

Η σύνθεση του υποκαταστάτη ξεκινά με τη δημιουργία μιας βάσης Schiff (ιμίνης) ανάμεσα στην αμινομάδα του 2-τερεφθαλικού οξέος και στην καρβονυλομάδα της 2-θειοφενιο-καρβοξυαλδεΐδης με την προσθήκη της τελευταίας σε αιώρημα του πρώτου σε μεθανόλη.



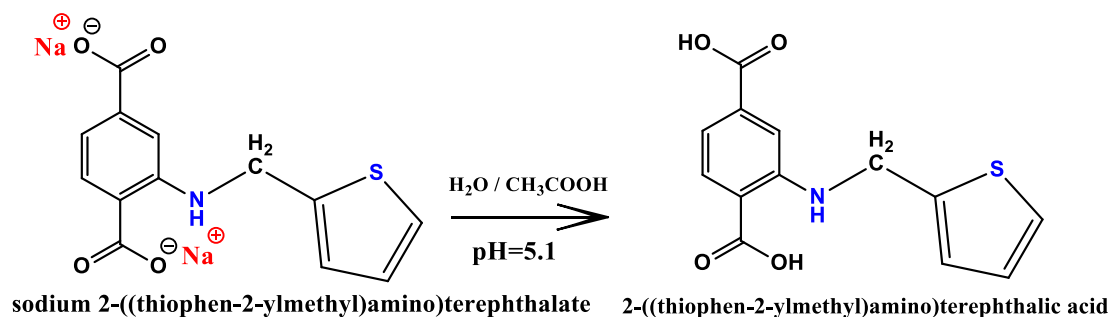
Εικόνα 3.2 : Πρώτο στάδιο αντίδρασης - δημιουργία της βάσης Schiff.

Στη συνέχεια, γίνεται σταδιακή προσθήκη του αναγωγικού NaBH_4 για την αναγωγή του διπλού δεσμού $\text{C}=\text{N}$ και τη μετατροπή της ιμίνης σε αμίνη. Επειδή η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι ισχυρά εξώθερμη λόγω της παραγωγής H_2 , η προσθήκη του αναγωγικού μέσου γίνεται σε μικρές ποσότητες.



Εικόνα 3.3 Δεύτερο στάδιο αντίδρασης – αναγωγή ιμινικού δεσμού.

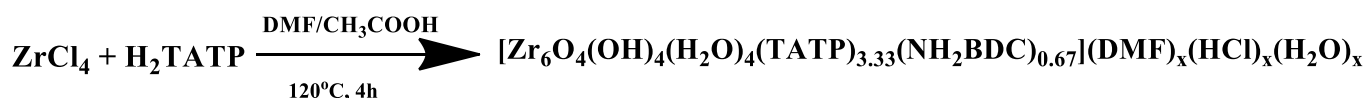
Η χρήση του διαιθυλαιθέρα έχει ως στόχο την καταβύθιση του μετά νατρίου άλατος του υποκαταστάτη το οποίο αφού απομονωθεί με διήθηση, επαναδιαλύεται σε απιονισμένο νερό και μετατρέπεται σε οξύ με προσθήκη οξικού οξέος 6M μέχρι το pH να είναι περίπου ίσο με 5.1. Σε χαμηλότερες τιμές pH παρατηρήθηκε διάσπαση του δεσμού μεταξύ αμίνης και μεθυλενομάδας, γι' αυτό και πραγματοποιούνταν σταδιακή προσθήκη οξέος με ταυτόχρονη μέτρηση pH.



Εικόνα 3.4 : Το τελικό στάδιο σύνθεσης του οργανικού υποκαταστάτη H_2TATP – μετατροπή του μετά νατρίου άλατος σε οξύ.

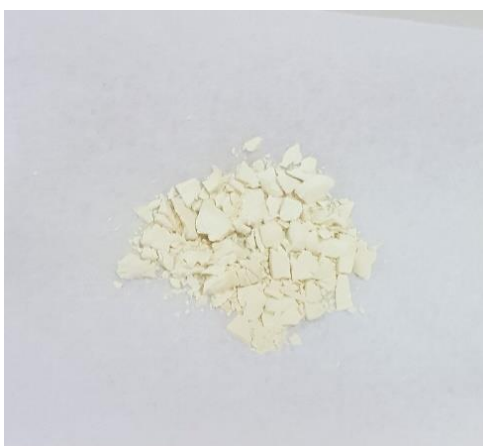
3.1.2 Σύνθεση MOR-3 (as synthesized)

Στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής πραγματοποιήθηκε η σύνθεση ενός νέου μεταλλο-οργανικού πλέγματος Zr(IV) με υποκαταστάτη το H₂TATP. Το υλικό συντέθηκε με τη διαλυτοθερμική μέθοδο, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Εικόνα 3.5 : Αντίδραση σύνθεσης του MOR-3.

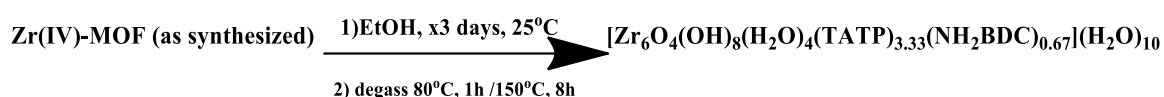
Παρότι ο σχηματισμός του προϊόντος έχει προχωρήσει αρκετά σε συντομότερο χρόνο, το μίγμα παραμένει στο φούρνο για την αύξηση απόδοσης της αντίδρασης. Η υποκίτρινη σκόνη του MOR-3 απομονώνεται με φυγοκέντριση που συνοδεύεται από εκπλύσεις με DMF, απιονισμένο νερό και ακετόνη. Ακολουθεί ξήρανση στους 60°C. Το προϊόν όπως προκύπτει από τη σύνθεση φέρει μόρια διαλύτη DMF, HCl (που προκύπτει από την υδρόλυση του ZrCl₄) και CH₃COOH. Για την ενεργοποίηση του υλικού, προκειμένου να είναι αποτελεσματικό στη ρόφηση Pb²⁺, υφίσταται περαιτέρω κατεργασία απομάκρυνσης των μορίων διαλυτών και υπολειμμάτων οξέων.



Εικόνα 3.6: Το MOR-3 όπως συντίθεται.

3.1.3 Απομόνωση MOR-3 (degassed/solvent free)

Στην προσπάθεια βελτιστοποίησης της ροφητικής ικανότητας του MOF, πριν την χρήση του σε πειράματα ρόφησης, προηγήθηκε κατεργασία για την απομάκρυνση των διαλυτών. Αρχικά, το υλικό αναδεύτηκε με αιθανόλη σε θερμοκρασία δωματίου για 3 ημέρες (κάθε μέρα με καινούργια ποσότητα αιθανόλης) με σκοπό την ανταλλαγή των μορίων των διαλυτών με μόρια αιθανόλης, η οποία έχει χαμηλότερο σημείο ζέσεως και είναι εύκολη η απομάκρυνσή της με ηπιότερη θερμική κατεργασία. Ωστόσο, για την οριστική απομάκρυνση των μορίων διαλυτών και της αιθανόλης από το υλικό (την επιφάνεια και το εσωτερικό πόρων), καθώς και των υπολειμμάτων οξέων, πραγματοποιήθηκε απαέρωση υπό κενό με αύξηση της θερμοκρασίας σε δύο βήματα.



Εικόνα 3.7: Συνοπτική περιγραφή της κατεργασίας απομάκρυνσης διαλυτών.

Με το πέρας της κατεργασίας το υλικό χρησιμοποιείται απευθείας ενώ η κρυσταλλικότητα του διατηρείται ακέραιη όπως προέκυψε από τον χαρακτηρισμό του.



Εικόνα 3.8 : Η τελική μορφή του MOR-3 μετά και την απομάκρυνση των διαλυτών.

3.1.5 Απομόνωση Pb(II)@MOR-3 μετά τη ρόφηση

Η σταθερότητα του υλικού στο νερό και η ύπαρξη λειτουργικών ομάδων στη δομή του με τάση δέσμευσης βαρέων μετάλλων ήταν κατάλληλα χαρακτηριστικά για τη μελέτη της ικανότητας ρόφησης κατιόντων όπως το Pb(II). Για τον χαρακτηρισμό του υλικού μετά τη ρόφηση, επαναλήφθηκε ένα πείραμα διαλείποντος έργου με την ανάδευση ποσότητας του υλικού σε διάλυμα που περιείχε τον αναλύτη στη συγκέντρωση που το υλικό παρουσίασε τη μέγιστη χωρητικότητα. Ο χρόνος ανάδευσης ήταν 10 λεπτά και ακολούθησε η απομόνωση του υλικού με φυγοκέντριση και εκπλύσεις με απιονισμένο νερό και ακετόνη. Μετά και την ξήρανση στους 60°C, το υλικό απομονώθηκε υπό τη μορφή σκόνης έντονου κίτρινου χρώματος.

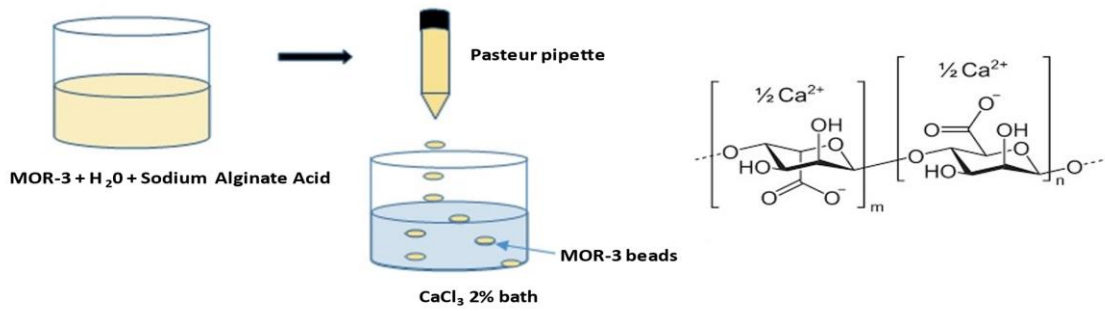


Εικόνα 3.9: Το Pb(II)@MOR-3.

3.1.6 Σύνθεση του MOR-3@CA

Ένας από τους βασικότερους στόχους της παρούσας εργασίας ήταν η επίτευξη διεξαγωγής ρόφησης με πειράματα συνεχούς ροής, τα οποία προσομοιάζουν τις πραγματικές συνθήκες απορρύπανσης. Η δημιουργία, ωστόσο, αιωρήματος του υλικού στο νερό, καθιστούσε αδύνατη την απευθείας χρήση του ως πληρωτικό υλικό σε στήλη. Έτσι, πραγματοποιήθηκε μια τροποποίηση του υλικού με αλγινικό ασβέστιο ούτως ώστε να δημιουργηθούν σφαιρίδια από το υλικό τα οποία δεν διασπείρονται στο νερό λόγω επικάλυψης με ένα λεπτό στρώμα αλγινικού ασβεστίου, ενώ διατηρούν 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 MOR-3/αλγινικού ασβεστίου να είναι ίση με 8.5, αναλογία τέτοια ώστε να μην επηρεάζεται σημαντικά η κινητική της ρόφησης.



Εικόνα 3.10: Αριστερά η σχηματική απεικόνιση προετοιμασίας των beads. Δεξιά η δομή του αλγινικού ασβεστίου.



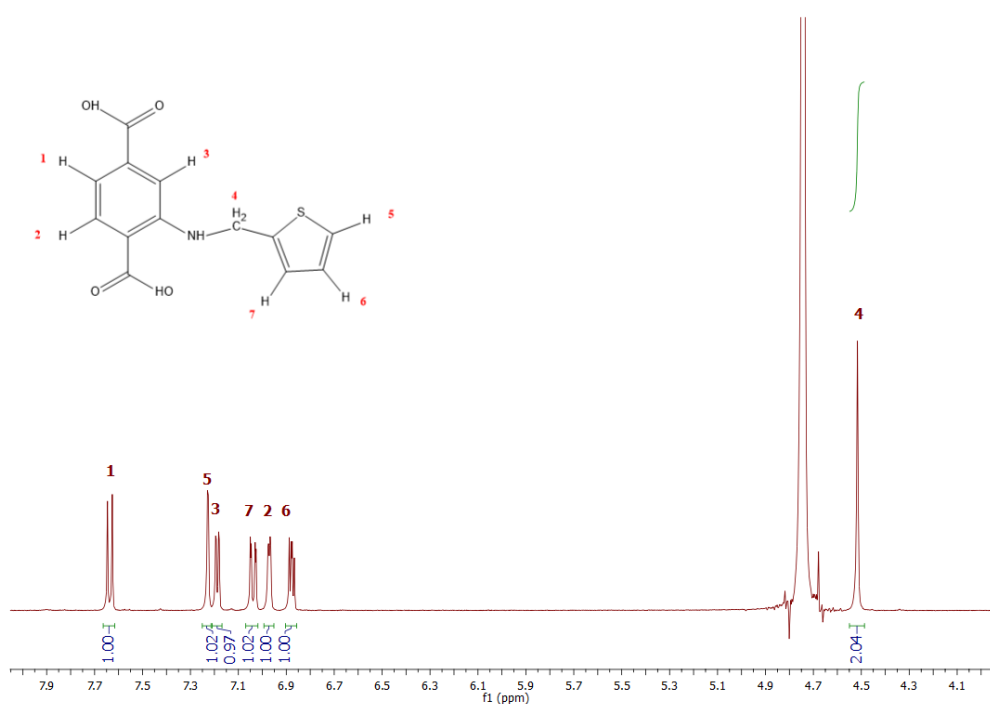
Εικόνα 3.11: MOR-3@CA beads.

3.2 Χαρακτηρισμός υλικών

3.2.1 Χαρακτηρισμός οργανικού υποκαταστάτη

3.2.1.1 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Η φασματοσκοπία NMR αποτέλεσε μια από τις κύριες τεχνικές που εφαρμόστηκαν για το χαρακτηρισμό των υλικών όπως και του υποκαταστάτη. Προκειμένου να είναι συγκρίσιμα τα φάσματα για όλα τα υλικά, ως διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν D₂O και NaOH. Στην περίπτωση του υποκαταστάτη το φάσμα που ελήφθη ήταν το παρακάτω:



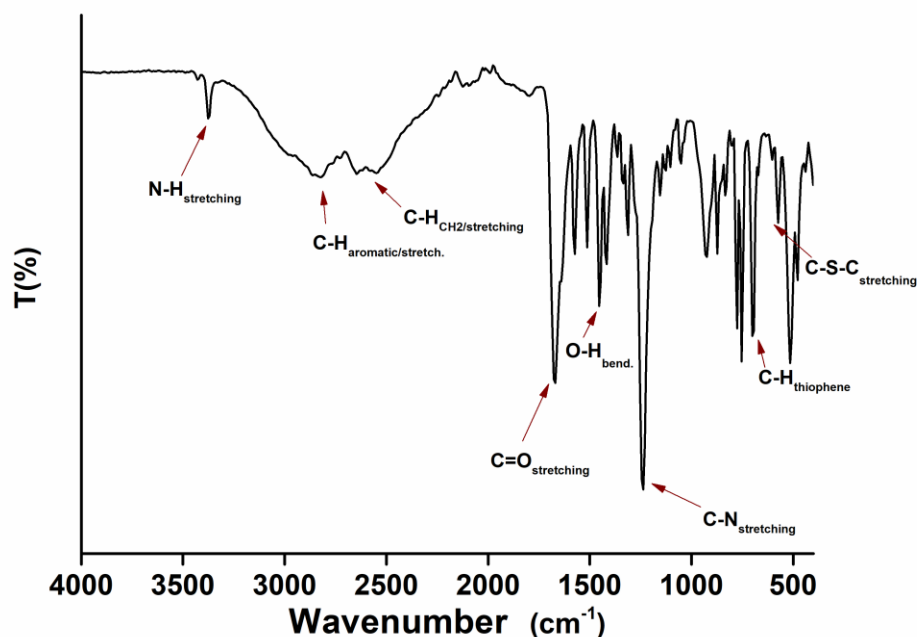
Εικόνα 3.12: Το φάσμα ¹H NMR του οργανικού υποκαταστάτη.

Από τα δεδομένα του φάσματος λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με την επιτυχία της σύνθεσης, το ποσοστό εναπομείναντος αντιδρώντος καθώς και τυχόν προσμίξεις στο προϊόν. Η ταύτιση των παρατηρούμενων κορυφών με τις αντίστοιχες στο θεωρητικό φάσμα επιβεβαιώνει την επιτυχία της σύνθεσης και την απομόνωση του υποκαταστάτη χωρίς την ύπαρξη αντιδρώντος και άλλων προσμίξεων. Οι κορυφές αντιστοιχούν στα 8 πρωτόνια της ένωσης, 2 αλειφατικά και 6 αρωματικά. Η επιπλέον κορυφή στα 4.75ppm αντιστοιχεί στο διαλύτη. Τέλος, απουσιάζει το πρωτόνιο της αμινομάδας επειδή καθίσταται

εναλλάξιμο στο νερό, ενώ τα πρωτόνια των καρβοξυλομάδων δεν εμφανίζονται γιατί σε αλκαλικό διάλυμα οι καρβοξυλομάδες υφίστανται αποπρωτονίωση.

3.2.1.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR)

Μια ακόμη τεχνική που χρησιμοποιήθηκε συμπληρωματικά για το χαρακτηρισμό του οργανικού υποκαταστάτη ήταν η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας. Στο φάσμα υπερύθρου εντοπίζονται πολυάριθμες κορυφές, οι περισσότερες εκ των οποίων αντιστοιχούν σε δονήσεις των καρβοξυλομάδων και της αμινομάδας. Στα 3395 cm^{-1} εντοπίζεται η δόνηση τάσης του δεσμού N-H της δευτεροταγούς αμίνης. Ακολουθεί στα $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ η δόνηση τάσης των δεσμών C-H του αρωματικού δακτυλίου. Έπειτα η κορυφή στα $2600\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στη δόνηση τάσης της μεθυλενομάδας. Η οξεία κορυφή στα 1677 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του καρβονυλίου των καρβοξυλομάδων. Από τη δόνηση κάμψης του δεσμού O-H προκύπτει κορυφή στα 1453 cm^{-1} . Έντονη είναι και η κορυφή στα 1237 cm^{-1} που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C-N. Τέλος, δύο χαρακτηριστικές ταινίες για το θειοφένιο εντοπίζονται η μια στα 698 cm^{-1} που αντιστοιχεί στην δόνηση του δεσμού C-H εκτός επιπέδου του δακτυλίου (out of plane vibration) και η άλλη στα 574 cm^{-1} που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C-S-C [75].



Εικόνα 3.13: Το φάσμα υπέρυθρου του οργανικού υποκαταστάτη.

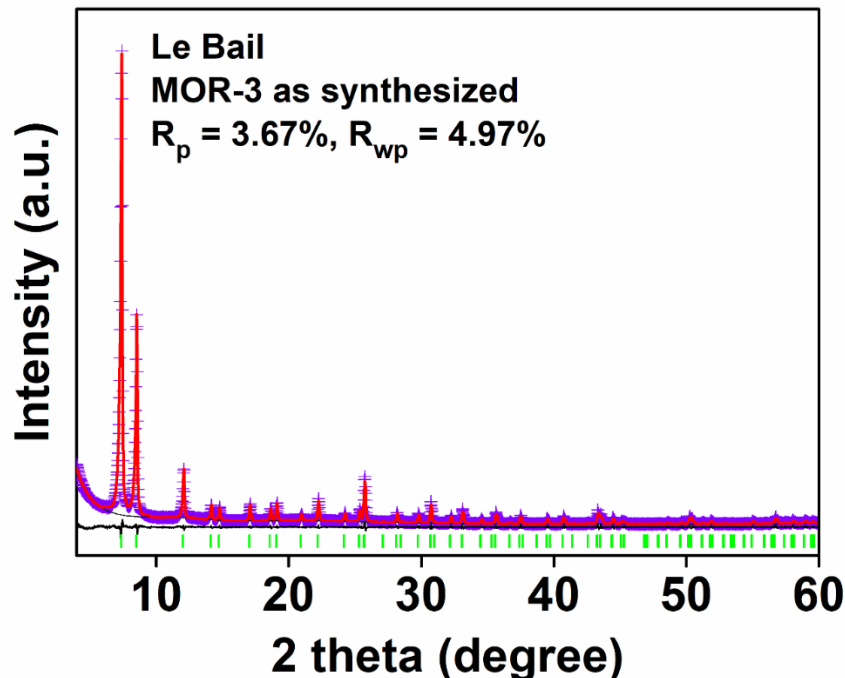
3.2.2 Χαρακτηρισμός μεταλλο-οργανικού πλέγματος

3.2.2.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ σκόνης (PXRD)

Από τη στιγμή που δεν κατέστη δυνατή η απομόνωση μονοκρυστάλλων κατά τη σύνθεση των υλικών, χρησιμοποιήθηκε η περίθλαση ακτίνων-Χ σκόνης για το χαρακτηρισμό του MOR-3 και συγκεκριμένα για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικότητας, της σταθερότητας σε διάφορες συνθήκες, των δομικών χαρακτηριστικών του καθώς επίσης και τυχόν αλλαγών των παραπάνω μετά τη ρόφηση. Το τελευταίο έγινε με τη σύγκριση των περιθλασιγραμμάτων του MOR-3 πριν και μετά τη ρόφηση. Τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης για το MOR-3 χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας και της ομάδας συμμετρίας χώρου (I_4/m) με χρήση του λογισμικού TOPAS [76]. Πιο ακριβής προσδιορισμός της μοναδιαίας κυψελίδας και της καθαρότητας των δειγμάτων έγινε μέσω ανάλυσης Le Bail, με τα αποτελέσματα να είναι πολύ καλά, επιβεβαιώνοντας την ορθότητα του

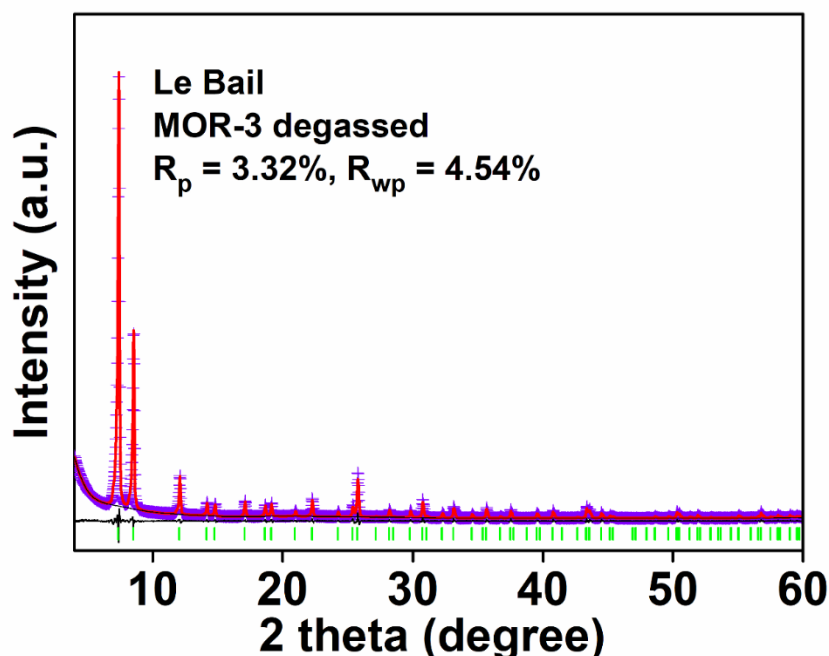
προσδιορισμού της μοναδιαίας κυψελίδας και την εξαιρετική καθαρότητα των δειγμάτων (εικόνες 3.14, 3.15 και 3.20).

Η μέθοδος Le Bail χρησιμοποιήθηκε καθώς επιτρέπει τη βελτιστοποίηση της μοναδιαίας κυψελίδας, των παραμέτρων και των εντάσεων του περιθλασιγράμματος ενώ βοηθά στη διεξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την καθαρότητα του δείγματος. Επειδή πρόκειται για μια μέθοδο βελτιστοποίησης, οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας καθώς και μια πρώτη εκτίμηση της ομάδας συμμετρίας χώρου είναι προαπαιτούμενα για την εφαρμογή της. Τα δεδομένα αυτά προσδιορίζονται από το cell indexing. Πρόκειται γενικά για μια γρήγορη μέθοδο βελτιστοποίησης η οποία δίνει τη δυνατότητα προσδιορισμού της ακριβούς ομάδας συμμετρίας χώρου, στοιχείο κρίσιμο για την επίλυση της δομής του MOF.



Εικόνα 3.14: Διάγραμμα Le Bail του MOR-3 όπως προκύπτει από τη διαλυτοθερμική σύνθεση. Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού

περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg. Διαστάσεις κυψελίδας: $a=b=14.712(2) \text{ \AA}$, $c=20.782(2) \text{ \AA}$, $V=4498(1) \text{ \AA}^3$.



Εικόνα 3.15: Διάγραμμα Le Bail του MOR-3 μετά την απομάκρυνση των διαλυτών με απαέρωση. Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg. Διαστάσεις κυψελίδας: $a=b=14.698(2) \text{ \AA}$, $c=20.787(5) \text{ \AA}$, $V= 4490(2) \text{ \AA}^3$.

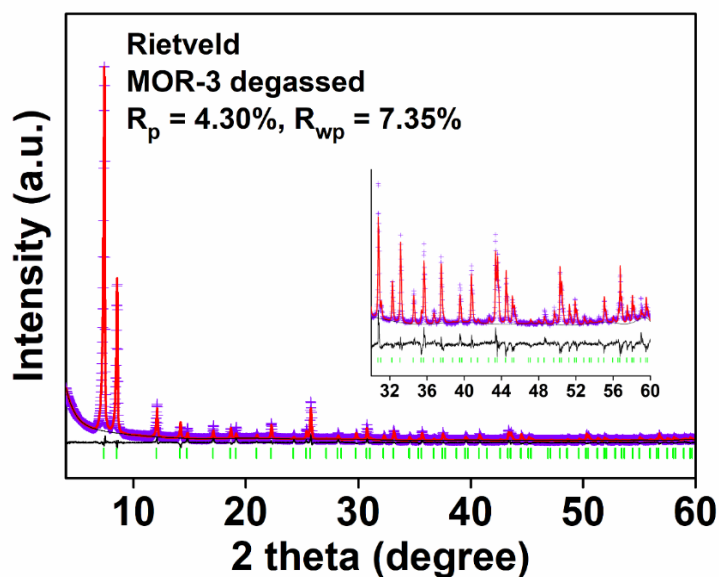
Με βάση τα δεδομένα από την ανάλυση Le Bail επιβεβαιώνεται ότι η δομή του MOF διατηρείται μετά την απαέρωση.

Η μέθοδος Rietveld αποτελεί μια πιο εξειδικευμένη μέθοδο προσαρμογής-βελτιστοποίησης ενός θεωρητικού περιθλασιγράμματος με το πειραματικό, βασισμένη σε ένα δεδομένο μοντέλο δομής με ορισμένη μοναδιαία κυψελίδα (διαστάσεις, γωνίες) και συμμετρία ομάδας χώρου. Ουσιαστικά, δίνει τη

δυνατότητα, μέσω της συσχέτισης μιας πρώτης εκτίμησης της δομής του υπό προσδιορισμό υλικού με το πειραματικό περιθλασίγραμμα αυτού σε ένα ικανοποιητικό εύρος 2θ γωνιών, να προκύψουν χρήσιμες πληροφορίες για τα δομικά χαρακτηριστικά του. Η προσαρμογή του θεωρητικού περιθλασιγράμματος στο πειραματικό στηρίζεται στη αρχή ελαχίστων τετραγώνων. Η αποτελεσματικότητα της βελτιστοποίησης επηρεάζεται σημαντικά από πολλούς παράγοντες, ένας από τους οποίους είναι η ύπαρξη υψηλού υποβάθρου (background) στο πειραματικό περιθλασίγραμμα που χρησιμοποιείται και δημιουργεί σφάλμα. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου έγκειται στο γεγονός ότι κάθε βελτιστοποίηση είναι μοναδική και δεν υπάρχει προκαθορισμένη αλληλουχία των παραμέτρων που λαμβάνονται υπόψη. Γι' αυτό είναι κρίσιμη η σωστή εκτίμηση του αρχικού δομικού μοντέλου στο οποίο βασίζεται η βελτιστοποίηση.

Το αρχικό μοντέλο της δομής του MOR-3 δημιουργήθηκε βάση της δομής του MOR-2 το οποίο παρουσιάζει επίσης δομή 8-συνδέσεων και κρυσταλλώνει στην τετραγωνική ομάδα χώρου $I4/m$ (No. 87) με διαστάσεις κυψελίδας $a=b=14.660(2)$ Å, $c=20.709(3)$ Å [77]. Στη συνέχεια, ακολούθησε βελτιστοποίηση του δομικού μοντέλου με τη μέθοδο *simulating annealing* (βελτιστοποίηση για μήκη και γωνίες δεσμών, δίεδρες γωνίες-torsion angle για την ομάδα NH-CH₂-thiophene κλπ.), καθώς και εύρεση των θέσεων των μορίων νερού του πλέγματος στους πόρους της δομής (τα μόρια αυτά αρχικά τοποθετούνται σε τυχαίες θέσεις στους πόρους). Το βελτιστοποιημένο μοντέλο χρησιμοποιήθηκε ως αρχική δομή για την ανάλυση Rietveld με τη χρήση του λογισμικού TOPAS, όπου πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση για τις θέσεις των ατόμων της πλευρικής ομάδας NH-CH₂-thiophene (εκτός από τα άτομα H) και των τερματικών ατόμων οξυγόνου, καθώς και για τις θέσεις των μορίων νερού του πλέγματος. Δεν έγινε βελτιστοποίηση για τα υπόλοιπα δομικά μέρη του MOF (Zr₆O₈ πλειάδα και τερεφθαλικός υποκαταστάτης). Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό διάσπασης του υποκαταστάτη στο

πλέγμα, όπως υπολογίστηκε από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$, οι πληρότητες (occupancies) για τα άτομα της μεθυλενομάδας και του θειοφενικού δακτυλίου ορίστηκαν σε 0.8325. Τα δεδομένα της ανάλυσης αυτής ήταν εξαιρετικά (εικόνα 3.16) επιβεβαιώνοντας την ορθότητα του προτεινόμενου δομικού μοντέλου.



Εικόνα 3.16: Διάγραμμα Rietveld του MOR-3 μετά την απομάκρυνση των διαλυτών με απαέρωση. Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.

Ακολουθεί παράθεση του αρχείου CIF με πληροφορίες για τη δομή του MOR-3:

```

data_MOR-3
_chemical_formula_moiety      '2(C8 H3 N O8 Zr1.50), 1.664(C5 H5 S), 4.992(O)'
_chemical_formula_sum         'C24.32 H14.32 N2 O21 S1.66 Zr3'
_chemical_formula_weight      997.42
_chemical_compound_source     'see text'
loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_description
_atom_type_scatter_dispersion_real

```

```

_atom_type_scatter_dispersion_imag
_atom_type_scatter_source
C C 0.0033 0.0016
' International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
H H 0.0000 0.0000
' International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
N N 0.0061 0.0033
' International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
O O 0.0106 0.0060
' International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
S S 0.1246 0.1234
' International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
Zr Zr -2.9673 0.5597
' International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
_symmetry_cell_setting tetragonal
_symmetry_space_group_name_Hall '-I 4'
_symmetry_space_group_name_H-M 'I 4/m'
_symmetry_Int_Tables_number 87
loop_
_space_group_symop_id
_space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z
2 -y,x,z
3 -x,-y,z
4 y,-x,z
5 -x,-y,-z
6 y,-x,-z
7 x,y,-z
8 -y,x,-z
9 1/2+x,1/2+y,1/2+z
10 1/2-y,1/2+x,1/2+z
11 1/2-x,1/2-y,1/2+z

```


12 $1/2+y, 1/2-x, 1/2+z$
 13 $1/2-x, 1/2-y, 1/2-z$
 14 $1/2+y, 1/2-x, 1/2-z$
 15 $1/2+x, 1/2+y, 1/2-z$
 16 $1/2-y, 1/2+x, 1/2-z$

_cell_length_a	14.6883(13)
_cell_length_b	14.6883(13)
_cell_length_c	20.765(2)
_cell_angle_alpha	90
_cell_angle_beta	90
_cell_angle_gamma	90
_cell_volume	4480.0(9)
_cell_formula_units_Z	4
_exptl_crystal_density_diffn	1.479
_exptl_crystal_density_method	'Not Measured'
_exptl_crystal_F_000	1955.2
_exptl_absorpt_coefficient_mu	6.973
_diffn_ambient_temperature	298
_diffn_radiation_wavelength	1.54184
_diffn_radiation_probe	'x-ray'
_diffn_radiation_type	'CuK\alpha'
_diffn_measurement_device_type	'BRUKER D2 PHASER'
_computing_cell_refinement	'TOPAS V.6, BRUKER'
_computing_structure_refinement	'TOPAS V.6, BRUKER'
_computing_publication_material	'PLATON (Spek, 2003)'
loop_	
_atom_site_label	
_atom_site_type_symbol	
_atom_site_thermal_displace_type	
_atom_site_fract_x	
_atom_site_fract_y	

```

_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_calc_flag
_atom_site_refinement_flags
_atom_site_disorder_assembly
_atom_site_disorder_group
Zr24 Zr Uiso 0.11960 0.11960 0.00000 1.000 0.0258 . . . .
Zr27 Zr Uiso 0.00000 0.00000 0.11930 1.000 0.0001 . . . .
S15 S Uiso 0.28639 -0.04613 0.34850 0.416 0.0500 . . . .
O1 O Uiso 0.00000 0.11200 0.05580 1.000 0.0500 . . . .
O2 O Uiso 0.17010 0.17010 0.09490 1.000 0.0001 . . . .
O3 O Uiso 0.09510 0.09510 0.16960 1.000 0.0500 . . . .
O25 O Uiso 0.11900 0.26260 0.00000 1.000 0.0380 . . . .
O26 O Uiso 0.27030 0.11390 0.00000 1.000 0.0448 . . . .
N9 N Uiso 0.12960 0.11020 0.28360 0.500 0.0500 . . . .
C4 C Uiso 0.15340 0.15340 0.15300 1.000 0.0500 . . . .
C5 C Uiso 0.20220 0.20220 0.20070 1.000 0.0500 . . . .
C6 C Uiso 0.26680 0.26680 0.18330 1.000 0.0022 . . . .
C8 C Uiso 0.18520 0.18520 0.26520 1.000 0.0066 . . . .
O O Uiso 0.18775 0.35493 0.12087 0.416 0.0500 . . . .
C11 C Uiso 0.13140 -0.04010 0.30900 0.416 0.0500 . . . .
C14 C Uiso 0.22126 -0.00067 0.28682 0.416 0.0500 . . . .
C16 C Uiso 0.38660 0.00736 0.32759 0.416 0.0500 . . . .
C18 C Uiso 0.36792 0.04663 0.26881 0.416 0.0500 . . . .
C20 C Uiso 0.27827 0.04349 0.24465 0.416 0.0500 . . . .
O22 O Uiso 0.33252 0.04944 0.13333 0.416 0.0500 . . . .
O23 O Uiso 0.34779 0.41932 0.05279 0.416 0.0500 . . . .
H7 H Uiso 0.27910 0.27910 0.14020 1.000 0.0026 . . . .
H10 H Uiso 0.12180 0.07490 0.24870 0.500 0.0500 . . . .
H12 H Uiso 0.08090 -0.00060 0.29570 0.416 0.0500 . . . .
H13 H Uiso 0.13090 -0.04670 0.35600 0.416 0.0500 . . . .

```

H17 H Uiso 0.44080 0.00929 0.35074 0.416 0.0500

H19 H Uiso 0.41393 0.07500 0.24542 0.416 0.0500

H21 H Uiso 0.26017 0.06787 0.20536 0.416 0.0500

loop_

_geom_bond_atom_site_label_1

_geom_bond_atom_site_label_2

_geom_bond_distance

_geom_bond_site_symmetry_1

_geom_bond_site_symmetry_2

_geom_bond_publ_flag

Zr24	O1	2.1074(2)	.	.	yes
Zr24	O2	2.2324(2)	.	.	yes
Zr24	O25	2.1005(2)	.	.	yes
Zr24	O26	2.2151(2)	.	.	yes
Zr24	O1	2.1074(2)	.	4_555	yes
Zr24	O1	2.1074(2)	.	6_555	yes
Zr24	O1	2.1074(2)	.	7_555	yes
Zr24	O2	2.2324(2)	.	7_555	yes
Zr27	O1	2.1083(2)	.	.	yes
Zr27	O3	2.2346(2)	.	.	yes
Zr27	O1	2.1083(2)	.	2_555	yes
Zr27	O3	2.2346(2)	.	2_555	yes
Zr27	O1	2.1083(2)	.	3_555	yes
Zr27	O3	2.2346(2)	.	3_555	yes
Zr27	O1	2.1083(2)	.	4_555	yes
Zr27	O3	2.2346(2)	.	4_555	yes
S15	C16	1.7241(2)	.	.	yes
S15	C14	1.7325(2)	.	.	yes
O2	C4	1.2553(1)	.	.	yes
O3	C4	1.2591(1)	.	.	yes

N9	C8	1.4236(1)	.	.	yes
C4	C5	1.4173(1)	.	.	no
C5	C8	1.3851(1)	.	.	no
C5	C6	1.3897(1)	.	.	no
C6	C8	1.4621(1)	.	13_555	no
N9	H10	0.9000	.	.	no
C6	H7	0.9300	.	.	no
C11	C14	1.5132(1)	.	.	no
C14	C20	1.3743(1)	.	.	no
C16	C18	1.3776(1)	.	.	no
C18	C20	1.4099(1)	.	.	no
C11	H12	0.9800	.	.	no
C11	H13	0.9800	.	.	no
C16	H17	0.9300	.	.	no
C18	H19	0.9300	.	.	no
C20	H21	0.9300	.	.	no

loop_

_geom_angle_atom_site_label_1

_geom_angle_atom_site_label_2

_geom_angle_atom_site_label_3

_geom_angle

_geom_angle_site_symmetry_1

_geom_angle_site_symmetry_2

_geom_angle_site_symmetry_3

_geom_angle_publ_flag

O1	Zr24	O2	79.00(1)	.	.	.	yes
O1	Zr24	O25	92.84(1)	.	.	.	yes
O1	Zr24	O26	146.20(1)	.	.	.	yes
O1	Zr24	O1	67.01(1)	.	.	4_555	yes
O1	Zr24	O1	102.36(1)	.	.	6_555	yes
O1	Zr24	O1	66.71(1)	.	.	7_555	yes

O1	Zr24	O2	141.25(1)	.	.	7_555	yes
O2	Zr24	O25	70.68(1)	.	.	.	yes
O2	Zr24	O26	71.37(1)	.	.	.	yes
O1	Zr24	O2	79.00(1)	4_555	.	.	yes
O1	Zr24	O2	141.25(1)	6_555	.	.	yes
O1	Zr24	O2	141.25(1)	7_555	.	.	yes
O2	Zr24	O2	123.95(1)	.	.	7_555	yes
O25	Zr24	O26	92.41(1)	.	.	.	yes
O1	Zr24	O25	146.45(1)	4_555	.	.	yes
O1	Zr24	O25	146.45(1)	6_555	.	.	yes
O1	Zr24	O25	92.84(1)	7_555	.	.	yes
O2	Zr24	O25	70.68(1)	7_555	.	.	yes
O1	Zr24	O26	91.23(1)	4_555	.	.	yes
O1	Zr24	O26	91.23(1)	6_555	.	.	yes
O1	Zr24	O26	146.20(1)	7_555	.	.	yes
O2	Zr24	O26	71.37(1)	7_555	.	.	yes
O1	Zr24	O1	66.71(1)	4_555	.	6_555	yes
O1	Zr24	O1	102.36(1)	4_555	.	7_555	yes
O1	Zr24	O2	141.25(1)	4_555	.	7_555	yes
O1	Zr24	O1	67.01(1)	6_555	.	7_555	yes
O1	Zr24	O2	79.00(1)	6_555	.	7_555	yes
O1	Zr24	O2	79.00(1)	7_555	.	7_555	yes
O1	Zr27	O3	78.73(1)	.	.	.	yes
O1	Zr27	O1	66.97(1)	.	.	2_555	yes
O1	Zr27	O3	78.73(1)	.	.	2_555	yes
O1	Zr27	O1	102.57(1)	.	.	3_555	yes
O1	Zr27	O3	141.27(1)	.	.	3_555	yes
O1	Zr27	O1	66.97(1)	.	.	4_555	yes
O1	Zr27	O3	141.27(1)	.	.	4_555	yes
O1	Zr27	O3	141.27(1)	2_555	.	.	yes
O3	Zr27	O3	77.38(1)	.	.	2_555	yes
O1	Zr27	O3	141.27(1)	3_555	.	.	yes

O3	Zr27	O3	124.27(1)	.	.	3_555	yes
O1	Zr27	O3	78.73(1)	4_555	.	.	yes
O3	Zr27	O3	77.38(1)	.	.	4_555	yes
O1	Zr27	O3	78.73(1)	2_555	.	2_555	yes
O1	Zr27	O1	66.97(1)	2_555	.	3_555	yes
O1	Zr27	O3	78.73(1)	2_555	.	3_555	yes
O1	Zr27	O1	102.57(1)	2_555	.	4_555	yes
O1	Zr27	O3	141.27(1)	2_555	.	4_555	yes
O1	Zr27	O3	141.27(1)	3_555	.	2_555	yes
O3	Zr27	O3	77.38(1)	2_555	.	3_555	yes
O1	Zr27	O3	141.27(1)	4_555	.	2_555	yes
O3	Zr27	O3	124.27(1)	2_555	.	4_555	yes
O1	Zr27	O3	78.73(1)	3_555	.	3_555	yes
O1	Zr27	O1	66.97(1)	3_555	.	4_555	yes
O1	Zr27	O3	78.73(1)	3_555	.	4_555	yes
O1	Zr27	O3	141.27(1)	4_555	.	3_555	yes
O3	Zr27	O3	77.38(1)	3_555	.	4_555	yes
O1	Zr27	O3	78.73(1)	4_555	.	4_555	yes
C14	S15	C16	96.29(1)	.	.	.	yes
Zr24	O1	Zr24	112.94(1)	.	.	2_555	yes
Zr24	O1	Zr27	112.66(1)	2_555	.	.	yes
Zr24	O1	Zr27	112.66(1)	.	.	.	yes
Zr24	O2	C4	135.93(1)	.	.	.	yes
Zr27	O3	C4	136.25(1)	.	.	.	yes
O2	C4	C5	118.30(1)	.	.	.	yes
O3	C4	C5	119.78(1)	.	.	.	yes
O2	C4	O3	121.93(1)	.	.	.	yes
C4	C5	C8	119.57(1)	.	.	.	no
C6	C5	C8	119.84(1)	.	.	.	no
C4	C5	C6	120.59(1)	.	.	.	no
C5	C6	C8	117.93(1)	.	.	13_555	no
N9	C8	C6	116.97(1)	.	.	13_555	yes

C5	C8	C6	122.23(1)	.	.	13_555	no
N9	C8	C5	120.16(1)	.	.	.	yes
C8	N9	H10	108.00	.	.	.	no
C5	C6	H7	121.00	.	.	.	no
C8	C6	H7	121.00	13_555	.	.	no
S15	C14	C11	96.27(1)	.	.	.	yes
S15	C14	C20	108.45(1)	.	.	.	yes
C11	C14	C20	154.97(1)	.	.	.	no
S15	C16	C18	104.12(1)	.	.	.	yes
C16	C18	C20	119.18(1)	.	.	.	no
C14	C20	C18	110.97(1)	.	.	.	no
C14	C11	H12	110.00	.	.	.	no
C14	C11	H13	110.00	.	.	.	no
H12	C11	H13	109.00	.	.	.	no
S15	C16	H17	128.00	.	.	.	no
C18	C16	H17	128.00	.	.	.	no
C16	C18	H19	120.00	.	.	.	no
C20	C18	H19	120.00	.	.	.	no
C14	C20	H21	125.00	.	.	.	no
C18	C20	H21	125.00	.	.	.	no

loop_

_geom_torsion_atom_site_label_1

_geom_torsion_atom_site_label_2

_geom_torsion_atom_site_label_3

_geom_torsion_atom_site_label_4

_geom_torsion

_geom_torsion_site_symmetry_1

_geom_torsion_site_symmetry_2

_geom_torsion_site_symmetry_3

_geom_torsion_site_symmetry_4

_geom_torsion_publ_flag

O2	Zr24	O1	Zr27	-75.99	no
O25	Zr24	O1	Zr27	-145.68	no
O26	Zr24	O1	Zr27	-47.08	no
O1	Zr24	O1	Zr27	6.62	4_555	.	.	.	no
O1	Zr24	O1	Zr27	64.43	6_555	.	.	.	no
O1	Zr24	O1	Zr27	122.45	7_555	.	.	.	no
O2	Zr24	O1	Zr27	152.20	7_555	.	.	.	no
O2	Zr24	O1	Zr24	154.97	.	.	.	2_555	no
O2	Zr24	O2	C4	179.98	7_555	.	.	.	no
O1	Zr24	O2	C4	34.22	no
O25	Zr24	O2	C4	131.20	no
O26	Zr24	O2	C4	-129.30	no
O1	Zr24	O2	C4	-34.22	4_555	.	.	.	no
O1	Zr24	O2	C4	-61.88	6_555	.	.	.	no
O1	Zr24	O2	C4	61.88	7_555	.	.	.	no
O3	Zr27	O1	Zr24	75.81	no
O1	Zr27	O1	Zr24	-122.57	2_555	.	.	.	no
O3	Zr27	O1	Zr24	155.00	2_555	.	.	.	no
O1	Zr27	O1	Zr24	-64.60	3_555	.	.	.	no
O3	Zr27	O1	Zr24	-152.19	3_555	.	.	.	no
O1	Zr27	O1	Zr24	-6.62	4_555	.	.	.	no
O3	Zr27	O1	Zr24	23.00	4_555	.	.	.	no
O3	Zr27	O1	Zr24	-155.00	.	.	.	2_555	no
O1	Zr27	O3	C4	-34.24	no
O1	Zr27	O3	C4	-61.87	2_555	.	.	.	no
O3	Zr27	O3	C4	-115.05	2_555	.	.	.	no
O1	Zr27	O3	C4	61.87	3_555	.	.	.	no
O3	Zr27	O3	C4	180.00	3_555	.	.	.	no
O1	Zr27	O3	C4	34.24	4_555	.	.	.	no
O3	Zr27	O3	C4	115.05	4_555	.	.	.	no
Zr24	O2	C4	O3	0.02	no
Zr24	O2	C4	C5	180.00	no

Zr27	O3	C4	O2	0.00	no
Zr27	O3	C4	C5	180.00	no
O2	C4	C5	C6	0.00	no
O2	C4	C5	C8	180.00	no
O3	C4	C5	C6	180.00	no
O3	C4	C5	C8	0.02	no
C4	C5	C6	C8	180.00	.	.	.	13_555	no
C8	C5	C6	C8	0.02	.	.	.	13_555	no
C4	C5	C8	N9	9.42	no
C4	C5	C8	C6	179.98	.	.	.	13_555	no
C6	C5	C8	N9	-170.58	no
C6	C5	C8	C6	0.02	.	.	.	13_555	no
C5	C6	C8	N9	-170.86	.	.	.	13_555 13_555	no
C5	C6	C8	C5	0.02	.	.	.	13_555 13_555	no

loop_

_geom_hbond_atom_site_label_D

_geom_hbond_atom_site_label_H

_geom_hbond_atom_site_label_A

_geom_hbond_distance_DH

_geom_hbond_distance_HA

_geom_hbond_distance_DA

_geom_hbond_angle_DHA

_geom_hbond_site_symmetry_A

_geom_hbond_publ_flag

#

#D H A D - H H...A D...A D - H...A symm(A)

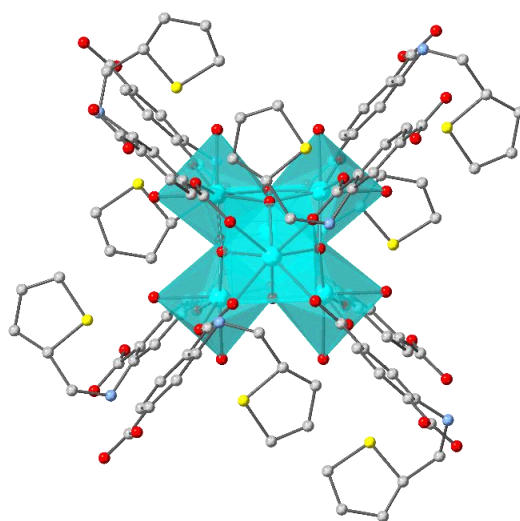
#

N9 H10 O3 0.9000 1.7100 2.4310(2) 135.00 . yes

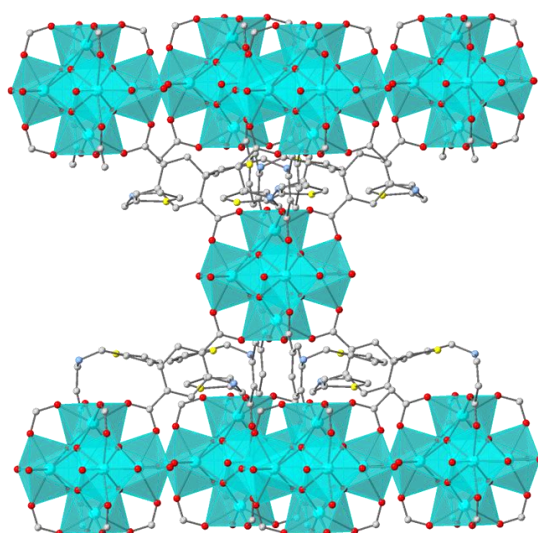
C6 H7 O 0.9300 1.7900 2.1690(2) 101.00 . yes

#===END

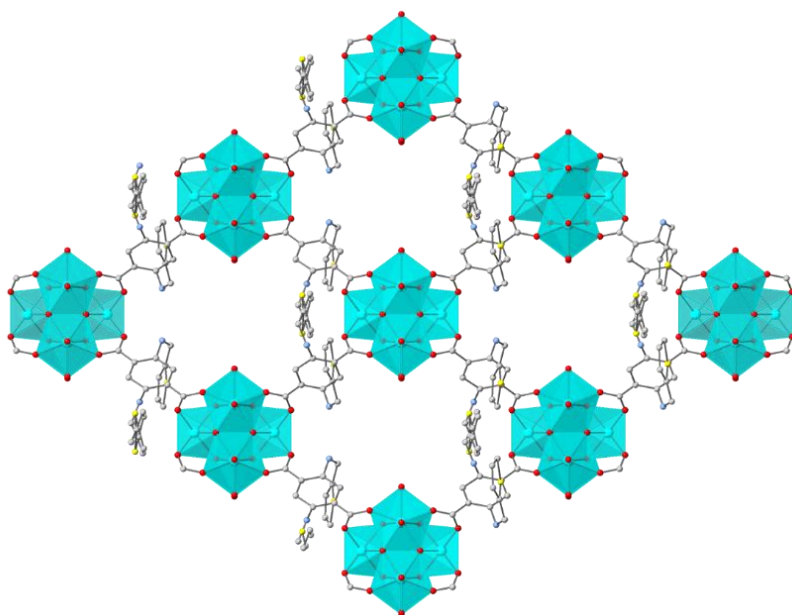
Με βάση τα αποτελέσματα από τη βελτιστοποίηση Rietveld καταλήγουμε στο μοντέλο δομής που παρουσιάζεται στις παρακάτω εικόνες. Κάθε πλειάδα (cluster) αποτελείται από 6 Zr(IV) τα οποία συνδέονται με γεφυρωτικά οξυγόνα και υδροξύλια δημιουργώντας ένα οκτάεδρο. Σε αυτό συνδέονται 8 μόρια υποκαταστάτη (Εικ. 3.17) και κάθε πλειάδα συνδέεται με άλλες 8 πλειάδες (Εικ. 3.18) δημιουργώντας τελικά το πλέγμα που φαίνεται στην εικόνα 3.19.



Εικόνα 3.17: Απεικόνιση της πολυμεταλλικής πλειάδας με 8 υποκαταστάτες σε επίπεδο κάθετο στον x άξονα.



Εικόνα 3.18: Συνδεσιμότητα μιας πολυμεταλλικής πλειάδας (καθεμία συνδέεται με άλλες 8 πλειάδες). Άτομα Zr: κυανά, C: γκρι, N: γαλάζια, O: κόκκινα. Στη απεικόνιση δεν εμφανίζονται τα άτομα υδρογόνου για λόγους ευκρίνειας.

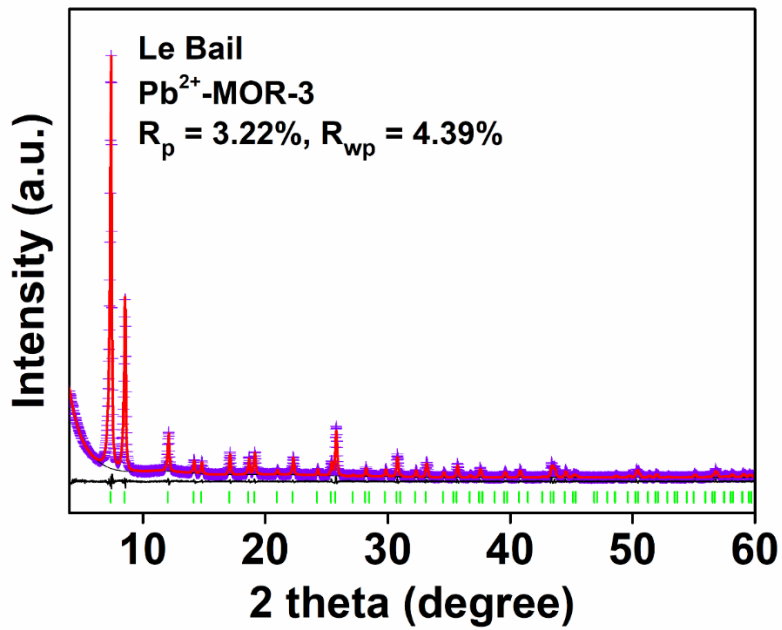


Εικόνα 3.19: Απεικόνιση του MOR-3 σε επίπεδο κάθετο στον άξονα b. Στη απεικόνιση δεν εμφανίζονται τα άτομα υδρογόνου για λόγους ευκρίνειας.

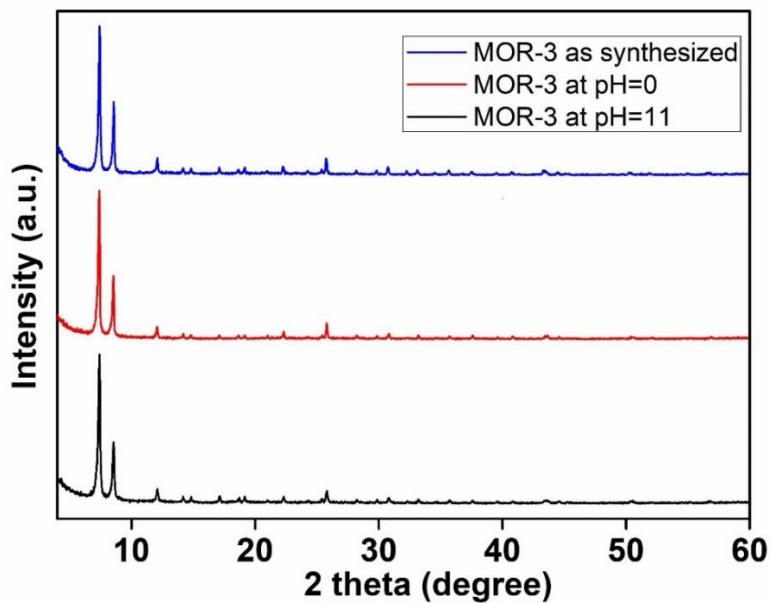
Εξίσου σημαντικός ήταν και ο χαρακτηρισμός του υλικού μετά τη ρόφηση Pb(II) για να εξακριβωθεί η διατήρηση της δομής του μετά την ανάδευση με διάλυμα συγκέντρωσης Pb(II) 250ppm. Πράγματι, όπως προέκυψε από το περιθλασίγραμμα και την ανάλυση αυτού με τη μέθοδο Le Bail, το υλικό παρέμεινε ακέραιο μετά τη ρόφηση.

Επιπλέον, εξετάστηκε η σταθερότητα του MOR-3 σε διαφορετικές συνθήκες pH. Βρέθηκε ότι από pH=-0.6 (4 ώρες ανάδευση του υλικού με HCl 4M) μέχρι και pH=11 (ανάδευση 1 μέρα με υδατικό διάλυμα pH=11) το υλικό δεν υδρολύθηκε διατηρώντας αναλλοίωτη την κρυσταλλικότητά του.

Τέλος, η θερμική σταθερότητα επιβεβαιώνεται έμμεσα από το περιθλασίγραμμα του απαερωμένου υλικού, το οποίο μετά από θερμική κατεργασία στους 150°C διατηρεί αναλλοίωτη την κρυσταλλικότητά του.



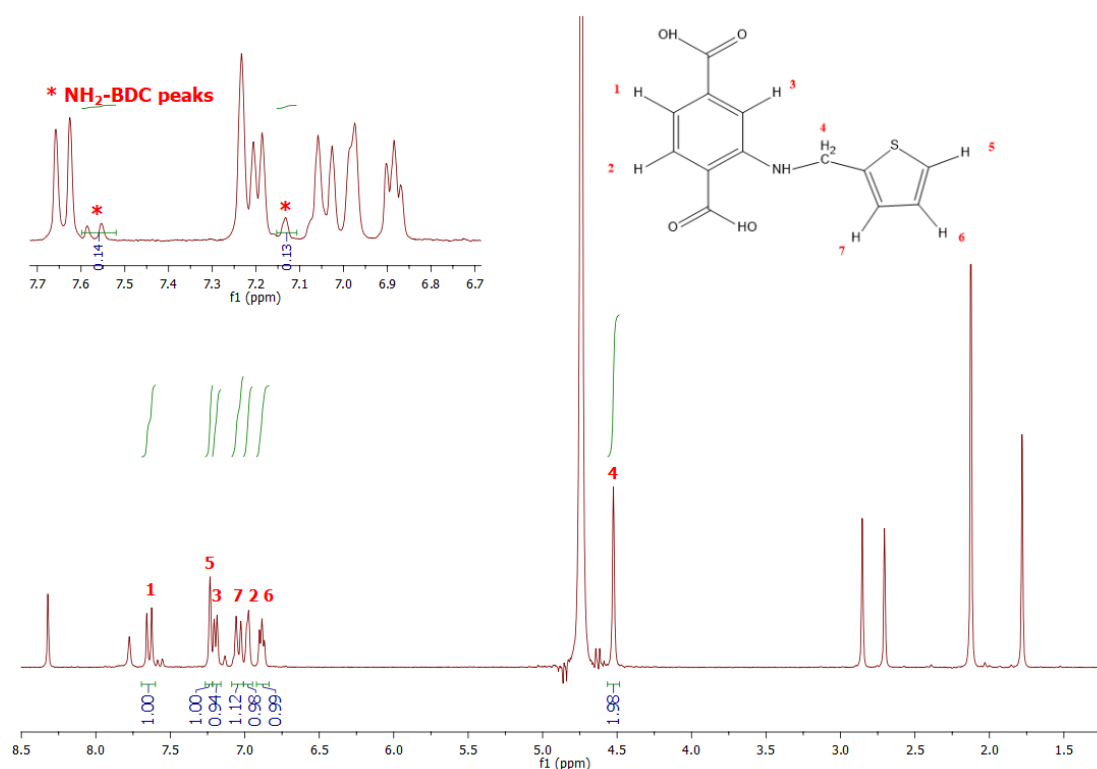
Εικόνα 3.20: Το διάγραμμα Le-Bail του MOR-3 μετά τη ρόφηση Pb(II) σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 250 ppm (1.2 mM). Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg. Διαστάσεις κυψελίδας: $a=b=14.684(2) \text{ \AA}$, $c=20.773(3) \text{ \AA}$, $V=4479(1) \text{ \AA}^3$



Εικόνα 3.21: Σύγκριση των περιθλασιγραμμάτων του MOR-3 σε διαφορετικές τιμές pH για τον έλεγχο διατήρησης της κρυσταλλικότητας.

3.2.2.2 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Η χρήση της φασματοσκοπίας NMR για τον χαρακτηρισμό των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων αποσκοπεί στη διερεύνηση της αρτιότητας του υποκαταστάτη μετά τη συνθετική πορεία. Για το λόγο αυτό οι παράμετροι της μέτρησης είναι οι ίδιες με τις αντίστοιχες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τον χαρακτηρισμό του υποκαταστάτη με αυτή την τεχνική. Με τη διάλυση του υλικού σε καυστικό νάτριο σπάει το πλέγμα και ο υποκαταστάτης αποδεσμεύεται και απομονώνεται με φυγοκέντριση στο υπερκείμενο διάλυμα το οποίο και αξιοποιείται στη λήψη του φάσματος. Το φάσμα που λήφθηκε από το MOR-3 (as synthesized) φαίνεται παρακάτω.

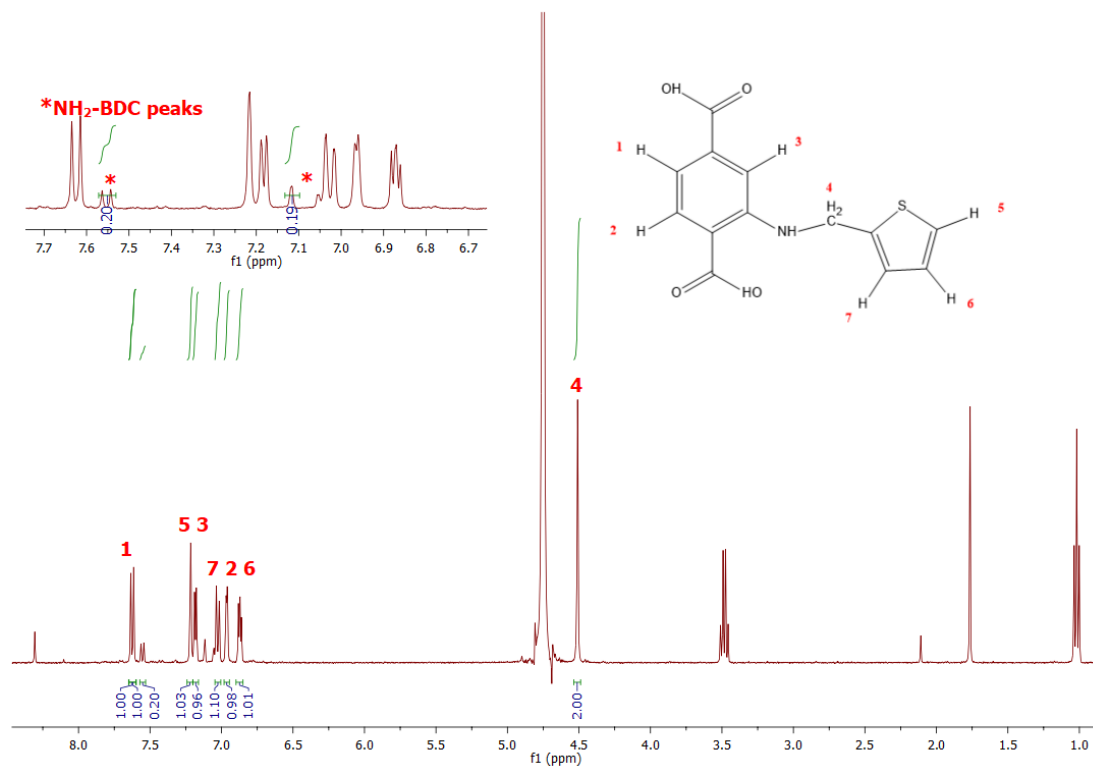


Εικόνα 3.22: Φάσμα ¹H-NMR του MOR-3 as synthesized. Ένθετο: Επισήμανση της ολοκλήρωσης των πρωτονίων του NH₂-BDC²⁻ που προκύπτει από τη διάσπαση του TATP²⁻.

Από τα δεδομένα του φάσματος ταυτοποιείται η ύπαρξη του υποκαταστάτη TATP²⁻. Από τα ολοκληρώματα ωστόσο των αρωματικών πρωτονίων φαίνεται ότι ένα 13% του υποκαταστάτη έχει υποστεί διάσπαση προς το 2-αμινοτερεφθαλικό οξύ (οι κορυφές του επισημάνονται στο ένθετο πάνω δεξιά

της εικόνας). Επιπλέον, το υλικό όπως συντίθεται φέρει μόρια DMF. Αυτά σε αλκαλικό pH υδρολύονται μερικώς σε μυρμηκικό οξύ και διμεθυλαμίνη. Το πρωτόνιο του μυρμηκικού εντοπίζεται στα 8.32 ppm, ενώ τα πρωτόνια της διμεθυλαμίνης εντοπίζονται στα 2.12 ppm, ενώ η πειραματική αναλογία αυτών των πρωτονίων (6.7) προσεγγίζει αρκετά τη θεωρητική (6). Τα πρωτόνια του DMF που δεν έχει υδρολυθεί εντοπίζονται στα 7.8ppm (1 H), στα 2.70 (3 H) και στα 2.85 ppm (3 H). Τέλος, στο πλέγμα συμμετέχει και οξικό οξύ του οποίου η μεθυλομάδα δίνει σήμα στα 1.80ppm. Το πρωτόνιο της αμινομάδας του υποκαταστάτη καθίσταται εναλλάξιμο, ενώ οι καρβοξυλομάδες σε βασικό pH βρίσκονται στην αποπρωτονιωμένη τους μορφή.

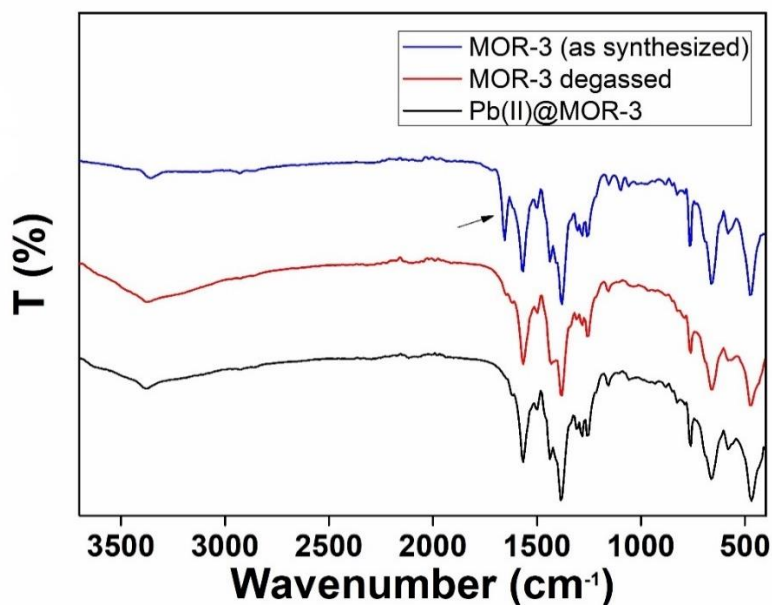
Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ λήφθηκε και για το MOR-3 μετά την ανταλλαγή με αιθανόλη. Όπως φαίνεται παρακάτω (εικόνα 3.23), παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με το φάσμα του υλικού αμέσως μετά τη σύνθεση, ως προς τις κορυφές των πρωτονίων του υποκαταστάτη που εντοπίζονται όλες. Παρατηρείται η παρουσία αιθανόλης, η οποία πλέον αποτελεί τη βασική ακαθαρσία του δείγματος. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η φαινομενική αύξηση στο ποσοστό διάσπασης του υποκαταστάτη στο 20%. Αυτό πιθανότατα οφείλεται σε ποσότητα του υποκαταστάτη που βρισκόταν στο εσωτερικό των πόρων ή και στην εξωτερική επιφάνεια και μετά την κατεργασία με αιθανόλη αποδεσμεύτηκε. Κατά συνέπεια, δεν πρόκειται για αύξηση της διάσπασης αλλά για μείωση της παρατηρούμενης ποσότητας του υποκαταστάτη που οδηγεί σε μείωση της αναλογίας μεταξύ του αυτούσιου υποκαταστάτη και αυτού που έχει διασπαστεί.



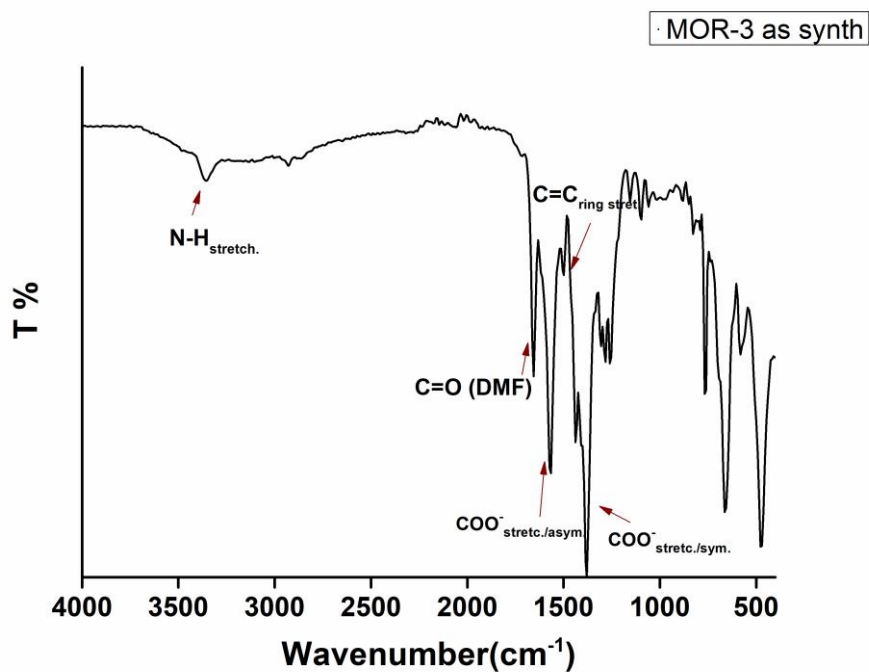
Εικόνα 3.23: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του MOR-3 μετά την ανταλλαγή διαλυτών με αιθανόλη. Ένθετο: Επισήμανση της ολοκλήρωσης των πρωτονίων του $\text{NH}_2\text{-BDC}^{2-}$ που προκύπτει από τη διάσπαση του TATP^{2-} .

3.2.2.3 Φασματοσκοπία Υπέρυθρης ακτινοβολίας

Όπως φαίνεται και στην εικόνα παρακάτω, συγκρίνοντας τα δεδομένα από τα φάσματα υπέρυθρου για κάθε εκδοχή στην οποία έχει απομονωθεί το MOR-3, η κύρια διαφορά μεταξύ τους αφορά στην ύπαρξη μια ταινίας στα 1654 cm^{-1} στο φάσμα του MOR-3 as synthesized, η οποία αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O του DMF που υπάρχει στη δομή του πλέγματος. Επομένως, για λόγους συντομίας, θα γίνει ανάλυση μόνο στο φάσμα του MOR-3 as synthesized.



Εικόνα 3.24: Φάσματα υπερύθρου για το MOR-3, όπως συντίθεται, μετά την απαέρωση και μετά τη ρόφηση Pb(II). Με βέλος υποδεικνύεται η ταινία που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του καρβονυλίου του DMF.

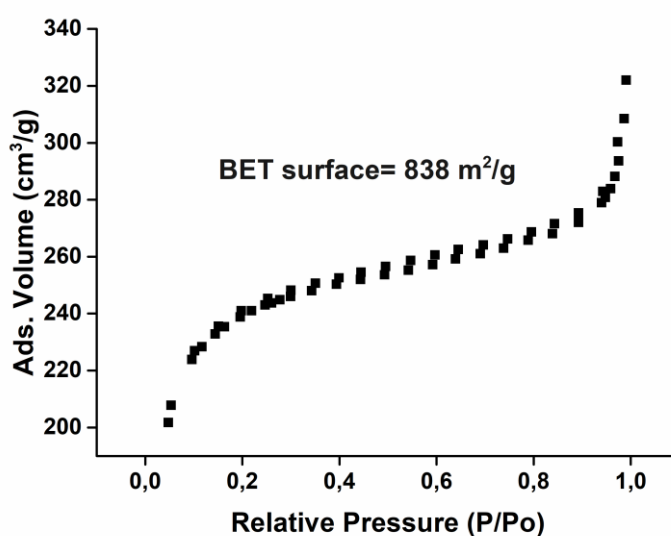


Εικόνα 3.25: Φάσμα υπερύθρου για το MOR-3 όπως συντίθεται. Επισημαίνονται ορισμένες χαρακτηριστικές κορυφές.

Παρατηρώντας το φάσμα για το συντιθέμενο υλικό, εντοπίζεται μια μικρή ταινία στα 3347cm^{-1} που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού N-H της δευτεροταγούς αμίνης. Ακολούθως είναι ευδιάκριτη η ταινία στα 1654cm^{-1} που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του καρβονυλίου του DMF και αποτελεί και την ειδοποιό διαφορά μεταξύ των τριών φασμάτων που λήφθηκαν. Ένα χαρακτηριστικό ζεύγος ταινιών που παρατηρούνται τόσο στο MOR-3 όσο και σε άλλα MOFs που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία είναι οι ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις τάσης του καρβοξυλικού ανιόντος στα 1572 και 1379cm^{-1} αντίστοιχα. Η διαφορά του κυματαριθμού των δύο δονήσεων είναι ίση με 197cm^{-1} και υποδηλώνει το γεφυρωτικό τρόπο ένταξης των καρβοξυλικών ανιόντων [78]. Τέλος, εντοπίζεται και η ταινία της δόνησης τάσης των δεσμών άνθρακα του αρωματικού δακτυλίου στα 1505cm^{-1} .

3.2.2.4 Μετρήσεις ρόφησης αζώτου

Οι μετρήσεις ρόφησης αζώτου πραγματοποιήθηκαν στο απαερωμένο υλικό στο οποίο είχαν απομακρυνθεί τα μόρια διαλύτη από την επιφάνεια και το εσωτερικό των πόρων. Η ισόθερμος ρόφησης N_2 πραγματοποιήθηκε στους 77K και τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω.



Εικόνα 3.26: Η ισόθερμος ρόφησης-εκρόφησης N₂ στους 77K για το MOR-3 (degassed/solvent free).

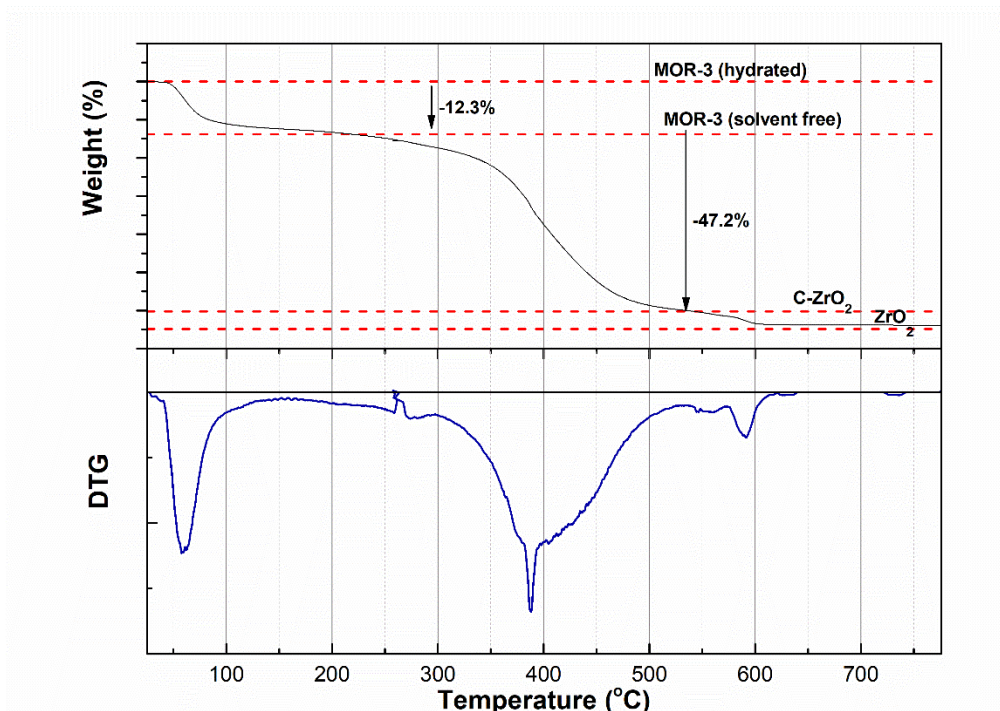
Με βάση τα δεδομένα της ισοθέρμου, προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια με τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET). Προέκυψε ότι το υλικό παρουσιάζει ικανοποιητική ειδική επιφάνεια ίση με 838 m²/g. Η πειραματική τιμή της ειδικής επιφάνειας εμφανίζει απόκλιση από την θεωρητική τιμή (η οποία υπολογίζεται με βάση το δομικό μοντέλο της ένωσης χωρίς διαλύτες στους πόρους με χρήση του λογισμικού poreblazer) που βρέθηκε περίπου ίση με 687 m²/g. Αυτή η απόκλιση είναι λογική δεδομένου ότι το δομικό μοντέλο υπολογίζεται με δεδομένα XRD που λαμβάνονται σε θερμοκρασία δωματίου και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, ενώ τα δεδομένα BET καταγράφονται μετά από απαέρωση και υπό κενό, οπότε η δομή που έχει προσδιοριστεί με βάση τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων-X σκόνης δεν μπορεί να είναι απολύτως αντιπροσωπευτική της δομής υπό συνθήκες κενού, όπου μπορεί να υπάρχουν αλλαγές στη διεύθυνση των υποκαταστατών στον χώρο λόγω της περιστροφής του δεσμού ανάμεσα στη μεθυλενομάδα και το θειοφενικό δακτύλιο (εικόνα 3.17), με αποτέλεσμα την αλλαγή του κενού χώρου στο πλέγμα.

3.2.2.5 Θερμοσταθμική ανάλυση

Καθοριστική για τον χαρακτηρισμό του πλέγματος ήταν η χρήση της τεχνικής της θερμοσταθμικής ανάλυσης. Ο χαρακτηρισμός του υλικού έγινε μετά την απαέρωση. Με βάση τα ποσοστά απώλειας μάζας σε δεδομένες τιμές θερμοκρασίας και τη μεταξύ τους σύγκριση για την εύρεση των αναλογιών τους, μπορούν να προκύψουν βασικά συμπεράσματα για τη συνδεσιμότητα του πλέγματος, πληροφορία που βοηθά σημαντικά στη προσδιορισμό της δομής. Αυτό γίνεται συγκρίνοντας το ποσοστό ζirkονίου που υπολογίζεται πειραματικά με το αντίστοιχο θεωρητικό ποσοστό για δεδομένο τύπο συνδεσιμότητας. Εικάζοντας ότι το υλικό είναι δομικά ανάλογο του MOR-2, οι

θεωρητικοί υπολογισμοί έγιναν πρώτα για οκτασυνδεδεμένο ενώ εξετάστηκε και το ενδεχόμενο εξασυνδεδεμένου πλέγματος.

Από τη στιγμή που η τεχνική εφαρμόστηκε σε υλικό στο οποίο είχε γίνει απομάκρυνση των διαλυτών, κατά την έναρξη της μέτρησης το πλέγμα περιείχε μόνο μόρια νερού (που εκ των πραγμάτων το απαερωμένο υλικό θα απορροφήσει όταν βρεθεί σε ατμοσφαιρικές συνθήκες). Με βάση αυτό, στην περιοχή των 144°C, όπου παρατηρείται μια πρώτη σταθεροποίηση της απώλειας μάζας έχουν απομακρυνθεί όλα τα μόρια νερού από τη δομή (τόσο ελεύθερα όσο και ενταγμένα μόρια νερού). Στο σημείο αυτό έχει σημειωθεί συνολική απώλεια μάζας 12.3%. Έπειτα, ακολουθούν 2 κύρια στάδια απώλειας μάζας, ένα που ολοκληρώνεται στους 535°C και αντιστοιχεί στη διάσπαση του MOF προς ZrO₂ και υπολείμματα C και ένα δεύτερο που ολοκληρώνεται στους 635°C όπου έχει απομείνει μόνο ZrO₂ στο δείγμα σε ποσοστό 36.2%. Ανάγοντας το ποσοστό του υλικού που είναι πλήρως απαλλαγμένο από διαλύτες στο 100%, το ποσοστό του ZrO₂ ανέρχεται στο 41.28%. Αυτό αντιστοιχεί σε ποσοστό ζirkονίου ίσο με 30.55% αν πολλαπλασιάσουμε με την αναλογία Zr/ZrO₂ = 0.74. Συγκρίνοντας, λοιπόν, το πειραματικά υπολογιζόμενο ποσοστό ζirkονίου με τα αντίστοιχα θεωρητικά ποσοστά ζirkονίου σε 8-συνδεδεμένο (30.68%) και 6-συνδεδεμένο σύστημα (35.1%) χωρίς διαλύτες, τα αποτελέσματα προσομοιάζουν ξεκάθαρα σε 8-συνδεδεμένο σύστημα. Μετά και τη διαπίστωση αυτή, έχοντας ορίσει το μοριακό βάρος του υλικού χωρίς τους διαλύτες (1784.01 g/mol) είναι δυνατόν να υπολογιστούν και τα μόρια νερού που απομακρύνθηκαν από τη δομή. Συγκεκριμένα, η απώλεια μάζας 12.3% αντιστοιχεί στην απομάκρυνση 14 μορίων νερού (4 μόρια νερού ενταγμένα με Zr(IV) και 10 μη-ενταγμένα μόρια νερού).



Εικόνα 3.27: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το MOR-3 μετά από κατεργασία με αιθανόλη.

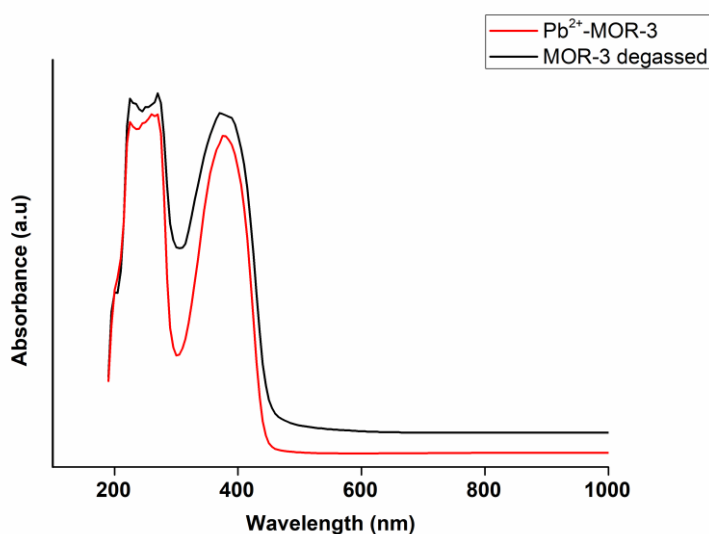
3.2.2.6 Μέτρηση ζ-δυναμικού

Το ζ-δυναμικό υπολογίστηκε για τον προσδιορισμό του επιφανειακού φορτίου του MOR-3 το οποίο βρέθηκε ίσο με -0.465mV , τιμή που υποδηλώνει σχεδόν ουδέτερο επιφανειακό φορτίο για το υλικό.

3.2.2.7 Φασματοσκοπία Υπεριώδους Ορατού

Για το χαρακτηρισμό των υλικών λήφθηκαν και φάσματα υπεριώδους ορατού σε στερεά κατάσταση με τη μέθοδο διάχυτης ανάκλασης και στη συνέχεια η ανάκλαση μετατράπηκε σε απορρόφηση με την εξίσωση Kubelka-Munk. Συγκρίθηκαν τα φάσματα του απαερωμένου υλικού και του υλικού μετά τη ρόφηση Pb^{2+} (Pb^{2+} -MOR-3). Όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.30, τα φάσματα είναι πανομοιότυπα και εμφανίζουν 3 κύριες κορυφές στην περιοχή του υπεριώδους, μια στα 370nm και άλλες 2 που επικαλύπτονται (225 και 270nm). Στο υλικό μετά τη ρόφηση παρατηρείται μια μετατόπιση του μέγιστου μήκους κύματος της πρώτης κορυφής από τα 370 στα 380nm που εξηγεί και την μικρή αλλαγή του χρώματος του υλικού. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν σε απλές π-

π^* και $n-\pi^*$ μεταπτώσεις του οργανικού υποκαταστάτη με την τελευταία να οφείλεται στην αμινομάδα.

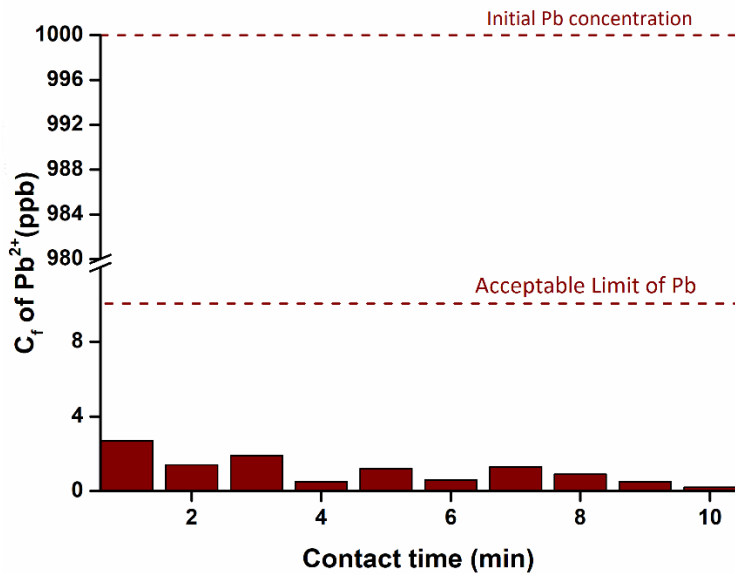


Εικόνα 3.28: Κανονικοποιημένα φάσματα UV-vis στερεάς κατάστασης για τα MOR-3 degassed και Pb^{2+} -MOR-3.

3.3 Μελέτες ρόφησης $Pb(II)$ με τη μέθοδο διαλείποντος έργου

3.3.1 Κινητική μελέτη ρόφησης $Pb(II)$

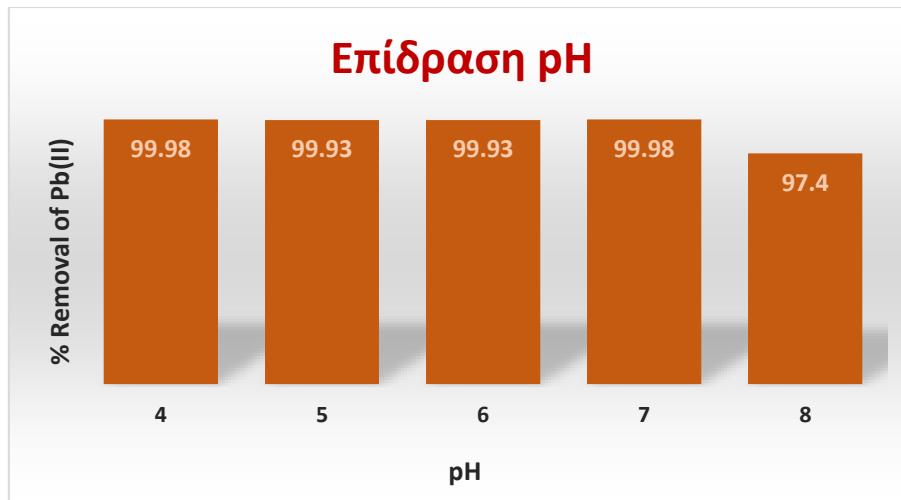
Αφετηρία για τη διερεύνηση της ρόφησης $Pb(II)$ από το υλικό αποτέλεσε η μελέτη της κινητικής. Η τελική συγκέντρωση μόλυβδου στα διαλύματα μετρήθηκε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη. Τα αποτελέσματα ήταν πολύ ενθαρρυντικά υποδεικνύοντας τη δυνατότητα του υλικού να απομακρύνει πάνω από 99.5% του μόλυβδου (αρχική συγκέντρωση 1ppm) από το πρώτο μόλις λεπτό της αντίδρασης. Το ποσοστό απομάκρυνσης δεν παρουσιάζει σημαντική αύξηση μετά τα 10 λεπτά. Σε όλες τις διεργασίες η συγκέντρωση εναπομείναντος μόλυβδου ήταν πολύ κατώτερη από το επιτρεπόμενο όριο των 10 ppb. Ωστόσο, η εξαιρετικά γρήγορη φύση της διεργασίας δεν επιτρέπει την ταυτοποίηση των πειραματικών δεδομένων με κάποιο από τα θεωρητικά μοντέλα κινητικής. Παρόλο που ουσιαστικά η ρόφηση ολοκληρώνεται στο 1 λεπτό, στις μελέτες ρόφησης που ακολούθησαν επιλέχθηκε ως χρόνος κατεργασίας τα 10 λεπτά.



Εικόνα 3.29: Διάγραμμα των τελικών συγκεντρώσεων Pb (ppb) σε συνάρτηση με τον χρόνο.

3.3.2 Μελέτη επίδρασης της τιμής pH στην ικανότητα ρόφησης

Έπειτα, μελετήθηκε η επίδραση της τιμής του pH στη ροφητική ικανότητα του υλικού. Η μελέτη έγινε με διάλυμα Pb(II) 1ppm στην περιοχή τιμών 0-8 στην οποία διατηρείται και η δομή σταθερή (όπως επιβεβαιώνεται από τα PXRD μετά την ανάδευση), ενώ μέχρι pH=8 δεν παρατηρείται καταβύθιση του μόλυβδου ως Pb(OH)₂ για την αρχική συγκέντρωση Pb (1 ppm) που επιλέχθηκε για τα πειράματα ρόφησης σε διαφορετικά pH. Συγκεκριμένα, με βάση την σταθερά K_{sp} , η τιμή pH στην οποία ο μόλυβδος καταβυθίζεται ως Pb(OH)₂ σε διάλυμα συγκέντρωσης 1ppm είναι η τιμή 8.74. Από τις μετρήσεις της τελικής συγκέντρωσης μόλυβδου στα διαλύματα προέκυψε η διατήρηση της ροφητικής ικανότητας του υλικού με το ποσοστό απομάκρυνσης να παραμένει πάνω από 99.9% σε εύρος pH από 4 έως 7 και 97.4% στην τιμή 8, υποδεικνύοντας τη δυνατότητα χρήσης του σε όξινες έως ήπια αλκαλικές συνθήκες. Σε πολύ όξινες συνθήκες pH (0-3) το υλικό δυστυχώς δεν παρουσίασε ροφητική ικανότητα καθώς η τελική συγκέντρωση Pb ήταν ίση με την αρχική.



Εικόνα 3.30: Το ποσοστό απομάκρυνσης Pb(II) συναρτήσει του pH.

3.3.3 Ισόθερμος ρόφησης Pb(II)

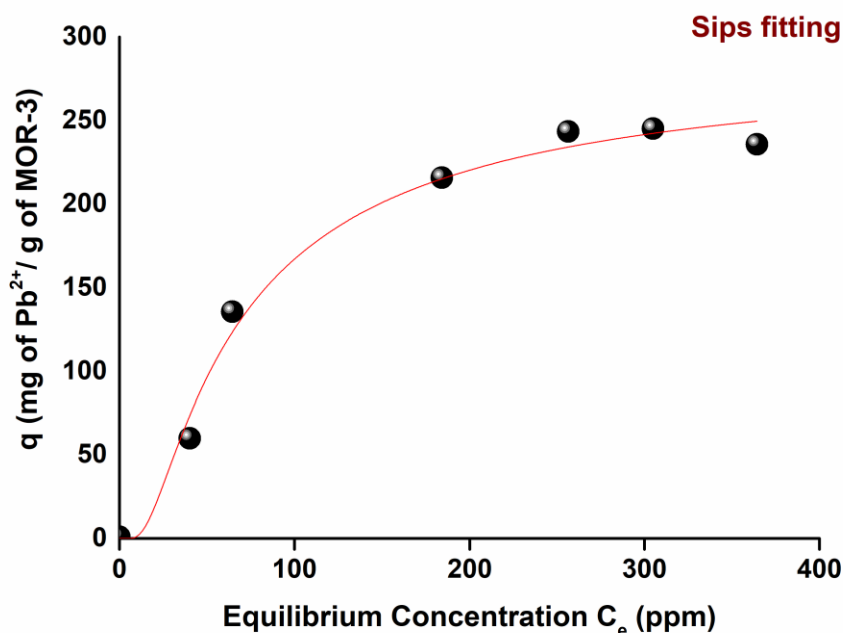
Σε επόμενο βήμα, έγινε η μελέτη της ισοθέρμου καμπύλης ρόφησης. Αυτή πραγματοποιήθηκε με ανάδευση του υλικού σε διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων Pb(II) από 50 έως 1000 ppm σε τιμή pH περίπου 5, προκειμένου να βρεθεί η μέγιστη χωρητικότητα του υλικού. Από τα αποτελέσματα, προέκυψε ότι η ισόθερμος της ρόφησης προσομοιάζει στο μοντέλο Sips το οποίο εκφράζεται με την παρακάτω σχέση:

$$q_e = \frac{q_m (b_s C_e)^{\frac{1}{n}}}{1 + (b_s C_e)^{\frac{1}{n}}}$$

όπου q_e (mg/g) = η ποσότητα ιόντος που έχει ροφηθεί στη συγκέντρωση ισορροπίας C_e (ppm), q_m (mg/g) = η μέγιστη ποσότητα ιόντος που έχει ροφηθεί, b (L/mg) = η σταθερά Sips και n ο παράγοντας ετερογένειας.

Η ισόθερμη Sips είναι μια συνδυασμένη μορφή των ισόθερμων Langmuir και Freundlich. Σε χαμηλές 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 ισόθερμης Langmuir. Κατά γενικό κανόνα, οι παράμετροι της εξίσωσης επηρεάζονται κυρίως από τις συνθήκες της ρόφησης, όπως η μεταβολή του pH, της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης. Η ισόθερμος που προέκυψε παρατίθεται στην εικόνα 3.31.



Εικόνα 3.31: Η ισόθερμος καμπύλη ρόφησης Pb(II) για το MOR-3.

Με βάση τον τύπο που δίνει την εξίσωση της καμπύλης, η μέγιστη χωρητικότητα του υλικού βρέθηκε ίση με 290.65 ± 13.56 mg/g, τιμή που δεν αποκλίνει πολύ από την πειραματική που βρέθηκε ίση με ~ 250 mg/g όπως παρατίθεται στον επόμενο πίνακα μαζί με τις υπόλοιπες παραμέτρους.

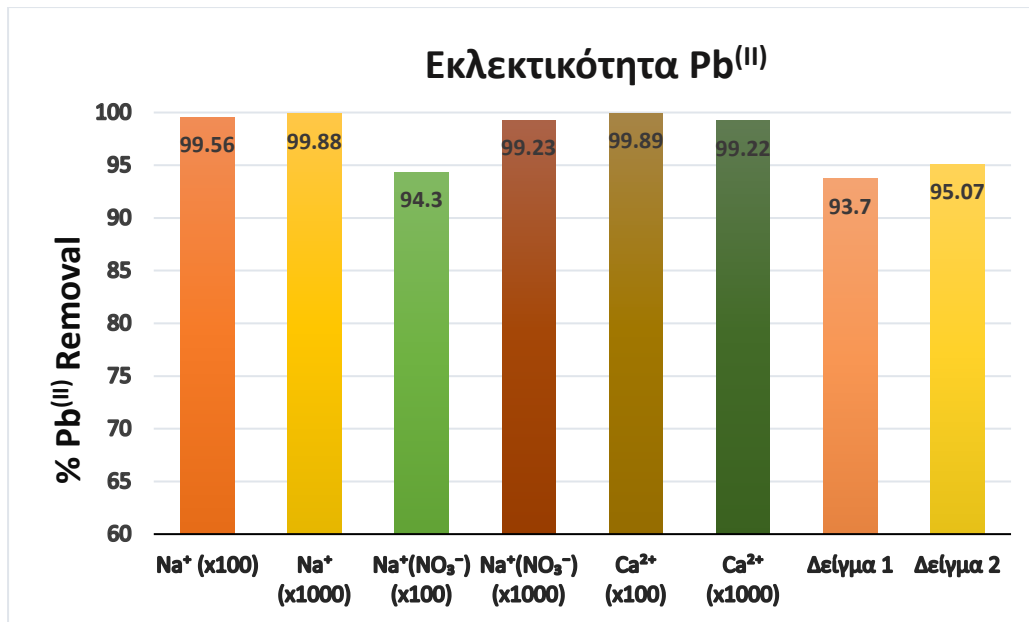
Πίνακας 3.1: Οι τιμές των παραμέτρων και των συντελεστών από την προσομοίωση των δεδομένων ρόφησης με το μοντέλο Sips.

Sips	Standard Error
$q_m = 290.65$ mg/g	± 13.56
$b_s = 1.94$ L/mg	$\pm 5.96 \times 10^{-4}$
$n = 0.009$	± 0.001

$R^2=0.984$	-
-------------	---

3.3.4 Μελέτη εκλεκτικότητας

Ένα ακόμα ζήτημα που χρειάζεται διερεύνηση είναι η διατήρηση της ροφητικής ικανότητας του υλικού για το μόλυβδο παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων. Αναλογιζόμενοι την ύπαρξη πολυάριθμων ιόντων, θετικά και αρνητικά φορτισμένων, σε πραγματικά λύματα Pb(II), είναι βασική προϋπόθεση η ύπαρξη εκλεκτικότητας του υλικού για τη χρήση του σε διεργασίες απορρύπανσης. Για το σκοπό αυτό διενεργήθηκαν πειράματα ρόφησης σε μίγματα Pb(II) / Na⁺ και Pb(II) / Ca²⁺ με τη συγκέντρωση μόλυβδου να είναι ίση με 0.0048 mM (1ppm) σε όλα τα δείγματα και τα ανταγωνιστικά ιόντα να βρίσκονται σε συγκεντρώσεις έως και 1000 φορές μεγαλύτερες. Επιπλέον, η μελέτη εκλεκτικότητας έγινε και σε δύο διαλύματα μόλυβδου που παρασκευάστηκαν με δύο δείγματα φυσικού μεταλλικού νερού τα οποία περιέχουν πολυάριθμα κατιόντα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις το καθένα (Για το δείγμα 1: Na⁺ 0.11 mM / 2.51 ppm, Ca²⁺ 2.05 mM / 82.2 ppm, Mg²⁺ 0.11 mM / 2.67 ppm, K⁺ 0.02 mM / 0.82 ppm. Για το δείγμα 2: Na⁺ 0.07 mM / 1.53 ppm, Ca²⁺ 0.86 mM / 34.6 ppm, Mg²⁺ 0.08 mM / 1.98 ppm, K⁺ 0.005 mM / 0.18 ppm). Από τις μετρήσεις της τελικής συγκέντρωσης μόλυβδου σε κάθε ένα από τα παραπάνω δείγματα προέκυψαν πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα τα οποία πιστοποιούν την εκλεκτική ρόφηση Pb(II) από το MOR-3 σε ποσοστά μεγαλύτερα του 99% στην πλειοψηφία των δειγμάτων. Εξίσου ενθαρρυντικά ήταν και τα αποτελέσματα στα πραγματικά δείγματα νερού όπου το υλικό ρόφησε το 93.7 και 95% του μόλυβδου. Όλα τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στην εικόνα 3.32.



Εικόνα 3.32: Αποτελέσματα ρόφησης Pb(II) παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων. Στον άξονα x απεικονίζεται το ανταγωνιστικό ιόν καθώς και η γραμμομοριακή του αναλογία στο εκάστοτε δείγμα.

3.4 Μελέτη ρόφησης Pb(II) με πειράματα συνεχούς ροής σε στήλη.

Η εξαιρετική ροφητική ικανότητα που παρουσίασε το MOR-3 στα πειράματα διαλείποντος έργου, ως προς το χρόνο και την απόδοση, πυροδότησε το ενδιαφέρον για τη μελέτη αξιοποίησής του σε πειράματα συνεχούς ροής καθώς με τον τρόπο αυτό, είναι πιο πιθανή η χρήση του σε βιομηχανική κλίμακα. Το πρόβλημα της δημιουργίας εναιωρήματος σε νερό για το υλικό σε μορφή σκόνης λύθηκε εύκολα με την μετασυνθετική τροποποίηση του υλικού σε σφαιρίδια επικαλυμμένα με αλγινικό ασβέστιο σε γραμμομοριακή αναλογία MOR-3 / CA ίση με 8.5. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας έγινε μια πρώτη μελέτη της αποτελεσματικότητας του MOR-3@CA σε πειράματα συνεχούς ροής, η οποία περιλάμβανε τον προσδιορισμό της μέγιστης χωρητικής ικανότητας του υλικού με χρήση διαλύματος μόλυβδου 100 ppm, την εξέταση της ικανότητας αναγέννησης και της διατήρησης της ροφητικής ικανότητας σε περισσότερους κύκλους.



Εικόνα 3.33: Στήλη με πληρωτικό υλικό MOR-3@CA beads.

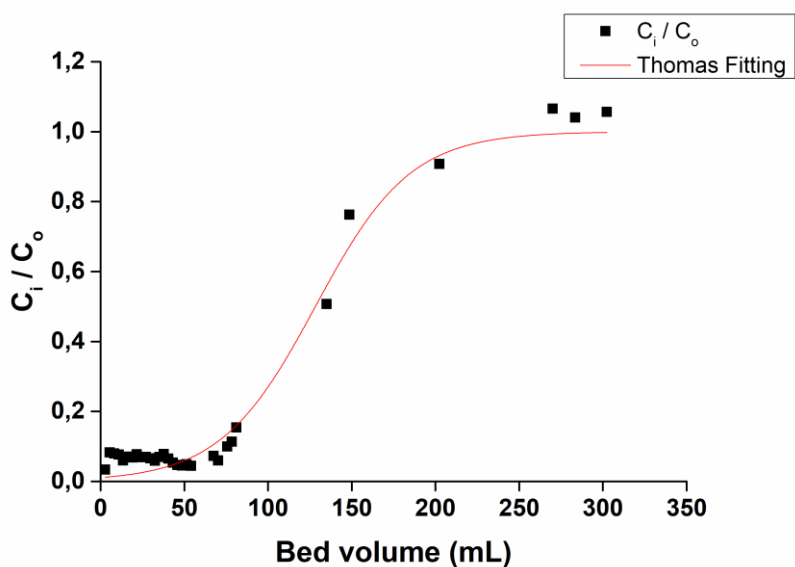
Η στατική φάση της στήλης αποτελούνταν από 1.03g των σφαιριδίων MOR-3@CA καταλαμβάνοντας ύψος 7cm στη στήλη (Εικ. 3.33). Ο όγκος κλίνης υπολογίστηκε στα 2.7mL, ενώ η ροή της στήλης χρονομετρήθηκε πριν την έναρξη της ρόφησης και βρέθηκε ίση με 1.5 mL / min. Κατά τον πρώτο κύκλο συλλέχθηκαν συνολικά 112 όγκοι κλίνης μέχρι να παρατηρηθεί κορεσμός του υλικού και η τελική συγκέντρωση των δειγμάτων μετρήθηκε με ατομική απορρόφηση σε φλόγα ακετυλενίου. Το υλικό παρουσίασε breakthrough μετά από 26 όγκους κλίνης (απομάκρυνση >96%) κατά την προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων με την εξίσωση Thomas. Η εξίσωση Thomas που χρησιμοποιήθηκε για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων δίνεται από τον γενικό τύπο :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}}{Q}(q_{max}m - C_0V_{eff})\right)}$$

K_{Th} : η σταθερά Thomas , q_{max} : η μέγιστη χωρητικότητα υλικού, m : μάζα του υλικού, Q : ρυθμός ροής, C_0 : αρχική συγκέντρωση αναλύτη, V_{eff} : το άθροισμα των όγκων κλίνης.

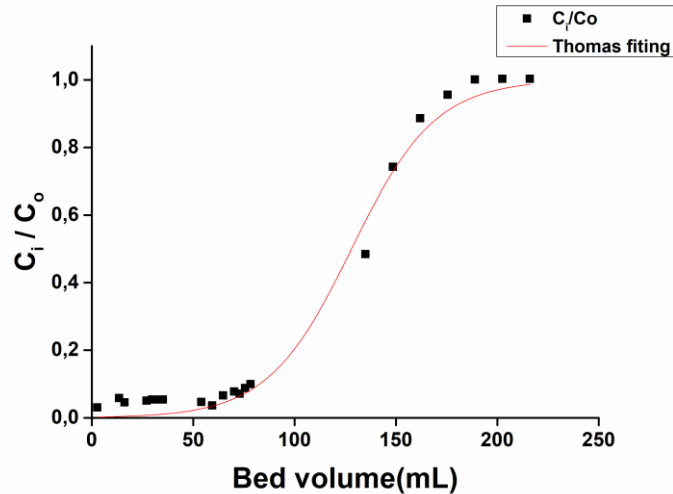
Αυτό το μοντέλο υποθέτει ότι η αντίσταση στη μεταφορά μάζας τόσο στη εξωτερική επιφάνεια όσο και στο εσωτερικό των σωματιδίων δεν επηρεάζει τη ρόφηση υπό ροή.

Από τη προσομοίωση των δεδομένων με την εξίσωση Thomas (εικόνα 3.34, Πίνακας 3.2) η μέγιστη ικανότητα ρόφησης του υλικού σε μορφή σφαιριδίων υπολογίστηκε ίση με 13.4 mg/g MOR-3@CA. Γνωρίζοντας την περιεκτικότητα των σφαιριδίων σε MOR-3 (875.5 mg) το q_{max} είναι ίσο με 15.8 mg/g MOR-3.



Εικόνα 3.34: Η breakthrough καμπύλη για τον πρώτο κύκλο ρόφησης Pb(II) αρχικής συγκέντρωσης 100 ppm από το MOR-3@CA (pH=4.5 και ρυθμός ροής 1.5 mL/min). Η κόκκινη γραμμή δείχνει την προσομοίωση των δεδομένων με την εξίσωση Thomas.

Έπειτα, πραγματοποιήθηκε αναγέννηση του υλικού με όξινο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0.1M για την εκρόφηση του μόλυβδου. Ακολούθησε έκπλυση της στήλης με απιονισμένο νερό μέχρι η τιμή του pH στο διάλυμα εκροής να ξεπεράσει την τιμή 4. Στη συνέχεια, η στήλη χρησιμοποιήθηκε σε επόμενο κύκλο ρόφησης κατά τον οποίο το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν μεγαλύτερο από 93% για 26 όγκους κλίνης όπου και το υλικό παρουσίασε breakthrough. Η μέγιστη τιμή ρόφησης που υπολογίστηκε από την προσομοίωση με την εξίσωση Thomas (~12.1 mg Pb/g MOR-3@CA/ 14.2 mg Pb/g MOR-3, Πίνακας 3.2) είναι κοντά σε αυτή που βρέθηκε κατά τον πρώτο κύκλο ρόφησης, το οποίο δείχνει τη δυνατότητα αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης της στήλης.



Εικόνα 3.35: Καμπύλη breakthrough για το δεύτερο κύκλο ρόφησης Pb(II) από το MOR-3@CA. Η κόκκινη γραμμή δείχνει την προσομοίωση των δεδομένων με την εξίσωση Thomas.

Πίνακας 3.2 Οι παράμετροι της εξίσωσης Thomas όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα κάθε κύκλου.

Κύκλος χρήσης	Αποτελέσματα προσομοίωσης			Παράμετροι εξίσωσης Thomas	
	$\frac{K_{Th} q_m m}{Q}$	$\frac{K_{Th} C_0}{Q}$	R ²	K_{Th} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_m (mg/g)
1 ^{ος}	4.51416±0.29674	0.03522±0.00255	0.9818	0.000414	13.4077
2 ^{ος}	6.21045±0.54846	0.04848±0.00398	0.9893	0.0007272	12.0750

Έπειτα από την αναγέννηση της στήλης πραγματοποιήθηκε και μια δοκιμή τρίτου κύκλου κατά την οποία διήλθαν 26 όγκοι κλίνης στους οποίους το ποσοστό απομάκρυνσης όπως προέκυψε από τη μέτρηση της τελικής συγκέντρωσης μόλυβδου ήταν και πάλι πάνω από 94%, υποδηλώνοντας ότι η ροφητική ικανότητα του υλικού είχε διατηρηθεί. Μετά τη διαδικασία ρόφησης παρατηρείται μια σημαντική χρωματική αλλαγή για τα σφαιρίδια που οφείλεται σε δέσμευση μεγάλης ποσότητας Pb (Εικ. 3.36).



Εικόνα 3.36: Τα beads μετά τον 3^ο κύκλο ρόφησης. Είναι εμφανής η αλλαγή του χρώματος.

3.5 Σύγκριση του MOR-3 ως ροφητή Pb(II) με άλλα υλικά που ροφούν μόλυβδο στη βιβλιογραφία

Στο σημείο αυτό θα ήταν χρήσιμο να γίνει μια σύγκριση των κύριων χαρακτηριστικών του υλικού που συντέθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας με άλλα υλικά που αποτελούν εξαιρετικούς ροφητές Pb(II) και έχουν αναφερθεί ως τώρα στη βιβλιογραφία. Όπως φαίνεται αναλυτικά στον πίνακα 3.3 παρακάτω, το MOR-3 παρόλο που δεν παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή q_{\max} εξακολουθεί να ανταγωνίζεται τα ανάλογα υλικά. Συγκεκριμένα, παρουσιάζει ταχύτερη κινητική ρόφησης επιτυγχάνοντας σχεδόν ποσοτική απομάκρυνση μολύβδου σε μόλις 1 λεπτό, ενώ τα περισσότερα υλικά απαιτούν πολύ περισσότερο χρόνο (5 λεπτά έως και 24 ώρες), χαρακτηριστικό που αποτελεί τεράστιο πλεονέκτημα για τη χρήση του σε βιομηχανική κλίμακα, λόγω των μεγαλύτερων όγκων λυμάτων που μπορούν να καθαριστούν ανά μονάδα χρόνου. Επιπλέον, η δυνατότητα χρήσης του υλικού ως στατική φάση σε πειράματα συνεχούς ροής σε στήλες αποτελεί ίσως το σημαντικότερο χαρακτηριστικό του MOR-3 που το θέτει σε εξέχουσα θέση έναντι πολλών ροφητικών υλικών που δεν έχουν μελετηθεί σε τέτοιες διεργασίες. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζει και σε αυτόν τον τύπο διεργασίας είναι εξαιρετικά καθώς η μέγιστη χωρητικότητα

του είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή σε άλλα υλικά και μάλιστα με ταχύτητες ροής έως και 3 φορές μεγαλύτερες από αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για άλλα υλικά. Τέλος, η δυνατότητα αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης συμπληρώνουν τη λίστα των επιθυμητών χαρακτηριστικών του νεοσυντιθέμενου υλικού για τη συγκεκριμένη χρήση.

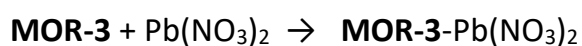
Πίνακας 3.3. Συγκριτικά δεδομένα ρόφησης Pb(II) για το MOR-3 και άλλα ροφητικά υλικά που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία.

Ροφητής	Χωρητικότητα (mg/g)	Χρόνος ισορροπίας	Εκλεκτικότητα (Ως προς ανταγων. ιόντα)	Επαναχρησιμοποίηση	Πειράματα υπό ροή	Αναφορά
MOR-3	250	1min	Na ⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺	✓ (υπό τη μορφή beads)	3 κύκλοι ρόφησης με q _{max,1} =13.4 q _{max,2} =12.1 mg/g	Παρούσα εργασία
MIL-53(Al) MFC	492.4	120min	-	-	N/A	[80]
TMU-5	251	5min	-	-	N/A	[81]
Thiol-functionalized Fe₃O₄@Cu₃(btc)₂	215.05	120min	Έναντι πολλών κατιόντων	✓	N/A	[82]
MCNC@Zn-BTC	558.66	30min	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺	✓	N/A	[83]

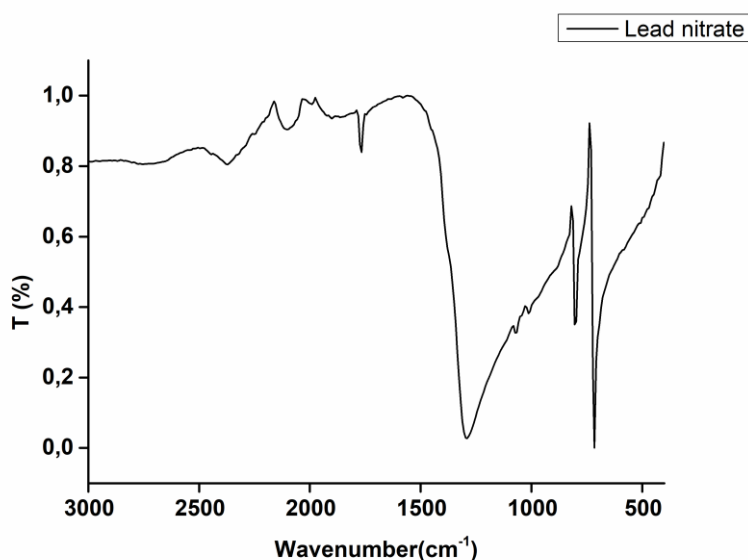
[Zn₃L₃(BPE)_{1.5}]_n	616.64	10min	Na ⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺	✓	N/A	[84]
Ca-MOF	522	5min	Na ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺	✓	Απορρύπανση δ/τος προσομ. ρυπ. υπόγ. Υδάτων	[2]
KMS-1	377	5 min	Αλκάλια/αλκαλικές γαίες	✗	N/A	[85]
Mg-MTMS	365	120 min	-	✓	N/A	[86]
MoS₄-LDH	290	30 min	Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺	✗	N/A	[87]
S_x -LDH	483	-	Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	✗	N/A	[88]
Na⁺-MOR-1- NHCS₂	334	<1min	Na ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺	✓	N/A	[1]
DUT-67	38.2	24h	-	✓	5 κύκλοι με δ/μα Pb(NO ₃) ₂ 21ppm. q _{max} =0.96mg Pb(NO ₃) ₂ /g MOF	[71]
MOF-808- EDTA	313	>5min	-	✓	Μείωση 3-5 τάξεις μεγέθους της συγκέντρωσης Pb(II) από C _i =5ppm παρουσία ανταγ. Ιόντων	[66]

3.6 Προτεινόμενος μηχανισμός ρόφησης Pb(II) για το MOR-3

Το υλικό που συντέθηκε και μελετήθηκε στην παρούσα εργασία παρουσίασε εξαιρετικές ικανότητες ρόφησης μόλυβδου οι οποίες οδήγησαν στη διερεύνηση του μηχανισμού που τη διέπει. Ανατρέχοντας στα αποτελέσματα τόσο των χαρακτηρισμών όσο και των μελετών ρόφησης μπορούν να προκύψουν κάποια βασίμα συμπεράσματα. Καταρχάς, το ζ-δυναμικό του υλικού υποδηλώνει την ουδέτερα φορτισμένη επιφάνειά του, γεγονός που αποκλείει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις του MOF με τα ιόντα Pb^{2+} . Δεδομένου ότι το MOF είναι ουδέτερο, η ρόφηση Pb^{2+} από το MOF συνεπάγεται και ρόφηση ανιόντων (νιτρικών) για να παραμένει το MOF ουδέτερο και μετά τη ρόφηση:

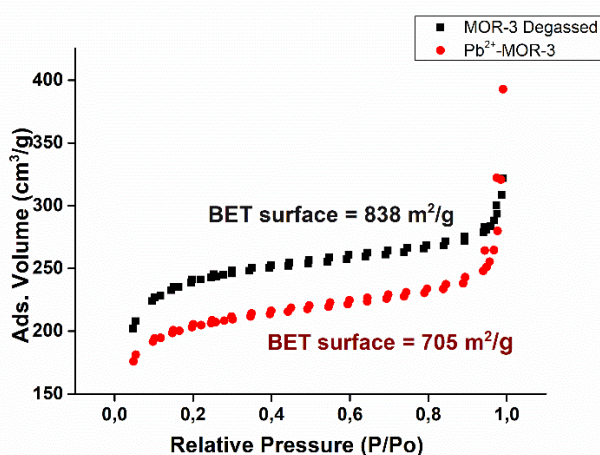


Τα παραπάνω θα μπορούσαν να επιβεβαιωθούν από το φάσμα υπερύθρου του υλικού μετά τη ρόφηση, καθώς η δόνηση τάσης του δεσμού N-O παρουσιάζει έντονη ταινία περίπου στα 1380cm^{-1} (στον νιτρικό μόλυβδο παρατηρείται μια ευρεία μπάντα από τα 1000 έως τα 1500cm^{-1} , όπως φαίνεται στην εικόνα 3.37). Ωστόσο στην περιοχή αυτή υπάρχει κορυφή και στα τρία φάσματα που λήφθηκαν οπότε δεν είναι δυνατή η διάκρισή της γιατί πιθανότατα επικαλύπτεται.



Εικόνα 3.37: Φάσμα υπερύθρου για τον νιτρικό μόλυβδο.

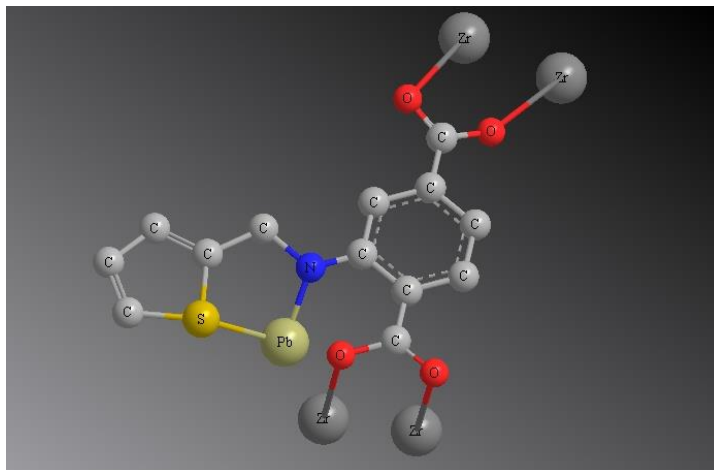
Ένα ακόμη κρίσιμο ζήτημα που αφορά στο μηχανισμό της ρόφησης σχετίζεται με το είδος της ρόφησης. Υποθέτοντας ότι στην πραγματικότητα γίνεται ρόφηση $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ καθίσταται αδύνατο το γεγονός να συμβαίνει στο εσωτερικό των πόρων του υλικού λόγω μεγέθους. Με βάση τον υπολογισμό με το λογισμικό poreblazer οι πόροι του υλικού έχουν μέγεθος περίπου ίσο με 7 Å, ενώ ο ένυδρος μόλυβδος έχει μέγεθος μεγαλύτερο από 8 Å[89]. Άρα, η ρόφηση περιορίζεται μόνο στην επιφάνεια του MOR-3. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την ειδική επιφάνεια η οποία υπολογίστηκε με τη μέθοδο BET από μετρήσεις ρόφησης-εκρόφησης N_2 για το υλικό κορεσμένο σε Pb. Συγκεκριμένα, η ειδική επιφάνεια του υλικού μετά τη ρόφηση Pb^{2+} παρουσίασε μικρή διαφοροποίηση όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.38 (μείωση σε ποσοστό ~16%), σε σχέση με την ειδική επιφάνεια του αρχικού υλικού. Μια τέτοια διαφοροποίηση μπορεί να εξηγηθεί από την αύξηση της πυκνότητας του υλικού λόγω της παρουσίας των ιόντων Pb^{2+} . Αυτή η σχετικά μικρή αλλαγή στην ειδική επιφάνεια υποδεικνύει ρόφηση στην εξωτερική επιφάνεια του υλικού, δεδομένου ότι σε περίπτωση κατά την οποία η ρόφηση γινόταν στο εσωτερικό των πόρων, η ειδική επιφάνεια θα είχε σχεδόν εκμηδενιστεί.



Εικόνα 3.38: Ισόθερμοι ρόφησης-εκρόφησης N_2 για το MOR-3 πριν και μετά από τη ρόφηση Pb^{2+} .

Ο προτεινόμενος τρόπος σύνδεσης του μόλυβδου στην επιφάνεια του υλικού παρατίθεται στην εικόνα 3.39. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, από τη θεωρία HSAB ο

μόλυβδος ως μαλακή βάση προτιμά τη δημιουργία δεσμών ένταξης με μαλακούς δότες όπως είναι το άτομο θείου και το άζωτο. Η σφαίρα ένταξης του μεταλλοϊόντος συμπληρώνεται από νιτρικά ανιόντα και πιθανά μόρια νερού.



Εικόνα 3.39: Πιθανή θέση σύνδεσης του μόλυβδου στην επιφάνεια του MOR-3. Στην εικόνα δεν εμφανίζονται τα άτομα Η. Η σφαίρα ένταξης του Pb^{2+} συμπληρώνεται με νιτρικά ιόντα και πιθανά μόρια νερού.

4. Συμπεράσματα

4. Συμπεράσματα

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν ένας νέος υποκαταστάτης (H_2TATP) και ένα μεταλλο-οργανικό πλέγμα με το συγκεκριμένο υποκαταστάτη, $[Zr_6O_4(OH)_4(H_2O)_4(TATP)_{3.33}(NH_2-BDC)_{0.67}] \cdot 10H_2O$, το οποίο πήρε την κωδική ονομασία MOR-3. Το υλικό απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε τόσο μετά τη σύνθεση όσο και μετά από απομάκρυνση των διαλυτών με κατεργασία με αιθανόλη και απαέρωση. Η ικανότητα απομάκρυνσης $Pb(II)$ μελετήθηκε στο MOR-3 degassed.

Το υλικό αυτό παρουσίασε εξαιρετική χημική και θερμική σταθερότητα όπως επιβεβαιώθηκε από δεδομένα περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης. Αποτελεί ισοδομικό μοντέλο του MOR-2 με πόρους σχετικά μικρού μεγέθους (7 Å) που περιορίζουν τη ρόφηση Pb^{2+} στην επιφάνεια του υλικού. Ωστόσο το υλικό μπορεί να δεσμεύει εξαιρετικά αποτελεσματικά τα ιόντα Pb^{2+} , δεδομένου ότι ο Pb^{2+} μπορεί να σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς, μέσω κατά πάσα πιθανότητα χηλικού τρόπου ένταξης, με τις λειτουργικές ομάδες NH και θειοφενίου του MOF.

Πράγματι, το MOF ως ροφητής Pb^{2+} παρουσίασε εξαιρετικά αποτελέσματα σε διάφορες συνθήκες, από όξινα έως ελαφρώς αλκαλικά διαλύματα καθώς και παρουσία μεμονωμένων ανταγωνιστικών ιόντων ή μιγμάτων αυτών. Εξετάστηκε η ικανότητα ρόφησης τόσο σε πειράματα διαλείποντος έργου όσο και σε πειράματα υπό ροή, όπου τα αποτελέσματα ήταν πολύ ενθαρρυντικά.

Όσον αφορά τα πειράματα διαλείποντος έργου, το υλικό παρουσίασε ταχύτατη κινητική ρόφησης, απομακρύνοντας >99% της αρχικής συγκέντρωσης μόλυβδου και φτάνοντας σε ισορροπία σε μόλις 1 λεπτό. Παράλληλα, διατήρησε τη ροφητική του ικανότητα σε ποσοστό μεγαλύτερο του 97.4% σε ένα εύρος pH 4-8. Εξίσου υψηλά (>99% στην πλειοψηφία των δειγμάτων) παρέμειναν και τα ποσοστά απομάκρυνσης μόλυβδου, παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων ακόμα και σε 1000 φορές μεγαλύτερη γραμμομοριακή περίσσεια. Ακόμα και στην περίπτωση μίγματος ιόντων σε δείγματα εμφιαλωμένων νερών τα ποσοστά

απομάκρυνσης ήταν πάνω από 93%, υπογραμμίζοντας την εκλεκτικότητα του υλικού στη δέσμευση μόλυβδου. Από την ισόθερμο καμπύλη ρόφησης προσδιορίστηκε η μέγιστη χωρητικότητα του υλικού και βρέθηκε ίση με ~250 mg Pb(II) / g MOR-3 (μοντέλο Langmuir-Freundlich ή Sips), τιμή που είναι συγκρίσιμη με τις αντίστοιχες άλλων υλικών στη βιβλιογραφία. Αξιοσημείωτη είναι επίσης η δυνατότητα αξιοποίησης του υλικού ως πληρωτικό υλικό σε στήλη, μετά από κατάλληλη τροποποίηση με αλγινικό ασβέστιο (CA), για τη διεξαγωγή ρόφησης υπό ροή. Και σε αυτή την περίπτωση τα αποτελέσματα ήταν εξαιρετικά με το υλικό να παρουσιάζει χωρητικότητα ίση με 13.4 mg Pb(II) / g MOR-3@CA beads και να διατηρεί σχεδόν αναλλοίωτη τη ροφητική του ικανότητα για τουλάχιστον 3 κύκλους. Αποτελεί λοιπόν ένα υλικό με εύκολη διαδικασία σύνθεσης, εξαιρετικά χαρακτηριστικά και πολλά υποσχόμενο σε διεργασίες απορρύπανσης του νερού από βαρέα μέταλλα, πιθανότατα και σε βιομηχανική κλίμακα. Παράλληλα, ο νέος υποκαταστάτης που συντέθηκε στα πλαίσια της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομόνωση μιας πλειάδας από MOFs με ποικίλα μεταλλοϊόντα που εκτός από ενδιαφέροντα δομικά χαρακτηριστικά μπορεί να έχουν και ενδιαφέρουσες ιδιότητες ρόφησης ή και ανίχνευσης βαρέων μετάλλων, λόγω της παρουσίας ομάδων αμίνης-θειοφενίου που αναμένεται να ευνοούν την ισχυρή δέσμευση μαλακών μεταλλικών ιόντων.

5. Βιβλιογραφικές Αναφορές

5. Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] A. D. Pournara, S. Rapti, T. Lazarides, and M. J. Manos, "A dithiocarbamate-functionalized Zr⁴⁺MOF with exceptional capability for sorption of Pb²⁺ in aqueous media," *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 4, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105474.
- [2] A. D. Pournara *et al.*, "A Ca²⁺ 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] S. Li *et al.*, "Water Purification: Adsorption over Metal-Organic Frameworks," *Chinese Journal of Chemistry*, vol. 34, no. 2. Shanghai Institute of Organic Chemistry, pp. 175–185, Feb. 01, 2016. doi: 10.1002/cjoc.201500761.
- [6] D. Saritha, "A concise review on the removal of heavy metals from wastewater using adsorbents," *Mater Today Proc*, vol. 62, pp. 3973–3977, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.04.579.
- [7] N. Abdollahi, G. Moussavi, and S. Giannakis, "A review of heavy metals' removal from aqueous matrices by Metal-Organic Frameworks (MOFs): State-of-the art and recent advances," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, no. 3. Elsevier Ltd, Jun. 01, 2022. doi: 10.1016/j.jece.2022.107394.
- [8] F. Damiri *et al.*, "Recent Advances in Adsorptive Nanocomposite Membranes for Heavy Metals Ion Removal from Contaminated Water: A Comprehensive Review," *Materials*, vol. 15, no. 15. MDPI, Aug. 01, 2022. doi: 10.3390/ma15155392.
- [9] L. Rani, J. Kaushal, A. L. Srivastav, and P. Mahajan, "A critical review on recent developments in MOF adsorbents for the elimination of toxic heavy metals from aqueous solutions," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, no. 36. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, pp. 44771–44796, Dec. 01, 2020. doi: 10.1007/s11356-020-10738-8.
- [10] M. D'Halluin, J. Rull-Barrull, G. Bretel, C. Labrugère, E. Le Grogneq, and F. X. Felpin, "Chemically modified cellulose filter paper for heavy metal remediation in water," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 5, no. 2, pp. 1965–1973, Feb. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b02768.

- [11] M. Al Osman, F. Yang, and I. Y. Massey, "Exposure routes and health effects of heavy metals on children," *BioMetals*, vol. 32, no. 4. Springer Netherlands, pp. 563–573, Aug. 01, 2019. doi: 10.1007/s10534-019-00193-5.
- [12] V. Kumar, S. K. Dwivedi, and S. Oh, "A critical review on lead removal from industrial wastewater: Recent advances and future outlook," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 45. Elsevier Ltd, Feb. 01, 2022. doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102518.
- [13] F. Hussin, F. Abnisa, G. Issabayeva, and M. K. Aroua, "Removal of lead by solar-photovoltaic electrocoagulation using novel perforated zinc electrode," *J Clean Prod*, vol. 147, pp. 206–216, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.01.096.
- [14] P. J. Harvey, H. K. Handley, and M. P. Taylor, "Identification of the sources of metal (lead) contamination in drinking waters in north-eastern Tasmania using lead isotopic compositions," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 22, no. 16, pp. 12276–12288, Aug. 2015, doi: 10.1007/s11356-015-4349-2.
- [15] S. Roy and M. A. Edwards, "Preventing another lead (Pb) in drinking water crisis: Lessons from the Washington D.C. and Flint MI contamination events," *Current Opinion in Environmental Science and Health*, vol. 7. Elsevier B.V., pp. 34–44, Feb. 01, 2019. doi: 10.1016/j.coesh.2018.10.002.
- [16] D. K. Gupta, S. Chatterjee, and C. Walther, *Radionuclides and Heavy Metals in the Environment Lead in Plants and the Environment*. [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/16207>
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] A. Vij, "Hemopoietic, Hemostatic and Mutagenic Effects of Lead and Possible Prevention by Zinc and Vitamin C," *Al Ameen Journal of Medical Sciences*, vol. 02, Dec. 2009.
- [20] P. Mitra, S. Sharma, P. Purohit, and P. Sharma, "Clinical and molecular aspects of lead toxicity: An update," *Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences*, vol. 54, no. 7–8. Taylor and Francis Ltd, pp. 506–528, Nov. 17, 2017. doi: 10.1080/10408363.2017.1408562.
- [21] C. O. N. E. HEALTH *et al.*, "Prevention of Childhood Lead Toxicity," *Pediatrics*, vol. 138, no. 1, p. e20161493, Jul. 2016, doi: 10.1542/peds.2016-1493.
- [22] P. N. Obasi, M. O. Eyankware, and E. N. Edene, "Contamination of potable water supply sources in the lead–zinc mining communities of Mkpuma Akpatakpa, Southeastern Nigeria," *International Journal of Energy and Water Resources*, Jul. 2022, doi: 10.1007/s42108-022-00199-9.

- [23] T. A. Saleh, M. Mustaqeem, and M. Khaled, "Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review," *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, vol. 17. Elsevier B.V., May 01, 2022. doi: 10.1016/j.enmm.2021.100617.
- [24] H. Molavi, A. Shojaei, and A. Pourghaderi, "Rapid and tunable selective adsorption of dyes using thermally oxidized nanodiamond," *J Colloid Interface Sci*, vol. 524, pp. 52–64, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2018.03.088.
- [25] R. Rashid, I. Shafiq, P. Akhter, & Muhammad, J. Iqbal, and M. Hussain, "A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method", doi: 10.1007/s11356-021-12395-x/Published.
- [26] M. Raeiszadeh, A. Hakimian, A. Shojaei, and H. Molavi, "Nanodiamond-filled chitosan as an efficient adsorbent for anionic dye removal from aqueous solutions," *J Environ Chem Eng*, vol. 6, no. 2, pp. 3283–3294, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.05.005.
- [27] J. Darabdhara and M. Ahmaruzzaman, "Recent developments in MOF and MOF based composite as potential adsorbents for removal of aqueous environmental contaminants," *Chemosphere*, vol. 304. Elsevier Ltd, Oct. 01, 2022. doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.135261.
- [28] J. Abdi, M. Vossoughi, N. M. Mahmoodi, and I. Alemzadeh, "Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal," *Chemical Engineering Journal*, vol. 326, pp. 1145–1158, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.06.054.
- [29] F. Ahmadijokani *et al.*, "UiO-66 metal–organic frameworks in water treatment: A critical review," *Progress in Materials Science*, vol. 125. Elsevier Ltd, Apr. 01, 2022. doi: 10.1016/j.pmatsci.2021.100904.
- [30] Q. Huang *et al.*, "Outstanding performance of thiophene-based metal-organic frameworks for fluoride capture from wastewater," *Sep Purif Technol*, vol. 298, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.121567.
- [31] F. Ahmadijokani, H. Molavi, M. Rezakazemi, T. M. Aminabhavi, and M. Arjmand, "Simultaneous detection and removal of fluoride from water using smart metal-organic framework-based adsorbents," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 445. Elsevier B.V., Oct. 15, 2021. doi: 10.1016/j.ccr.2021.214037.
- [32] 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.
- [33] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, "Metal-organic frameworks: A new class of porous materials," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 73, no. 1–2. pp. 3–14, Aug. 06, 2004. doi: 10.1016/j.micromeso.2004.03.034.
- [34] S. K. Elsaidi, M. H. Mohamed, D. Banerjee, and P. K. Thallapally, "Flexibility in Metal–Organic Frameworks: A fundamental understanding," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 358. Elsevier B.V., pp. 125–152, Mar. 01, 2018. doi: 10.1016/j.ccr.2017.11.022.

- [35] N. C. Burtch, H. Jasuja, and K. S. Walton, "Water stability and adsorption in metal-organic frameworks," *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 20. American Chemical Society, pp. 10575–10612, Oct. 22, 2014. doi: 10.1021/cr5002589.
- [36] T. Devic and C. Serre, "High valence 3p and transition metal-based MOFs," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 16. Royal Society of Chemistry, pp. 6097–6115, Aug. 21, 2014. doi: 10.1039/c4cs00081a.
- [37] M. Zhang *et al.*, "Symmetry-guided synthesis of highly porous metal-organic frameworks with fluorite topology," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 53, no. 3, pp. 815–818, Jan. 2014, doi: 10.1002/anie.201307340.
- [38] S. Wang *et al.*, "A Zr metal-organic framework based on tetrakis(4-carboxyphenyl) silane and factors affecting the hydrothermal stability of Zr-MOFs," *Dalton Transactions*, vol. 44, no. 17, pp. 8049–8061, 2015, doi: 10.1039/C5DT00421G.
- [39] 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.
- [40] L. Qin, Y. Li, Z. Guo, and H. Zheng, "Structural Diversity and Properties of Six 2D or 3D Metal-Organic Frameworks Based on Thiophene-containing Ligand," 2012. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org>
- [41] Y. Gong, T. Wang, M. Zhang, and C. W. Hu, "Synthesis, structure and property of metal thiophene 2,5-dicarboxylates: Novel three-dimensional coordination polymers," *J Mol Struct*, vol. 833, no. 1–3, pp. 1–7, May 2007, doi: 10.1016/j.molstruc.2006.08.020.
- [42] P. Rocío-Bautista, I. Taima-Mancera, J. Pasán, and V. Pino, "Metal-organic frameworks in green analytical chemistry," *Separations*, vol. 6, no. 3. MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute, Sep. 01, 2019. doi: 10.3390/separations6030033.
- [43] C. P. Raptopoulou, "Metal-organic frameworks: Synthetic methods and potential applications," *Materials*, vol. 14, no. 2. MDPI AG, pp. 1–32, Jan. 02, 2021. doi: 10.3390/ma14020310.
- [44] M. Safaei, M. M. Foroughi, N. Ebrahimpoor, S. Jahani, A. Omid, and M. Khatami, "A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 118, pp. 401–425, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.007>.
- [45] N. Kajal, V. Singh, R. Gupta, and S. Gautam, "Metal organic frameworks for electrochemical sensor applications: A review," *Environ Res*, vol. 204, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.envres.2021.112320.
- [46] S. Quaresma, V. André, A. Fernandes, and M. T. Duarte, "Mechanochemistry – A green synthetic methodology leading to metallodrugs, metallopharmaceuticals and bio-inspired metal-organic frameworks," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 455. Elsevier S.A., pp. 309–318, 2017. doi: 10.1016/j.ica.2016.09.033.

- [47] V. M. V. and G. Nageswaran, "Review—Direct Electrochemical Synthesis of Metal Organic Frameworks," *J Electrochem Soc*, vol. 167, no. 15, p. 155527, Dec. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abc6c6.
- [48] G. A. Tompsett, W. C. Conner, and K. S. Yngvesson, "Microwave Synthesis of Nanoporous Materials," *ChemPhysChem*, vol. 7, no. 2, pp. 296–319, Feb. 2006, doi: <https://doi.org/10.1002/cphc.200500449>.
- [49] C. Vaitis, G. Sourkouni, and C. Argiris, "Metal Organic Frameworks (MOFs) and ultrasound: A review," *Ultrason Sonochem*, vol. 52, pp. 106–119, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.11.004>.
- [50] D. Ma, X. Huang, Y. Zhang, L. Wang, and B. Wang, "Metal-organic frameworks: Synthetic methods for industrial production," 2023, doi: 10.1007/s12274-023-5441-4.
- [51] T. Jia, Y. Gu, and F. Li, "Progress and potential of metal-organic frameworks (MOFs) for gas storage and separation: A review," *J Environ Chem Eng*, vol. 10, no. 5, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.108300.
- [52] 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.
- [53] P. Wang *et al.*, "Review on the synergistic effect between metal–organic frameworks and gas hydrates for CH₄ storage and CO₂ separation applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 167. Elsevier Ltd, Oct. 01, 2022. doi: 10.1016/j.rser.2022.112807.
- [54] L. Li, H. S. Jung, J. W. Lee, and Y. T. Kang, "Review on applications of metal–organic frameworks for CO₂ capture and the performance enhancement mechanisms," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 162. Elsevier Ltd, Jul. 01, 2022. doi: 10.1016/j.rser.2022.112441.
- [55] 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.
- [56] V. I. Isaeva and L. M. Kustov, "The application of metal-organic frameworks in catalysis (review)," *Petroleum Chemistry*, vol. 50, no. 3, pp. 167–180, May 2010, doi: 10.1134/S0965544110030011.
- [57] D. Yang and B. C. Gates, "Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research," *ACS Catalysis*, vol. 9, no. 3. American Chemical Society, pp. 1779–1798, Mar. 01, 2019. doi: 10.1021/acscatal.8b04515.
- [58] M. Guo, M. Zhang, R. Liu, X. Zhang, and G. Li, "State-of-the-Art Advancements in Photocatalytic Hydrogenation: Reaction Mechanism and Recent Progress in Metal-Organic Framework (MOF)-Based Catalysts," *Advanced Science*, vol. 9, no. 1. John Wiley and Sons Inc, Jan. 01, 2022. doi: 10.1002/adv.202103361.
- [59] B. Maranescu and A. Visa, "Applications of Metal-Organic Frameworks as Drug Delivery Systems," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 23, no. 8. MDPI, Apr. 01, 2022. doi: 10.3390/ijms23084458.

- [60] I. Abánades Lázaro and R. S. Forgan, "Application of zirconium MOFs in drug delivery and biomedicine," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 380. Elsevier B.V., pp. 230–259, Feb. 01, 2019. doi: 10.1016/j.ccr.2018.09.009.
- [61] 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.
- [62] W. P. Lustig, S. Mukherjee, N. D. Rudd, A. V. Desai, J. Li, and S. K. Ghosh, "Metal-organic frameworks: Functional luminescent and photonic materials for sensing applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 11. Royal Society of Chemistry, pp. 3242–3285, Jun. 07, 2017. doi: 10.1039/c6cs00930a.
- [63] P. Kumar, A. Deep, and K. H. Kim, "Metal organic frameworks for sensing applications," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 73. Elsevier B.V., pp. 39–53, Nov. 01, 2015. doi: 10.1016/j.trac.2015.04.009.
- [64] 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.
- [65] 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.
- [66] Y. Peng *et al.*, "A versatile MOF-based trap for heavy metal ion capture and dispersion," *Nat Commun*, vol. 9, no. 1, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41467-017-02600-2.
- [67] L. Huang, M. He, B. Chen, and B. Hu, "A mercapto functionalized magnetic Zr-MOF by solvent-assisted ligand exchange for Hg²⁺ removal from water," *J Mater Chem A Mater*, vol. 4, no. 14, pp. 5159–5166, 2016, doi: 10.1039/c6ta00343e.
- [68] L. Huang, M. He, B. Chen, and B. Hu, "Magnetic Zr-MOFs nanocomposites for rapid removal of heavy metal ions and dyes from water," *Chemosphere*, vol. 199, pp. 435–444, May 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.019.
- [69] Z. S. Hasankola, R. Rahimi, and V. Safarifard, "Rapid and efficient ultrasonic-assisted removal of lead(II) in water using two copper- and zinc-based metal-organic frameworks," *Inorg Chem Commun*, vol. 107, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.inoche.2019.107474.
- [70] V. Bon, I. Senkovska, I. A. Baburin, and S. Kaskel, "Zr- and Hf-based metal-organic frameworks: Tracking down the polymorphism," *Cryst Growth Des*, vol. 13, no. 3, pp. 1231–1237, Mar. 2013, doi: 10.1021/cg301691d.
- [71] 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.
- [72] P. Goyal, C. S. Tiwary, and S. K. Misra, "Ion exchange-based approach for rapid and selective Pb(II) removal using iron oxide decorated metal organic framework hybrid," *J Environ Manage*, vol. 277, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.111469.

- [73] C. Wang *et al.*, "Development of mercaptosuccinic anchored MOF through one-step preparation to enhance adsorption capacity and selectivity for Hg(II) and Pb(II)," *J Mol Liq*, vol. 317, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113896.
- [74] F. Ahmadijokani *et al.*, "Ethylenediamine-functionalized Zr-based MOF for efficient removal of heavy metal ions from water," *Chemosphere*, vol. 264, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128466.
- [75] C. Franke *et al.*, "Dendritic 7T-Polythiophene Electro-Catalytic Sensor System for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons," *Int. J. Electrochem. Sci. International Journal*, vol. 6, pp. 1949–1967, Jun. 2011.
- [76] A. A. Coelho, "TOPAS and TOPAS-Academic: An optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++: An," *J Appl Crystallogr*, vol. 51, no. 1, pp. 210–218, Feb. 2018, doi: 10.1107/S1600576718000183.
- [77] S. Rapti *et al.*, "All in one porous material: Exceptional sorption and selective sensing of hexavalent chromium by using a Zr⁴⁺ MOF," *J Mater Chem A Mater*, vol. 5, no. 28, pp. 14707–14719, 2017, doi: 10.1039/c7ta04496h.
- [78] T. Wang, A. Hu, G. Xu, C. Liu, H. Wang, and Y. Xia, "Porous Zr–Thiophenedicarboxylate Hybrid for Catalytic Transfer Hydrogenation of Bio-Based Furfural to Furfuryl Alcohol," *Catal Letters*, 2019, doi: 10.1007/s10562-019-02748-0.
- [79] L. Sarkisov and A. Harrison, "Computational structure characterization tools in application to ordered and disordered porous materials," *Mol Simul*, vol. 37, no. 15, pp. 1248–1257, Dec. 2011, doi: 10.1080/08927022.2011.592832.
- [80] R. Ricco *et al.*, "Lead(ii) uptake by aluminium based magnetic framework composites (MFCs) in water," *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 39, pp. 19822–19831, 2015, doi: 10.1039/C5TA04154F.
- [81] 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.
- [82] F. Ke, J. Jiang, Y. Li, J. Liang, X. Wan, and S. Ko, "Highly selective removal of Hg²⁺ and Pb²⁺ by thiol-functionalized Fe₃O₄@metal-organic framework core-shell magnetic microspheres," *Appl Surf Sci*, vol. 413, pp. 266–274, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.303.
- [83] N. Wang, X.-K. Ouyang, L.-Y. Yang, and A. M. Omer, "Fabrication of a Magnetic Cellulose Nanocrystal/Metal–Organic Framework Composite for Removal of Pb(II) from Water," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 5, no. 11, pp. 10447–10458, Nov. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b02472.
- [84] 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.

- [85] 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: <https://doi.org/10.1002/chem.200900353>.
- [86] I. L. Lagadic, M. K. Mitchell, and B. D. Payne, "Highly Effective Adsorption of Heavy Metal Ions by a Thiol-Functionalized Magnesium Phyllosilicate Clay," *Environ Sci Technol*, vol. 35, no. 5, pp. 984–990, Mar. 2001, doi: 10.1021/es001526m.
- [87] L. Ma, Q. Wang, S. M. Islam, Y. Liu, S. Ma, and M. G. Kanatzidis, "Highly Selective and Efficient Removal of Heavy Metals by Layered Double Hydroxide Intercalated with the MoS_4^{2-} Ion," *J Am Chem Soc*, vol. 138, no. 8, pp. 2858–2866, Mar. 2016, doi: 10.1021/jacs.6b00110.
- [88] S. Ma *et al.*, "Highly selective and efficient heavy metal capture with polysulfide intercalated layered double hydroxides," *J Mater Chem A Mater*, vol. 2, no. 26, pp. 10280–10289, 2014, doi: 10.1039/C4TA01203H.
- [89] A. V. Borhade, T. A. Kshirsagar, A. G. Dholi, and J. A. Agashe, "Removal of heavy metals Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Ni^{2+} from aqueous solutions using synthesized azide cancrinite, $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{2.4}(\text{H}_2\text{O})_{4.6}$," *J Chem Eng Data*, vol. 60, no. 3, pp. 586–593, Mar. 2015, doi: 10.1021/je500698x.
- [90] World Health Organization, "Lead in drinking-water: health risks, monitoring and corrective actions.", Technical brief, Aug. 2022, **ISBN:** 978-92-4-002086-3.
- [91] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, "Inorganic and Organic Lead Compounds", *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Vol. 87*, International Agency for Research on Cancer, 2006, **ISBN:** 92-832-1287-8.
- [92] T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller and F. A. Armstrong, "Inorganic Chemistry, Ελληνική έκδοση", Τόμος II, Λευκωσία Κύπρος: Broken Hill Publishers LTD, 2022, p.1300, **ISBN:** 978-9925-588-13-8.