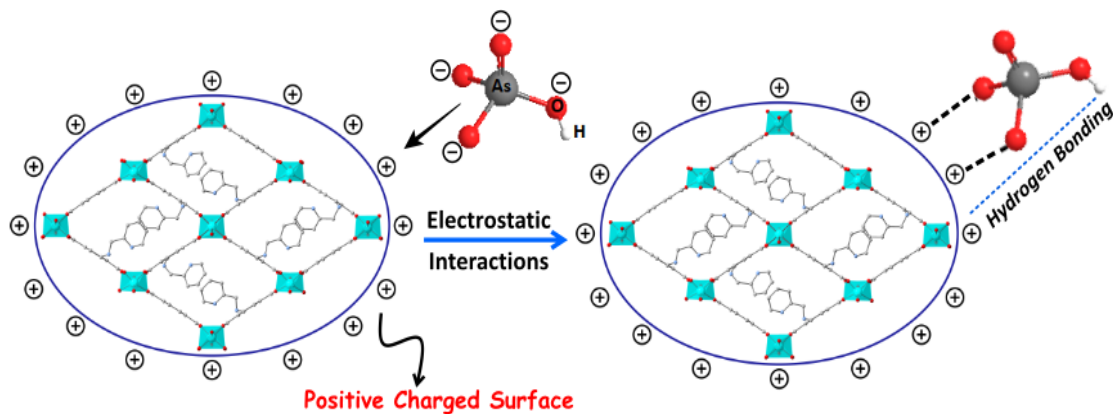




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

«Ένα πολυλειτουργικό μεταλλο-οργανικό πολυμερές ένταξης Al^{3+} με
ικανότητα εκλεκτικής ρόφησης $As(V)$ και ανίχνευσης μέσω
φθορισμού $Cr(VI)$ και νερού»



Δημήτριος-Γεώργιος Ευαγγέλου

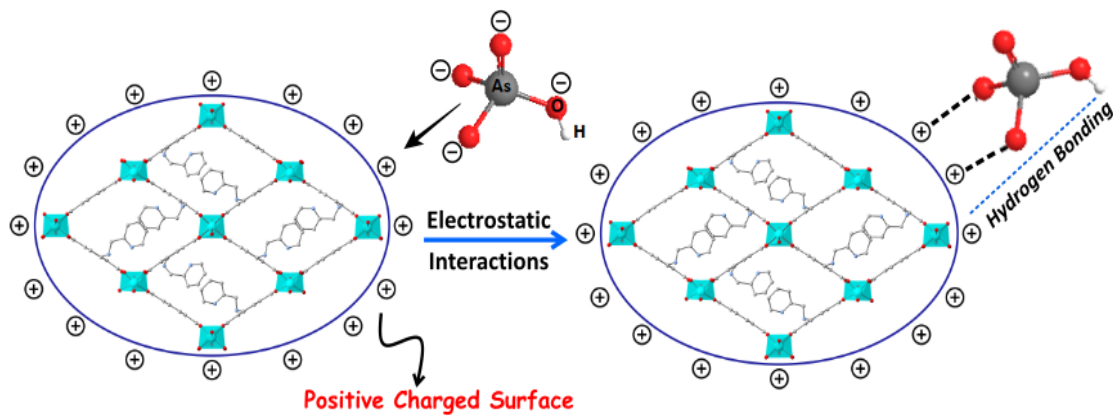
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2021



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

«Ένα πολυλειτουργικό μεταλλο-οργανικό πολυμερές ένταξης Al^{3+} με
ικανότητα εκλεκτικής ρόφησης $As(V)$ και ανίχνευσης μέσω
φθορισμού $Cr(VI)$ και νερού»



Δημήτριος-Γεώργιος Ευαγγέλου

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2021

Εισαγωγή στο Π.Μ.Σ. του τμήματος Χημείας: 13-3-2019

Επιβλέπον μέλος ΔΕΠ:

Αναπληρωτής Καθηγητής Εμμανουήλ Μάνος

Θέμα: «Ένα πολυλειτουργικό μεταλλο-οργανικό πολυμερές ένταξης Al^{3+} με ικανότητα εκλεκτικής ρόφησης $As(V)$ και ανίχνευσης μέσω φθορισμού $Cr(VI)$ και νερού»

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Εμμανουήλ Μάνος, Αναπληρωτής Καθηγητής
2. Δημοσθένης Γκιώκας, Αναπληρωτής Καθηγητής
3. Γεράσιμος Μαλανδρίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	2
1.1 Στόχοι της Παρούσας Διατριβής	2
1.2 Ρύπανση Υδάτων από Βαρέα Μέταλλα.....	5
1.2.1 Αρσενικό, As(V).....	6
1.2.2 Χρώμιο , Cr(VI).....	7
1.3 Πορώδη Υλικά	8
1.4 Υβριδικά Πορώδη Υλικά: Coordination Polymers (CP) και Metal-Organic Frameworks (MOFs)	8
1.4.1 Ορισμός.....	10
1.4.2 Μέθοδοι Σύνθεσης	11
1.4.3 Δομικά Χαρακτηριστικά των MOFs	14
1.4.3.1 SBUs.....	14
1.4.3.2 Οργανικοί Υποκαταστάτες.....	15
1.4.4 Ιδιότητες και Εφαρμογές	16
1.4.4.1 Αποθήκευση Αερίων	17
1.4.4.2 Κατάλυση.....	22
1.4.4.3 Αποθήκευση και Μεταφορά Φαρμάκων	24
1.4.4.4 Αισθητήρες Φωταύγειας.....	25
1.4.4.5 Ρόφηση-Ιοντοανταλλαγή Τοξικών Ενώσεων και Μεταλλοιδόντων	26
1.5 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση Σχετική με την Παρούσα Διατριβή	27
1.5.1 Το Πλέγμα MIL-53.....	27
1.5.2 MOFs με Ιδιότητες Ρόφησης As(V).....	29
1.5.3 MOFs με Ιδιότητες Ρόφησης Cr(VI)	38
1.5.4 MOFs ως Αισθητήρες Φωταύγειας Cr(VI).....	49
1.5.5 MOFs ως Αισθητήρες Φωταύγειας Υγρασίας σε Οργανικούς Διαλύτες	54
2. Πειραματικό Μέρος	62
2.1 Αντιδραστήρια	62
2.2 Σύνθεση	63
2.2.1 Οργανικός Υποκαταστάτης	63
2.2.2 Μεταλλο-οργανικά Πλέγματα.....	63
2.2.3 Μεταλλο-οργανικά Υλικά τα οποία Προέκυψαν μετά τη Ρόφηση των Αναλυτών (CrO ₄ ²⁻ @Al-MOF, Cr ₂ O ₇ ²⁻ @Al-MOF και HAsO ₄ ²⁻ @Al-MOF).....	64

2.2.4 Ακίνητοποίηση του Al-MOF σε Βαμβακερό Υπόστρωμα με Επικάλυψη Πολυντοπαμίνης (Al-MOF@PDA-Cotton).....	65
2.3 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού – Οργανολογία.....	66
2.4 Διαδικασία Ρόφησης με Πειράματα Διαλείποντος Έργου	70
2.4.1 CrO ₄ ²⁻	70
2.4.2 Cr ₂ O ₇ ²⁻	71
2.4.3 HAsO ₄ ²⁻	72
2.5 Πειράματα Εκρόφησης.....	72
2.6 Μελέτες Ρόφησης με Al-MOF@PDA-Cotton	73
2.6.1 Διαδικασία Ρόφησης με Πειράματα Διαλείποντος Έργου.....	73
2.6.2 Διαδικασία Ρόφησης As(V) Υπό Ροή.....	74
2.7 Φθορισμομετρικές Τιτλοδοτήσεις Ανίχνευσης.....	74
2.7.1 H ₂ O.....	74
2.7.2 Cr(VI)	75
2.7.3 Ανταγωνιστικά Ιόντα και As(V).....	75
2.8 Μετρήσεις Κβαντικής Απόδοσης	75
2.8.1 Επίδραση της Ροφημένης Ποσότητας Cr(VI).....	75
2.8.2 Επίδραση Άλλων Ιόντων Εκτός του Cr(VI).....	76
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση	79
3.1 Σύνθεση και Απομόνωση Υλικών	79
3.1.1 Σύνθεση Οργανικού Υποκαταστάτη	79
3.1.2 Σύνθεση Al-MOF (as synthesized)	80
3.1.3 Απομόνωση Al-MOF (deprotonated).....	81
3.1.4 Σύνθεση Al-MOF (hydrothermal synthesis)	82
3.1.5 Απομόνωση των Υλικών μετά τη Ρόφηση Cr(VI) και As(V).....	82
3.1.5.1 Απομόνωση CrO ₄ ²⁻ @Al-MOF	83
3.1.5.2 Απομόνωση Cr ₂ O ₇ ²⁻ @Al-MOF	83
3.1.5.3 Απομόνωση HAsO ₄ ²⁻ @Al-MOF	84
3.1.6 Σύνθεση Τροποποιημένων Υφασμάτων με Πολυντοπαμίνη και Μεταλλο-οργανικά Πολυμερή (Al-MOF@PDA-Cotton).....	84
3.2 Χαρακτηρισμός Υλικών	86
3.2.1 Χαρακτηρισμός Οργανικού Υποκαταστάτη	86
3.2.1.1 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού	86
3.2.1.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας	87

3.2.2 Χαρακτηρισμός Μεταλλο-οργανικών Πλεγμάτων	87
3.2.2.1 Περίθλαση Ακτίνων-Χ Σκόνης (PXRD)	88
3.2.2.2 Περίθλαση Ακτίνων-Χ Σκόνης Μεταβλητής Θερμοκρασίας (VT-PXRD).....	93
3.2.2.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού	94
3.2.2.4 Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας	97
3.2.2.5 Μετρήσεις Ρόφησης Αζώτου	100
3.2.2.6 Θερμοσταθμική Ανάλυση	101
3.2.2.7 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού	102
3.2.2.8 Φθορισμομετρία-Υπολογισμός Κβαντικής Απόδοσης	105
3.2.2.9 Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας	110
3.2.2.10 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	112
3.2.2.11 Μέτρηση ζ-δυναμικού.....	113
3.2.3 Χαρακτηρισμός AI-MOF@PDA-Cotton	113
3.2.3.1 Περίθλαση Ακτίνων-Χ Σκόνης (PXRD)	113
3.2.3.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας	114
3.2.3.3 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού	115
3.2.3.4 Φθορισμομετρία-Υπολογισμός Κβαντικής Απόδοσης	116
3.3 Μελέτες Ρόφησης με την Μέθοδο Διαλείποντος Έργου.....	117
3.3.1 Ρόφηση CrO_4^{2-}	117
3.3.1.1 Κινητική Μελέτη	117
3.3.1.2 Ισόθερμος Ρόφησης.....	117
3.3.1.3 Μελέτη Εκλεκτικότητας.....	119
3.3.1.3 Μελέτη Ρόφησης σε Μεταβλητό pH	121
3.3.2 Ρόφηση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	121
3.3.2.1 Κινητική Μελέτη	121
3.3.2.2 Ισόθερμος Ρόφησης.....	122
3.3.2.3 Μελέτη Εκλεκτικότητας.....	124
3.3.3 Ρόφηση HAsO_4^{2-}	125
3.3.3.1 Κινητική Μελέτη	125
3.3.3.2 Μελέτη Ρόφησης σε Μεταβλητό pH	126
3.3.3.3 Ισόθερμος Ρόφησης.....	127
3.3.3.4 Μελέτη Εκλεκτικότητας.....	128
3.3.4 AI-MOF@PDA-Cotton: As(V) και Cr(VI).....	129
3.4 Πειράματα Εκρόφησης.....	130

3.5 Διαδικασία Δέσμευσης As(V) Υπό Ροή με το Al-MOF@PDA-Cotton.....	131
3.6 Προτεινόμενος Μηχανισμός Ρόφησης As(V) και Cr(VI) από το Al-MOF	132
3.7 Σύγκριση των Ιδιοτήτων Ρόφησης As(V)/Cr(VI) του Al-MOF με άλλα Υλικά στη Βιβλιογραφία	138
3.8 Φθορισμομετρικές Τιτλοδοτήσεις Ανίχνευσης.....	141
3.8.1 Ανίχνευση Νερού σε Οργανικούς Διαλύτες.....	142
3.8.1.1 Άνυδρο THF	142
3.8.1.2 Άνυδρο Ακετονιτρίλιο	144
3.8.1.3 Άνυδρη Αιθανόλη	145
3.8.2 Ανίχνευση Cr(VI) σε Υδατικά Δείγματα.....	147
3.8.2.1 Απιονισμένο Νερό.....	148
3.8.2.2 Φυσικό Μεταλλικό Νερό, Θαλασσινό Νερό και Νερό Λίμνης	149
3.8.3 Τιτλοδοτήσεις με Ανταγωνιστικά Ιόντα και As (V)	154
3.9 Προτεινόμενος Μηχανισμός Απόσβεσης για το Cr(VI)	156
3.10 Σύγκριση του Al-MOF ως Αισθητήρα Ανίχνευσης H ₂ O/Cr(VI) με Άλλους Αισθητήρες Ανίχνευσης Βασισμένους σε MOFs στη Βιβλιογραφία.	156
3.11 Μετρήσεις Κβαντικής Απόδοσης	158
3.11.1 Επίδραση της Ροφημένης Ποσότητας Cr(VI).....	158
3.11.2 Επίδραση Άλλων Ιόντων Εκτός του Cr(VI).....	159
4. Συμπεράσματα.....	163
5. Βιβλιογραφία	170

Περιεχόμενα Σχημάτων

Εικόνα 1.1: Ένα ανόργανο SBU (αριστερά) σε σύγκριση με ένα υβριδικό SBU (δεξιά).....	9
Εικόνα 1.2: Ο αριθμός των MOFs που αναφέρθηκαν στην Cambridge Structural Database (CSD) τα τελευταία 20 χρόνια.....	10
Εικόνα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση 1D, 2D και 3D πολυμερών ένταξης.....	11
Εικόνα 1.4: Συνοπτικά οι συνθήκες και στρατηγικές απομόνωσης των MOFs.....	12
Εικόνα 1.5: Ενδεικτική απεικόνιση του ποσοστού των MOFs που συντέθηκαν μέσω διαφορετικών συνθετικών πορειών.....	13
Εικόνα 1.6: a) Χαρακτηριστικά παραδείγματα δομικών πλειάδων και υποκαταστατών των MOF-5, Cr-MIL-101, HKUST-1 και ZIF-8. b) Ανάπτυξη διαφορετικών πλεγμάτων τύπου ZIF από την ίδια δομική μονάδα.....	14
Εικόνα 1.7: Ενδεικτικά παραδείγματα οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό MOFs.....	15
Εικόνα 1.8: Οι βασικότερες εφαρμογές των MOFs.....	16
Εικόνα 1.9: a) Το SBU του Zn(II). b) Η μοριακή δομή του υποκαταστάτη BTB ³⁻ . c) Η κρυσταλλική δομή του MOF-177.....	19
Εικόνα 1.10: Η δημιουργία του 3D πλέγματος του MOF-210 με το συνδυασμό μεταλλικών πλειάδων Zn ₄ O(CO ₂) ₆ και των πολυτοπικών υποκαταστατών H ₃ BTE και H ₂ BPDC.....	20
Εικόνα 1.11: Το 3D πλέγμα του PCN-14 (δεξιά) και η δομή του υποκαταστάτη H ₄ adip (αριστερά).....	22
Εικόνα 1.12: Η ακετυλίωση της βενζαλδεΰδης με τη χρήση ορθομυρμηκικού τριμεθυλεστέρα, καταλυόμενη από το MOF In(III) (10% mol).....	23
Εικόνα 1.13: a) Η πολυεδρική αναπαράσταση της δομής του In(OH)L και η διαμόρφωση του υποκαταστάτη H ₂ hiprb. b) Η ακετυλίωση καταλυόμενη από το In(OH)L (μαύρες μπάρες) και από το In(OH)L•0.5Py (λευκές μπάρες).....	23

Εικόνα 1.14: Η δημιουργία του 3D πλέγματος του UiO-66 (επάνω) και η επιφανειακή δέσμευση του Alendronate στις πλειάδες $Zr_6O_4(OH)_4$ (κάτω).....	25
Εικόνα 1.15: Σύγκριση μεταξύ των παραδοσιακών ιοντοανταλλακτικών ρητινών (αριστερά) και των MOFs (δεξιά).....	27
Εικόνα 1.16: Η δομή του MIL-53 a) αλυσίδες βασισμένες σε οκταεδρικά ενταγμένα μεταλλοϊόντα $[M^{3+}O_4(OH)_2]$ που εκτείνονται στο άπειρο (μωβ) μέσω των υποκαταστατών τερεφθαλικού οξέος (κόκκινο: οξυγόνο, πορτοκαλί: άνθρακας, λευκό: υδρογόνο). b) Η δομή που παρατηρείται κοιτώντας ως προς την ίδια κατεύθυνση με τις ανόργανες αλυσίδες. c) Αντιπροσωπευτικοί δικαυροζυλικοί υποκαταστάτες που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση αναλόγων του MIL-53.....	28
Εικόνα 1.17: Το MIL-53 lt στα αριστερά και το MIL-53 ht δεξιά, φαινόμενο «αναπνοής».....	29
Εικόνα 1.18: Αριστερά: Η κινητική ρόφησης As(V) για το MIL-53 (Al). Δεξιά: η επίδραση του pH στην ικανότητα απομάκρυνσης As(V) (συνεχής γραμμή) και στο επιφανειακό φορτίο του υλικού (διακεκομμένη γραμμή).....	31
Εικόνα 1.19: Αριστερά: Η ισόθερμος ρόφησης As(V) σε pH=8 για το MIL-53 (Al). Δεξιά: Η επίδραση των ανταγωνιστικών ιόντων στην απομάκρυνση As(V) για το MIL-53 (Al).....	31
Εικόνα 1.20: Αριστερά: Η κινητική μελέτη με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις As(V) για το MIL-53 (Fe). Δεξιά: η επίδραση του pH στην απομάκρυνση του αρσενικού ($C_{in}=5 ppm As(V), m/V=1 g/L, T=298 K$).....	32
Εικόνα 1.21: Η ισόθερμος ρόφησης As(V) για το MIL-53 (Fe), pH=5, mass of sorbent/solution volume=1 g/L, T=298 K.....	33
Εικόνα 1.22: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης των νανοσωματιδίων του ZIF-8 σε θερμοκρασία δωματίου.....	34

Εικόνα 1.23: a) Η κινητική ρόφησης As(V) του ZIF-8 ($pH=7$, $C_{in}=20$ ppm, 200 mg sorbent/L solution). b) Η ισόθερμη ρόφησης As(V) του ZIF-8 ($pH=7$, $C_{in}=5-100$ ppm, 200 mg sorbent/L solution). c) Η επίδραση των διαφόρων ανταγωνιστικών ιόντων στην απομάκρυνση As(V) για το ZIF-8 ($pH=7$, $C_{in}=20$ ppm, 200 mg sorbent/L solution).....35

Εικόνα 1.24: Αριστερά: Η επίδραση του pH στην ρόφηση As(V) για το ZIF-8 ($C_{in}=20$ ppm, 200 mg sorbent/L solution). Δεξιά: Το ισοηλεκτρικό σημείο του ZIF-8.....35

Εικόνα 1.25: a) Σχηματική απεικόνιση του ιμιδαζολικού πολυαρωματικού υποκαταστάτη. b) Αναπαράσταση της σύνδεσης των υποκαταστατών με τις ανόργανες δομικές μονάδες Ni(II) και των θέσεων των SO_4^{2-} ιόντων εντός του πλέγματος.....36

Εικόνα 1.26: Αριστερά: Η κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης για τη ρόφηση $HAsO_4^{2-}$ του MOF-1C (mass of sorbent/solution volume= 2 mg/2 mL, $T=298$ K, $C=100$ ppm). Δεξιά: Η ισόθερμος ρόφησης $HAsO_4^{2-}$ του iMOF-1C (mass of sorbent/solution volume = 2 mg/2 mL, $T=298$ K, $C=100-1500$ ppm, $t=72$ h).....37

Εικόνα 1.27: Αριστερά: Η επί τις εκατό ρόφηση των ιόντων $HAsO_4^{2-}$ ($C_{in}=200$ ppm) παρουσία ισομοριακής ποσότητας ανταγωνιστικών ιόντων. Δεξιά: Τα αποτελέσματα επαναχρησιμοποίησης του αναγεννημένου υλικού σε τρεις ροφητικούς κύκλους ($C_{in}=100$ ppm).....38

Εικόνα 1.28: a) Σχηματική απεικόνιση των βασικών δομικών στοιχείων του $I-ClO_4$. b) Η 3D δομή του $I-ClO_4$ (αριστερά) και η θέση των ελεύθερων υπερχλωρικών ιόντων στις κοιλότητες του πλέγματος (δεξιά).....39

Εικόνα 1.29: a) Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του διαλύματος CrO_4^{2-} ($C_{in}=580$ ppm) που αποκαλύπτει την κινητική ανταλλαγής χρωμικών ιόντων για το $I-ClO_4$. b) Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του διαλύματος CrO_4^{2-} κατά την εκλεκτική ιοντοανταλλαγή για το $I-ClO_4$. c) Η αναγέννηση του $I-CrO_4$ μέσω της ανταλλαγής των CrO_4^{2-} με CO_3^{2-}40

Εικόνα 1.30: Σχηματική αναπαράσταση a) Του περιβάλλοντος ένταξης του FIR-53. b) Της διπλής στιβάδας που σχηματίζεται μέσω των μ_2 γεφυρωτικών -OH. c) Του ανοιχτού πλέγματος του FIR-53 με τα κανάλια που σχηματίζονται στο εσωτερικό.....41

Εικόνα 1.31: *a) Η κινητική ρόφησης Cr(VI) του FIR-53 για τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr₂O₇²⁻. b) Η αναλογία ανταλλαγής (πράσινες μπάρες) και η αναλογία απελευθέρωσης των Cr₂O₇²⁻ (γκρίζες μπάρες) κατά τη διάρκεια πέντε διαδοχικών κύκλων αναγέννησης/ επαναχρησιμοποίησης. c) Η δομή του FIR-53 πριν και μετά την ιοντοανταλλαγή.....42*

Εικόνα 1.32: *Σχηματική αναπαράσταση a) του οκταεδρικού κλωβού και b) του τετραεδρικού κλωβού του ABT•2ClO₄. c) Η σύνδεση ενός οκταεδρικού κλωβού με έξι τετραεδρικούς και d) Η σύνδεση ενός τετραεδρικού κλωβού με τέσσερις οκταεδρικούς. Το μέγεθος των σφαιρών υποδηλώνει και το μέγεθος των αντίστοιχων κοιλοτήτων.....43*

Εικόνα 1.33: *a) Τα UV-Vis φάσματα της κινητικής ρόφησης Cr₂O₇²⁻ για το ABT•2ClO₄ (0.05 mmol ABT•2ClO₄/20 mL διαλύματος Cr₂O₇²⁻, C_{in}= 540 ppm). b) Η χρωματική αλλαγή των κρυστάλλων του ABT•2ClO₄ μετά την ιοντοανταλλαγή. c) Οι τοποθεσίες των ClO₄⁻ ανιόντων στο ABT•2ClO₄ και των Cr₂O₇²⁻ στο ABT•Cr₂O₇ αντίστοιχα, υποδεικνύοντας το μηχανισμό ιοντοανταλλαγής.....44*

Εικόνα 1.34: *Σχηματική αναπαράσταση a) της δομής του MOR-1 (πρωτονιομένη μορφή) με την βοήθεια των τετραεδρικών κλωβών που σχηματίζονται στο εσωτερικό και b) της πορείας απομόνωσης του σύνθετου MOR-1-HA ξεκινώντας από τη διαλυτοθερμική σύνθεση του MOR-1 μέσω reflux.....45*

Εικόνα 1.35: *a) Τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης για το MOR-1-HA, με αρχική συγκέντρωση Cr₂O₇²⁻ ~21 ppm και pH~3. b) Το ποσοστό απομάκρυνσης Cr₂O₇²⁻ συναρτήσει του pH (C_{in}= 10.2 ppm Cr(VI)). c) Τα φάσματα Uv-Vis για τα πειράματα εκλεκτικότητας με 10 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση για τα ανταγωνιστικά ιόντα. d) Η προσαρμογή των δεδομένων ισόθερμης ρόφησης Cr(VI) για το MOR-1-HA και το MOR-1, μοντέλο Langmuir (κόκκινη γραμμή) και μοντέλο Freundlich (μπλε γραμμή).....46*

Εικόνα 1.36: *Σχηματική αναπαράσταση a) της μονοδιάστατης αλυσίδας Pb-O αποτελούμενη από πολύεδρα PbO₉, με κατεύθυνση τον b κρυσταλλογραφικό άξονα b) των ρομβικών κοιλοτήτων του TMU-30 όπου και εντοπίζονται τα ελεύθερα μόρια DMF και c) της διαμόρφωσης του υποκαταστάτη INO.....47*

Εικόνα 1.37: *a) Ο αποχρωματισμός του αρχικού διαλύματος Cr(VI) στα 10 λεπτά ανάδευσης μετά την προσθήκη του TMU-30. b) Η επίδραση του χρόνου στη ρόφηση Cr(VI) για το TMU-30 ($C_{in} = 30 \text{ ppm Cr(VI)}$ και μάζα ροφητικού = 10mg). c) Η ισόθερμος ρόφησης Cr(VI) του TMU-30 (μάζα ροφητικού = 10mg).....48*

Εικόνα 1.38: *a) Η μοριακή δομική μονάδα του MONT-1 όπου απεικονίζονται και τα αντισταθμιστικά NO_3^- . b) Η κρυσταλλική διαμόρφωση του MONT-1.....50*

Εικόνα 1.39: *Το φάσμα εκπομπής υδατικού εναιωρήματος του MONT-1 με σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης $Cr_2O_7^{2-}$ (αριστερά) και η διακύμανση της έντασης της εκπομπής του MONT-1 στα 360 nm παρουσία ποικίλων ανιόντων, $C = 10^{-4} \text{ M}$ (δεξιά).....50*

Εικόνα 1.40: *Τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά και η αναπαράσταση του 3D πλέγματος του NU-1000.....51*

Εικόνα 1.41: *a) Τα δεδομένα της φθορισμομετρικής τιτλοδότησης του NU-1000 μετά από διέγερση στα 418 nm, με αυξανόμενη συγκέντρωση $Cr_2O_7^{2-}$ (από 0 έως 150 ppm). b) Το διάγραμμα Stern-Volmer για την απόσβεση της εκπομπής του NU-1000 στο πείραμα τιτλοδότησης. Η συγκέντρωση του NU-1000 ήταν 0.1 mg/mL σε όλα τα πειράματα φωταύγειας.....52*

Εικόνα 1.42: *(A) Η συνδεσιμότητα των πλειάδων Zr_6 στην μοναδιαία κυψελίδα του MOR-2. (B) Η αναπαράσταση του πλέγματος του MOR-2 με κατεύθυνση τον κρυσταλλογραφικό άξονα c, υποδεικνύοντας τα μόρια υποκαταστάτη, τα ιόντα Cl^- και τα τερματικά μόρια νερού (Zr: γαλάζιο, O: κόκκινο, C: γκρι, N: μπλε και Cl^- : πράσινο).....53*

Εικόνα 1.43: *Το φάσμα εκπομπής του υδατικού εναιωρήματος του MOR-2, με τη σταδιακή προσθήκη αυξανόμενων συγκεντρώσεων $K_2Cr_2O_7$ σε $pH=3$. Στο ένθετο παρουσιάζεται η απόσβεση στη φωταύγεια του εναιωρήματος του MOR-2 μετά την προσθήκη 500 ppm Cr(VI).....54*

Εικόνα 1.44: *(A) Μία αλυσίδα από οκτάεδρα MgO_6 . (B) Η 3D δομή του AEMOF-1 (Mg: μωβ, O: κόκκινο, C: γκρι). Τα φιλοξενούμενα μόρια είναι διαλύτης DMAc.....55*

Εικόνα 1.45: Η μεταβολή στο φάσμα εκπομπής ενός εναιωρήματος του ξηρού AEMOF-1 σε άνυδρο THF κατά την προσθήκη μικρών ποσοτήτων νερού (0.05–5% v/v). Το μήκος κύματος διέγερσης ήταν 350 nm.....	55
Εικόνα 1.46: Η συνθετική πορεία και δομικός μετασχηματισμός του LIFM-CL1-H ₂ O: a) ο υποκαταστάτης, b) το ενυδατωμένο υλικό LIFM-CL1-H ₂ O και c) το ενεργοποιημένο υλικό LIFM-CL1 δείχνοντας την αλλαγή στο περιβάλλον ένταξης των Zn(II).....	56
Εικόνα 1.47: Το φάσμα εκπομπής τους ενυδατωμένου LIFM-CL1-H ₂ O (μπλε εκπομπή, 463 nm) και του αφυδατωμένου LIFM-CL1-H ₂ O (κυανοπράσινη εκπομπή, 493 nm).....	57
Εικόνα 1.48: Σχηματική απεικόνιση της διαμόρφωσης του 3D πλέγματος του Eu-MOF κατά μήκος του b κρυσταλλογραφικό άξονα.....	58
Εικόνα 1.49: a) Τα φάσματα εκπομπής εναιωρημάτων του Eu-MOF (0.1 mg/mL) σε DMF, ακετόνη, αιθανόλη και νερό. Το ένθετο περιέχει τις αντίστοιχες φωτογραφίες μετά από ακτινοβολία στα 365 nm, από αριστερά προς τα δεξιά: νερό, αιθανόλη, DMF και ακετόνη. b) Φωτογραφίες εναιωρημάτων του Eu-MOF σε DMF (365 nm διέγερση) με σταδιακή αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό (0.05-10% v/v).....	58
Εικόνα 3.1: Η απεικόνιση της δομής του υποκαταστάτη PATPH ₂	79
Εικόνα 3.2: Το πρώτο στάδιο σχηματισμού της βάσης Schiff.....	79
Εικόνα 3.3: Το δεύτερο στάδιο αναγωγής του ιμινικού δεσμού.....	80
Εικόνα 3.4: Το τελευταίο στάδιο μετατροπής του μετα νατρίου άλατος του υποκαταστάτη σε οξύ.....	80
Εικόνα 3.5: Ένα πιθανό δομικό μοντέλο του πλέγματος του Al-MOF με κατεύθυνση τον b κρυσταλλογραφικό άξονα (βασισμένο στην δομή του υλικού MIL-53 (Cr)).....	81
Εικόνα 3.6: Το Al-MOF όπως συντίθεται (αριστερά) και μετά την ρόφηση χρωμικών (δεξιά).....	83

- Εικόνα 3.7:** Το *Al-MOF* όπως συντίθεται (αριστερά) και μετά την ρόφηση διχρωμικών (δεξιά).....83
- Εικόνα 3.8:** Αριστερά, η τροποποίηση του υφάσματος με PDA οδηγώντας στο ύφασμα/PDA και δεξιά, ο πολυμερισμός της ντοπαμίνης σε πολυντοπαμίνη (PDA).....85
- Εικόνα 3.9:** Το φάσμα $^1\text{H NMR}$ του υπερκείμενου διαλύματος του υποκαταστάτη μετά από κατεργασία με διάλυμα NaOH σε δευτεριομένο νερό (20 mg/500 $\mu\text{L D}_2\text{O}$).....86
- Εικόνα 3.10:** Το φάσμα υπέρυθρου (μέτρηση ATR) του υποκατάστατη όπου επισημαίνονται οι βασικότερες συχνότητες δόνησης των χαρακτηριστικών ομάδων.....87
- Εικόνα 3.11:** Το διάγραμμα Le Bail για το *Al-MOF (as synthesized)*. Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.....88
- Εικόνα 3.12:** Τα διαγράμματα Le-Bail των a) *Al-MOF (deprotonated)*, b) *Al-MOF (hydro-thermal synthesis)* και c) *MIL-53 (Al)*. Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.....89
- Εικόνα 3.13:** Τα διαγράμματα Le Bail του *Al-MOF (as synthesized)* μετά από κατεργασία με υδατικό διάλυμα pH~12 (αριστερά) και pH~2 (δεξιά). Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.....90
- Εικόνα 3.14:** Τα διαγράμματα Le-Bail του *Al-MOF (as synthesized)* μετά από κατεργασία με υδατικό διάλυμα pH~3 (αριστερά) και με απεσταγμένο νερό (δεξιά). Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.....90

Εικόνα 3.15: Σύγκριση των δεδομένων περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης για το υλικό αναφοράς και το νεοσυντιθέμενο πλέγμα αργιλίου σε ισχυρά όξινο/αλκαλικό pH και μετά από κατεργασία με πυκνό υδατικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$91

Εικόνα 3.16: Τα διαγράμματα *Le-Bail* του **Al-MOF** μετά τη ρόφηση CrO_4^{2-} σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης ~ 10 mM (αριστερά) και τη ρόφηση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης ~ 5 mM (δεξιά). Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.....92

Εικόνα 3.17: Τα διαγράμματα *Le-Bail* του **Al-MOF** μετά τη ρόφηση HAsO_4^{2-} σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης ~ 6.7 mM (αριστερά) και μετά από απαέρωση υπό κενό (και ατμόσφαιρα N_2) στους 200 °C (δεξιά). Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά πειραματικού και θεωρητικού και περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.....92

Εικόνα 3.18: Τα αποτελέσματα των μετρήσεων VT-PXRD για το **Al-MOF (as synthesized)** σε θερμοκρασιακό εύρος από 25 - 450 °C (10 °C min).....94

Εικόνα 3.19: Το φάσμα ^1H NMR του υπερκείμενου διαλύματος του **Al-MOF (as synthesized)** μετά από κατεργασία με διάλυμα NaOH σε δευτεριομένο νερό (20 mg/ 500 μL D_2O).....95

Εικόνα 3.20: Το φάσμα ^1H NMR του υπερκείμενου διαλύματος του **Al-MOF (deprotonated)** μετά από κατεργασία με διάλυμα NaOH σε δευτεριομένο νερό (20 mg/ 500 μL D_2O).....95

Εικόνα 3.21: Το φάσμα ^1H NMR του υπερκείμενου διαλύματος του **Al-MOF (hydrothermal synthesis)** μετά από κατεργασία με διάλυμα NaOH σε δευτεριομένο νερό (20 mg/ 500 μL D_2O).....96

Εικόνα 3.22: Τα φάσματα υπερύθρου (μέτρηση ATR) για τα **Al-MOF (as synthesized)**, **Al-MOF (deprotonated)** και **Al-MOF (hydrothermal synthesis)**.....97

Εικόνα 3.23: Το φάσμα υπερύθρου (μέτρηση ATR) του **Al-MOF (as synthesized)** στο οποίο επισημαίνονται οι βασικότερες συχνότητες δόνησης των χαρακτηριστικών ομάδων.....98

Εικόνα 3.24: Τα φάσματα υπερύθρου (μέτρηση ATR) για τα Al-MOF (<i>as synthesized</i>) και το HAsO₄²⁻@Al-MOF , στην περιοχή του φάσματος όπου παρατηρείται η αλλαγή.....	100
Εικόνα 3.25: Η ισόθερμος ρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K για το Al-MOF (<i>deprotonated</i>).....	100
Εικόνα 3.26: Η απεικόνιση της δομής του Al-MOF με κατεύθυνση τον <i>b</i> κρυσταλλογραφικό άξονα, με τους κίτρινους όγκους να υποδεικνύουν τους κενούς πόρους στο εσωτερικό του υλικού.....	101
Εικόνα 3.27: Τα δεδομένα TGA και DTG (πρώτη παράγωγος) για το Al-MOF (<i>as synthesized</i>) αριστερά και του Al-MOF (<i>deprotonated</i>) δεξιά μετρούμενα σε ατμοσφαιρικό αέρα.....	102
Εικόνα 3.28: Τα φάσματα UV-Vis στερεάς κατάστασης για τα Al-MOF (<i>as synthesized</i>) και του Al-MOF (<i>hydrothermal synthesis</i>).....	103
Εικόνα 3.29: Αριστερά, τα φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης του Al-MOF όπως συντίθεται και μετά από κατεργασία με νερό (15 λεπτά, 24 ώρες) και δεξιά τα αντίστοιχα φάσματα χωρίς κανονικοποίηση των εντάσεων απορρόφησης.....	104
Εικόνα 3.30: Τα φάσματα UV-Vis στερεάς κατάστασης των Al-MOF (<i>water treated 15 min</i>) και HAsO₄²⁻@Al-MOF	104
Εικόνα 3.31: Αριστερά, τα φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης του Al-MOF (<i>water treated 15 min</i>) και μετά από την ρόφηση CrO ₄ ²⁻ και Cr ₂ O ₇ ²⁻ και δεξιά τα φάσματα όλων των πληρωμένων υλικών χωρίς κανονικοποίηση των εντάσεων απορρόφησης. Στο ένθετο παρουσιάζεται σε μεγέθυνση η ταύτιση του φάσματος του HAsO₄²⁻@Al-MOF με αυτό του Al-MOF (<i>water treated 15 min</i>).....	105
Εικόνα 3.32: Τα φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) για το Al-MOF (<i>as synthesized</i>). Η διέγερση του δείγματος πραγματοποιήθηκε στα 310 nm.....	106
Εικόνα 3.33: Τα φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) για το Al-MOF (<i>hydrothermal synthesis</i>). Η διέγερση του δείγματος πραγματοποιήθηκε στα 310 nm.....	107

Εικόνα 3.34: Συγκριτικά τα φάσματα απορρόφησης και διέγερσης (κανονικοποιημένης έντασης) για το <i>Al-MOF (as synthesized)</i>	107
Εικόνα 3.35: Συγκριτικά οι εντάσεις της φωταύγειας (αριστερά) και οι κβαντικές αποδόσεις για τα τέσσερα αυτά υλικά. Η διέγερση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στα 310 nm.....	108
Εικόνα 3.36: Τα προφίλ διάχυτης ανάκλασης των υλικών <i>Al-MOF (as synthesized)</i> , <i>Al-MOF (water treated 24h)</i> και <i>Al-MOF (hydrothermal synthesis)</i> σε συνδυασμό με ένα μέσο φάσμα εκπομπής για το <i>Al-MOF (as synthesized)</i> . Στο ένθετο απεικονίζεται σε μεγέθυνση η επικάλυψη των σημάτων απορρόφησης και εκπομπής.....	109
Εικόνα 3.37: Συγκριτικά οι εντάσεις της φωταύγειας (αριστερά) και οι κβαντικές αποδόσεις (δεξιά) για τα τέσσερα υλικά. Η διέγερση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στα 310 nm. Ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιείται το <i>Al-MOF (water treated 15 min)</i>	110
Εικόνα 3.38: Η ανάλυση EDS για το <i>Al-MOF (as synthesized)</i>	111
Εικόνα 3.39: Η ανάλυση EDS για το <i>HAsO₄²⁻@Al-MOF</i>	111
Εικόνα 3.40: Η ανάλυση EDS για το <i>CrO₄²⁻@Al-MOF</i>	112
Εικόνα 3.41: Η ανάλυση EDS για το <i>Cr₂O₇²⁻@Al-MOF</i>	112
Εικόνα 3.42: Εικόνες SEM (μεγέθυνση 10000 φορές) των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων a) <i>Al-MOF (as synthesized)</i> , b) <i>HAsO₄²⁻@Al-MOF</i> , c) <i>Cr₂O₇²⁻@Al-MOF</i> και d) <i>CrO₄²⁻@Al-MOF</i>	113
Εικόνα 3.43: Συγκριτικά τα περιθλασιγράμματα του <i>Al-MOF@PDA-Cotton</i> (μαύρη γραμμή) και του υποστρώματος <i>PDA-Cotton</i> (κόκκινη γραμμή) όπου επισημαίνονται οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές του <i>Al-MOF</i>	114
Εικόνα 3.44: Συγκριτικά τα φάσματα υπερύθρου των <i>Al-MOF (as synthesized)</i> και <i>Al-MOF@PDA-Cotton</i>	114
Εικόνα 3.45: Συγκριτικά τα φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης, κανονικοποιημένης έντασης, των <i>Al-MOF (as synthesized)</i> και <i>Al-MOF@PDA-Cotton</i>	115

Εικόνα 3.46: Συγκριτικά τα παρατηρούμενα φάσματα εκπομπής (διέγερση στα 310 nm) των Al-MOF (as synthesized) και Al-MOF@PDA-Cotton	116
Εικόνα 3.47: Τα δεδομένα της κινητικής μελέτης για την ρόφηση CrO_4^{2-} από το Al-MOF ($C_{in} = 9.38$ ppm, $pH \sim 7$).....	117
Εικόνα 3.48: Η ισόθερμος ρόφησης CrO_4^{2-} για το Al-MOF ($pH \sim 7$). Αριστερά απεικονίζεται η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με το μοντέλο Langmuir και δεξιά με το μοντέλο Freundlich αντίστοιχα.....	118
Εικόνα 3.49: Τα αποτελέσματα ανταγωνιστικής ρόφησης CrO_4^{2-} ($pH \sim 7$) του Al-MOF . Στον άξονα x απεικονίζεται η γραμμομοριακή αναλογία ανταγωνιστικών ιόντων και CrO_4^{2-}	120
Εικόνα 3.50: Η ποσοστιαία (%) ρόφηση Cr(VI) από το Al-MOF σε pH από 2-10 ($C_{in} = 4.42$ ppm Cr(VI)). Σε πολύ όξινες ($pH < 2$) και πολύ αλκαλικές ($pH > 10$) συνθήκες παρατηρήθηκε διάλυση του Al-MOF	121
Εικόνα 3.51: Τα δεδομένα της κινητικής μελέτης για την ρόφηση $Cr_2O_7^{2-}$ από το Al-MOF ($C_{in} = 10.12$ ppm, $pH \sim 3$).....	122
Εικόνα 3.52: Η προσομοίωση της ισόθερμου ρόφησης $Cr_2O_7^{2-}$ για το Al-MOF ($pH \sim 3$) με τα τρία διαφορετικά θεωρητικά μοντέλα.....	122
Εικόνα 3.53: Το ποσοστό απομάκρυνσης $Cr_2O_7^{2-}$ ($pH \sim 3$) συναρτήσει της γραμμομοριακής αναλογίας ανταγωνιστικών ιόντων και διχρωμικών, για τη μελέτη εκλεκτικότητας του Al-MOF . Όλα τα διαλύματα $Cr_2O_7^{2-}$ είχαν αρχική συγκέντρωση ~ 0.05 mM.....	124
Εικόνα 3.54: Η προσομοίωση των κινητικών δεδομένων ρόφησης $HAsO_4^{2-}$ για το Al-MOF με την εξίσωση Lagergren (κόκκινο χρώμα) και με το μοντέλο Ho και MacKay (μπλε χρώμα).....	126
Εικόνα 3.55: Η ποσοστιαία (%) απομάκρυνση των ιόντων As(V) από το Al-MOF σε pH από 2-10 ($C_{in} = 1$ ppm As(V)).....	127
Εικόνα 3.56: Η προσομοίωση της ισόθερμου ρόφησης As(V) για το Al-MOF ($pH \sim 7$) με το μοντέλο Langmuir-Freundlich.....	127

Εικόνα 3.57: Τα αποτελέσματα ανταγωνιστικής ρόφησης HAsO_4^{2-} ($\text{pH}\sim 7$) για το Al-MOF . Όλες οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων As(V) ήταν $\sim 0.0134 \text{ mM}$	128
Εικόνα 3.58: Τα αποτελέσματα ρόφησης As(V) και Cr(VI) για το Al-MOF@PDA-Cotton σε πειράματα απλής αλλά και ανταγωνιστικής ρόφησης με διαλύματα συγκέντρωσης $1 \mu\text{M}$	129
Εικόνα 3.59: Τα αποτελέσματα αναγέννησης του Al-MOF μετά την ρόφηση As(V) και Cr(VI) σε διάφορα υδατικά διαλύματα, τα οποία αποδεικνύουν πως το υλικό δεσμεύει σχεδόν μη αντιστρεπτά αυτούς τους ρύπους.....	131
Εικόνα 3.60: Τα αποτελέσματα ρόφησης αρσενικού του Al-MOF@PDA-Cotton σε πείραμα συνεχόμενης ροής, με διάλυμα συγκέντρωσης $1 \mu\text{M}$ σε As(V)	132
Εικόνα 3.61: Η απεικόνιση της δομής του Al-MOF με κατεύθυνση τον b κρυσταλλογραφικό άξονα, με τους κίτρινους όγκους να υποδεικνύουν τους κενούς πόρους στο εσωτερικό του υλικού (αριστερά) και το μικρότερο πιθανό άνοιγμα πόρων του Al-MOF όπως αυτό υπολογίστηκε από το λογισμικό Mercury (δεξιά).....	133
Εικόνα 3.62: Οι κατανομές φορτίων για τα ενυδατωμένα CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- και SO_4^{2-} ιόντα όπως αυτές υπολογίστηκαν από τη θεωρητική μέθοδο ESP. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται τα οξυγόνα, με λευκό τα υδρογόνα ενώ με μπλε και κίτρινο τα άτομα Cr και S αντίστοιχα.....	134
Εικόνα 3.63 : Οι κατανομές φορτίων για τα ενυδατωμένα NO_3^- και HCO_3^- ιόντα όπως αυτές υπολογίστηκαν από τη θεωρητική μέθοδο ESP. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται τα οξυγόνα, με λευκό τα υδρογόνα ενώ με γκρι και μπλε τα άτομα C και N αντίστοιχα.....	135
Εικόνα 3.64: Οι κλασματική κατανομή των ιόντων As(V) συναρτήσει του pH	136

Εικόνα 3.65: Οι κατανομές φορτίων για τα ενυδατωμένα HAsO_4^{2-} και H_2AsO_4^- ιόντα όπως αυτές υπολογίστηκαν από τη θεωρητική μέθοδο ESP. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται τα οξυγόνα, με λευκό τα υδρογόνα ενώ με μωβ τα άτομα As.....136

Εικόνα 3.66 Η κατανομή φορτίου για το ενυδατωμένο ιόν H_3AsO_4 όπως αυτή υπολογίστηκε από τη θεωρητική μέθοδο ESP. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται τα οξυγόνα, με λευκό τα υδρογόνα και με μωβ τα άτομα As.....137

Εικόνα 3.67: Ο προτεινόμενος μηχανισμός ρόφησης του As(V) από το **Al-MOF** μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων, σε ουδέτερες και όξινες συνθήκες (θετικό επιφανειακό φορτίο).....138

Εικόνα 3.68: Ο προτεινόμενος μηχανισμός χημειορόφησης του As(V) από το **Al-MOF** σε αλκαλικές συνθήκες (ουδέτερο επιφανειακό φορτίο).....138

Εικόνα 3.69: Αριστερά η αλλαγή στο φάσμα εκπομπής του αναδεδόμενου εναιωρήματος του **Al-MOF** σε άνυδρο THF ($\lambda_{exc}=350\text{ nm}$) με τη σταδιακή προσθήκη μικροποσοτήτων νερού (0.1-2.1% v/v) και δεξιά η γραμμική προσομοίωση ενός τμήματος της καμπύλης βαθμονόμησης για τη φθορισμομετρική τιτλοδότηση.....143

Εικόνα 3.70: Η προσομοίωση των φασματικών δεδομένων απόσβεσης με την εξίσωση Stern-Volmer.....143

Εικόνα 3.71: Αριστερά τα φάσματα εκπομπής του αναδεδόμενου εναιωρήματος του **Al-MOF** σε άνυδρο CH_3CN ($\lambda_{exc}=350\text{ nm}$) με την σταδιακή προσθήκη μικροποσοτήτων νερού (0.1-2.8% v/v) και δεξιά η καμπύλη βαθμονόμησης για εύρος περιεκτικότητας που διατηρείται η γραμμική συσχέτιση.....144

Εικόνα 3.72: Το διάγραμμα Stern-Volmer για την τιτλοδότηση νερού σε ξηρό CH_3CN145

Εικόνα 3.73: Αριστερά η αλλαγή στο φάσμα εκπομπής του αναδεδόμενου εναιωρήματος του **Al-MOF** σε άνυδρη EtOH ($\lambda_{exc}=350\text{ nm}$) με τη σταδιακή προσθήκη μικροποσοτήτων νερού (0.2-2.5% v/v) και δεξιά η γραμμική προσομοίωση ενός

τιμήματος της καμπύλης βαθμονόμησης για τη φθορισμομετρική τιτλοδότηση.....146

Εικόνα 3.74: Η προσομοίωση ενός τμήματος των φασματικών δεδομένων της τιτλοδότησης σε άνυδρη EtOH, με την εξίσωση Stern-Volmer.....146

Εικόνα 3.75: Αριστερά η φθορισμομετρική τιτλοδότηση εναιωρήματος του **Al-MOF** σε $pH \sim 2$ ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$) με τη σταδιακή προσθήκη διαλύματος $Cr_2O_7^{2-} \sim 0.029 \text{ mM}$, με τους αναγραφόμενους αριθμούς να αντιστοιχούν στην συνολική προστιθέμενη ποσότητα $Cr(VI)$ σε ppb και δεξιά η γραμμική προσομοίωση της καμπύλης βαθμονόμησης για τη φθορισμομετρική τιτλοδότηση.....148

Εικόνα 3.76: Το διάγραμμα Stern-Volmer για την φθορισμομετρική τιτλοδότηση ανίχνευσης με την προσθήκη διαλύματος $Cr(VI)$ σε απιονισμένο νερό, στο εναιώρημα του **Al-MOF**.....149

Εικόνα 3.77: Αριστερά η φθορισμομετρική τιτλοδότηση εναιωρήματος του **Al-MOF** σε $pH \sim 2$ ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$) με τη σταδιακή προσθήκη διαλύματος $Cr(VI) \sim 3000 \text{ ppb}$ σε εμφιαλωμένο νερό ($244 \text{ ppm } HCO_3^-$, $4.29 \text{ ppm } Cl^-$, $1.93 \text{ ppm } NO_3^-$ και $9.16 \text{ ppm } SO_4^{2-}$), με συνολική προστιθέμενη ποσότητα $0-110 \text{ ppb}$ και δεξιά η γραμμική προσομοίωση της καμπύλης βαθμονόμησης για τη φθορισμομετρική τιτλοδότηση.....149

Εικόνα 3.78: Το διάγραμμα Stern-Volmer για τη φθορισμομετρική τιτλοδότηση ανίχνευσης με την προσθήκη διαλύματος $Cr(VI)$ σε φυσικό μεταλλικό νερό.....150

Εικόνα 3.79: Αριστερά τα φάσματα εκπομπής του αναδεδυόμενου εναιωρήματος του **Al-MOF** σε $pH \sim 2$ ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$) με την σταδιακή προσθήκη διαλύματος $Cr(VI) \sim 3000 \text{ ppb}$ σε δείγμα νερού λίμνης ($0-146.2 \text{ ppb}$) και δεξιά η γραμμική προσομοίωση ενός τμήματος της καμπύλης βαθμονόμησης για την φθορισμομετρική τιτλοδότηση.....151

Εικόνα 3.80: Αριστερά η προσομοίωση ενός τμήματος των δεδομένων της τιτλοδότησης σε νερό λίμνης, με την εξίσωση Stern-Volmer και δεξιά το γράφημα με την αναλογία των εντάσεων I/I_0 το οποίο υποδεικνύει την επίδραση που έχει η παρουσία του $Cr(VI)$ στην απόσβεση σε σύγκριση με νερό λίμνης χωρίς επιμόλυνση

(όπως λήφθηκε), για προστιθέμενους όγκους των 20 και 40 μL151

Εικόνα 3.81: Αριστερά τα φάσματα εκπομπής του αναδεδυόμενου εναιωρήματος του **Al-MOF** σε $\text{pH}\sim 2$ ($\lambda_{\text{exc}}=350\text{ nm}$) με τη σταδιακή προσθήκη μικροποσοτήτων διαλύματος Cr(VI) $\sim 3000\text{ ppb}$ σε θαλασσινό νερό (0-66.69 ppb) και δεξιά η γραμμική προσομοίωση ενός τμήματος της καμπύλης βαθμονόμησης για τη φθορισμομετρική τιτλοδότηση.....152

Εικόνα 3.82: Αριστερά η προσομοίωση ενός τμήματος των δεδομένων της τιτλοδότησης σε θαλασσινό νερό, με την εξίσωση Stern-Volmer και δεξιά το γράφημα με την αναλογία των εντάσεων I/I_0 το οποίο δείχνει την επίδραση που έχει η παρουσία.....153

Εικόνα 3.83: Διάγραμμα της αναλογίας των εντάσεων I/I_0 το οποίο δείχνει την επίδραση που έχουν τα διάφορα ιόντα στο φθορισμό του **Al-MOF** συγκριτικά με το Cr(VI) , για την ίδια τιμή συγκέντρωσης στο εναιώρημα.....155

Εικόνα 3.84: Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας PET (όπου D είναι ο δότης ηλεκτρονιακής πυκνότητας και A είναι ο δέκτης ηλεκτρονιακής πυκνότητας).....156

Εικόνα 3.85: Οι κβαντικές αποδόσεις των στερεών ($\lambda_{\text{exc}}=310\text{ nm}$) μετά τη ρόφηση (μπλε χρώμα), στην ισόθερμο ρόφησης χρωμικών για συγκεντρώσεις από 50 έως 20000 ppb Cr(VI) . Με κίτρινο χρώμα απεικονίζεται η κβαντική απόδοση του **Al-MOF** όπως αυτό συντίθεται ενώ με κόκκινο αυτή του υλικού που έχει κατεργαστεί με απιονισμένο νερό για 15 λεπτά.....159

Εικόνα 3.86: Οι κβαντικές αποδόσεις του στερεού υλικού ($\lambda_{\text{exc}}=310\text{ nm}$) μετά την ανάδευση με υδατικά διαλύματα ($\text{pH}>6$) Cl^- , NO_3^- , MoO_4^- , MnO_4^{2-} , HAsO_4^{2-} και SO_4^{2-} . Με κίτρινο χρώμα απεικονίζεται η κβαντική απόδοση του **Al-MOF** όπως αυτό συντίθεται ενώ με κόκκινο χρώμα αυτή του υλικού που έχει κατεργαστεί με απιονισμένο νερό για 15 λεπτά.....160

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 3.1: Επιλεγμένα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα υλικά που αναφέρονται σε αυτήν την διατριβή. Οι συντελεστές R_{wp} και R_p εξάγονται από το <i>Le Bail refinement</i>	93
Πίνακας 3.2: Συγκριτικά οι χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης του υποκαταστάτη και του μεταλλο-οργανικού πλέγματος όπως αυτό συντίθεται και χρησιμοποιείται.....	99
Πίνακας 3.3: Συγκριτικά οι χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης του <i>Al-MOF (as synthesized)</i> και του <i>Al-MOF@PDA-Cotton</i>	115
Πίνακας 3.4: Οι τιμές των παραμέτρων και των συντελεστών οι οποίες υπολογίστηκαν από την προσομοίωση των δεδομένων ρόφησης με τα δύο θεωρητικά μοντέλα.....	119
Πίνακας 3.5: Τα αποτελέσματα των θεωρητικών προσομοιώσεων για την ισόθερμη ρόφησης $Cr_2O_7^{2-}$ του <i>Al-MOF</i> ($pH \sim 3$), με τα θεωρητικά μοντέλα <i>Langmuir</i> , <i>Langmuir-Freundlich</i> και <i>Freundlich</i>	123
Πίνακας 3.6: Οι τιμές των μέσων τυπικών αποκλίσεων του αρχικού εναιωρήματος, <i>LOD</i> και <i>LOQ</i> και τα δεδομένα γραμμικής προσαρμογής της καμπύλης βαθμονόμησης και της εξίσωσης <i>Stern-Volmer</i> για την ανίχνευση νερού σε οργανικούς διαλύτες.....	139
Πίνακας 3.7: Οι τιμές των μέσων τυπικών αποκλίσεων του αρχικού αιωρήματος, <i>LOD</i> και <i>LOQ</i> και τα δεδομένα γραμμικής προσαρμογής της καμπύλης βαθμονόμησης και της εξίσωσης <i>Stern-Volmer</i> στις τιτλοδοτήσεις ανίχνευσης <i>Cr(VI)</i>	140
Πίνακας 3.8: Οι τιμές των μέσων τυπικών αποκλίσεων του αρχικού αιωρήματος, <i>LOD</i> και <i>LOQ</i> και τα δεδομένα γραμμικής προσαρμογής της καμπύλης βαθμονόμησης και της εξίσωσης <i>Stern-Volmer</i> για τις τιτλοδοτήσεις προσδιορισμού NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} και <i>As(V)</i>	147

Πίνακας 3.9: Επιλεγμένα χαρακτηριστικά των MOFs που έχουν μελετηθεί για την ρόφηση $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, συγκριτικά με το Al-MOF (NA: not available).....	154
Πίνακας 3.10: Επιλεγμένα χαρακτηριστικά των MOFs που έχουν μελετηθεί για την ρόφηση HAsO_4^{2-} , συγκριτικά με το Al-MOF (NA: not available).....	155
Πίνακας 3.11: Επιλεγμένα χαρακτηριστικά των MOFs που έχουν μελετηθεί για την αντίχρευση Cr(VI) σε απιονισμένο νερό και σε πραγματικά δείγματα, συγκριτικά με το Al-MOF (NA: not available).....	157
Πίνακας 3.12: Επιλεγμένα χαρακτηριστικά των MOFs που έχουν μελετηθεί για την αντίχρευση H_2O σε οργανικούς διαλύτες, συγκριτικά με το Al-MOF (NA: not available).....	158

II. Ευχαριστίες

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

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Αναπληρωτή Καθηγητή Εμμανουήλ Μάνο, για την εμπιστοσύνη που επέδειξε στο πρόσωπο μου σχετικά με την εκπόνηση της συγκεκριμένης εργασίας, αλλά και για την πολύτιμη βοήθειά του στη επίβλεψη, την επιστημονική καθοδήγηση, το αμέριστο ενδιαφέρον του και πάνω από όλα την άριστη συνεργασία.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τους αναπληρωτές Καθηγητές Δημοσθένη Γκιώκα και Γεράσιμο Μαλανδρίνο, οι οποίοι δέχθηκαν να συμμετάσχουν στην αξιολόγηση της εργασίας μου.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα επίσης να απευθύνω στον Καθηγητή Γεράσιμο Αρματά και τον κ. Ευάγγελο Αντρέου του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης για τις μετρήσεις πορωσιμετρίας, θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM-EDS), όπως και στον Καθηγητή Αναστάσιο Τασιόπουλο του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου για τις μετρήσεις Περίθλασης Ακτίνων-X Σκόνης Μεταβλητής Θερμοκρασίας.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου στο εργαστήριο, Σοφία Ριζογιάννη, Πέτρο Γεωργιανό και τη Δρ. Σοφία Ράπτη για την εξαιρετική συνεργασία και την καλή επικοινωνία. Θερμές ευχαριστίες ωστόσο, θα ήθελα να απευθύνω στη Δρ. Αναστασία Πουρνάρα, για την πολύτιμη στήριξη και βοήθεια της στην εκπόνηση της παρούσας διατριβής.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους φίλους μου, στη σύντροφό μου και ιδιαίτερα στην οικογένειά μου, στη στήριξη της οποίας οφείλω και τη διαδρομή των σπουδών μου μέχρι και σήμερα.

III. Περίληψη

Τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω του φαινομένου της αστικοποίησης και της απότομης αύξησης των βιομηχανικών δραστηριοτήτων, επιβλαβείς ρύποι και καρκινογόνες ενώσεις απελευθερώνονται καθημερινά στο περιβάλλον και στα υπόγεια ύδατα. Τα βαρέα μέταλλα αντιπροσωπεύουν μερικούς από τους πιο γνωστούς ρυπαντές, με πολλές χώρες (κυρίως αναπτυσσόμενες) να αντιμετωπίζουν σοβαρά προβλήματα με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο πόσιμο νερό. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα τοξικών μεταλλοϊόντων είναι τα As(V) και Cr(VI), που παρουσιάζουν έντονη καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο δράση. Μία εξελισσόμενη τάξη υβριδικών υλικών, τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα (MOFs), αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την αντιμετώπιση του διογκούμενου αυτού ζητήματος, συνδυάζοντας ιδιότητες ρόφησης και ανίχνευσης.

Στην παρούσα διατριβή, περιγράφονται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός ενός καινούριου MOF Al³⁺, του [Al(OH)(PATP)]·0.4DMF·0.1HCl·0.95H₂O ή Al-MOF (as synthesized). Το Al-MOF παρουσίασε εξαιρετικά γρήγορη και εκλεκτική ικανότητα ρόφησης As(V) από υδατικά διαλύματα διαφόρων pH, όπως αποκάλυψαν τα πειράματα ρόφησης διαλείποντος έργου. Επίσης, το MOF ακινητοποιήθηκε σε βαμβακερό ύφασμα με επικάλυψη πολυντοπαμίνης και το ακινητοποιημένο MOF έδειξε εξαιρετική αποτελεσματικότητα για την απομάκρυνση As(V) υπό συνθήκες συνεχούς ροής.

Επιπρόσθετα, το Al-MOF αποτελεί έναν υποσχόμενο αισθητήρα ανίχνευσης Cr(VI) σε «πραγματικά» δείγματα νερού, ο οποίος χαρακτηρίζεται από υψηλή ευαισθησία και εκλεκτικότητα, με το Cr(VI) να ανιχνεύεται επιτυχώς σε συγκεντρώσεις αρκετά μικρότερες από τα επιτρεπόμενα όρια (<50 ppb). Παράλληλα, το Al-MOF διαθέτει και υψηλές ροφητικές ικανότητες για τα CrO₄²⁻ και Cr₂O₇²⁻ συνδυάζοντας γρήγορη κινητική και σχετικά καλή εκλεκτικότητα.

Τέλος, το Al-MOF αποδείχθηκε και ένας αποτελεσματικός αισθητήρας ανίχνευσης νερού σε άνυδρους διαλύτες (LOD <0.25% v/v). Έτσι, το νέο MOF καθίσταται ένα πολυλειτουργικό υλικό με μία πληθώρα πιθανών εφαρμογών, όπως η περιβαλλοντική απορρύπανση και η επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων, η χημική ανάλυση και ο προσδιορισμός νερού στα βιοκαύσιμα.

IV. Abstract

In recent decades, due to the phenomenon of urbanization and the rapid growth of industrial activities, harmful pollutants and carcinogenic compounds are released daily into the environment and groundwater. Heavy metals represent some of the most well-known pollutants, with many countries (mainly developing) facing serious problems with high concentrations of heavy metals in drinking water. Representative examples of toxic metal are As(V) and Cr(VI), which show strong carcinogenic and mutagenic activity. An evolving class of hybrid materials, Metal-organic Frameworks (**MOFs**), holds great promise to confront this expanding problem, combining both sorption and sensing properties.

In the present dissertation, the synthesis and characterization of a new **MOF** Al^{3+} , **[Al(OH)(PATP)]·0.4DMF·0.1HCl·0.95H₂O** or **Al-MOF (as synthesized)** are described. **Al-MOF** showed an extremely fast and selective sorption of As(V) from aqueous solutions of various pH, as revealed by batch sorption studies. Furthermore, the **MOF** was immobilized on a cotton substrate coated with polydopamine and the immobilized **MOF** was highly effective in removing As(V) under continuous flow conditions.

In addition, **Al-MOF** is a promising sensor for detecting Cr(VI) in real water samples, characterized by high sensitivity and selectivity, with Cr(VI) being successfully detected at concentrations well below the acceptable limits (<50 ppb). At the same time, **Al-MOF** has high sorption capacities for CrO_4^{2-} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ combining fast kinetics and relatively good selectivity.

Finally, **Al-MOF** was proved to be an effective water sensor in anhydrous solvents (LOD <0.25% v/v). Thus, the new **MOF** was demonstrated to be a multifunctional material with a multitude of possible applications, such as environmental remediation and industrial wastewater treatment, chemical analysis and water determination in biofuels.

1. Εισαγωγή

1. Εισαγωγή

1.1 Στόχοι της Παρούσας Διατριβής

Η επιμόλυνση του υδροφόρου ορίζοντα από τα τοξικά απόβλητα των βιομηχανικών διεργασιών αποτελεί ένα μείζων περιβαλλοντικό ζήτημα το οποίο καθορίζει την ποιότητα ζωής ενός μεγάλου τμήματος του παγκόσμιου πληθυσμού. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τοξικών ρύπων είναι τα ιόντα βαρέων μετάλλων όπως το Cr(VI) και το As(V), τα οποία απελευθερώνονται στα οικοσυστήματα κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και σπανιότερα από περιβαλλοντικούς παράγοντες.[1–3] Αμφότερα είναι εξαιρετικά επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία και την πανίδα, δημιουργώντας καρκινογενέσεις, μεταλλάξεις και χρόνια νευρολογικά προβλήματα.[2,4,5] Επομένως, η αποτελεσματική απομάκρυνση των ρυπαντών αυτών καθίσταται επιτακτική.

Μία πληθώρα ροφητικών υλικών έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια με αυτόν τον σκοπό, με μία κατηγορία αυτών να έχει εμφανιστεί τις τελευταίες 2 δεκαετίες. Αυτή η κατηγορία είναι τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα ή **MOFs**, υλικά τα οποία διαθέτουν πολλά χαρακτηριστικά για την επίτευξη του στόχου αυτού.[3,6] Η απορρόπηση στα **MOFs**, βασίζεται κυρίως στη διεργασία ρόφησης-ιοντοανταλλαγής, η οποία μπορεί εύκολα να ενισχυθεί μέσω: α) της στοχευμένης σύνθεσης πλεγμάτων με καθορισμένες ιδιότητες και β) της μετασυνθετικής τροποποίησής τους η οποία αποσκοπεί στην ενσωμάτωση διαφόρων λειτουργικών ομάδων, προσδίδοντας έτσι καινοτόμες ιδιότητες. Επίσης, τα **MOFs** διαθέτουν μερικά σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως οι αποδοτικές και φιλικές προς το περιβάλλον συνθετικές πορείες και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης.[6–8]

Τα **MOFs** που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία με ικανότητα απομάκρυνσης As (V), είναι πολύ περιορισμένα. Συγκριτικά με το As(V) το Cr(VI) έχει μελετηθεί εκτενέστερα με πολλά μεταλλο-οργανικά ροφητικά να έχουν αναπτυχθεί και δοκιμαστεί για στοχευμένη και εκλεκτική ρόφηση. Πέραν της ρόφησης πρόσφατα έχουν συντεθεί και πολλά **MOFs** με ιδιότητες ανίχνευσης βαρέων μετάλλων μέσω φθορισμού, μεταξύ αυτών και των ιόντων Cr(VI), καθώς αποτελούν δέκτες ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Υλικά τα οποία συνδυάζουν την εξίσου σημαντική ιδιότητα ανίχνευσης, παράλληλα με τη ρόφηση, δεν συναντώνται ιδιαίτερα συχνά στη βιβλιογραφία.

Σε πρόσφατη δημοσιευμένη εργασία της ερευνητικής ομάδας του εργαστηρίου αναφέρθηκε ένα πολυλειτουργικό **MOF** Zr^{4+} (MOR-2) βασισμένο στο δικαρθοξυλικό υποκαταστάτη 2-((pyridin-2-ylmethyl)amino)-terephthalic acid (PATPH₂). Το υλικό αυτό διαθέτει εξαιρετικές ιδιότητες ρόφησης και ανίχνευσης Cr(VI).[9] Στηριζόμενοι σε αυτά τα δεδομένα πρωταρχικός στόχος της διατριβής ήταν η αξιοποίηση του συγκεκριμένου υποκαταστάτη σε συνδυασμό με το αργίλιο (Al^{3+}) με σκοπό τη δημιουργία ενός νέου πολυμερούς (**Al-MOF**) ως αισθητήρα ανίχνευσης Cr(VI) με επιπρόσθετες ροφητικές ιδιότητες. Η ρόφηση αρσενικού αποτέλεσε δευτερεύοντα στόχο καθώς τα **MOFs** με βάση το αργίλιο που είχαν δοκιμαστεί μέχρι προσφάτως, ήταν ελάχιστα και δεν ήταν ξεκάθαρο το πως θα αλληλεπιδράσουν τα ιόντα As(V) με το νέο πλέγμα και τον υποκαταστάτη.

Συγκεκριμένα στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή έλαβε χώρα η σύνθεση και ο εκτενής χαρακτηρισμός του $[Al(OH)(PATP)] \cdot 0.4DMF \cdot 0.1HCl \cdot 0.95H_2O$ ή **Al-MOF (as synthesized)**, που αποτελεί δομικό ανάλογο της ένωσης MIL-53. Το στάδιο του χαρακτηρισμού ήταν πολύ σημαντικό για τον προσδιορισμό των δομικών χαρακτηριστικών, της καθαρότητας και της σταθερότητας που επιδεικνύει το νέο **MOF** σε διάφορες συνθήκες, πριν τη διερεύνηση των φωτοφυσικών και ροφητικών του ιδιοτήτων. Το αργίλιο επιλέχθηκε για δύο λόγους, πρώτον για τις ενισχυμένες φωτοφυσικές ιδιότητες που διαθέτουν τα σύμπλοκα και τα πλέγματα βασισμένα σε Al^{3+} συγκριτικά με το Zr^{4+} και δεύτερον λόγω της μεγάλης ποικιλίας των πλεγμάτων Al^{3+} που έχουν απομονωθεί με διάφορους τροποποιημένους δικαρθοξυλικούς υποκαταστάτες. Για λόγους σύγκρισης απομονώθηκε το **Al-MOF** στην αποπρωτονιωμένη του μορφή και επίσης πραγματοποιήθηκε και η σύνθεση του **Al-MOF** υδροθερμικά, μια συνθετική πορεία που είναι περιβαλλοντικά φιλική.

Ένας ακόμη στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η εφαρμογή των ιδιοτήτων ρόφησης του νέου πλέγματος σε πειράματα συνεχόμενης ροής με σκοπό την προσομοίωση των πραγματικών συνθηκών που πραγματοποιείται η απορρύπανση. Δυστυχώς λόγω της πολύ λεπτόκοκκης φύσης του υλικού ήταν αδύνατη η διεξαγωγή πειραμάτων σε ιοντοανταλλακτική στήλη. Για το λόγο αυτό δοκιμάστηκε η ενσωμάτωση του υλικού σε κάποιο υπόστρωμα ώστε να εφαρμοστεί πιο εύκολα σε διεργασίες συνεχόμενης ροής. Έτσι δοκιμάστηκε η ακινητοποίηση του υλικού πάνω σε βαμβακερό υπόστρωμα με επικάλυψη πολυντοπαμίνης. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή και

αποτελεσματική διότι οι λειτουργικές ομάδες της ντοπαμίνης έχουν την τάση να δεσμεύουν τα μεταλλικά ιόντα οδηγώντας έτσι τη σύνθεση του **Al-MOF** επάνω στο υπόστρωμα ή **Al-MOF@PDA-Cotton**. Το τροποποιημένο ύφασμα δοκιμάστηκε για ρόφηση As(V) υπό ροή σε σύριγγα με πολύ ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Επίσης, μελετήθηκε για δέσμευση As(V) και Cr(VI) σε πειράματα διαλείποντος έργου όπως και το στερεό υλικό.

Κατά τον χαρακτηρισμό και τη μελέτη των ιδιοτήτων φωταύγειας των υλικών προέκυψε ένα ενδιαφέρον αποτέλεσμα, συγκεκριμένα η απόσβεση στη φωταύγεια του νέου **Al-MOF** παρουσία υγρασίας. Γνωρίζοντας τη σημασία της ανίχνευσης των υπολειμμάτων νερού στα βιοκαύσιμα (όπως EtOH), στα αντιδραστήρια και στους οργανικούς διαλύτες οδηγηθήκαμε στη μελέτη των ιδιοτήτων ανίχνευσης H₂O του υλικού σε άνυδρους οργανικούς διαλύτες μεταξύ των οποίων και η αιθανόλη.

Τα αποτελέσματα της εργασίας έδειξαν πως το **Al-MOF** αποτελεί έναν πολύ αποτελεσματικό αισθητήρα ανίχνευσης Cr(VI) ακόμα και σε «πραγματικά» δείγματα νερού (εμφιαλωμένο νερό, νερό λίμνης και θάλασσας) και παράλληλα διαθέτει εκλεκτική ικανότητα ρόφησης CrO₄²⁻ και Cr₂O₇²⁻ με ροφητικές ικανότητες σε υψηλά πλαίσια συγκριτικά με την βιβλιογραφία. Όσον αφορά τη ρόφηση As(V) το **Al-MOF** αποδείχθηκε εξαιρετικός ροφητής με πολύ υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης ακόμα και υπό την παρουσία μεγάλης περίσσειας ανταγωνιστικών ιόντων. Η παρατηρούμενη ροφητική ικανότητα, **134 mg HAsO₄²⁻/g Al-MOF**, είναι η δεύτερη μεγαλύτερη που έχει παρατηρηθεί σε **MOFs**. Τέλος, για την ανίχνευση H₂O, τα αποτελέσματα για το **Al-MOF** ήταν εξίσου ικανοποιητικά, με τα όρια ανίχνευσης να είναι μικρότερα από 0.25% v/v σε περιεκτικότητα νερού.

Με σκοπό την καλύτερη κατανόηση των επιμέρους στόχων της συγκεκριμένης διατριβής, στην εισαγωγή που ακολουθεί, θα γίνει αναφορά στη ρύπανση των υδάτινων πόρων και στα ιόντα Cr(VI) και As(V). Επίσης θα παρουσιαστούν αναλυτικά οι ιδιότητες, οι εφαρμογές και τα δομικά χαρακτηριστικά των **MOFs** αλλά και η κατηγορία πλεγμάτων MIL-53. Τέλος θα γίνει μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση για μερικά από τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα που διαθέτουν ιδιότητες ρόφησης As(V) και Cr(VI) αλλά και για **MOFs** με ιδιότητες ανίχνευσης Cr(VI) και υγρασίας.

1.2 Ρύπανση Υδάτων από Βαρέα Μέταλλα

Η μόλυνση των υδάτινων πόρων από τοξικούς ρύπους αποτελεί μια σημαντική αιτία παγκόσμιας ανησυχίας. Με τη σταδιακή αύξηση της παγκόσμιας βιομηχανικής δραστηριότητας, επιβλαβείς ενώσεις και μεταλλικά ιόντα, τα οποία συνήθως είναι καρκινογόνα και ιδιαίτερα επικίνδυνα, απελευθερώνονται συνεχώς στο περιβάλλον.[1] Τα ιόντα των βαρέων μετάλλων, όπως As^{5+} , Cr^{6+} κλπ., αποτελούν ορισμένους από τους βασικότερους ρυπαντές των υδάτινων πόρων και μπορεί να προέρχονται από ένα ευρύ φάσμα φυσικών και ανθρωπογενών πηγών. Τα βαρέα μέταλλα είναι εξαιρετικά τοξικά, ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ppb ή parts per billion), επειδή έχουν την τάση να βιοσυσσωρεύονται.[4] Με τον όρο βιοσυσσώρευση περιγράφεται το φαινόμενο της αύξησης της συγκέντρωσης μιας χημικής ουσίας σε έναν οργανισμό με την πάροδο του χρόνου, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο περιβάλλον. Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να εισέλθουν στον υδροφόρο ορίζοντα από βιομηχανικά και καταναλωτικά απόβλητα, ή ακόμη και μέσω της όξινης βροχής η οποία αφού έρθει σε επαφή με το έδαφος απελευθερώνει αυτά τα μεταλλοϊόντα σε λίμνες, ποτάμια και υπόγεια ύδατα. Η τοξικότητά τους μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρές βλάβες στη λειτουργία του νευρικού συστήματος, ψυχικές και διανοητικές δυσλειτουργίες, προβλήματα σε πολλαπλά ζωτικά όργανα, καρκίνο και σπανιότερα στο θάνατο.[5] Είναι λοιπόν ζωτικής σημασίας η ανάπτυξη αποτελεσματικών και προσιτών στρατηγικών, τόσο για τον προσδιορισμό όσο και για την απομάκρυνση των ειδών αυτών από το νερό.

Τις τελευταίες δεκαετίες, διάφορες μέθοδοι όπως η φωτοκατάλυση, η καταβύθιση, η κροκίδωση και η οξειδοαναγωγή έχουν εφαρμοστεί με σκοπό την εξάλειψή τους.[10] Ωστόσο, αυτές οι προσεγγίσεις είναι συχνά αναποτελεσματικές και θέτουν μερικούς σημαντικούς περιορισμούς. Η μέθοδος της ρόφησης-ιοντοανταλλαγής κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος στον τομέα επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων. Οι οργανικές ρητίνες και τα ανόργανα υλικά έχουν διερευνηθεί για τις ιοντοανταλλακτικές-ροφητικές τους ιδιότητες. Παρ' όλα αυτά, τέτοια συμβατικά υλικά υπέφεραν εξίσου από αρκετά μειονεκτήματα όπως, η δυνατότητα αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης (οργανικές ρητίνες), η αργή κινητική ρόφησης και η περιορισμένη εκλεκτικότητα (ζεόλιθοι και άργιλοι) και η σχετικά χαμηλή θερμική και χημική σταθερότητα (ρητίνες). Κατά συνέπεια, είναι απαραίτητη η ανάπτυξη καινοτόμων ροφητικών υλικών ώστε να ξεπεραστούν αυτοί οι περιορισμοί. Ροφητικά

υλικά που να πληρούν αυτά τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και με ιδιότητες αντίχλησης πέραν της ρόφησης ρύπων είναι περιορισμένα.[3,4,6]

1.2.1 Αρσενικό, As(V)

Όντας το εικοστό πιο άφθονο ιχνοστοιχείο στον φλοιό της γης, το αρσενικό (As) είναι συστατικό σε περίπου 245 ορυκτά είδη, τα οποία είναι κυρίως μεταλλεύματα και μεταξύ άλλων περιέχουν θείο, χαλκό, νικέλιο, μόλυβδο και άλλα μέταλλα. Το αρσενικό χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορους τομείς όπως τα ηλεκτρονικά είδη, η γεωργία, η θερμοηλεκτρική ενέργεια, η μεταλλουργία και η ιατρική. Αυτές οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες συμβάλλουν σημαντικά στην απελευθέρωσή του στα οικοσυστήματα, σε συνδυασμό με την απελευθέρωσή του από φυσικές γεωλογικές πηγές, όπως με τη διάβρωση βράχων οι οποίοι περιέχουν αρσενικό και μέσω των ηφαιστειακών δραστηριοτήτων.[2] Το αρσενικό παρουσιάζει μεγάλη κινητικότητα στο περιβάλλον η οποία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μητρική μορφή των ορυκτών του και την οξειδωτική του κατάσταση. Στο νερό το αρσενικό υπάρχει κυρίως ως ανόργανα οξο-υδρόξυ ανιόντα και κυρίως επικρατούν οι εξής δύο οξειδωτικές του καταστάσεις, As(III) ή Αρσενικόδη και As(V) ή Αρσενικά. Η τρισθενής οξειδωτική του κατάσταση είναι περισσότερο τοξική και δυσκολότερο να απομακρυνθεί από την αντίστοιχη πενταθενή.

Το αρσενικό είναι εξαιρετικά επικίνδυνο για όλες τις μορφές ζωής. Σε αναγνώριση του σοβαρού κινδύνου που διατρέχει η ανθρώπινη υγεία λόγω της παρατεταμένης έκθεσης σε As, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας προχώρησε σε αναθεώρηση των ορίων αρσενικού στο πόσιμο νερό από 50 σε 10 $\mu\text{g/L}$ (ppb) το 1993.[11] Το 2012 υπολογίστηκε ότι πάνω από 200 εκατομμύρια άνθρωποι σε όλο τον πλανήτη κινδύνευαν να καταναλώσουν πόσιμο νερό που περιείχε συγκεντρώσεις αρσενικού μεγαλύτερες των 10 ppb.[12] Χρόνια έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις As αυξάνει τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου (π.χ. προστάτη, πνεύμονες, νεφροί) αλλά και σημαντικών δερματολογικών, νευρολογικών ή μεταλλαξιογόνων επιπλοκών.[2,5] Επομένως, είναι ζωτικής σημασίας να ελαχιστοποιηθούν οι συγκεντρώσεις αρσενικού στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα.

Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές απορρύπανσης περιλαμβάνουν καθίζηση, πήξη-κροκίδωση, τεχνολογίες μεμβράνης, οξείδωση και ιοντοανταλλαγή-ρόφηση. Η τελευταία αποτελεί ίσως την πιο αποτελεσματική, απλή και οικονομική προσέγγιση

για την κατεργασία αποβλήτων βαρέων μετάλλων. Μια ποικιλία υλικών, που κυμαίνονται από τη φυσική άμμο και τους ζεόλιθους μέχρι συνθετικά ροφητικά όπως ενεργοποιημένος άνθρακας, οργανικές ρητίνες, διάφορα τροποποιημένα οξείδια και νανοϋλικά έχουν ερευνηθεί με αυτόν το σκοπό. Την τελευταία δεκαετία πραγματοποιούνται πολλές προσπάθειες με κατεύθυνση τα μεταλλο-οργανικά πλαίσια ή **MOFs**, μια νέα κατηγορία υβριδικών υλικών, ως αποτελεσματικών ροφητών για την απομάκρυνση του αρσενικού από υδατικά διαλύματα.[2,10,12]

1.2.2 Χρώμιο , Cr(VI)

Το χρώμιο που υπάρχει στη φύση παρουσιάζει κυρίως δύο σταθερές οξειδωτικές βαθμίδες, Cr(III) και Cr(VI). Το Cr(VI) απορροφάται πολύ ευκολότερα από τους οργανισμούς συγκριτικά με το Cr(III) και για το λόγο αυτό θεωρείται πολύ πιο επικίνδυνο.[10,13] Το εξασθενές χρώμιο και οι ενώσεις του είναι γνωστό πως είναι από τις πιο καρκινογόνες και απελευθερώνονται στο περιβάλλον με την μορφή οξοανιόντων όπως CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και HCrO_4^- (χρωμικά, διχρωμικά και όξινα χρωμικά αντίστοιχα) ανάλογα την οξύτητα ή βασικότητα του υδάτινου μέσου.[3,6] Συγκριτικά με άλλους ρύπους βαρέων μετάλλων, η μόλυνση από εξασθενές χρώμιο μπορεί να πηγάζει από άφθονες δραστηριότητες λόγω της ευρείας εφαρμογής των ειδών χρωμίου σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς, όπως η βυρσοδεψία, η εξόρυξη χρωμίου, η κατασκευή κραμάτων, η επιμετάλλωση, η παραγωγή τσιμέντου, τα βιομηχανικά ψυκτικά, οι χρωστικές κ.α.[5,6,10]

Το Cr(VI) και οι ενώσεις του απορροφώνται από το ανθρώπινο σώμα κυρίως μέσω του δέρματος, της στοματικής κοιλότητας και της αναπνευστικής οδού. Στο ανθρώπινο ήπαρ, στους νεφρούς, στη σπλήνα και τα οστά παρατηρείται μεγαλύτερη συσσώρευση σε σύγκριση με τα άλλα όργανα. Γενικά, θεωρείται υπεύθυνο για την εμφάνιση πολλών μεταλλάξεων και τερατογεννήσεων, τόσο στον άνθρωπο όσο και σε άλλους έμβιους οργανισμούς, λόγω της ικανότητάς του να διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη και να δεσμεύεται στις πρωτεΐνες αλλά και στα νουκλεϊκά οξέα.[10,13] Τα αποδεκτά όρια Cr(VI) στο πόσιμο νερό ορίστηκαν στα 100 και 50 $\mu\text{g/L}$ (US-EPA και EU αντίστοιχα).[9] Ως εκ τούτου, ο αποτελεσματικός εντοπισμός και η απομάκρυνσή του αποτελεί αναγκαίο εγχείρημα.

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες τεχνικές είναι η καταβύθιση και η φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III), οι οποίες αν και υποσχόμενες στρατηγικές πάσχουν

από μερικά σοβαρά μειονεκτήματα. Η πρώτη μέθοδος συνήθως αποδεικνύεται αναποτελεσματική στη μείωση του χρωμίου κάτω από τα προαναφερθέντα όρια ασφαλείας και επίσης δημιουργεί μεγάλες ποσότητες λυματολάσπης που εμπεριέχουν το χρώμιο. Από την άλλη μεριά, η φωτοκατάλυση απελευθερώνει μεγάλες ποσότητες ιόντων Cr(III) στο διάλυμα, απαιτώντας δευτερογενή κατεργασία του διαλύματος, ή παρατηρείται ο σχηματισμός μεγάλου όγκου στερεών αποβλήτων (π.χ. $\text{Cr}(\text{OH})_3$).[3,6] Επομένως, το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί προς τα ροφητικά υλικά και τις ιοντο-ανταλλακτικές ρητίνες. Τα **MOFs**, ως καινοτόμα πορώδη υλικά, διαθέτουν αρκετά πλεονεκτήματα όπως η δυνατότητα μετασυνθετικής τροποποίησης, η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η υψηλή εκλεκτικότητα. Τα χαρακτηριστικά τους αυτά τα καθιστούν ως ιδιαίτερα υποσχόμενα υλικά για την αποτελεσματική αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος.[6,10]

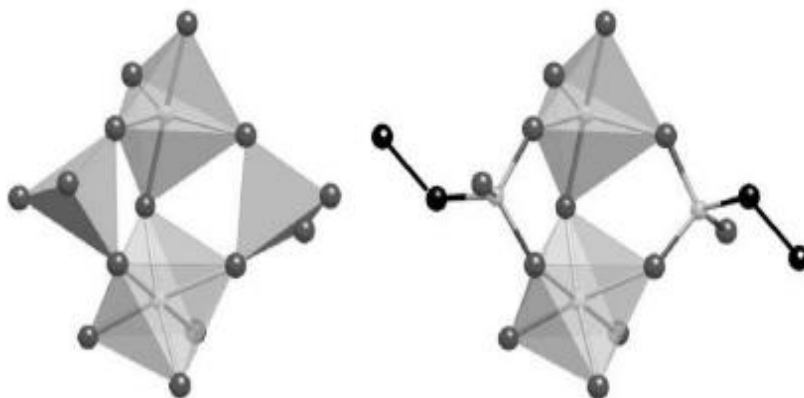
1.3 Πορώδη Υλικά

Τα πορώδη υλικά αποτελούν μια πολύ σημαντική κατηγορία στερεών με πληθώρα εφαρμογών τόσο βιομηχανικής όσο και περιβαλλοντικής σημασίας, όπως διεργασίες διαχωρισμού, αποθήκευση φυσικών πόρων, ετερογενή κατάλυση, απορρύπανση κ.α., συγκεντρώνοντας έτσι τεράστιο ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια.[14] Τα πορώδη υλικά μπορούν να οριστούν ως στερεά υλικά, τα οποία περιέχουν πόρους, δηλαδή κενούς χώρους που κατανέμονται με συγκεκριμένο τρόπο μέσα στο υλικό. Μέσα από το στόμιο των κοιλοτήτων αυτών γίνεται εφικτή η πρόσβαση στην εσωτερική επιφάνεια. Τα στερεά αυτά ταξινομούνται ανάλογα τη διάμετρο των πόρων τους σε τρεις κατηγορίες: μικροπορώδη χαρακτηρίζονται τα υλικά με μέγεθος πόρων από 0.4 έως 1.8 nm, μεσοπορώδη χαρακτηρίζονται αυτά με μέγεθος πόρων από 2 έως 50 nm και τα υλικά με μέγεθος πόρων μεγαλύτερο από 50 nm χαρακτηρίζονται ως μακροπορώδη. [14,15]

1.4 Υβριδικά Πορώδη Υλικά: Coordination Polymers (CP) και Metal-Organic Frameworks (MOFs)

Τα πορώδη υβριδικά στερεά προκύπτουν από την αντίδραση μεταξύ οργανικών και ανόργανων ειδών με σκοπό να δημιουργηθούν τρισδιάστατα πλέγματα των οποίων ο σκελετός περιέχει τόσο οργανικά όσο και ανόργανα τμήματα τα οποία συνδέονται αποκλειστικά μέσω ισχυρών δεσμών (ομοιοπολικοί δεσμοί και δεσμοί ένταξης), σε αντίθεση με την υπερμοριακή χημεία (supramolecular chemistry).[7] Μεταξύ των πιο

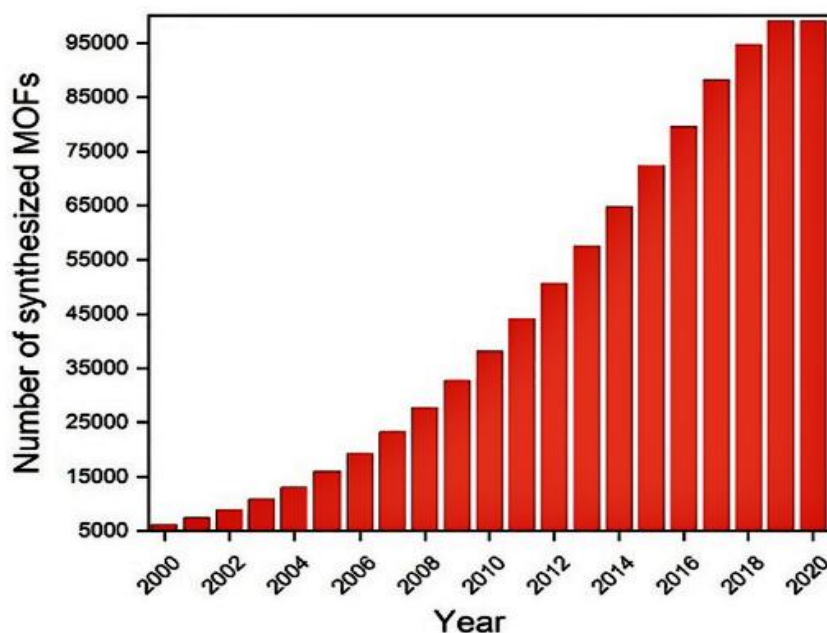
γνωστών ανόργανων πορωδών υλικών είναι οι ζεόλιθοι και οι άργιλοι οι οποίοι σχηματίζονται αποκλειστικά από ανόργανα τμήματα. Εννοιολογικά, δεν υπάρχει διαφορά μεταξύ των κλασικών ανόργανων και των υβριδικών στερεών υλικών. Πράγματι, ο τρισδιάστατος σκελετός μπορεί να περιγραφεί και για τις δύο περιπτώσεις με την εισαγωγή του όρου της δευτερεύουσας δομικής μονάδας (secondary building unit ή SBU). Ωστόσο, ενώ στο ανόργανο SBU περιέχονται μόνο τετράεδρα όπως SiO_4 , PO_4 , SO_4 και AsO_4 , (μεταλλικά κατιόντα με αριθμό ένταξης 4, 5 ή 6) στο υβριδικό SBU, τα ανιονικά είδη έχουν αντικατασταθεί από οργανικούς υποκαταστάτες (Εικόνα 1.1). Στα πρώτα υβριδικά πλέγματα με πορώδη δομή, το ανόργανο κομμάτι περιείχε είτε μεμονωμένα πολύεδρα είτε μικρές μεταλλικές πλειάδες όπως στην χημεία ένταξης.



Εικόνα 1.1: Ένα ανόργανο SBU (αριστερά) σε σύγκριση με ένα υβριδικό SBU (δεξιά). [7]

Για αυτόν το λόγο, σε αυτά τα στερεά αρχικά δόθηκε ο όρος «πολυμερή ένταξης» (**Coordination Polymers, CPs**). Ωστόσο, αρκετά σύντομα αποδείχθηκε ότι αυτά τα υβριδικά στερεά θα μπορούσαν να εμπεριέχουν ανόργανα τμήματα με μεγαλύτερη διάσταση, δημιουργώντας έτσι αλυσίδες (1D chains), στρώματα (2D layers) ακόμη και πλέγματα (3D frameworks). Ο γενικότερος όρος **Metal-Organic Frameworks** ή **MOFs** εισήχθη στη συνέχεια σε συνδυασμό με μερικά παράγωγα ακρωνύμια όπως **IRMOFs (Isorecticular MOFs)**, **MMOFs (Microporous MOFs)** **PCPs (Porous Coordination Polymers, PCPs)** με σκοπό τον προσδιορισμό ορισμένων εκ των ιδιοτήτων και των χαρακτηριστικών των ενώσεων αυτών.[7,14] Τα **MOFs** επομένως ανήκουν στη γενικότερη οικογένεια των πολυμερών ένταξης, όντας μία

υποκατηγορία τους, αν και ο εννοιολογικός διαχωρισμός τους ή μη αποτελεί ένα αμφιλεγόμενο ζήτημα για την επιστημονική κοινότητα ακόμη και σήμερα. Ο μοναδικός συνδυασμός μίας πληθώρας μεταλλικών ιόντων/πλειάδων και της απεριόριστης ποικιλίας μεταξύ των οργανικών πολυτοπικών υποκαταστατών, η δομική ποικιλομορφία και η πολυλειτουργικότητά τους ανέδειξε τα υλικά αυτά ως μία ανερχόμενη κατηγορία υβριδικών στερεών. Αυτό αποδεικνύεται μέσω του συνεχώς αυξανόμενου αριθμού δομών και δημοσιεύσεων σχετικά τα **MOFs**. [16,17]

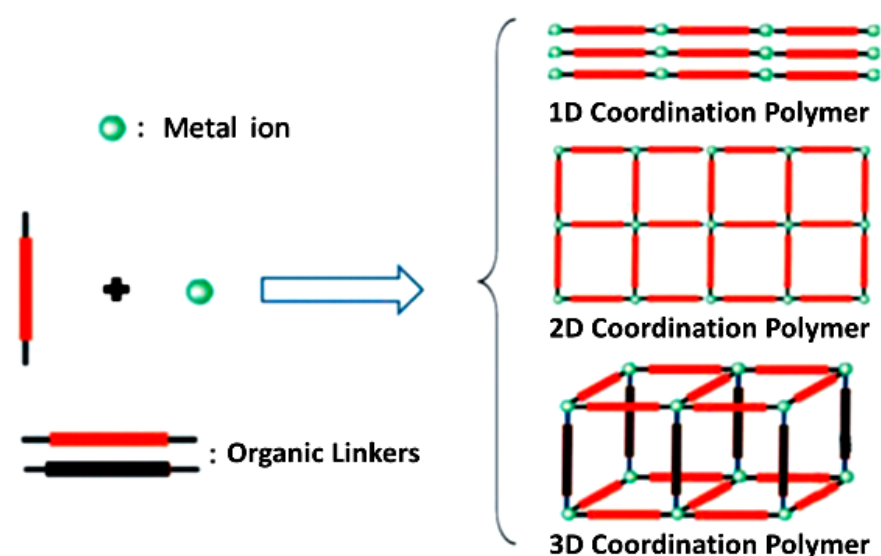


Εικόνα 1.2: Ο αριθμός των **MOFs** που αναφέρθηκαν στην Cambridge Structural Database (CSD) τα τελευταία 20 χρόνια. [18]

1.4.1 Ορισμός

Τα «πολυδιάστατα πολυμερή ένταξης», είναι κρυσταλλικά, πορώδη, υβριδικά στερεά που συντίθενται από μεταλλοϊόντα ή μεταλλικούς κόμβους (γνωστοί ως secondary building units ή SBUs) και οργανικούς υποκαταστάτες που ενώνονται στο χώρο μέσω ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων ή υπερμοριακών συνδέσεων. Τα πολυμερή αυτά εκτείνονται στο άπειρο σε μία, δύο ή και τρεις διαστάσεις (1D, 2D ή 3D, αντίστοιχα) (Εικόνα 1.3). Μια υποκατηγορία των πολυμερών ένταξης είναι τα μεταλλο-οργανικά πλεγμάτα (**MOFs**) που περιλαμβάνουν 2D και 3D κρυσταλλικά, πορώδη, υβριδικά πλέγματα τα οποία εκτείνονται στο άπειρο και κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τη δομή, την τοπολογία και τις ιδιότητες τους. [17,19] Ο όρος πολυμερές ένταξης, σύμφωνα με τον Omar M. Yaghi ενός από τους πιο καταξιωμένους επιστήμονες στον

τομέα των μεταλλο-οργανικών πολυμερών, είναι αναμφίβολα ο πιο συγκεχυμένος, καθώς υποδεικνύει απλώς την εκτεταμένη σύνδεση μετάλλων και υποκαταστατών μέσω δεσμών ένταξης χωρίς να συσχετίζει την τελική μορφή και τοπολογία του πολυμερούς. Για να κατηγοριοποιηθεί ένα στερεό ως **MOF** θα πρέπει να κατέχει τα εξής χαρακτηριστικά: άκαμπτο σκελετό, τμήματα που μπορούν να υποστούν οργανική συνθετική τροποποίηση, καλά καθορισμένη γεωμετρικά δομή και υψηλή κρυσταλλικότητα.[20]



Εικόνα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση 1D, 2D και 3D πολυμερών ένταξης.[21]

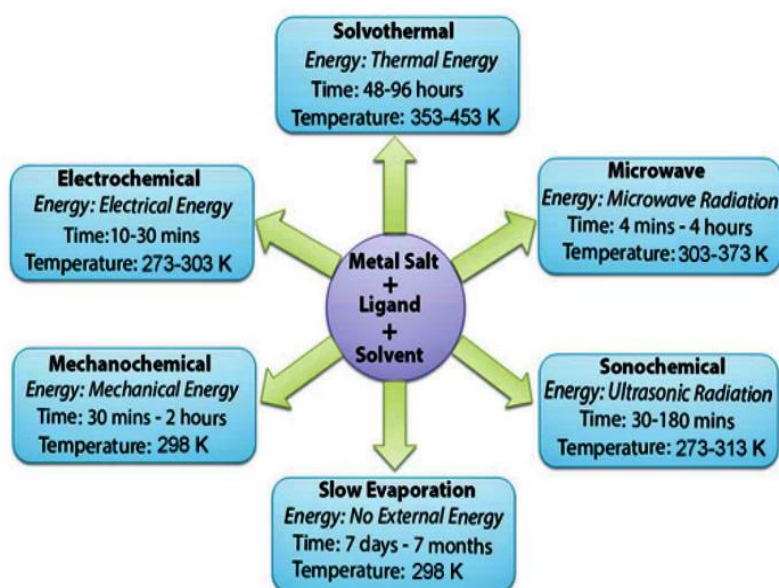
1.4.2 Μέθοδοι Σύνθεσης

Αρκετοί παράγοντες πρέπει να ληφθούν υπόψη όσον αφορά την σύνθεση των **MOFs**. Μακράν, το πιο σημαντικό είναι η διατήρηση της ακεραιότητας των δευτερευουσών δομικών μονάδων (SBUs). Η σύνθεση ενός πλέγματος προϋποθέτει τη δημιουργία ιδανικών συνθηκών, ήπιων ώστε να οδηγούν σε καθορισμένα ανόργανα δομικά τμήματα, ενώ παράλληλα διατηρείται ακέραια η διαμόρφωση και η λειτουργικότητα του οργανικού μορίου, αλλά και δραστικών ώστε να σχηματιστούν οι απαραίτητοι δεσμοί μετάλλου-υποκαταστάτη.[20] Ωστόσο, υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που πρέπει να συμπεριληφθούν όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης, η πίεση, το pH αλλά και ο διαλύτης.[8]

Παραδοσιακά, ο πρωταρχικός στόχος της σύνθεσης είναι η απομόνωση μονοκρυστάλλων υψηλής ποιότητας, με σκοπό την δομική ανάλυση του νέου **MOF**. Επομένως, η κινητική της κρυστάλλωσης πρέπει να είναι κατάλληλη για την

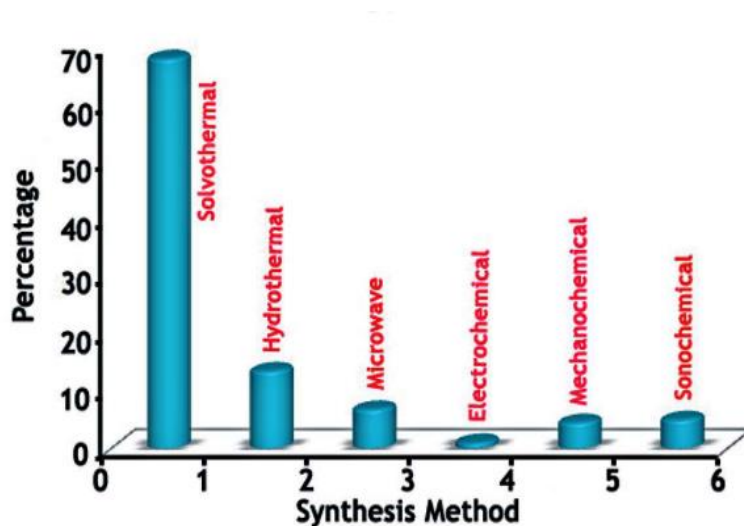
ανάπτυξη τέτοιων κρυστάλλων. Συχνά η σύνθεση των **MOFs** πραγματοποιείται με αντιδράσεις αλάτων μεταλλοϊόντων ή προσχηματισμένων μεταλλικών πλειάδων παρουσία διαφόρων πολυτοπικών υποκαταστατών. Πρέπει να υπενθυμίσουμε ότι τα **MOFs** μπορούν να προκύψουν με σχεδόν όλα τα δι-, τρι- ή τετρασθενή κατιόντα. Το αντιδρών μίγμα μπορεί επιπροσθέτως να περιέχει μία βάση για τη διευκόλυνση της αποπρωτονίωσης του υποκαταστάτη. Οι περισσότερες από τις συνθετικές πορείες είναι υγρής φάσης και η επιλογή του διαλύτη σε τέτοιες αντιδράσεις βασίζεται σε διαφορετικές πτυχές όπως η δραστηριότητα, η διαλυτότητα και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό. Εκτός από τη σύνθεση υγρής φάσης, έχουν γίνει προσπάθειες για σύνθεση σε στερεά κατάσταση, γιατί είναι πιο προσιτή και ταχύτερη, αλλά συχνά δημιουργεί σημαντικά προβλήματα στην απομόνωση μονοκρυστάλλων και στον προσδιορισμό της δομής.[7,20,22]

Συνήθως, τα **MOFs** απομονώνονται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (<250 °C). Για θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100 °C χρησιμοποιούνται οι κλασσικές μέθοδοι της χημείας ένταξης. Πάνω από τους 100 °C απαιτούνται διαλυτοθερμικές συνθήκες.[7] Υπάρχουν πολλές διαφορετικές συνθετικές προσεγγίσεις, όπως αργή εξάτμιση (slow evaporation), διαλυτοθερμική (solvothermal), ηλεκτροχημική (electrochemical), μηχανοχημική (mechanochemical), θέρμανση υποβοηθούμενη από μικροκύματα ή υπέρηχους (microwave και sonochemical).[8] Οι σημαντικότερες μέθοδοι σύνθεσης απεικονίζονται συνοπτικά στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 1.4: Συνοπτικά οι συνθήκες και στρατηγικές απομόνωσης των **MOFs**. [22]

Η μέθοδος που έχει κυριαρχήσει είναι η διαλυτοθερμική (solvothermal) (Εικόνα 1.5). Είναι σύνθεση σε κλειστά συστήματα, σε θερμοκρασίες από 80 έως 250 °C και υπό αυτογενή πίεση (η πίεση η οποία δημιουργείται από τους ατμούς του διαλύτη). Χρησιμοποιούνται αυτόκλειστες συσκευές ή γυάλινα φιαλίδια που κλείνονται ερμητικά με πώματα. Στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες με υψηλό σημείο βρασμού. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν το H₂O (υδροθερμική), αλκοόλες όπως MeOH και EtOH, DMF, DMA, CH₃CN, πυριδίνη κ.α. Συχνά επιλέγονται μίγματα διαλυτών, ώστε να ξεπεραστούν ζητήματα τα οποία σχετίζονται με την διαφορετική διαλυτότητα των αντιδραστηρίων. Ο χρόνος αντίδρασης συνήθως δεν υπερβαίνει τις 24 ώρες, αλλά σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να διακυμανθεί από μερικές ημέρες έως και μία εβδομάδα.[20,22]



Εικόνα 1.5: Ενδεικτική απεικόνιση του ποσοστού των *MOFs* που συντέθηκαν μέσω διαφορετικών συνθετικών πορειών.[22]

Παρακάτω περιγράφονται τα βασικά πλεονεκτήματα της διαλυτοθερμικής μεθόδου:

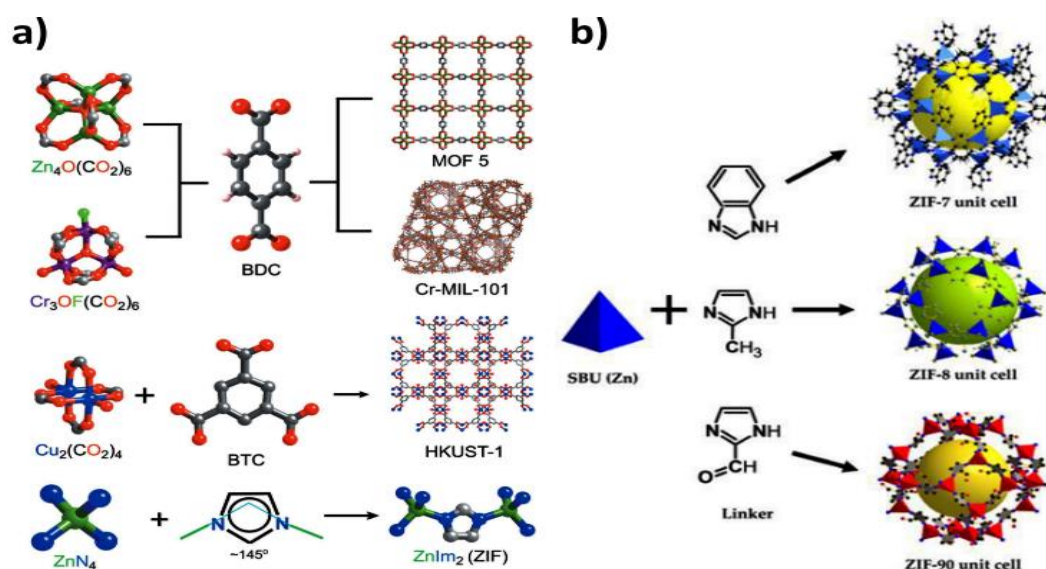
- Χρήση ενδιάμεσων θερμοκρασιών (80-250 °C)
- Αύξηση της διαλυτότητας των αντιδραστηρίων λόγω υψηλής θερμοκρασίας/πίεσης
- Οι ιδιότητες του νερού αλλάζουν (μείωση πολικότητας και ιξώδους)
- Απομόνωση ασταθών ενώσεων (κινητικά ενδιάμεσα)
- Απομόνωση ενώσεων με ασυνήθιστες δομές

- Απομόνωση πορωδών ενώσεων
- Σχηματισμός κρυστάλλων πολύ καλής ποιότητας

1.4.3 Δομικά Χαρακτηριστικά των MOFs

1.4.3.1 SBUs

Τα **MOFs** αναπτύσσονται από τη συναρμολόγηση δύο βασικών δομικών τμημάτων: των μεταλλικών ιόντων ή πλειάδων, που ονομάζονται επίσης δευτερεύουσες δομικές μονάδες (SBUs), και των οργανικών υποκαταστατών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ποικίλων δομικών πλεγμάτων με πορώδη υφή.[20,23] Μερικές από τις πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες των **MOFs** προκύπτουν από τα εγγενή χαρακτηριστικά της σφαίρας ένταξης των SBUs. Για παράδειγμα ορισμένα SBUs διαθέτουν μεταλλικά ιόντα με έως και τέσσερις κενές θέσεις ένταξης. Έτσι, εισάγοντας διάφορα μεταλλικά κέντρα, προκύπτει άμεση αναδιαμόρφωση των SBUs, επιφέροντας νέες ιδιότητες στο υλικό.[24] Πρόσφατα αποδείχθηκε ότι η γεωμετρία που υιοθετεί το SBU εξαρτάται όχι μόνο από τον επιλεγμένο συνδυασμό μετάλλου και υποκαταστάτη, αλλά και από τη μοριακή αναλογία αυτών, τον διαλύτη και την πηγή των αντισταθμιστικών ιόντων.[25] Στην επόμενη εικόνα παρατίθενται οι δομικές μονάδες και οι υποκαταστάτες μερικών από τα πιο γνωστά **MOFs**. Επίσης διαφορετικά πλέγματα μπορούν να συντεθούν από το ίδιο SBU και διαφορετικούς οργανικούς υποκαταστάτες.

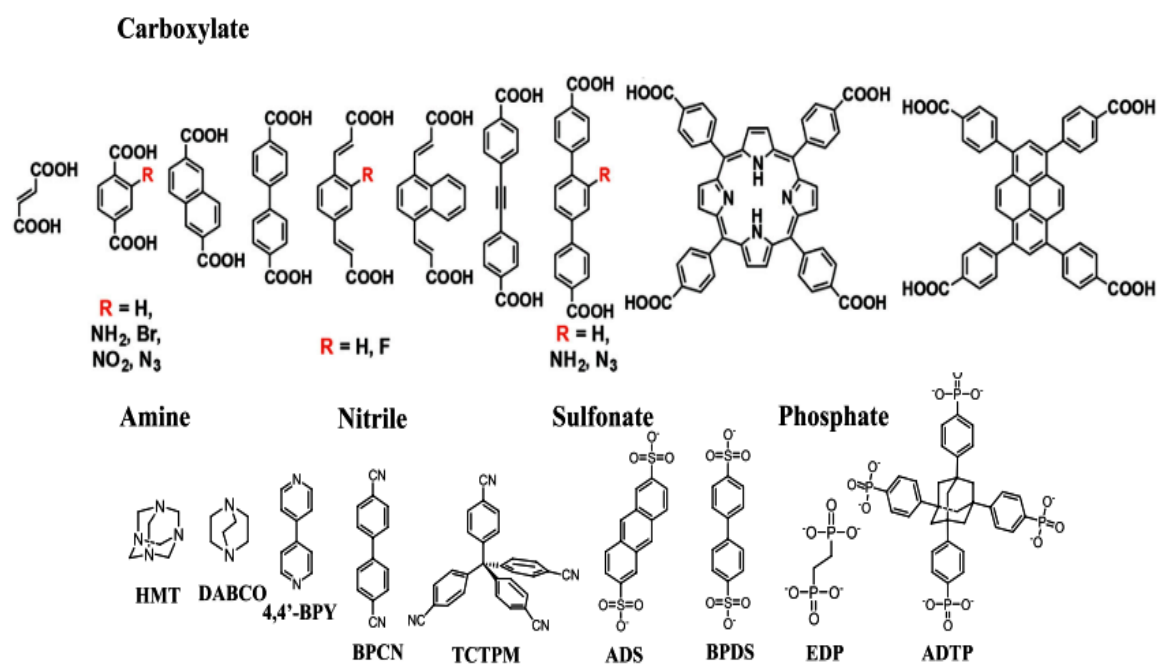


Εικόνα 1.6: a) Χαρακτηριστικά παραδείγματα δομικών πλειάδων και υποκαταστατών των MOF-5, Cr-MIL-101, HKUST-1 και ZIF-8. b) Ανάπτυξη διαφορετικών πλεγμάτων τύ-που ZIF από την ίδια δομική μονάδα.[22,23]

Οι υποκαταστάτες και τα SBUs μπορούν να τροποποιηθούν ώστε να ελεγχθεί το περιβάλλον στο πορώδες του MOF, που καθορίζει και τις αλληλεπιδράσεις του πλέγματος με τα ροφημένα μόρια επιτρέποντας την αξιοποίηση των MOFs σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Με την κατάλληλη επιλογή του μεταλλικού ιόντος και του οργανικού υποκαταστάτη, διαμορφώνονται καθορισμένες διαστάσεις και μέγεθος πόρων. Επομένως, οι απεριόριστοι συνδυασμοί που μπορούν να προκύψουν, οδηγούν σε έναν τεράστιο αριθμό διαφορετικών δομών, χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων.[23]

1.4.3.2 Οργανικοί Υποκαταστάτες

Το οργανικό κομμάτι είναι αναμφισβήτητα ένας σπουδαίος παράγοντας στη σύνθεση των MOFs και η συμπεριφορά ένταξης των υποκαταστατών είναι το κλειδί για τη δημιουργία πλεγμάτων εξαιρετικής αρχιτεκτονικής. Τα δομικά χαρακτηριστικά του πλέγματος εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τα χαρακτηριστικά του υποκαταστάτη (γωνίες δεσμών, γεωμετρία, μήκος, ογκώδεις ομάδες, χειρομορφία κ.λπ.) τα οποία παίζουν καθοριστικό ρόλο στην διαμόρφωση του προκύπτον πλέγματος.[22,25,26]



Εικόνα 1.7: Ενδεικτικά παραδείγματα οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό MOFs.[27,28]

Οι οργανικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση των MOFs συχνά περιέχουν τουλάχιστον μία λειτουργική ομάδα, η οποία μπορεί να είναι ένα καρβοξύλιο, μια φωσφονική ομάδα, μία σουλφονική ομάδα, μια αμινομάδα ή ένα

νιτρίλιο. Μόρια με ένα ή περισσότερα άτομα δότες N- ή O- χρησιμοποιούνται συχνότερα ως οργανικοί υποκαταστάτες.[8,27] Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα υποκαταστατών φαίνεται στην Εικόνα 1.7.

Οι υποκαταστάτες μπορούν να είναι ουδέτεροι, ανιονικοί ή κατιονικοί. Ουδέτεροι υποκαταστάτες όπως η 4,4'-bpy χρησιμοποιούνται κυρίως ως βοηθητικοί σύνδεσμοι για την υποστήριξη δισδιάστατων φύλλων, ενώ η εξισορρόπηση του ολικού φορτίου επιτυγχάνεται με ανιόντα από το αρχικό άλας όπως για παράδειγμα Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} και BF_4^- . [29] Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι ανιονικοί υποκαταστάτες είναι οι καρβοξυλικοί, διτοπικοί ή πολυτοπικοί, οι οποίοι όταν ενωθούν με τα μεταλλικά ιόντα ή τις πλειάδες σχηματίζουν σταθερές κρυσταλλικές δομές με πληθώρα τοπολογιών. Επίσης επιλέγονται από μεγάλο μέρος ερευνητών γιατί ευνοούν την ανάπτυξη ισοδομικών πλαισίων (Isorecticular Chemistry). Τέλος, οι κατιονικοί υποκαταστάτες χρησιμοποιούνται με μικρότερη συχνότητα εξαιτίας της χαμηλής προτίμησής τους για κατιονικά μεταλλικά ιόντα. [26,27]

1.4.4 Ιδιότητες και Εφαρμογές

Στην σύνθεση των **MOFs** μπορεί να υπάρξουν απεριόριστοι συνδυασμοί μετάλλου-υποκαταστάτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την τεράστια δομική ποικιλομορφία, την ευελιξία καθώς και την δυνατότητα σύνθεσης υλικών με προσαρμοσμένες ιδιότητες. [23,30] Επίσης χαρακτηριστικά όπως η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η χημική και θερμική σταθερότητα σε συνδυασμό με την εύκολη τροποποίηση του πλέγματος μέσω της εισαγωγής μιας ποικιλίας λειτουργικών ομάδων στον οργανικό ή τον ανόργανο σκελετό, καθιστούν τα **MOFs** ελκυστικά για μία πληθώρα εφαρμογών (Εικόνα 1.8).[31]



Εικόνα 1.8: Οι βασικότερες εφαρμογές των **MOFs** [32]

Αυτές περιλαμβάνουν τη ρόφηση τοξικών ενώσεων ή ρύπων, την αποθήκευση και το διαχωρισμό αερίων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος (H_2 , CO_2 και CH_4), την ετερογενή κατάλυση και φωτοκατάλυση, την τεχνολογία αισθητήρων φωταύγειας και την αποθήκευση/μετατροπή ενέργειας.[20,23,31] Επίσης λόγω των οπτικών και μαγνητικών τους ιδιοτήτων έχουν εισχωρήσει σε πεδία όπως η ιατρική ως μεταφορείς φαρμάκων, η βιολογία με αφορμή την απεικόνιση βιολογικών συστημάτων και τα οπτοηλεκτρονικά.[8,23,33] Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικότερα κάποιες από τις βασικές εφαρμογές των **MOFs**.

1.4.4.1 Αποθήκευση Αερίων

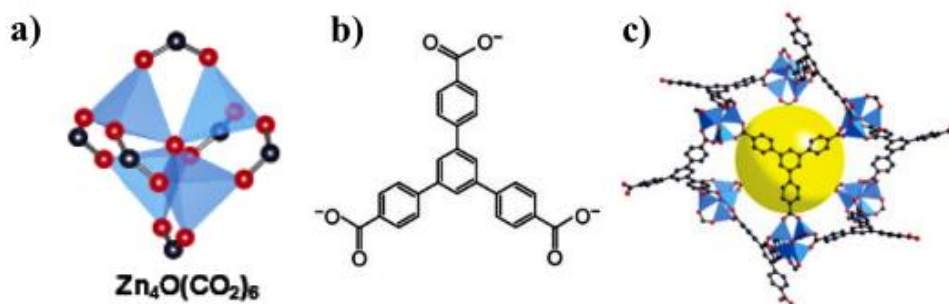
Μία από τις πιο μελετημένες εφαρμογές στα **MOFs** είναι η ρόφηση και η αποθήκευση αερίων, λόγω της πορώδους φύσης τους και των ασυνήθιστα μεγάλων επιφανειών που διαθέτουν. Σε μερικές περιπτώσεις η ειδική επιφάνεια (BET) των υλικών αυτών μπορεί να ξεπερνά τα $6000 \text{ m}^2/\text{g}$.[23,34] Με τα ορυκτά καύσιμα να εκλείπουν πλέον με γρήγορους ρυθμούς, το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στη διερεύνηση της ροφητικής ικανότητας των **MOFs** για αέρια καύσιμα όπως το υδρογόνο και το μεθάνιο, με σκοπό την μείωση των ατμοσφαιρικών ρύπων και την ανάπτυξη μίας «πράσινης» οικονομίας. Επίσης αρκετές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί και για τη ρόφηση CO_2 , καθώς αποτελεί ένα από τα αέρια του θερμοκηπίου που οδηγεί στην υπερθέρμανση του πλανήτη και στη σταδιακή κλιματική αλλαγή.[20,32]

H_2

Το υδρογόνο αναγνωρίζεται ως το καύσιμο του μέλλοντος, λόγω της υψηλής ειδικής ενέργειας που διαθέτει, της ανανεωσιμότητάς του και επειδή μπορεί να παράγεται και να οξειδώνεται χωρίς να εκπέμπει CO_2 (το κύριο παραπροϊόν της καύσης του είναι το νερό). Επίσης διαθέτει περίπου την τριπλάσια βαρυμετρική θερμότητα καύσης σε σχέση με την βενζίνη (120 MJ/kg έναντι 44.5 MJ/kg). Ωστόσο, λόγω της χαμηλής ογκομετρικής του πυκνότητας, η αποδοτική και οικονομικά προσιτή αποθήκευση και διανομή του παραμένει ένα πολύπλοκο εγχείρημα για τη σύγχρονη επιστήμη των υλικών.[25,35,36] Ιδανικά, απαιτούνται υλικά με χαμηλή ογκομετρική πυκνότητα και ταχεία κινητική, σε χαμηλές σχετικές πιέσεις και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για μια βιώσιμη στρατηγική. Παράλληλα θα πρέπει η ενέργεια ρόφησης του αερίου να μην είναι πολύ μεγάλη ώστε να απελευθερώνεται εύκολα.[20]

Το H_2 αποθηκεύεται εντός των υλικών, είτε μέσω χημικής είτε μέσω φυσικής ρόφησης.[25] Στην αρχή τα διάφορα υδρίδια φάνηκαν ελκυστικά ως αποθηκευτικά υλικά, παρ' όλα αυτά η υψηλή πυκνότητά τους (οδηγεί σε χαμηλή κατά βάρος αποθήκευση υδρογόνου) δεν τα καθιστά ελκυστικά για βιομηχανική χρήση. Τα **MOFs** δεν έχουν αυτούς τους περιορισμούς δεδομένου της χαμηλής τους πυκνότητας ($<1 \text{ g/cm}^3$), ενώ θεωρούνται και ασφαλέστερα.[7,22,36] Η αποθήκευση H_2 στα **MOFs** βασίζεται στην φυσιορόφηση. Είναι αποδεδειγμένο πως στη φυσιορόφηση, η βαρυμετρική πρόσληψη H_2 στους 77 K παρουσιάζει θετική συσχέτιση με το μέγεθος της επιφάνειας των ροφητικών υλικών.[25,37] Οι παρατηρούμενες ενέργειες ρόφησης κυμαίνονται συνήθως από 4 έως και 7 KJ /mol, γεγονός που διευκολύνει την απελευθέρωση του ροφημένου υδρογόνου, αλλά παράλληλα απαιτεί εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες για τη ρόφηση μεγάλων ποσοτήτων. Είναι σαφές ότι χρειάζονται ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις, της τάξεως των 15-20 KJ/mol, για την αποδοτική αποθήκευση υδρογόνου σε υψηλότερες θερμοκρασίες.[34] Επομένως, λαμβάνονται υπόψη πολλοί παράγοντες, όπως η ογκομετρική πυκνότητα του υλικού, τα ακόρεστα μεταλλικά κέντρα, η θερμοκρασία, η πίεση και το πορώδες.

Ορισμένα **MOFs** παρουσιάζουν ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες αποθήκευσης υδρογόνου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτών, αποτελεί το MOF-177 με τύπο $Zn_4O(BTB)_2(DEF)_{15}(H_2O)_3$ (όπου $H_3BTB = 4,4,4'$ -benzene-1,3,5-triyl-tribenzoic acid). Η ένωση αυτή έχει ως δομικές μονάδες τις πλειάδες ψευδαργύρου $Zn_4O(CO_2)_6$, (Εικόνα 1.9) οι οποίες ενώνονται στο χώρο μέσω του τριτοπικού καρβοξυλικού υποκαταστάτη H_3BTB . Η επιφάνεια του **MOF** αυτού ξεπερνάει τα $5000 \text{ m}^2/\text{g}$ (Langmuir model) και όγκος των πόρων του υπολογίστηκε στα $1.59 \text{ cm}^3/\text{g}$. [22,38,39] Το MOF-177 έδειξε σημαντική ικανότητα πρόσληψης υδρογόνου, με τιμή βαρυμετρικής χωρητικότητας περίπου 75 mg/g ή 7.5% κ.β. και τιμή ογκομετρικής χωρητικότητας τα 32 g/L στους 77 K, ενώ ο κορεσμός της επιφάνειας επέρχεται σε πίεση 70 bar.



Εικόνα 1.9: a) Το SBU του Zn(II). b) Η μοριακή δομή του υποκαταστάτη BTB³⁻. c) Η κρυσταλλική δομή του MOF-177.[37,38]

Οι τιμές αυτές είναι 3-4 φορές μεγαλύτερες σε σύγκριση με τα τυπικά ροφητικά υλικά που έχουν μελετηθεί όπως οι ζεόλιθοι και διάφορες μορφές ενεργοποιημένου άνθρακα. Η θεωρητική ενέργεια ρόφησης υπολογίστηκε περίπου στα 4.4 KJ/mol και μειώνεται ελάχιστα με σταδιακή ρόφηση του αερίου. Τέλος, η θεωρητική ικανότητα πρόσληψης υδρογόνου φαίνεται να εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων, παρά από την ενθαλπία ρόφησης, ειδικά σε υψηλές σχετικές πιέσεις και χαμηλή θερμοκρασία. Ωστόσο, απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια σε συνθήκες περιβάλλοντος, όπως και στα περισσότερα MOFs που έχουν μελετηθεί.[22,38]

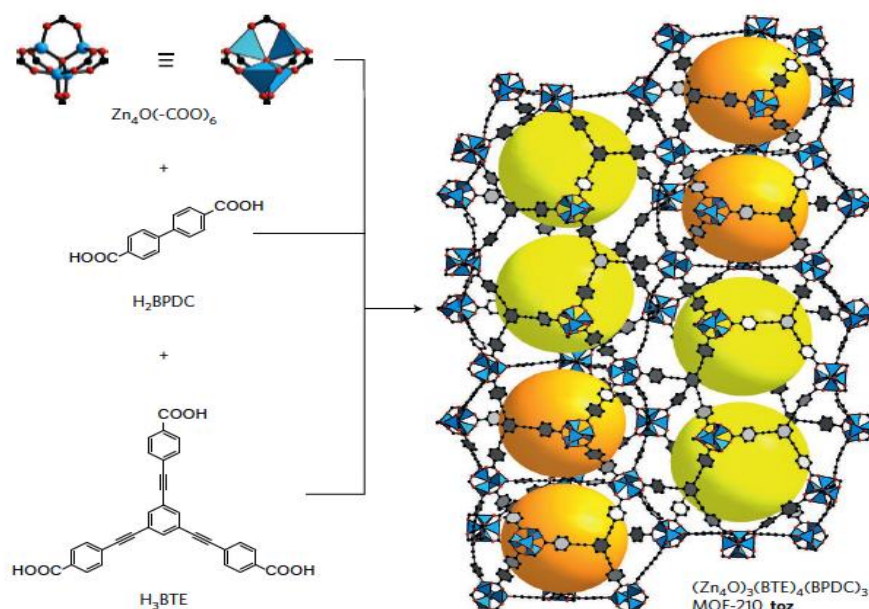
CO₂

Τα αυξανόμενα επίπεδα διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα είναι ένα από τα πιο επίκαιρα προβλήματα παγκοσμίως. Το CO₂ αποτελεί παραπροϊόν της καύσης των ορυκτών καυσίμων αλλά και ο βασικός ρύπος μεταξύ των αερίων του θερμοκηπίου (GHGs).[8,23] Η δραματική μεταβολή των κλιματικών συνθηκών παράλληλα με την εμφάνιση ακραίων καιρικών φαινομένων, το καθιστούν επικίνδυνο και χρήζει άμεσης αντιμετώπισης. Αναφέρεται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των εκπομπών CO₂ οφείλεται στην καθημερινή χρήση των ορυκτών καυσίμων, ενώ το υπόλοιπο προέρχεται κυρίως από την αποψύλωση δασών και τη χημική βιομηχανία.[22,32]

Οι τρέχουσες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την μείωση των εκπομπών CO₂ περιλαμβάνουν την ψύξη, τη χρήση διαλυμάτων αμινών και τη χημειορόφηση σε επιφάνειες οξειδίων, ζεόλιθων κ.α.[7,22] Τα παραδοσιακά στερεά ροφητικά δεν είναι αποτελεσματικά στην ρόφηση μεγάλων ποσοτήτων CO₂. Τα MOFs λοιπόν, λόγω των

ιδιοτήτων τους (ρυθμιζόμενο μέγεθος πόρων, ποικιλία τοπολογιών/δομών, πληθώρα λειτουργικών ομάδων) αποτελούν μία εναλλακτική για την αντιμετώπιση αυτού του θέματος.[8,22] Σε αντίθεση με την αποθήκευση υδρογόνου στα **MOFs**, η ρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα μπορεί εύκολα να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Παρ' όλα αυτά, ο αριθμός των δημοσιευμένων εργασιών είναι αρκετά μικρότερος συγκριτικά με το υδρογόνο.[7,32]

Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί πολλά διαφορετικά πλέγματα με αξιοσημείωτες ικανότητες ρόφησης CO_2 . Ένα υλικό με πρωτόγνωρες επιδόσεις είναι το MOF-210, που διαθέτει μία από τις μεγαλύτερες επιφάνειες που έχουν καταγραφεί, σχεδόν $10450 \text{ m}^2/\text{g}$ (Langmuir model). Συντίθεται διαλυτοθερμικά, με τη χρήση δύο διαφορετικών υποκαταστατών, 4,4',4''-[benzene-1,3,5-triyl-tris(ethyne-2,1-diyl)] tribenzoate (H_3BTE), biphenyl-4,4'-dicarboxylate (H_2BPDC) και του $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ως πηγή ψευδαργύρου (Εικόνα 1.10). Στο πλέγμα του συνυπάρχουν δύο είδη διαφορετικών δομικά κοιλοτήτων αλλά πανομοιότυπου μεγέθους ($\sim 3.60 \text{ cm}^3/\text{g}$). Δεδομένου αυτών των χαρακτηριστικών, η μέγιστη ικανότητα πρόσληψης CO_2 προσδιορίστηκε στα 2400 mg/g (74.2 % κ.β.) σε πίεση 50 bar και στους 298 K, υπερβαίνοντας εύκολα εκείνη οποιουδήποτε άλλου πορώδους υλικού, όπως MOF-177 ή MIL-101 (Cr) (60 και 56.9 % κ.β. αντίστοιχα).[22,40,41]



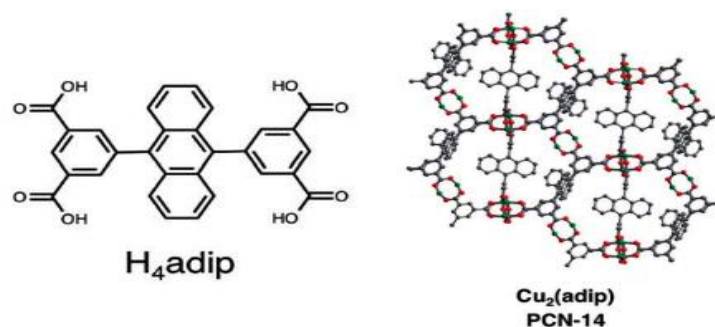
Εικόνα 1.10: Η δημιουργία του 3D πλέγματος του MOF-210 με το συνδυασμό μεταλλικών πλειάδων $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ και των πολυτοπικών υποκαταστατών H_3BTE και H_2BPDC . [40,41]

Επίσης, έχει αποδειχθεί πειραματικά και με υπολογισμούς ότι η παρουσία πολικών ομάδων όπως $-NH_2$ ή ελεύθερων ατόμων αζώτου εντός των πόρων είναι καταλυτικό στοιχείο για τη βελτιστοποίηση των ροφητικών CO_2 . Τέλος, η θέση των μορίων CO_2 εντός του πλέγματος μπορεί να προσδιοριστεί κρυσταλλογραφικά, γεγονός που συμβάλλει στην κατανόηση του μηχανισμού και της θερμοδυναμικής της ροφητικής διεργασίας καθώς και των πιθανών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φιλοξενούμενων μορίων CO_2 και του ξενιστή.[7,22,42]

CH₄

Ένα ακόμη αέριο σημαντικού περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος το οποίο σχετίζεται άμεσα με την ενέργεια και την οικονομία είναι το μεθάνιο. Το CH_4 αποτελεί το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου σε ποσοστό ~95%, ενώ συγκριτικά με άλλα ορυκτά καύσιμα διαθέτει πολύ λιγότερο άνθρακα ανά μονάδα ενέργειας, καθιστώντας το ως ιδανικό υποκατάστατο.[20,22,23,41] Το φυσικό αέριο διαθέτει παρόμοια βαρυμετρική θερμότητα καύσης με την βενζίνη (~50 MJ/kg) και η χρήση του ως καύσιμο κίνησης μειώνει αποδεδειγμένα τις εκπομπές CO_2 σε σύγκριση με τη συμβατική βενζίνη (270 g/mile έναντι 450 g/mile).[25,41]

Τα **MOFs** για λόγους που έχουν αναφερθεί παραπάνω αποτελούν υποψήφια υλικά αποθήκευσης μεθανίου. Το CH_4 όπως και το CO_2 μπορεί να αποθηκευτεί εύκολα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300K, αλλά δυστυχώς όχι τόσο αποδοτικά. Αυτό συμβαίνει γιατί σε γενικές γραμμές ροφάται λιγότερο και η διαφορά αυτή πιθανώς οφείλεται στην πολύ χαμηλή τετραπολική ροπή του μορίου του CH_4 . [7,20,25] Μεταξύ των πρόσφατων εξελίξεων στον τομέα αυτό, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ένα νέο μικροπορώδες πλέγμα, το PCN-14 (Porous Coordination Network) με απόλυτη ροφητική ικανότητα μεθανίου στα 230 cm^3 (STP) / cm^3 ή 16 % κ.β. (290 K και 35 bar).[22,25,43] Το PCN-14 ή $Cu_2(adip)$ βασίζεται σε ένα παράγωγο του ανθρακενίου, το H_4adip ή 5,5'-(9,10-anthracenediyl)di-isophthalate και συντίθεται διαλυτοθερμικά (Εικόνα 1.11). Το πορώδες του πλέγματος υπολογίστηκε στα 2176 m^2/g (Langmuir model) και όγκος των πόρων του στα 0.87 cm^3/g . [25,44,45] Έτσι αποτελεί ένα από τα πρώτα υλικά που ικανοποίησαν τις προϋποθέσεις του DOE (American Department of Energy) για την αποθήκευση μεθανίου και ένα από τα πιο μελετημένα σε αυτήν την κατηγορία.



Εικόνα 1.11: Το 3D πλέγμα του PCN-14 (δεξιά) και η δομή του υποκαταστάτη H_4adip (αριστερά).[44,45]

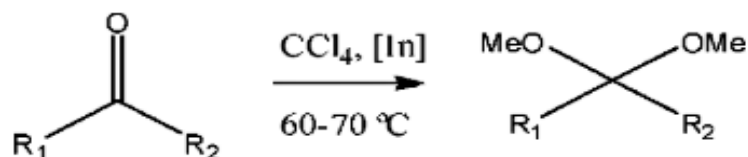
Οι εξαιρετικές ιδιότητες του πολυμερούς αυτού αποδίδονται σε ποικίλους παράγοντες όπως, α) τους αρωματικούς δακτυλίους του οργανικού υποκαταστάτη, (β) το μέγεθος και τη γεωμετρία των νανοπόρων που ενεργοποιούν τις πολλαπλές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αερίου και ξενιστή και γ) τα ακόρεστα μεταλλικά κέντρα χαλκού τα οποία συνεισφέρουν σημαντικά στην αύξηση της ροφητικής ικανότητας.[43,44] Φυσικά η έρευνα και η εξέλιξη στην αποθήκευση αερίων συνεχίζεται με μεγάλο ενδιαφέρον, καθώς οι προϋποθέσεις και οι απαιτήσεις αναθεωρούνται διαρκώς όσο εντείνονται τα περιβαλλοντικά προβλήματα.

1.4.4.2 Κατάλυση

Τα MOFs χρησιμοποιούνται επιτυχώς σε πολλές εφαρμογές στο πεδίο της κατάλυσης είτε αυτούσια ως καταλύτες είτε ως πιθανά υποστηρικτικά υλικά, δηλαδή φέροντας ροφημένο στο εσωτερικό τον υποψήφιο καταλύτη.[8,19,25] Αυτό συμβαίνει όχι μόνο λόγω της μεγάλης επιφάνειας που επιδεικνύουν, αλλά και λόγω της παρουσίας, ενεργών καταλυτικά, μεταλλικών κέντρων τα οποία μπορούν να συμμετάσχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Βασικό πλεονέκτημα για την κατάλυση θεωρείται το γεγονός ότι καταλυτικές θέσεις στα υλικά αυτά σπανίως παρουσιάζουν ανομοιογενή δραστηριότητα λόγω της υψηλής κρυσταλλικότητάς τους. Γενικά έχουν εφαρμοστεί σε καταλυτικές διεργασίες όπως η κυανοσιλυλίωση των αλδευδών, η αντίδραση Diels-Alder, η υδρογόνωση, η εστεροποίηση, οξείδωση CO κ.α. Παρά ταύτα οι εργασίες που αφορούν την ανάπτυξη νέων πλεγμάτων με καταλυτικές ιδιότητες είναι σχετικά λίγες σε αριθμό.[7,19,25,33]

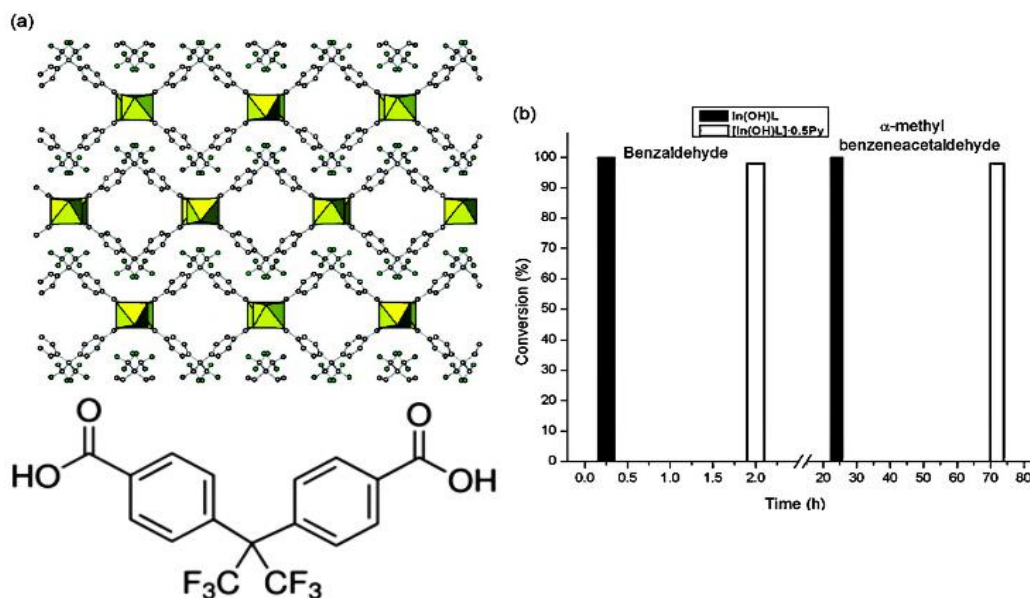
Ο Gándara και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν ένα νέο μικροπορώδες και θερμικά σταθερό πλέγμα $In(III)$ το οποίο αποδείχτηκε αποτελεσματικός ετερογενής καταλύτης

για την ακετυλίωση των αλδεϊδών (Εικόνα 1.12). Αποτελείται από πυκνά στρώματα που περιέχουν κανάλια τετραγωνικού σχήματος. Τα κανάλια του $\text{In}(\text{OH})\text{L}$ είναι κενά και μπορούν να καταληφθούν από μόρια πυριδίνης οδηγώντας έτσι στο $\text{In}(\text{OH})\text{L}\cdot x\text{Py}$ ($\text{L} = 4,4'$ -(-(hexafluoroisopropylidene)bis(benzoic acid) ή H_2hippb) (Εικόνα 1.13α). Η κάμψη της διαμόρφωσης του υποκαταστάτη είναι αυτή που ευνοεί τον σχηματισμό των νανοκαναλιών και συνεπώς, την διάχυση των αντιδραστηρίων εντός του υλικού.



Εικόνα 1.12: Η ακετυλίωση της βενζαλδεΐδης με τη χρήση ορθομυρμηκικού τριμεθυλεστέρα, καταλυόμενη από το MOF $\text{In}(\text{III})$ (10% mol).[46]

Η εμφανής διαφορά στην καταλυτική δραστηριότητα μεταξύ του $\text{In}(\text{OH})\text{L}$ και του $\text{In}(\text{OH})\text{L}\cdot x\text{Py}$ επαληθεύεται από τις τιμές των συντελεστών TOF (Turn over Frequency) οι οποίοι υπολογίστηκαν 1200/h και 480/h αντίστοιχα, υποδεικνύοντας πως οι καταλυτικές αντιδράσεις πράγματι λαμβάνουν χώρα εντός των πόρων (Εικόνα 1.13b).[25,46]



Εικόνα 1.13: a) Η πολυεδρική αναπαράσταση της δομής του $\text{In}(\text{OH})\text{L}$ και η διαμόρφωση του υποκαταστάτη H_2hippb . b) Η ακετυλίωση καταλυόμενη από το $\text{In}(\text{OH})\text{L}$ (μαύρες μπάρες) και από το $\text{In}(\text{OH})\text{L}\cdot 0.5\text{Py}$ (λευκές μπάρες). [25,46]

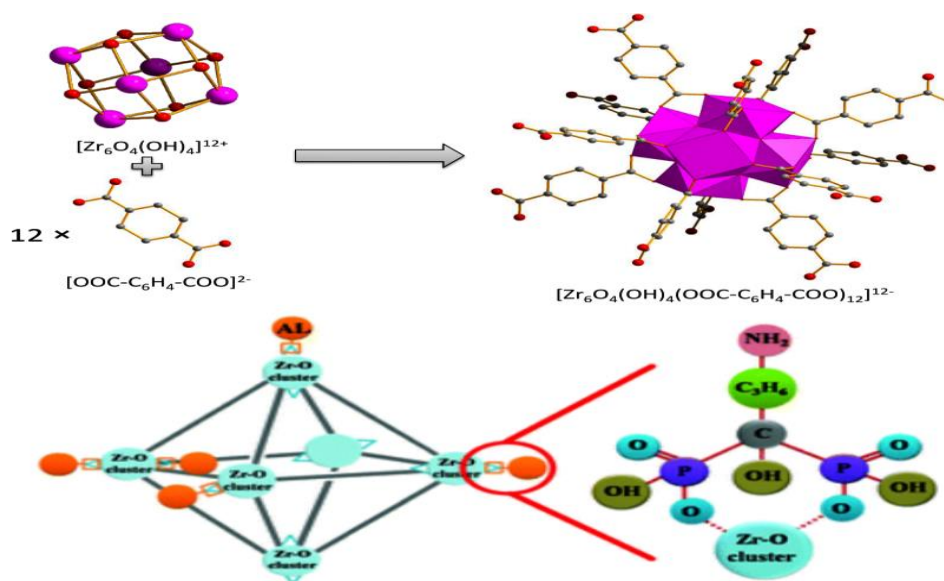
Τέλος, προκειμένου να αναπτυχθούν νέοι, βελτιστοποιημένοι και πιο αποδοτικοί καταλύτες είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν οι ενεργές καταλυτικά θέσεις εντός της δομής, η ύπαρξη δομικών ατελειών (structural defects) και να κατανοηθεί η εγγενής κινητική των καταλυτικών αντιδράσεων στα **MOFs**. [8]

1.4.4.3 Αποθήκευση και Μεταφορά Φαρμάκων

Τα συστήματα μεταφοράς φαρμάκων είναι μια από τις πιο ελπιδοφόρες εφαρμογές στον τομέα της υγειονομικής περίθαλψης και θεωρούνται ένα συνεχώς εξελισσόμενο πεδίο στην επιστήμη των υλικών. Είναι γνωστό ότι οι απαιτήσεις των βιοεφαρμογών, και ιδιαίτερα της ιατρικής, είναι αυστηρότερες από τις αντίστοιχες των εμπορικών δραστηριοτήτων. Μέχρι τώρα έχουν δοκιμαστεί διάφορες στρατηγικές μεταφοράς, με περισσότερη έμφαση να δίνεται σε ανόργανα πορώδη υλικά και οργανικά πολυμερή. Ωστόσο η πρακτική εφαρμογή τους είναι περιορισμένη καθώς δεν ικανοποιούν τις απαραίτητες προϋποθέσεις, είτε λόγω της μειωμένης ροφητικής ικανότητας (ζεόλιθοι, silica) είτε λόγω της μη ελεγχόμενης απελευθέρωσης της δραστικής ουσίας (οργανικά πολυμερή). [25,47] Τα ανόργανα υλικά μεταφοράς είναι αποδεδειγμένο πως πρέπει να διαθέτουν μεσοπορώδη δομή (2~50 nm μέγεθος πόρων) για τη βέλτιστη πρόσληψη και μεταφορά του φαρμάκου.

Τα **MOFs** με τις αξιοσημείωτες εγγενείς ιδιότητές τους αποτελούν υποσχόμενα συστήματα μεταφοράς. Μέσω της υβριδικής φύσης των υλικών αυτών μπορούν να αξιοποιηθούν τα πλεονεκτήματα τόσο των ανόργανων (ελεγχόμενη απελευθέρωση) όσο και των οργανικών ενώσεων (μεγάλη βιοσυμβατότητα και υψηλή ικανότητα ρόφησης). [8,25,28] Επίσης, στα **MOFs** μπορεί εύκολα να επιτευχθεί χαμηλή τοξικότητα με τον κατάλληλο σχεδιασμό των δομικών μονάδων. Υπάρχουν μέταλλα τα οποία βρίσκονται σε σημαντικές ποσότητες στο ανθρώπινο σώμα, όπως Ca, Mn, Mg, Zn, Fe, ή Zr (LD₅₀ > 1g/kg). Τα **MOFs** με βάση το Zr έχουν δοκιμαστεί εκτενώς ως φορείς φαρμάκων λόγω της υδρολυτικής σταθερότητας, της υψηλής βιοσυμβατότητας και των μην τοξικών τροποποιήσεων που διαθέτουν. [23,28,47]

Πρόσφατα, συντέθηκαν μέσω επιφανειακής τροποποίησης νανοσωματίδια του UiO-66 ως αποτελεσματικοί φορείς του φαρμάκου Alendronate (AL) και επιτεύχθηκε μια άνευ προηγουμένου ροφητική ικανότητα ~51.4 % κ.β., χάρη στους ισχυρούς δεσμούς Zr-O-P που σχηματίζονται (Εικόνα 1.14). [28,48]



Εικόνα 1.14: Η δημιουργία του 3D πλέγματος του UiO-66 (επάνω) και η επιφανειακή δέσμευση του Alendronate στις πλειάδες $Zr_6O_4(OH)_4$ (κάτω). [48,49]

Το πλέγμα του UiO-66 περιέχει πλειάδες $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12-}$ η κάθε μία από τις οποίες συνδέεται με δώδεκα γραμμικούς υποκαταστάτες BDC ή 1,4-benzenedicarboxylate (12-connected) (Εικόνα 1.14). Η ειδική επιφάνεια BET υπολογίζεται $\sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ και ο όγκος πόρων $\sim 0.44 \text{ cm}^3/\text{g}$. Η αντικαρκινική δράση του UiO-66-AL δοκιμάστηκε σε ανθρώπινα κύτταρα καρκίνου του μαστού (MCF-7) αλλά και σε καρκίνωμα στο συκώτι (HepG2). Τα αποτελέσματα έδειξαν πως ο μηχανισμός και ο ρυθμός απελευθέρωσης του φαρμάκου εξαρτάται από το pH και παρατηρείται αυξημένη κυτταροτοξικότητα συγκριτικά με την χορήγηση της ίδιας συγκέντρωσης απλού φαρμάκου. [28,48,49]

1.4.4.4 Αισθητήρες Φωταύγειας

Πέρα από τη ρόφηση, η ανίχνευση και ο προσδιορισμός των τοξικών ρύπων είναι εξίσου βασικοί στόχοι. Αναλυτικές μέθοδοι που βασίζονται στην φθορισμομετρία είναι ιδιαίτερα υποσχόμενες, λόγω της ευκολίας και της αποδοτικότητας που μπορεί να ανιχνευθεί η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, οδηγώντας σε υψηλή ευαισθησία ακόμα και σε μοριακό επίπεδο. Επιπλέον οι φθορισμομετρικές τεχνικές ενσωματώνονται εύκολα σε φορητές συσκευές και θεωρούνται αρκετά απλές στην εφαρμογή τους. [9] Η χρήση των MOFs ως φωταυγή υλικά πλέον αποτελεί ένα σημαντικό πεδίο έρευνας, λόγω της εφαρμογής τους ως αισθητήρες ανίχνευσης.

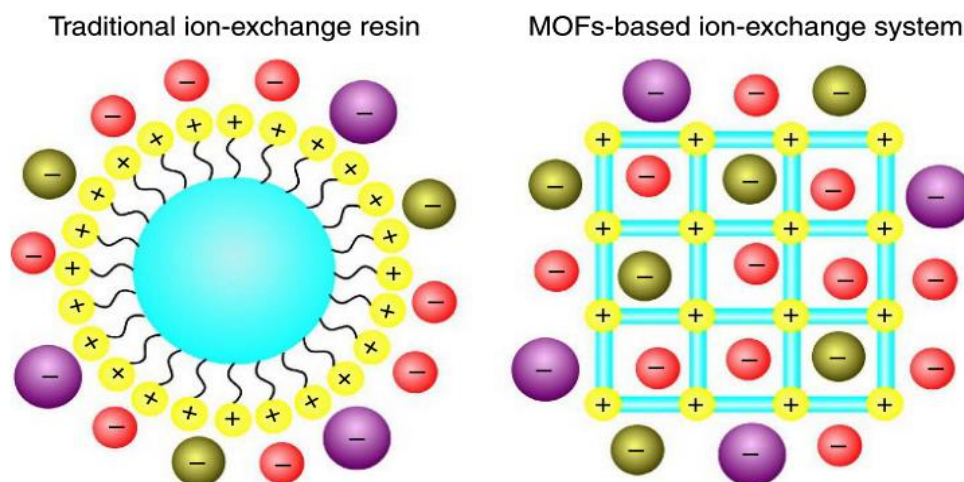
Τα **MOFs** μπορούν να θεωρηθούν ως τα ιδανικά φωταυγή στερεά συστήματα καθώς μπορούν εύκολα να καθοριστούν δομικά και διαθέτουν καλά προσδιορισμένο χημικό περιβάλλον για τα φιλοξενούμενα μόρια.[22] Οι στρατηγικές ανάπτυξης αυτών των υλικών περιλαμβάνουν διαφορετικούς συνδυασμούς φωταυγών μεταλλικών ιόντων και οργανικών υποκαταστατών, αλλά και συγκεκριμένων φιλοξενούμενων μορίων. [23,25]

Τα λανθανίδια (Eu, Tb, Nd, Gd, Er κ.α.) χρησιμοποιούνται ευρέως στη σύνθεση των **LMOFs (Luminescent Metal Organic Frameworks)**, λόγω της δομικής ποικιλομορφίας που παρουσιάζουν στη χημεία ένταξης και των χαρακτηριστικών ηλεκτρονιακών τους μεταπτώσεων από τις στοιβάδες *d* στις *f* οι οποίες συνοδεύονται από εκπομπή φωτονίων (ισχυρή φωταύγεια).[20,22,25] Οι ιδιότητες φωταύγειας των **LMOFs** μεταβατικών μετάλλων, σε αντίθεση με τα **LMOFs** σπανίων γαιών, προέρχονται ως επί των πλείστων από το οργανικό κομμάτι του σκελετού και σπανιότερα αποτελούν αποκλειστικό χαρακτηριστικό του πολυμερούς.[19,25] Στην περίπτωση αυτή έχουν αναφερθεί διάφοροι τύποι αλληλεπιδράσεων, όπως η μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (Metal to Ligand Charge Transfer, MLCT), η μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο (Ligand to Metal Charge Transfer, LMCT) ή η μεταφορά φορτίου μεταξύ διαφορετικών υποκαταστατών (Ligand to Ligand Charge Transfer, LLCT).[19,22] Παραδείγματα αισθητήρων φωταύγειας με βάση τα **MOFs** θα αναφερθούν εκτενώς σε επόμενη ενότητα (δες βιβλιογραφική ανασκόπηση).

1.4.4.5 Ρόφηση-Ιοντοανταλλαγή Τοξικών Ενώσεων και Μεταλλοίωντων

Με την ταχεία αύξηση των παγκόσμιων βιομηχανικών διεργασιών, καρκινογόνες και βιολογικά τοξικές ενώσεις απελευθερώνονται καθημερινά στο περιβάλλον και στον υδροφόρο ορίζοντα. Η ρόφηση και ιοντοανταλλαγή αποτελούν αποτελεσματικές και φθηνές μέθοδοι για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος. Για λόγους που έχουν ήδη αναφερθεί, τα **MOFs** θεωρούνται τα ροφητικά υλικά του μέλλοντος, με σκοπό την εκλεκτική απομάκρυνση επικίνδυνων ρύπων.[1,4,6] Τα **MOFs**, σε αντίθεση με τις ιοντοανταλλακτικές ρητίνες, παρέχουν πολύ γρήγορη κινητική ρόφησης σε υδατικά διαλύματα και υψηλή εκλεκτικότητα προς στοχευόμενα είδη ενώ είναι και οικονομικά αποδοτικά επειδή παρασκευάζονται εύκολα σε υψηλές αποδόσεις μέσω «πράσινων» συνθετικών μεθόδων. Επιπλέον, η σχετικά πρόσφατη ανάπτυξη ιοντοανταλλακτικών σηλών βασισμένες σε **MOFs**, αποτελεί μια νέα καινοτομία που

αποσκοπεί στην αποτελεσματική εφαρμογή των **MOFs** σε πραγματικούς όγκους βιομηχανικών αποβλήτων.[3,6] Τέλος, στην ενότητα που ακολουθεί θα περιγραφούν διάφορα **MOFs** με ικανότητα ρόφησης τοξικών ιόντων.



Εικόνα 1.15: Σύγκριση μεταξύ των παραδοσιακών ιοντοανταλλακτικών ρητινών (αριστερά) και των **MOFs** (δεξιά).[50]

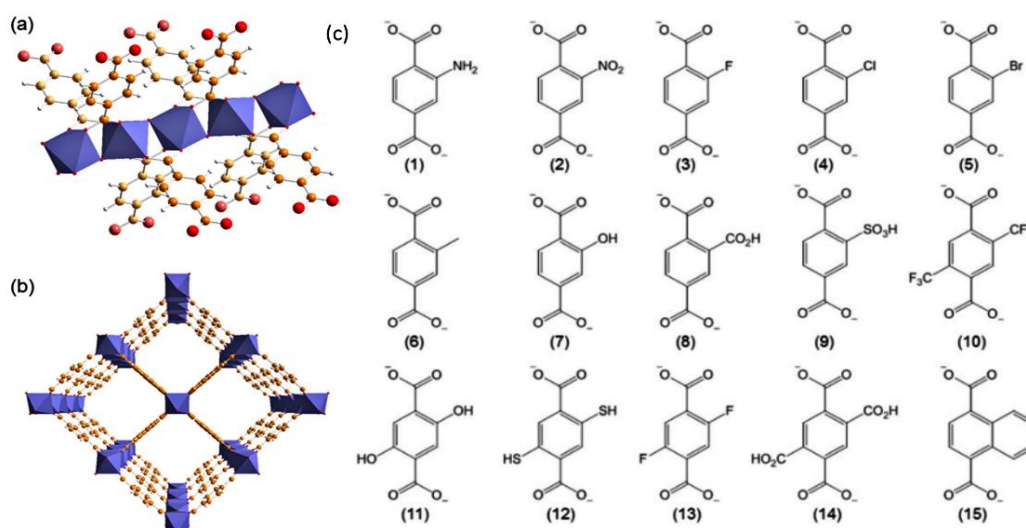
1.5 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση Σχετική με την Παρούσα Διατριβή

Δεδομένου ότι στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή μελετήθηκε ένα **MOF** Al^{3+} με δομή τύπου MIL-53, το οποίο παρουσιάζει ικανότητα εκλεκτικής ρόφησης Cr(VI) και As(V) αλλά και ενδιαφέρουσες φωτοφυσικές ιδιότητες, στην συνέχεια θα γίνει εκτενής αναφορά σε MIL-53 υλικά και άλλα **MOFs** τα οποία παρουσιάζουν αντίστοιχες ροφητικές και φωτοφυσικές ιδιότητες με το παρών υλικό.

1.5.1 Το Πλέγμα MIL-53

Η οικογένεια των πλεγμάτων MIL-53 (MIL \Rightarrow Matériaux de l'Institut Lavoisier) είναι από τα πιο ευρέως μελετημένα υλικά στην χημεία των πολυμερών ένταξης. Το MIL-53 παρασκευάστηκε πρώτη φορά το 2002 από την εργαστηριακή ομάδα του *Gérard Férey* στο Ινστιτούτο Lavoisier του Πανεπιστημίου των Βερσαλλιών, από το οποίο και καθιερώθηκε η ονοματολογία του.[51] Το πρώτο MIL-53 με τύπο M(OH)(BDC) (όπου $\text{M}=\text{Cr}^{3+}$) αποτελούταν από ιόντα Cr(III) και τον υποκαταστάτη 1,4-BDC (1,4-benzenedicarboxylic acid ή τερεφθαλικό οξύ). Το τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον το οποίο προσέκλυσε τα τελευταία χρόνια το συγκεκριμένο **MOF** οφείλεται στο γεγονός ότι μπορεί να παρασκευαστεί αποδοτικά και σε μεγάλες ποσότητες από ένα από τα

πιο ευρέως διαθέσιμα δικαρβοξυλικά οξέα. Επίσης τα υλικά MIL-53 αποδεδειγμένα παρουσιάζουν υψηλή θερμική και υδροθερμική σταθερότητα σε σύγκριση με άλλα MOFs. Ισοδομικά ανάλογα μπορούν εύκολα να επιτευχθούν από μια μεγάλη ποικιλία διαφορετικών τρισθενών ιόντων (π.χ. Fe^{3+} , Al^{3+} , Sc^{3+} αντίστοιχα MIL-53(Fe), MIL-53(Al), MIL-53(Sc)) ή μιγμάτων ιόντων και δικαρβοξυλικών υποκαταστατών με διάφορες λειτουργικές ομάδες (Εικόνα 1.16c). Ενώσεις ανάλογες του MIL-53 έχουν το ίδιο δομικό δίκτυο, το οποίο δημιουργείται από την σύνδεση μονοδιάστατων, ανόργανων, παράλληλων, αλυσίδων οκταεδρικά ενταγμένων μεταλλοϊόντων $[\text{M}^{3+}\text{O}_4(\text{OH})_2]$ (SBUs) μέσω υποκαταστατών τερεφθαιλικού οξέος σχηματίζοντας έτσι ένα τρισδιάστατο (3D) μικροπορώδες πλέγμα (Εικόνα 1.16b). Πέρα από τα οξυγόνα των καρβοξυλομάδων, γεφυρωτικά δρουν και δύο ομάδες $-\text{OH}$, συνδέοντας δύο γειτονικά μεταλλικά κέντρα συμπληρώνοντας έτσι τη σφαίρα ένταξης του εκάστοτε ιόντος. Ενδιάμεσα σχηματίζονται πόροι μέχρι και 8.5 Å.[52,53]

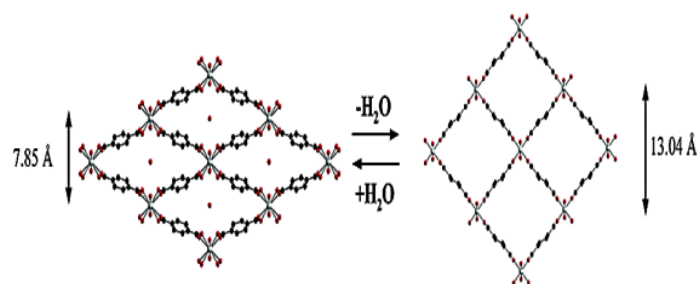


Εικόνα 1.16: Η δομή του MIL-53 a) αλυσίδες βασισμένες σε οκταεδρικά ενταγμένα μεταλλοϊόντα $[\text{M}^{3+}\text{O}_4(\text{OH})_2]$ που εκτείνονται στο άπειρο (μωβ) μέσω των υποκαταστατών τερεφθαιλικού οξέος (κόκκινο: οξυγόνο, πορτοκαλί: άνθρακας, λευκό: υδρογόνο). b) Η δομή που παρατηρείται κοιτώντας ως προς την ίδια κατεύθυνση με τις ανόργανες αλυσίδες. c) Αντιπροσωπευτικοί δικαρβοξυλικοί υποκαταστάτες που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση αναλόγων του MIL-53.[52]

Η σύνθεση των MIL-53 λαμβάνει χώρα υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες με διαλύτες το DMF και το H_2O . Σε μερικές περιπτώσεις προστίθενται μικρές ποσότητες οξέων στο μίγμα της αντίδρασης όπως HCl ή HF με σκοπό την αύξηση της

κρυσταλλικότητας. Τα προκύπτοντα στερεά είναι κρυσταλλικά αλλά σε μορφή σκόνης. Η ανάπτυξη μεγάλων μονοκρυστάλλων στις ενώσεις αυτές είναι σπάνια και χρονοβόρα.[52]

Το MIL-53(Cr) μπορεί να προσροφά διάφορα αέρια, όπως το διοξείδιο του άνθρακα, το υδρογόνο ή το μεθάνιο αλλά και νερό. Λόγω της ευελιξίας του δομικού δικτύου του, μπορεί να μεταβάλλεται δομικά κατά την ρόφηση/εκρόφηση μορίων, φαινόμενο το οποίο χαρακτηρίζεται ως «αναπνοή» του πλέγματος. Έχει αποδειχτεί πειραματικά πως αυτή είναι μια ιδιομορφία που εμφανίζεται σε περιορισμένο εύρος θερμοκρασιών και ανεξάρτητα από τα εκάστοτε φιλοξενούμενα μόρια. Το φαινόμενο της αναπνοής είναι πιο χαρακτηριστικό στην περίπτωση ενυδάτωσης/αφυδάτωσης του MIL-53(Cr) και έχει εμφανιστεί με μικρές διαφοροποιήσεις και σε άλλα ανάλογα MOFs.



Εικόνα 1.17: Το MIL-53 lt στα αριστερά και το MIL-53 ht δεξιά, φαινόμενο «αναπνοής».[54]

Μετά την απομάκρυνση των μορίων νερού, προκύπτει το νανοπορώδες πλέγμα MIL-53 ht (υψηλή θερμοκρασία, αφυδατωμένη ένωση, μέγεθος πόρων στα 13.04 Å) (Εικόνα 1.19). Η μετάβαση μεταξύ της ενυδατωμένης ένωσης ή MIL-53 lt (χαμηλή θερμοκρασία, ενυδατωμένη μορφή, μέγεθος πόρων στα 7.85 Å) και του αφυδατωμένου MIL-53 ht είναι πλήρως αναστρέψιμη και συνεπάγεται την διόγκωση των πόρων και την αύξηση του εσωτερικού όγκου περίπου 40%. Επομένως οι πόροι συρρικνώνονται παρουσία μορίων νερού και διογκώνονται όταν απομακρύνονται. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις τιμές επιφάνειας Langmuir η οποία υπολογίστηκε περίπου 1500 m²/g και 1150 m²/g για το MIL-53 ht (473 K) και το MIL-53 lt (298 K) αντίστοιχα.[51,53,55]

1.5.2 MOFs με Ιδιότητες Ρόφησης As(V)

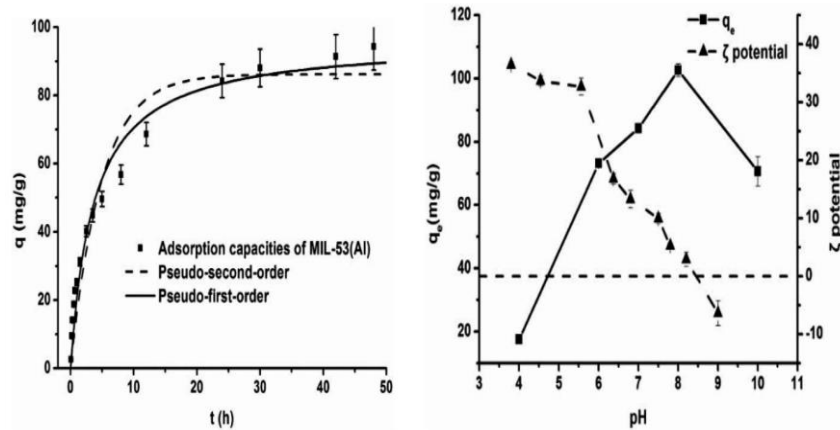
Όπως γνωρίζουμε το As(V) και οι ενώσεις του αποτελούν εξαιρετικά τοξικές για τον άνθρωπο και τα φυσικά οικοσυστήματα. Μέχρι προσφάτως, τα βασικότερα υλικά που

έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση του αρσενικού είναι οι ζεόλιθοι, κάποιες μορφές ενεργοποιημένου άνθρακα και οξειδία του σιδήρου. Η ρόφηση As(V) με την χρήση **MOFs** είναι περιορισμένη και οι εργασίες που έχουν δημοσιευτεί τα τελευταία χρόνια με αυτό τον ερευνητικό σκοπό είναι λιγοστές. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα κυριότερα **MOFs** που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για την απομάκρυνση αρσενικού από υδατικά διαλύματα.

MIL-53 (Al)

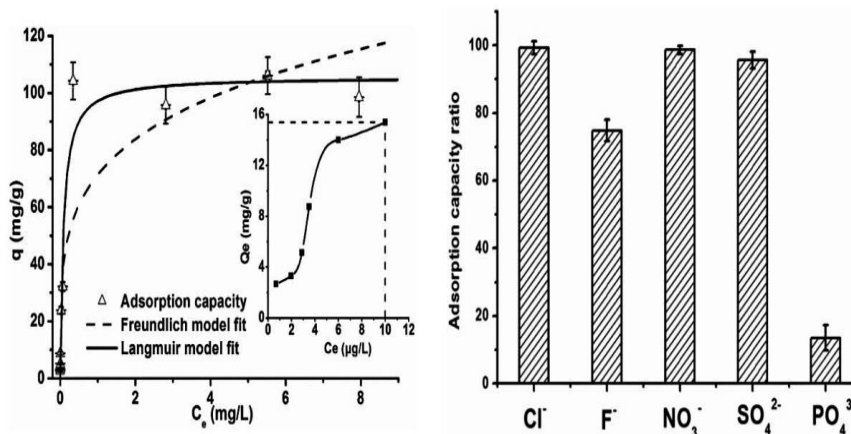
Ένα από τα πρώτα **MOFs** που αναφέρθηκε ως αποτελεσματικό ροφητικό As(V) ήταν το Al(OH)(BDC). Το πλέγμα αυτό ανήκει στην γνωστή κατηγορία των MIL-53 και παρουσιάζει ίδια δομή και χαρακτηριστικά με τα υπόλοιπα **MOFs** της κατηγορίας αυτής. Συντίθεται εύκολα και αποδοτικά μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου όπου το μίγμα της αντίδρασης περιλαμβάνει το άλας Al(NO₃)₃·9H₂O, τον υποκαταστάτη 1,4-BDC σε αναλογία 1.5:1 και το μίγμα διαλυτών DMF/H₂O σε αναλογία 2.75:1.[3,11] Στα πλαίσια διερεύνησης της ροφητικής ικανότητας του συγκεκριμένου υλικού βελτιστοποιήθηκαν παράγοντες όπως ο χρόνος της αντίδρασης, η επίδραση του pH και η ύπαρξη διαφόρων ανταγωνιστικών ιόντων. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο διαλείποντος έργου (batch method) με αναλογία 20 mg στερεού/1L διαλύματος). Οι τελικές συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν μέσω της φασματοσκοπίας ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy).

Αναφορικά με την κινητική της διεργασίας, περιγράφεται καλύτερα από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης και είναι σχετικά αργή με το 80% της μέγιστης ροφητικής ικανότητας να επιτυγχάνεται εντός 11 ωρών (Εικόνα 1.18). Η επίτευξη της ισορροπίας επέρχεται στις 24 ώρες και αυτός θεωρείται και ο βέλτιστος χρόνος αντίδρασης. Για τιμές pH μεταξύ 6-9 το MIL-53 (Al) είναι αρκετά αποτελεσματικό στη δέσμευση As(V) φτάνοντας την μέγιστη δυνατή τιμή ρόφησης στο pH=8. Αντιθέτως, σε όξινα και βασικά διαλύματα παρατηρείται σημαντική ελάττωση της ροφητικής ικανότητας, γεγονός που οφείλεται στη μεταβολή του επιφανειακού φορτίου του υλικού και στην κατανομή των κυρίαρχων ειδών για τα ιόντα As(V) στις διάφορες τιμές pH (Εικόνα 1. 20).[2,11,56]



Εικόνα 1.18: Αριστερά: Η κινητική ρόφησης $As(V)$ για το MIL-53 (Al). Δεξιά: η επίδραση του pH στην ικανότητα απομάκρυνσης $As(V)$ (συνεχής γραμμή) και στο επιφανειακό φορτίο του υλικού (διακεκομμένη γραμμή). [11]

Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται πως οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ του ροφητικού και του αναλύτη καθορίζουν την πορεία ροφητικής διεργασίας. Η μέγιστη θεωρητική ροφητική ικανότητα υπολογίστηκε στα 105.6 mg $As(V)$ /g (μοντέλο Langmuir) και σχεδόν ταυτίζεται με την αντίστοιχη πειραματική στα 104.2 mg $As(V)$ /g. Στην εντυπωσιακή ροφητική ικανότητα που παρατηρείται συμβάλλει σημαντικά και το φαινόμενο «αναπνοής» του πλέγματος.



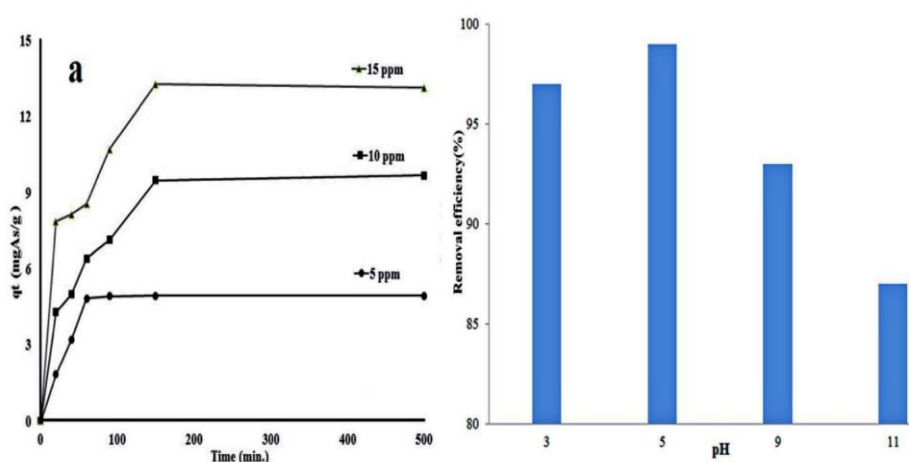
Εικόνα 1.19: Αριστερά: Η ισόθερμος ρόφησης $As(V)$ σε $pH=8$ για το MIL-53 (Al). Δεξιά: Η επίδραση των ανταγωνιστικών ιόντων στην απομάκρυνση $As(V)$ για το MIL-53 (Al). [11]

Στη συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκαν κάποια επιπλέον πειράματα, εξετάζοντας τη ρόφηση $As(V)$ υπό την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων όπως Cl^- , F^- ,

NO_3^- , PO_4^{3-} και SO_4^{2-} . Τα αποτελέσματα έδειξαν πως ικανότητα απομάκρυνσης δεν επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από την συνύπαρξη ανταγωνιστικών ιόντων, πέραν της περίπτωσης των φωσφορικών ($1.9 \text{ mg/L PO}_4^{3-}$) όπου διατηρείται μόνο το 13.5% της συνολικής ροφητικής ικανότητας, γεγονός το οποίο είναι αναμενόμενο αν συνυπολογιστεί η παρεμφερής φύση των ιόντων PO_4^{3-} . [2,3,11,56]

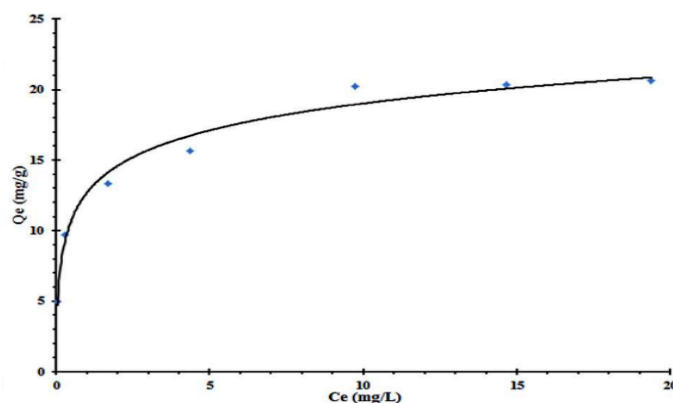
MIL-53 (Fe)

Ένα ακόμη **MOF** τύπου MIL-53 το οποίο μελετήθηκε ως ροφητικό υλικό για την απομάκρυνση As(V) από υδατικά διαλύματα είναι το MIL-53 (Fe). Το υλικό αυτό είναι ισοδομικό με το αυθεντικό MIL-53 (Cr) και συντίθεται διαλυτοθερμικά μέσω του άλατος $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και του υποκαταστάτη 1,4-BDC με διαλύτη το DMF. Σε αντίθεση με τα ισοδομικά **MOFs** χρωμίου και αργιλίου, δεν χαρακτηρίζεται από το φαινόμενο της αναπνοής και στην άνυδρη κατάσταση διαθέτει μόνιμο μικροπορώδες παρουσιάζοντας κλειστούς πόρους με ελάχιστη εσωτερική επιφάνεια $\sim 14 \text{ m}^2/\text{g}$. [3,24] Για τη μελέτη της ροφητικής ικανότητας και τον προσδιορισμό των τελικών συγκεντρώσεων As(V) χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης διπλής δέσμης. Αρχικά, εξετάστηκε η επίδραση του χρόνου στην διεργασία ρόφησης, με τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις As(V) 5, 10 και 15 mg/L αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η ροφητική ισορροπία επέρχεται σε διαφορετικό χρόνο ανάλογα την αρχική συγκέντρωση των ιόντων αρσενικού ($C_{in}=5 \text{ ppm}$, $t_{eq}=90 \text{ min}$ και $C_{in}=10, 15 \text{ ppm}$, $t_{eq}> 120 \text{ min}$) (Εικόνα 1.20).



Εικόνα 1.20: Αριστερά: Η κινητική μελέτη με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις As(V) για το MIL-53 (Fe). Δεξιά: η επίδραση του pH στην απομάκρυνση του αρσενικού ($C_{in}=5 \text{ ppm As(V)}$, $m/V=1 \text{ g/L}$, $T=298 \text{ K}$). [24]

Η κινητική της διεργασίας απομάκρυνσης φαίνεται πως περιγράφεται ιδανικά από την εξίσωση ψευδο-δευτέρης τάξης όπως υπέδειξαν οι συντελεστές γραμμικότητας και η μικρή διαφοροποίηση μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών τιμών. Όσον αφορά την βελτιστοποίηση του pH τα αποτελέσματα έδειξαν πως το ποσοστό απομάκρυνσης του As(V) πλησιάζει το 99% σε pH=5, ενώ σε περισσότερο όξινης ή αλκαλικές συνθήκες παρατηρείται μικρή μείωση (Εικόνα 1.20). Η μέγιστη ροφητική ικανότητα (Q_{max}) σε υδατικά διαλύματα προσδιορίστηκε στα 21.27 mg As(V)/g με το θεωρητικό μοντέλο Langmuir. Στην συνέχεια απεικονίζεται το διάγραμμα της ροφημένης ποσότητας As(V) στην ισορροπία (Q_e) συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης As(V) στην ισορροπία (C_e).



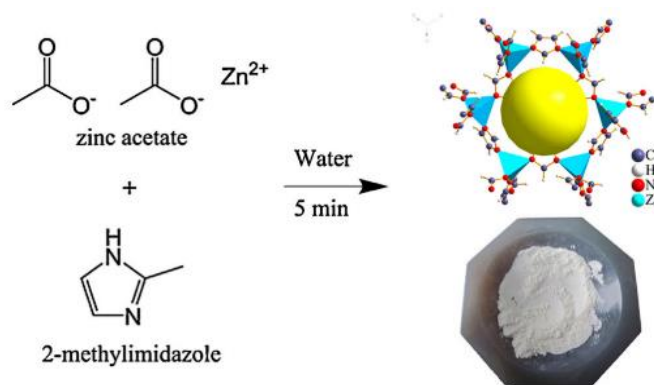
Εικόνα 1.21: Η ισόθερμος ρόφησης As(V) για το MIL-53 (Fe), pH=5, mass of sorbent/solution volume=1 g/L, T=298 K.[24]

Σε συγκεντρώσεις πάνω από τα 10 ppm έχουμε ελάχιστη αύξηση στη ροφητική ικανότητα και επέρχεται κορεσμός.[2,3,24] Η ικανότητα δέσμευσης As(V) βασίζεται σε ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των ιόντων Fe^{3+} (οξύ κατά Lewis) και $H_2AsO_4^-$ (βάση κατά Lewis) σε pH=5. Τέλος για το MIL-53 (Fe) δεν διεξήχθησαν πειράματα ανταγωνιστικής ρόφησης και δεν εξετάστηκε η δυνατότητα αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης του υλικού.[3,56]

ZIF-8

Μία υποκατηγορία των MOFs η οποία έχει επίσης δοκιμαστεί για την απομάκρυνση As(V) είναι τα ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks). Τα υλικά αυτά διαθέτουν παρόμοια μορφολογικά χαρακτηριστικά με αυτά των ζεόλιθων και αποτελούνται από τετραεδρικά ενταγμένα μεταλλικά ιόντα (συχνότερα Zn^{2+}) τα οποία ενώνονται μέσω

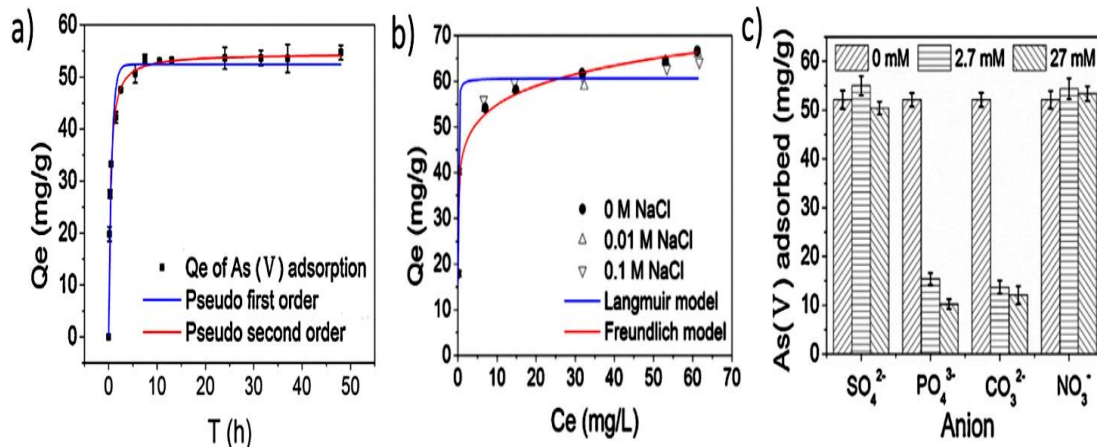
ιμιδαζολικών υποκαταστατών. Επίσης διαθέτουν αξιοσημείωτη χημική και θερμική σταθερότητα.[57,58] Πιο συγκεκριμένα, το πλέγμα ZIF-8 ή $[Zn(mIm)_2]$ (όπου $mIm=2\text{-methylimidazole}$) είναι το πιο καλά μελετημένο ZIF υλικό ως ροφητικό αρσενικού λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της σταθερότητας που διαθέτει. Το 2015 αναπτύχθηκαν για πρώτη φορά νανοσωματίδια του συγκεκριμένου MOF τα οποία αποτέλεσαν αποτελεσματικό ροφητή $As(V)$. Η απομόνωση των νανοσωματιδίων του ZIF-8 (Εικόνα 1.22) έγινε μέσω μίας ταχύτατης, πράσινης συνθετικής πορείας, με απλή ανάδευση και σε θερμοκρασία δωματίου. Το μίγμα αντίδρασης περιελάμβανε το άλας $Zn(OOCCH_3)_2$, τον υποκαταστάτη 2-μέθυλιμιδαζόλιο (Εικόνα 1.22) και νερό σε αναλογία 1:70:1238 αντίστοιχα.[3,59]



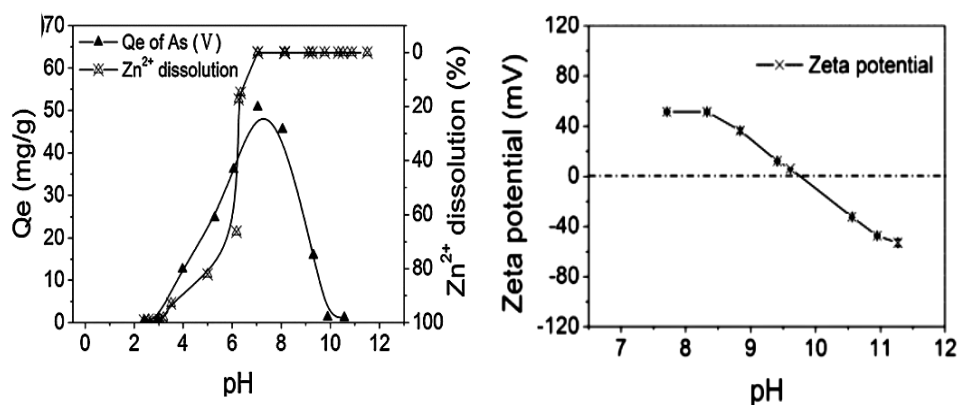
Εικόνα 1.22: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης των νανοσωματιδίων του ZIF-8 σε θερμοκρασία δωματίου.[59]

Όλα τα πειράματα ρόφησης $As(V)$ πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο διαλείποντος έργου στους $25\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ οι τελικές συγκεντρώσεις αρσενικού προσδιορίστηκαν μέσω ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy). Αρχικά, τα αποτελέσματα της κινητικής διερεύνησης έδειξαν πως υπερσχύει το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης και η ισορροπία επιτυγχάνεται εντός επτά ωρών (Εικόνα 1.23a). Σχετικά με το pH, όσο πλησιάζουμε σε βασικές συνθήκες παράλληλα μειώνεται δραματικά και η ροφητική ικανότητα του ροφητικού, γεγονός που αποδίδεται στην ελάττωση της πυκνότητας του θετικού φορτίου στην επιφάνεια. Σε όξινες συνθήκες (pH 2 έως 6) το υλικό είναι ασταθές με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται μεγάλες ποσότητες Zn^{2+} , γεγονός που περιορίζει σε μεγάλο βαθμό και σε αυτή την περίπτωση την αποτελεσματικότητά του (Εικόνα 1.24). Επομένως, η βέλτιστη ροφητική ικανότητα επιτυγχάνεται σε θερμοκρασία δωματίου και σε $pH=7$ με τιμή περίπου $60\text{ mg }As(V)/g$ (μοντέλο Freundlich). Ο μηχανισμός δέσμευσης φαίνεται να καθορίζεται

τόσο από τις ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις όσο και από τους ομοιοπολικούς δεσμούς που σχηματίζονται μέσω των ελεύθερων -NH και -OH στην επιφάνεια. Τέλος, όσον αφορά την εκλεκτικότητα ως προς την ρόφηση As(V), αυτή έδειξε να μην επηρεάζεται από την παρουσία περίσσειας NO_3^- και SO_4^{2-} σε αντίθεση με τα CO_3^{2-} και PO_4^{3-} όπου έχουν μεγάλη ανταγωνιστική δράση (Εικόνα 1.23c).[11,59,60]



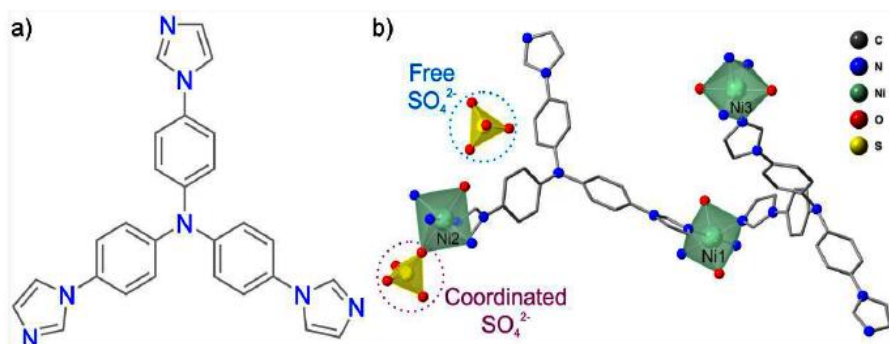
Εικόνα 1.23: a) Η κινητική ρόφησης As(V) του ZIF-8 ($\text{pH}=7$, $C_{in}=20$ ppm, 200 mg sorbent/ L solution). b) Η ισόθερμη ρόφησης As(V) του ZIF-8 ($\text{pH}=7$, $C_{in}=5-100$ ppm, 200 mg sorbent/L solution). c) Η επίδραση των διαφόρων ανταγωνιστικών ιόντων στην απομάκρυνση As(V) για το ZIF-8 ($\text{pH}=7$, $C_{in}=20$ ppm, 200 mg sorbent/L solution).[3,59]



Εικόνα 1.24: Αριστερά: Η επίδραση του pH στην ρόφηση As(V) για το ZIF-8 ($C_{in}=20$ ppm, 200 mg sorbent/L solution). Δεξιά: Το ισοηλεκτρικό σημείο του ZIF-8.[59]

iMOF-1C

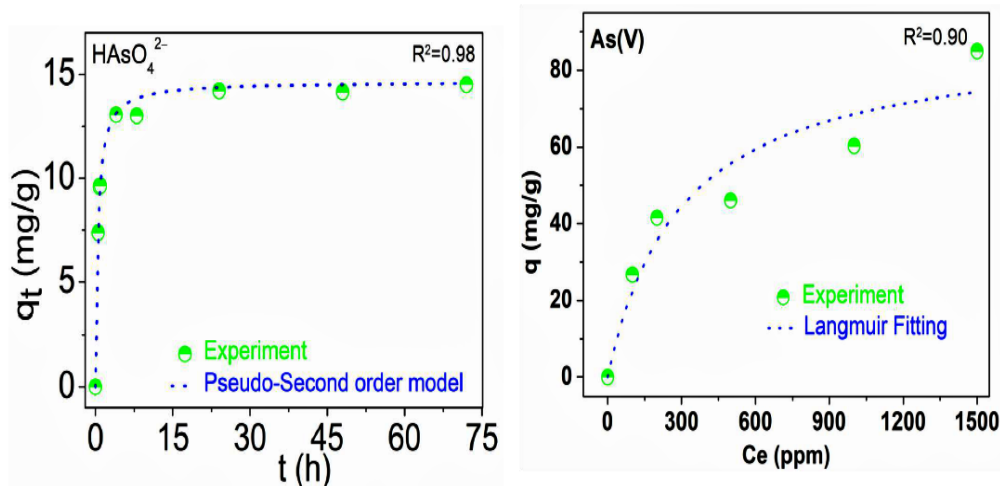
Η πιο πρόσφατη μελέτη απομάκρυνσης As(V) βασισμένη σε **MOFs** δημοσιεύτηκε το 2020 και αφορά ένα κατιονικό **MOF** Ni^{2+} , το iMOF-1C, το οποίο διαθέτει ικανότητα εκλεκτικής ρόφησης αρσενικού σε υδατικά μέσα. Τα κατιονικά **MOFs** έχουν αποδειχθεί εξαιρετικά αποτελεσματικά συστήματα για την δέσμευση πολλών όξο-ανιόντων όπως τα HAsO_4^{2-} . Αυτό οφείλεται στην ισχυρή υδροθερμική σταθερότητά τους και στην πληθώρα των εναλλάξιμων ιόντων που μπορούν να εισαχθούν ανάλογα το στοχευμένο είδος. Το νέο αυτό **MOF**, $[\text{Ni}_2(\text{L})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{SO}_4) \cdot x\text{G}$, όπου $\text{L} =$ tris(4-(1H-imidazol-1-yl)phenyl)amine και $\text{G} =$ μόρια διαλύτη), σχηματίζει ένα 3D πλέγμα που αποτελείται από δομικές μονάδες $\text{Ni}(\text{II})$, που επεκτείνονται μέσω του ουδέτερου τριτοπικού ιμιδαζολικού υποκαταστάτη, όπως φαίνεται στη συνέχεια.



Εικόνα 1.25: a) Σχηματική απεικόνιση του ιμιδαζολικού πολυαρωματικού υποκαταστάτη. b) Αναπαράσταση της σύνδεσης των υποκαταστατών με τις ανόργανες δομικές μονάδες $\text{Ni}(\text{II})$ και των θέσεων των SO_4^{2-} ιόντων εντός του πλέγματος. [61]

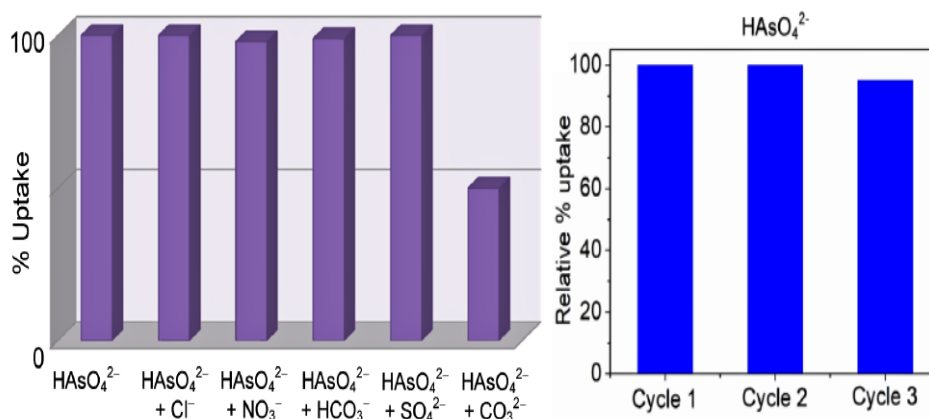
Η ασύμμετρη μονάδα του πλέγματος αποτελείται και από δύο θειικά ανιόντα, εκ των οποίων το ένα εντάσσεται στη σφαίρα του νικελίου ενώ το άλλο παραμένει ελεύθερο στους πόρους (Εικόνα 1.25). Με σκοπό την αποτελεσματική και εκλεκτική δέσμευση των ιόντων As(V), ως καταλληλότερα εναλλάξιμα ιόντα επιλέχθηκαν τα SO_4^{2-} λόγω του φορτίου, της τετραεδρικής γεωμετρίας και του μεγέθους που διαθέτουν συγκριτικά με τα HAsO_4^{2-} . Επιπλέον, αυτή η μέθοδος δέσμευσης αποκλείει την πιθανότητα εκ νέου απελευθέρωσής τους στο περιβάλλον, εφόσον αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι του πλέγματος, ως αντισταθμιστικά ιόντα. Όσον αφορά τις μελέτες ρόφησης, αυτές πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, με απλή εναπόθεση μίας ποσότητας iMOF-1C στο εκάστοτε διάλυμα $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2 mg sorbent/2 mL solution). Οι τελικές συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν μέσω ICP-AAS/

MS. Τα αποτελέσματα της κινητικής προσομοιάζονται με το μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης και η ισορροπία επέρχεται στις οκτώ ώρες (για αρχική συγκέντρωση HAsO_4^{2-} 100 ppm) (Εικόνα 1.26). Για τον προσδιορισμό της μέγιστης ροφητικής ικανότητας του iMOF-1C ως προς τα HAsO_4^{2-} διεξήχθησαν πειράματα σε ένα εύρος διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων από 100 έως 1500 ppm.



Εικόνα 1.26: Αριστερά: Η κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης για τη ρόφηση HAsO_4^{2-} του MOF-1C (mass of sorbent/solution volume= 2 mg/2 mL, $T=298$ K, $C= 100$ ppm). Δεξιά: Η ισόθερμος ρόφησης HAsO_4^{2-} του iMOF-1C (mass of sorbent/solution volume = 2 mg/2 mL, $T=298$ K, $C= 100$ -1500 ppm, $t=72$ h).[61]

Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με το μοντέλο Langmuir υπέδειξε μία υψηλή ροφητική ικανότητα στα 85 mg HAsO_4^{2-} /g (Εικόνα 1.26). Επίσης εξετάστηκε και η ανταγωνιστική ρόφηση υπό την παρουσία διαφόρων ανιόντων όπως Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- . Η αποτελεσματικότητα του MOF δείχνει να μένει ανεπηρέαστη πέραν της περίπτωσης των ανθρακικών ιόντων όπου παρατηρείται σημαντική μείωση. Σε αντίθεση με τα προηγούμενα πλέγματα που έχουν περιγραφεί σε αυτήν την ενότητα, το iMOF-1C διαθέτει δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης για τρεις διαδοχικούς κύκλους μετά την αναγέννησή του (Εικόνα 1.27), χωρίς ουσιαστική μείωση της ροφητικής του ικανότητας.[61]



Εικόνα 1.27: Αριστερά: Η επί τις εκατό ρόφηση των ιόντων HAsO_4^{2-} ($C_{in} = 200 \text{ ppm}$) παρουσία ισομοριακής ποσότητας ανταγωνιστικών ιόντων. Δεξιά: Τα αποτελέσματα επαναχρησιμοποίησης του αναγεννημένου υλικού σε τρεις ροφητικούς κύκλους ($C_{in} = 100 \text{ ppm}$).[61]

1.5.3 MOFs με Ιδιότητες Ρόφησης Cr(VI)

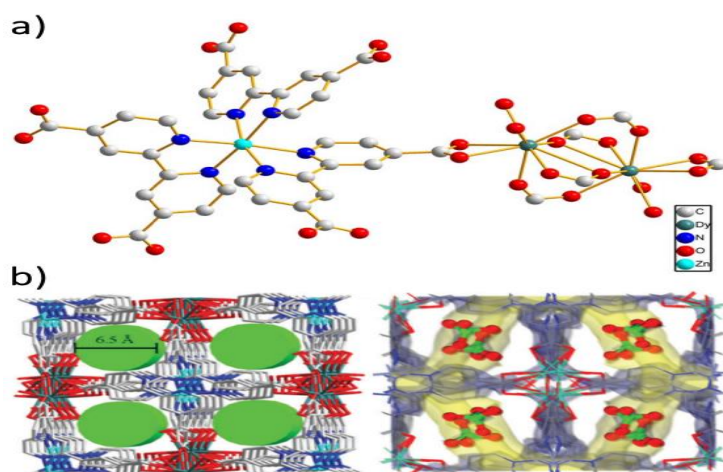
Τα ανιονικά είδη Cr(VI), χρωμικά (CrO_4^{2-}) και διχρωμικά ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), όπως έχουμε αναλύσει στην εισαγωγή της διατριβής, αποτελούν ένα ιδιαίτερα τοξικό περιβαλλοντικό ρύπο. Πολλά υλικά βασισμένα σε **MOFs** έχουν δοκιμαστεί για την αποτελεσματική απομάκρυνση Cr(VI), καθώς ήταν από τα πρώτα βαρέα μέταλλα που συγκέντρωσε το ερευνητικό ενδιαφέρον παράλληλα με την ανάπτυξη αυτών των υλικών. Το μεγαλύτερο μέρος των υλικών που μελετήθηκαν αφορά διεργασίες ιοντοανταλλαγής-ρόφησης και περιλαμβάνει κυρίως κατιονικά **MOFs** αλλά και διάφορα σύνθετα υλικά με βάση τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα. Στη επόμενη ενότητα θα περιγραφούν μερικά χαρακτηριστικά υλικά που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία τα τελευταία χρόνια.

1-ClO₄

Το πρώτο πολυμερές το οποίο μελετήθηκε για ανταλλαγή ιόντων Cr(VI), ήταν το ετερομεταλλικό πολυμερές $[\text{Dy}_2\text{Zn}(\text{BPDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ή 1-ClO₄, όπου $\text{H}_2\text{BPDC} = 4,4'$ -dicarboxylate-2,2'-dipyridine. Αυτή η ένωση περιλαμβάνει ένα 3D κατιονικό πλέγμα και συντέθηκε μέσω μίας διαλυτοθερμικής αντίδρασης μεταξύ των μεταλλικών αλάτων και του υποκαταστάτη H_2BPDC σε μίγμα αιθανόλης/νερού. Η δομή του περιέχει δύο διαφορετικές δευτερεύουσες δομικές μονάδες (SBUs) μία διπυρηνική, $[\text{Dy}_2(\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ και μία μονοπυρηνική, $[\text{Zn}(\text{BPDC})_3]$ (Εικόνα 1.28a).

Ο συνδυασμός αυτών των διαφορετικών δομικών τμημάτων οδηγεί σε ένα δίκτυο που μπορεί να περιγραφεί ως 6,6-συνδεδεμένο. Εντός του υλικού σχηματίζονται σχετικά μεγάλοι πόροι, περίπου 6.5 Å, οι οποίοι είναι γεμάτοι με ελεύθερα ClO_4^- (Εικόνα 1.28 b).[3,62] Αυτά, ανταλλάσσονται εύκολα με διάφορα ιόντα όπως Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . Σε αυτό το χαρακτηριστικό του υλικού στηρίζεται η αποτελεσματική δέσμευση των CrO_4^{2-} .

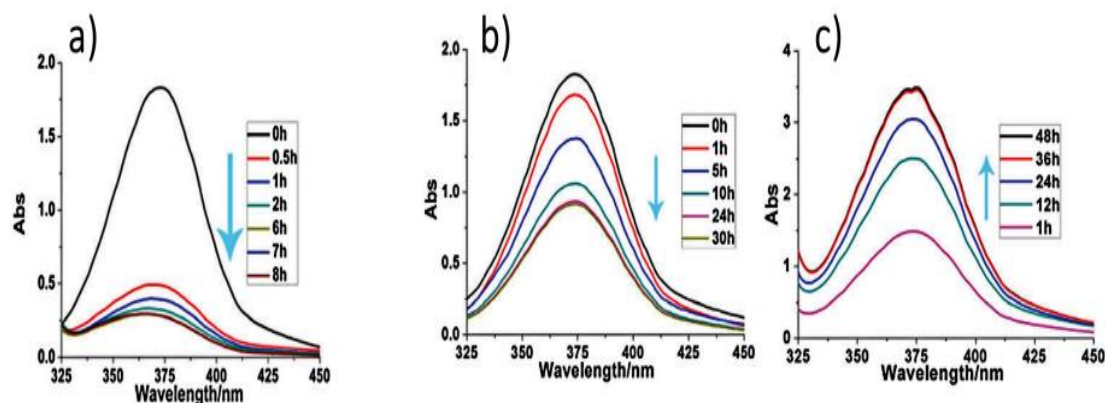
Οι ιδιότητες ρόφησης CrO_4^{2-} του 1- ClO_4 διερευνήθηκαν μέσω φασματοσκοπίας UV-Vis και οι αντιδράσεις έλαβαν χώρα σε περιβαλλοντικές συνθήκες, υπό αργή ανάδευση με την προσθήκη 0.05 mmol 1- ClO_4 σε 10 mL διαλύματος CrO_4^{2-} . Τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν πως το 1- ClO_4 ρόφησε το 70% της ποσότητας CrO_4^{2-} του αρχικού διαλύματος ($C_{\text{in}} = 580 \text{ ppm CrO}_4^{2-}$) σε μόλις 30 λεπτά, ενώ έφτασε σε ποσοστό απομάκρυνσης το 85%, στην κατάσταση ισορροπίας ($t_e = 6 \text{ ώρες}$) (Εικόνα 1.29a).



Εικόνα 1.28: a) Σχηματική απεικόνιση των βασικών δομικών στοιχείων του 1- ClO_4 . b) Η 3D δομή του 1- ClO_4 (αριστερά) και η θέση των ελεύθερων υπερχλωρικών ιόντων στις κοιλότητες του πλέγματος (δεξιά).[62]

Η μέγιστη ροφητική ικανότητα του υλικού υπολογίστηκε στα 63 mg $\text{CrO}_4^{2-}/\text{g}$ και ο μηχανισμός ρόφησης υποδεικνύει την δέσμευση των CrO_4^{2-} μέσω ανταλλαγής τους με τα ελεύθερα ClO_4^- . Το 1- ClO_4 ελέγχθηκε επίσης χρησιμοποιώντας σχετικά χαμηλή αρχική συγκέντρωση CrO_4^{2-} (~9.5 ppm) και τα αποτελέσματα έδειξαν σχεδόν πλήρη απομάκρυνση των χρωμικών στο αρχικό διάλυμα. Επιπλέον, το 1- ClO_4 παρουσιάζει καλή εκλεκτικότητα δεδομένου ότι σε πειράματα ιοντοανταλλαγής όπου χρησιμοποιήθηκε μίγμα ανταγωνιστικών ιόντων (Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- και CrO_4^{2-}), μετά

από 24 ώρες, στο τελικό στερεό ανιχνεύθηκε μόνο η ύπαρξη των CrO_4^{2-} (Εικόνα 1.29b). Η εξήγηση της υψηλής εκλεκτικότητας του 1-ClO_4 δεν είναι σαφής, αλλά θα μπορούσε να οφείλεται στο μέγεθος των πόρων του.

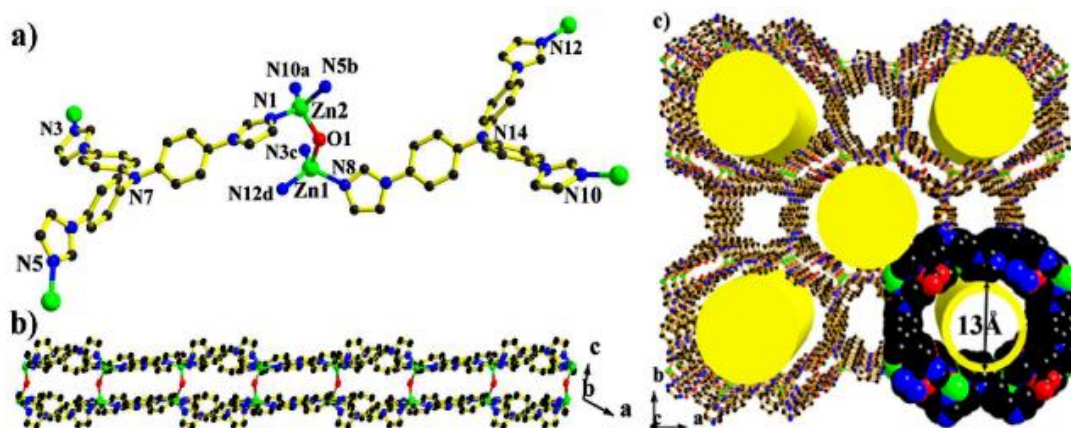


Εικόνα 1.29: a) Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του διαλύματος CrO_4^{2-} ($C_{in} = 580 \text{ ppm}$) που αποκαλύπτει την κινητική ανταλλαγής χρωμικών ιόντων για το 1-ClO_4 . b) Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του διαλύματος CrO_4^{2-} κατά την εκλεκτική ιοντοανταλλαγή για το 1-ClO_4 . c) Η αναγέννηση του 1-CrO_4 μέσω της ανταλλαγής των CrO_4^{2-} με CO_3^{2-} . [62]

Ένα ακόμη ενδεχόμενο που εξετάστηκε ήταν αυτό της αναγέννησης του υλικού, όπου τα αποτελέσματα κατεργασίας του 1-CrO_4 με διάλυμα Na_2CO_3 έδειξαν μερική εκρόφηση CrO_4^{2-} , περίπου 57% (Εικόνα 1.29c). Τέλος, για το 1-ClO_4 δεν έλαβαν χώρα επιπλέον πειράματα διερεύνησης της ικανότητας επαναχρησιμοποίησής του. [56,62,63]

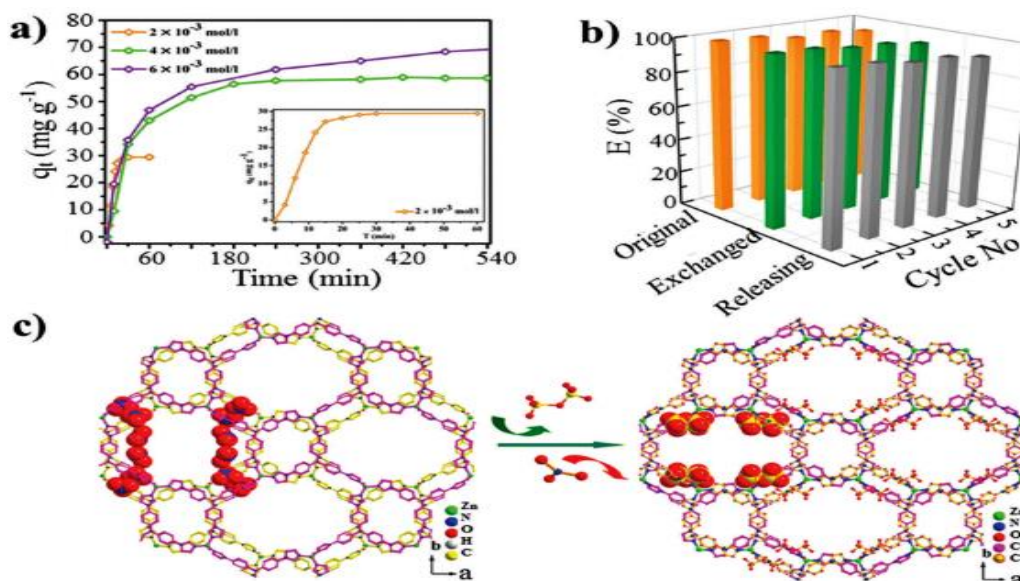
FIR-53

Ακόμη ένα παράδειγμα **MOF** το οποίο μελετήθηκε για ανταλλαγή ιόντων Cr(VI) ήταν το πολυμερές ψευδαργύρου $[\text{Zn}_2(\text{Tira})_2(\text{OH})] \cdot (\text{NO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ή FIR-53 (FIR= Fujian Institute of Research). Τα άτομα Zn(II) στη δομή εντάσσονται τετραεδρικά με τρία άτομα $-\text{N}$, από τρεις υποκαταστάτες (Tira= tris(4-(1H-imidazol-1-yl)phenyl) amine)), και μία υδροξυλομάδα ($\mu_2\text{-OH}$). Οι υδροξυομάδες γεφυρώνουν τα δύο φύλλα Zn-Tira σχηματίζοντας έτσι ένα δισδιάστατο πολυμερικό δίκτυο. Οι π-π αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των στοιβάδων, έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία μεγάλων κοιλοτήτων με μορφή νανοσωλήνων και διατομή $18 \times 13 \text{ \AA}^2$ (Εικόνα 1.30c). [3,64]



Εικόνα 1.30: Σχηματική αναπαράσταση *a)* Τον περιβάλλοντος ένταξης του FIR-53. *b)* Της διπλής στιβάδας που σχηματίζεται μέσω των μ_2 γεφυρωτικών $-OH$. *c)* Τον ανοιχτού πλέγματος του FIR-53 με τα κανάλια που σχηματίζονται στο εσωτερικό. [64]

Επίσης, ένα αξιοσημείωτο δομικό χαρακτηριστικό του FIR-53 είναι πώς τα δύο εκ των τριών NO_3^- ιόντων είναι εντοπισμένα και βρίσκονται στην ασύμμετρη μονάδα του πλέγματος, ενώ το τρίτο είναι απεντοπισμένο. Δεδομένου της ισχυρά κατιονικής φύσης του υλικού, η παρατηρούμενη ικανότητα ρόφησης διχρωμικών ($74 \text{ mg } Cr_2O_7^{2-} / g$) και η ταχεία κινητική ρόφησης, δεν αποτέλεσαν έκπληξη. Τα πειράματα ιοντοανταλλαγής $Cr_2O_7^{2-}$ πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος τοποθετώντας κρυστάλλους του FIR-53 σε διάλυμα $Cr_2O_7^{2-}$ (pH~3) συγκέντρωσης $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ($60 \text{ mg FIR-53/4 mL}$ διαλύματος $Cr_2O_7^{2-}$). Η πορεία της διεργασίας αξιολογήθηκε με φασματοσκοπία Uv-Vis, όπου και αποκαλύφθηκε πως η ισορροπία επιτυγχάνεται στα δέκα λεπτά, ενώ το ποσοστό απομάκρυνσης $Cr_2O_7^{2-}$ φτάνει το 95% (Εικόνα 1.31a). Ακόμα, τα αποτελέσματα ανταγωνιστικής ρόφησης αποκάλυψαν ότι το **MOF** διαθέτει πολύ καλή εκλεκτικότητα για τα $Cr_2O_7^{2-}$ έναντι Cl^- , Br^- , και NO_3^- ($120 \text{ mg FIR-53/10 mL}$ solution 0.01 mmol/L , 48h). Μεταξύ άλλων, το FIR-53 διαθέτει και την δυνατότητα αναγέννησης/επαναχρησιμοποίησης, αφού προηγηθεί κατεργασία του στερεού με μεγάλη περίσσεια νιτρικών ιόντων. Οι μελέτες επαναχρησιμοποίησης έδειξαν πως διατηρείται η αρχική αποτελεσματικότητά του FIR-53 ακόμα και μετά από πέντε κύκλους αναγέννησης/επαναχρησιμοποίησης (Εικόνα 1.31b). [56,64]

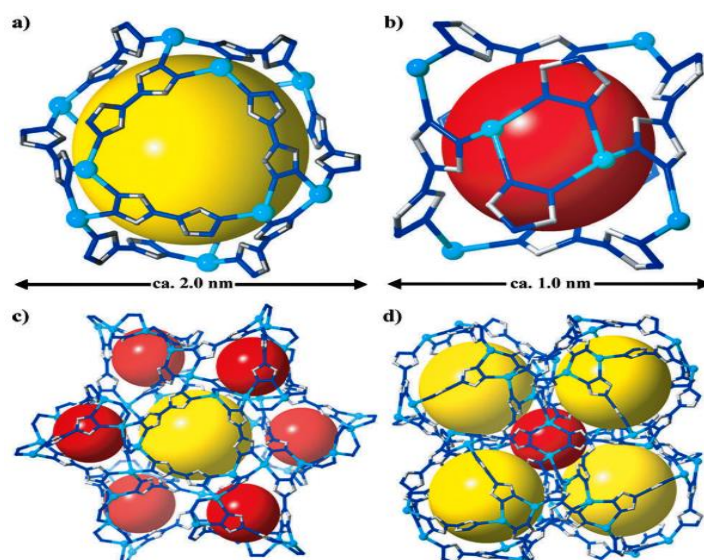


Εικόνα 1.31: a) Η κινητική ρόφησης Cr(VI) του FIR-53 για τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. b) Η αναλογία ανταλλαγής (πράσινες μπάρες) και η αναλογία απελευθέρωσης των $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (γκρίζες μπάρες) κατά την διάρκεια πέντε διαδοχικών κύκλων αναγέννησης/επαναχρησιμοποίησης. c) Η δομή του FIR-53 πριν και μετά την ιοντοανταλλαγή. [64]f

Ο ακριβής μηχανισμός ρόφησης των $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ προσδιορίστηκε από κρυσταλλογραφικά δεδομένα, αποκαλύπτοντας ότι τα διχρωμικά ιόντα εντοπίζονται μεταξύ των διπλών φύλλων και συγκρατούνται μέσω ασθενών αλληλεπιδράσεων τύπου $\text{C-H}\cdots\text{O}$, όπως παρατηρήθηκε αντίστοιχα και για τα NO_3^- στο αρχικό υλικό. [56,63]

ABT•2ClO₄

Ένα 3D κατιονικό MOF Ag(I) που έχει διερευνηθεί για ρόφηση ιόντων Cr(VI), και πιο συγκεκριμένα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, είναι το $[\text{Ag}_2(\text{btr})_2]\cdot 2\text{ClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{ABT}\cdot 2\text{ClO}_4$, όπου btr = 4,4'-bis(1,2,4-triazole). Το $\text{ABT}\cdot 2\text{ClO}_4$ απομονώνεται εύκολα με την τεχνική αργής εξάτμισης, ενός διαλύματος AgClO_4 και του υποκαταστάτη σε μίγμα διαλυτών $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$. Η δομή του πλέγματος βασίζεται σε ένα διμεταλλικό SBU με καθένα από τα μεταλλικά κέντρα Ag(I) να υιοθετεί παραμορφωμένη τετραεδρική γεωμετρία και να εντάσσεται με τέσσερα άτομα αζώτου από διαφορετικούς υποκαταστάτες. Δύο κρυσταλλογραφικά διακριτά μόρια btr δρουν τετραδοντικά γεφυρώνοντας τέσσερα κέντρα Ag(I). [3,65]

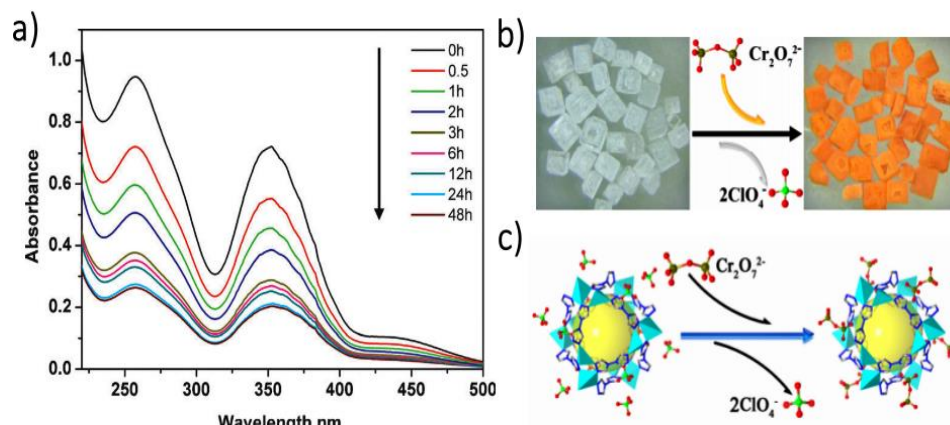


Εικόνα 1.32: Σχηματική αναπαράσταση *a)* του οκταεδρικού κλωβού και *b)* του τετραεδρικού κλωβού του $ABT \cdot 2ClO_4$. *c)* Η σύνδεση ενός οκταεδρικού κλωβού με έξι τετραεδρικούς και *d)* Η σύνδεση ενός τετραεδρικού κλωβού με τέσσερις οκταεδρικούς. Το μέγεθος των σφαιρών υποδηλώνει και το μέγεθος των αντίστοιχων κοιλοτήτων.[65]

Ένα ιδιαίτερο δομικό στοιχείο για το $ABT \cdot 2ClO_4$ είναι η ύπαρξη παραμορφωμένων οκταεδρικών και τετραεδρικών κλωβών, οι οποίοι απαρτίζονται από 12 ιόντα $Ag(I)$ και 12 μόρια btr και 8 ιόντα $Ag(I)$ και 8 μόρια btr αντίστοιχα. Στο πλέγμα κάθε οκταεδρικός κλωβός συνδέεται με έξι τετραεδρικούς μέσω του διαμοιρασμού δύο $Ag(I)$ και δύο υποκαταστατών, ενώ κάθε τετραεδρικός κλωβός μοιράζεται ιόντα $Ag(I)$ και μόρια btr με τέσσερις οκταεδρικούς αντίστοιχα (Εικόνα 1.32). Υπερχλωρικά ιόντα και μόρια διαλυτών γεμίζουν τις κοιλοότητες του $ABT \cdot 2ClO_4$. Οι σχετικά μεγάλοι πόροι και τα ευκίνητα ClO_4^- ιόντα, οδήγησαν στην πραγματοποίηση πειραμάτων διερεύνησης των ιδιοτήτων ανταλλαγής $Cr_2O_7^{2-}$.

Η ανταλλαγή $Cr_2O_7^{2-}$ διερευνήθηκε και εδώ μέσω της φασματοσκοπία UV-Vis, η οποία αποκάλυψε μια σχετικά γρήγορη κινητική με την ισορροπία να επέρχεται μετά από 48 ώρες (Εικόνα 1.33a). Το μέγιστο ποσό ρόφησης $Cr_2O_7^{2-}$ για το $ABT \cdot 2ClO_4$ βρέθηκε να είναι μεταξύ 213-271 mg $Cr_2O_7^{2-}/g$ (ανάλογα με την μοριακή αναλογία $ABT \cdot 2ClO_4/Cr_2O_7^{2-}$).[63,65] Τέλος, αποδείχθηκε πως η ιοντοανταλλακτική διεργασία διεξάγεται και σε μονοκρυστάλλους της ένωσης. Ωστόσο, η ακριβής θέση των ιόντων $Cr(VI)$ στους πόρους, δεν μπόρεσε να διευκρινιστεί από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Επίσης, διεξήχθησαν πειράματα ανταγωνιστικής ρόφησης αποκαλύπτοντας

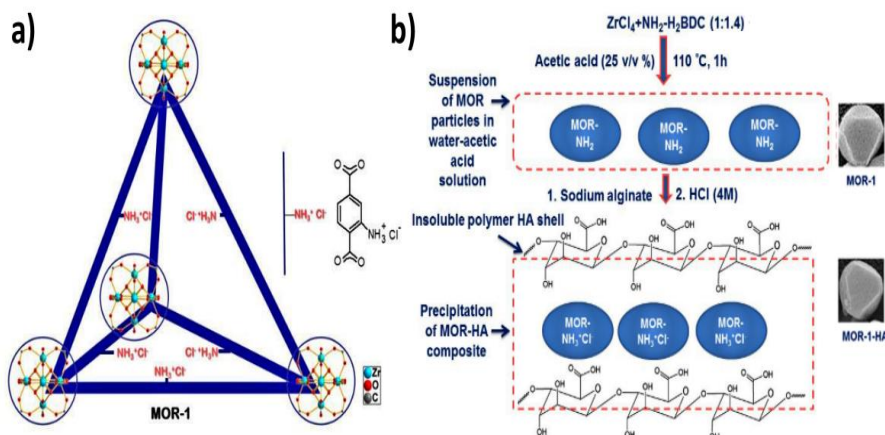
μια προτίμηση του υλικού για τα διχρωμικά ιόντα έναντι άλλων ανιόντων όπως NO_3^- και BF_4^- . [56]



Εικόνα 1.33: a) Τα UV-Vis φάσματα της κινητικής ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ για το $\text{ABT}\cdot 2\text{ClO}_4$ ($0.05 \text{ mmol ABT}\cdot 2\text{ClO}_4/20 \text{ mL}$ διαλύματος $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $C_{in} = 540 \text{ ppm}$). b) Η χρωματική αλλαγή των κρυστάλλων του $\text{ABT}\cdot 2\text{ClO}_4$ μετά την ιοντοανταλλαγή. c) Οι τοποθεσίες των ClO_4^- ανιόντων στο $\text{ABT}\cdot 2\text{ClO}_4$ και των $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ στο $\text{ABT}\cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$ αντίστοιχα, υποδεικνύοντας το μηχανισμό ιοντοανταλλαγής. [65]

MOR-1/MOR-1-HA

Τα MOFs της οικογένειας UiO-66 έχουν μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια για τις ιοντοανταλλακτικές τους ιδιότητες. Ένα πρόσφατο παράδειγμα τέτοιου υλικού, το οποίο έχει μελετηθεί αναλυτικά για τις ιδιότητες ρόφησης Cr(VI) είναι το MOR-1 (Metal Organic Resin-1). Το MOR-1 ή $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NH}_3^+-\text{BDC})_6]\text{Cl}_6$ είναι ένα άμινο τροποποιημένο ανάλογο τύπου UiO-66 και παρασκευάζεται γρήγορα και αποδοτικά μέσω μίας πράσινης μεθόδου, από το ZrCl_4 και τον υποκαταστάτη 1,4- NH_2 -BDC (2-άμινοτερεφθαλικό οξύ). [6,66] Οι ενώσεις τύπου UiO-66, όπως το MOR-1, με γενικό τύπο $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{L})_6]$ (όπου $\text{H}_2\text{L} =$ τερεφθαλικό οξύ και ανάλογά του) παρουσιάζουν 3D πορώδη δίκτυα τα οποία βασίζονται στη σύνδεση κάθε πλειάδας Zr_6 με δώδεκα μόρια υποκαταστάτη (12-συνδεδεμένο δίκτυο). Εντός του πλέγματος του MOR-1 σχηματίζονται κλωβοί, τετραεδρικής γεωμετρίας, μέσω του συνδυασμού τεσσάρων δομικών μονάδων $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ και έξι τερεφθαλικών υποκαταστατών. Το φορτίο αντισταθμίζεται από έξι ανιόντα χλωρίου (Εικόνα 1.34a).

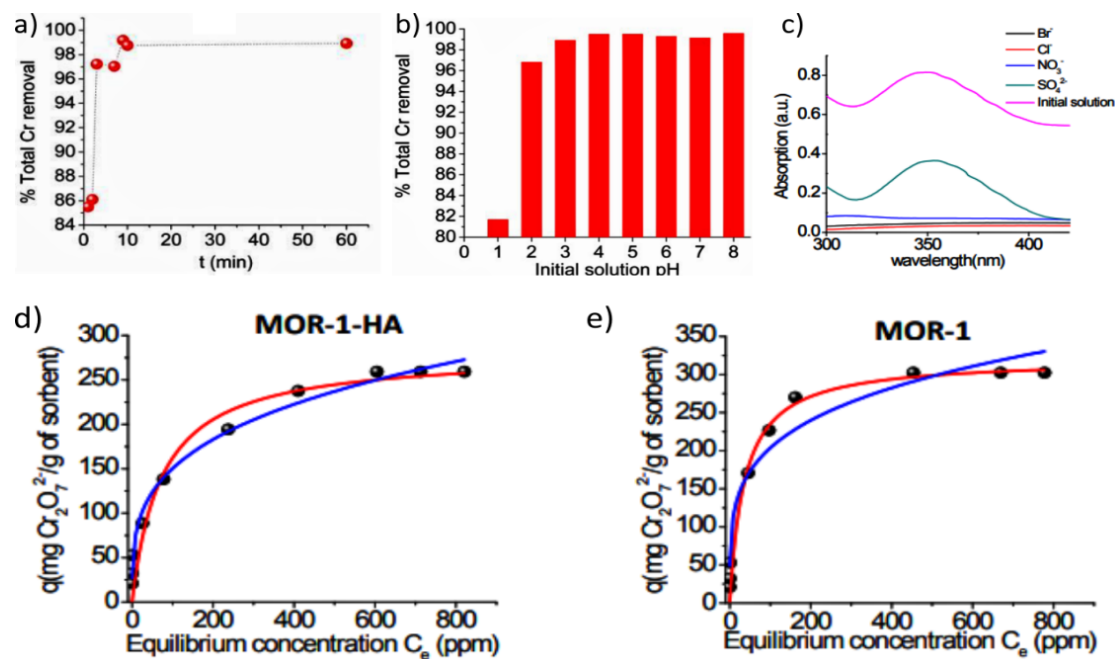


Εικόνα 1.34: Σχηματική αναπαράσταση *a)* της δομής του MOR-1 (πρωτονιομένη μορφή) με την βοήθεια των τετραεδρικών κλωβών που σχηματίζονται στο εσωτερικό και *b)* της πορείας απομόνωσης του σύνθετου MOR-1-HA ξεκινώντας από την διαλυτοθερμική σύνθεση του MOR-1 μέσω reflux. [3,66]

Τα MOFs αυτά συχνά αποτελούνται από σωματίδια πολύ μικρού μεγέθους (100-200 nm) και έτσι εξαιρούνται από βιομηχανικές εφαρμογές, όπως οι ιοντοανταλλακτικές στήλες. Αυτό συμβαίνει γιατί δημιουργούν εναιωρήματα όταν έρθουν σε επαφή με το νερό επιφέροντας σημαντικά προβλήματα στην ροή της στήλης. Αυτό το μειονέκτημα μπορεί να ξεπεραστεί συνδυάζοντας τα αρχικά στερεά με άλλα ανόργανα ή οργανικά υλικά με σκοπό την ανάπτυξη νέων, σύνθετων υλικών (composites). Αυτή η τεχνική εφαρμόστηκε με επιτυχία για την ανάπτυξη ενός σύνθετου υλικού με βάση το MOR-1 και αλγινικό οξύ (HA). Το σύνθετο MOR-1-HA ή $[Zr_6O_4(OH)_4(NH_3^+-BDC)_6]Cl_6$ -HA δημιουργείται με την επιφανειακή επικάλυψη των σωματιδίων του MOR-1 από ένα λεπτό στρώμα αλγινικού οξέος (Εικόνα 1.34b). Το μέγεθος των σωματιδίων των υλικών αξιολογήθηκε με μετρήσεις SEM (Scanning Electron Microscopy) αποκαλύπτοντας πως το MOR-1 αποτελείται από σπογγώδη σωματίδια μεγέθους 150 έως 300 nm, ενώ το MOR-1-HA αποτελείται από πιο συμπαγή σωματίδια. [3,63,66]

Το σύνθετο υλικό, MOR-1-HA, μελετήθηκε εκτενώς για την ρόφηση $Cr_2O_7^{2-}$ ιόντων σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών, συμπεριλαμβανομένου του pH του διαλύματος και της παρουσίας διαφορετικών παρεμποδιστικών ιόντων. Μελέτες ισόθερμης ρόφησης διχρωμικών διεξήχθησαν και για το πρωτονιωμένο MOR-1 με σκοπό τη σύγκριση της μέγιστης ροφητικής ικανότητας των υλικών. Βασικό πλεονέκτημα του MOR-1-HA είναι πως είναι κατάλληλο για την εφαρμογή σε ιοντοανταλλακτική κολώνα με σκοπό την απομάκρυνση ιόντων Cr(VI). Τα αποτελέσματα της κινητικής του MOR-1-HA

έδειξαν ότι τα αντισταθμιστικά Cl^- μπορούν και ανταλλάσσονται πλήρως με τα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ μέσα σε λίγα μόλις λεπτά ($t_e = 3 \text{ min}$). Οι μέγιστες ροφητικές ικανότητες των δύο υλικών ήταν παρεμφερείς και προσδιορίστηκαν με το μοντέλο Langmuir στα 242-280 $\text{mg Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{g}$ και 247-321 $\text{mg Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{g}$ για MOR-1-HA και MOR-1 αντίστοιχα (Εικόνα 1.35d). Η αναγέννηση του πληρωμένου με $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ MOR-1-HA, συμβαίνει μετά από κατεργασία με οξύ, HCl 4M, όπου και παρατηρείται πλήρης εκρόφιση των διχρωμικών.



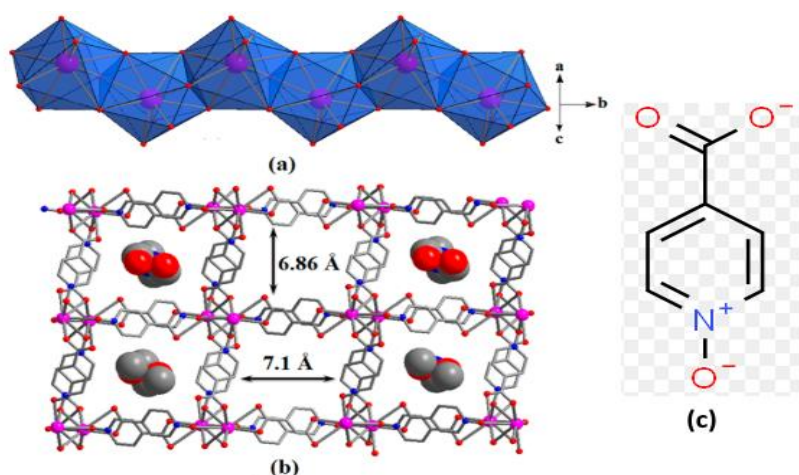
Εικόνα 1.35: a) Τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης για το MOR-1-HA, με αρχική συγκέντρωση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \sim 21 \text{ ppm}$ και $\text{pH} \sim 3$. b) Το ποσοστό απομάκρυνσης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ συναρτήσει του pH ($C_{in} = 10.2 \text{ ppm Cr(VI)}$). c) Τα φάσματα Uv-Vis για τα πειράματα εκλεκτικότητας με 10 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση για τα ανταγωνιστικά ιόντα. d) Η προσαρμογή των δεδομένων ισόθερμης ρόφησης Cr(VI) για το MOR-1-HA και το MOR-1, μοντέλο Langmuir (κόκκινη γραμμή) και μοντέλο Freundlich (μπλε γραμμή). [6,66]

Το αναγεννημένο στερεό μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί αρκετές φορές με ελάχιστη απώλεια της αρχικής ροφητικής του ικανότητας. Ακόμα το MOR-1-HA μπορεί να ροφά αποτελεσματικά $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σε ένα εύρος τιμών pH (2-8) και δείχνει εκλεκτικότητα έναντι διαφόρων ανταγωνιστικών ιόντων όπως Cl^- , Br^- , NO_3^- και SO_4^{2-} (Εικόνα 1.35b, c). [56,63,66]

Τέλος όσον αφορά την μελέτη ρόφησης Cr(VI) στην ιοντοανταλλακτική στήλη, αυτή πραγματοποιήθηκε με την μίξη MOR-1-HA (ως στατική φάση) και ενός αδρανούς υλικού όπως η άμμος σε αναλογία 50 mg MOR-1-HA/5 g SiO₂. Ακόμα και σε αυτή την αναλογία μόλις 1% κ.β., το MOR-1-HA μπορεί να απομακρύνει αποτελεσματικά το Cr(VI) (C_{in}= 1 ppm) υπό συνεχόμενη ροή υποδεικνύοντας έτσι τη δυνατότητα εφαρμογής του σε πραγματικά λύματα. Η στήλη μπορεί εύκολα να αναγεννηθεί όπως και το σύνθετο υλικό και να επαναχρησιμοποιηθεί αρκετές φορές χωρίς σχεδόν καμία απώλεια της αρχικής της ροφητικής ικανότητας.[3,66]

TMU-30

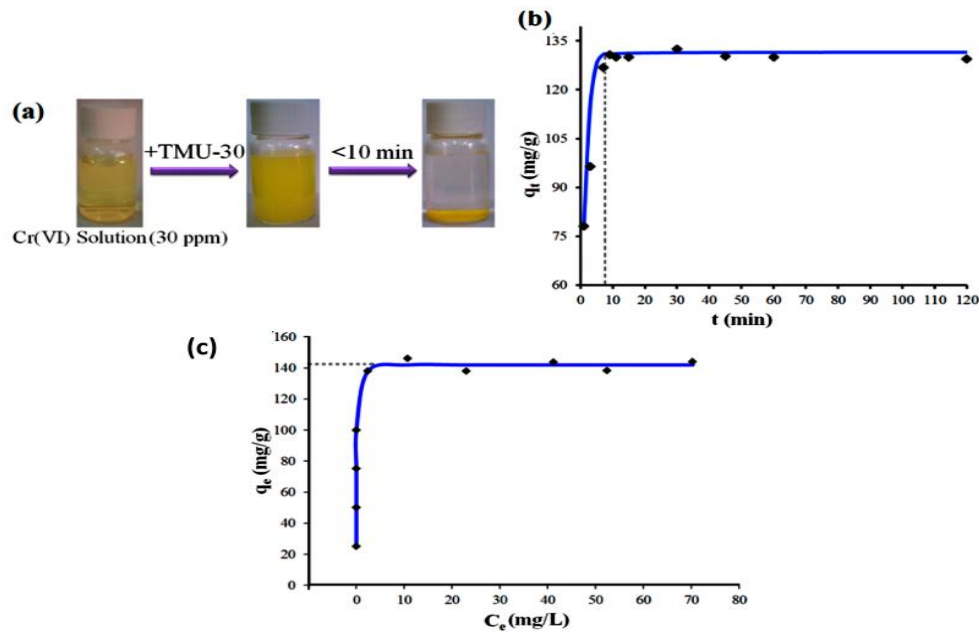
Ένα ακόμη 3D MOF που δοκιμάστηκε για την ρόφηση εξασθενούς χρωμίου είναι το TMU-30 ή [Pb(INO)₂]₂•DMF (όπου TMU= Tarbiat Modares University).



Εικόνα 1.36: Σχηματική αναπαράσταση α) της μονοδιάστατης αλυσίδας Pb-O αποτελούμενη από πολυέδρα PbO₉, με κατεύθυνση τον b κρυσταλλογραφικό άξονα b) των ρομβικών κοιλοτήτων του TMU-30 όπου και εντοπίζονται τα ελεύθερα μόρια DMF και c) της διαμόρφωσης του υποκαταστάτη INO.[67]

Το υλικό αυτό αναπτύχθηκε πρώτη φορά το 2016 με βάση το Isonicotinate N-oxide και αποτελείται από μονοδιάστατα κανάλια (Εικόνα 1.36). Το N-oxide είναι μία χημική ένωση που περιέχει μία λειτουργική ομάδα R₃N⁺-O⁻. Οι ομάδες (R₃N⁺-O⁻) ενός αμινοξειδίου, όπως του ισονικοτινικού, μπορούν να δράσουν αποτελεσματικά ως θέσεις ηλεκτροστατικής δέσμωσης του Cr(VI) λόγω του θετικού τους φορτίου. Το TMU-30 απομονώνεται εύκολα σε μορφή μονοκρυστάλλων, υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες από το άλας Pb(NO₃)₃ και τον υποκαταστάτη HINO (1:2).[67]

Οι ιδιότητες ρόφησης Cr(VI) του συγκεκριμένου υλικού διερευνήθηκαν πλήρως μέσω της αξιολόγησης διαφόρων παραγόντων όπως το pH του διαλύματος, η αρχική συγκέντρωση, ο χρόνος και η θερμοκρασία. Όλα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο διαλείποντος έργου και η ποσότητα του ροφητικού υλικού ρυθμίστηκε στα 10 mg. Το TMU-30, βάσει των δεδομένων ρόφησης σε διάφορα pH, υποδεικνύει αμετάβλητη ροφητική ικανότητα και σταθερότητα σε ένα εύρος pH 2 έως 9. Έτσι, οι περαιτέρω ροφητικές μελέτες διεξήχθησαν χωρίς μεταβολή του pH (pH= 5.6).



Εικόνα 1.37: a) Ο αποχρωματισμός του αρχικού διαλύματος Cr(VI) στα 10 λεπτά ανάδευσης μετά την προσθήκη του TMU-30. b) Η επίδραση του χρόνου στη ρόφηση Cr(VI) για το TMU-30 (C_{in} = 30 ppm Cr(VI) και μάζα ροφητικού= 10mg). c) Η ισόθερμος ρόφησης Cr(VI) του TMU-30 (μάζα ροφητικού= 10mg).[67]

Ακόμα, τα δεδομένα της κινητικής μελέτης υπέδειξαν πως η ροφητική ικανότητα του πλέγματος αυξάνεται απότομα στα πρώτα λεπτά της αντίδρασης φτάνοντας σε ποσοστό απομάκρυνσης το 90% στα πέντε λεπτά και το 95% στα δέκα λεπτά, όπου αποχρωματίζεται το αρχικό διάλυμα και επέρχεται η ισορροπία (Εικόνα 1.37b). Το μοντέλο που περιγράφει την κινητική ρόφησης είναι αυτό της ψευδο-δεύτερης τάξης (συντελεστής συσχέτισης $R^2= 0.99$). Στη συνέχεια αξιολογήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης Cr(VI), με την διεξαγωγή της ισοθέρμου ρόφησης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ώστε να προσδιοριστεί η μέγιστη ροφητική ικανότητα.[63,67]

Όπως φαίνεται, η ικανότητα ρόφησης του TMU-30 αυξήθηκε παράλληλα με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) έως ότου σταθεροποιήθηκε, γεγονός που υποδηλώνει τον κορεσμό των ενεργών θέσεων. Η μέγιστη ροφητική ικανότητα για το TMU-30 υπολογίστηκε στα 147 mg CrO₄²⁻/g με την προσομοίωση των αποτελεσμάτων στο θεωρητικό μοντέλο Langmuir. Τέλος, από τα δεδομένα ανταγωνιστικής ρόφησης φαίνεται πως το **TMU-30** παρουσιάζει μία προτίμηση προς τα CrO₄²⁻ έναντι άλλων ιόντων, αλλά το συγκεκριμένο υλικό δεν αποτελεί ιδανικό ροφητή Cr(VI) αν συνυπολογιστεί η πιθανή απελευθέρωση, των εξίσου τοξικών, ιόντων Pb(II) σε περιβαλλοντικές συνθήκες.[63,67]

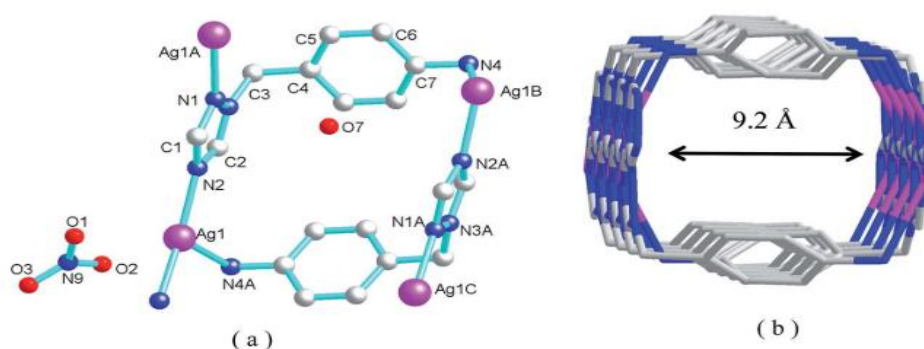
1.5.4 MOFs ως Αισθητήρες Φωταύγειας Cr(VI)

Τα δύο βασικά χαρακτηριστικά των ιόντων Cr⁶⁺ τα οποία πρέπει να αξιοποιηθούν με σκοπό τη δημιουργία αποτελεσματικών και εκλεκτικών αισθητήρων φωταύγειας είναι: α) η ανιονική τους φύση η οποία επιτρέπει την ανταλλαγή τους με άλλα ευκίνητα ανιόντα όπως το Cl⁻ και β) ο ισχυρά οξειδωτικός τους χαρακτήρας ο οποίος προκαλεί απόσβεση στην ένταση της φωταύγειας μέσω του φαινομένου **PET (Photoinduced Electron Transfer)** στα περισσότερα φθοροφόρα (δες αποτελέσματα τιτλοδοτήσεων Cr(VI)).[31] Τα **MOFs** που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία ως αποτελεσματικοί αισθητήρες φωταύγειας Cr(VI) είναι σχετικά περιορισμένα.

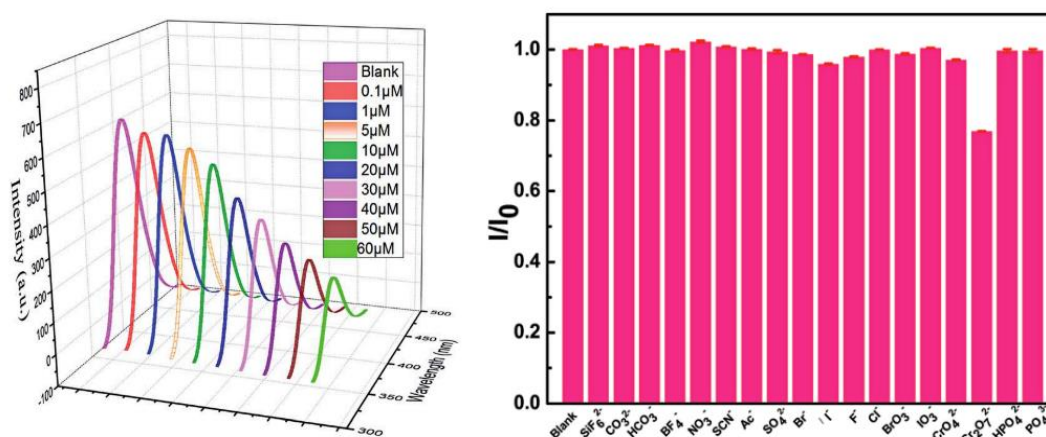
MONT-1

Ένα από τα πρώτα πολυμερή ένταξης που εφαρμόστηκε επιτυχώς για την ανίχνευση εξασθενούς χρωμίου ήταν ένα πλέγμα Ag(I), το MONT-1. Το συγκεκριμένο υλικό αποτελεί ένα 1D πολυμερές ένταξης το οποίο σχηματίζεται μέσω δεσμών υδρογόνου. Η απομόνωση του MONT-1 πραγματοποιείται μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου χρησιμοποιώντας τον υποκαταστάτη (abtz) ο οποίος κατευθύνει τον σχηματισμό ενός κατιονικού πλέγματος με τύπο {[Ag(μ₃-abtz)]•(NO₃)•(0,125H₂O)}_n όπου abtz= 1-(4-aminobenzyl)-1,2,4-triazole.[56,68] Σχετικά με τη δομή του MONT-1, αυτή περιέχει ένα κρυσταλλογραφικά μοναδικό μεταλλικό κέντρο Ag(I) το οποίο υιοθετεί επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία. Ο υποκαταστάτης εντάσσεται τριδοντικά γεφυρώνοντας τρία μεταλλικά κέντρα, οδηγώντας έτσι στη διαμόρφωση του νανοσωλήνα (Εικόνα 1.38b). Στο εσωτερικό φιλοξενούνται ελεύθερα νιτρικά ιόντα τα οποία αντισταθμίζουν το ολικό φορτίο των νανοσωλήνων [Ag(μ₃-abtz)]⁺ και μπορούν δυνητικά να αντικατασταθούν από τα Cr₂O₇²⁻ ιόντα (Εικόνα 1.38a). Αυτό το χαρακτηριστικό σε

συνδυασμό με την ισχυρή φωταύγεια του MONT-1 σε θερμοκρασία δωματίου, αποτέλεσαν την αφορμή για τη διερεύνησή του ως αισθητήρα ανίχνευσης Cr(VI).



Εικόνα 1.38: a) Η μοριακή δομική μονάδα του MONT-1 όπου απεικονίζονται και τα αντισταθμιστικά NO_3^- . b) Η κρυσταλλική διαμόρφωση του MONT-1.[68]



Εικόνα 1.39: Το φάσμα εκπομπής υδατικού εναιωρήματος του MONT-1 με σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (αριστερά) και η διακόμανση της έντασης της εκπομπής του MONT-1 στα 360 nm παρουσία ποικίλων ανιόντων, $C = 10^{-4} \text{ M}$ (δεξιά).[68]

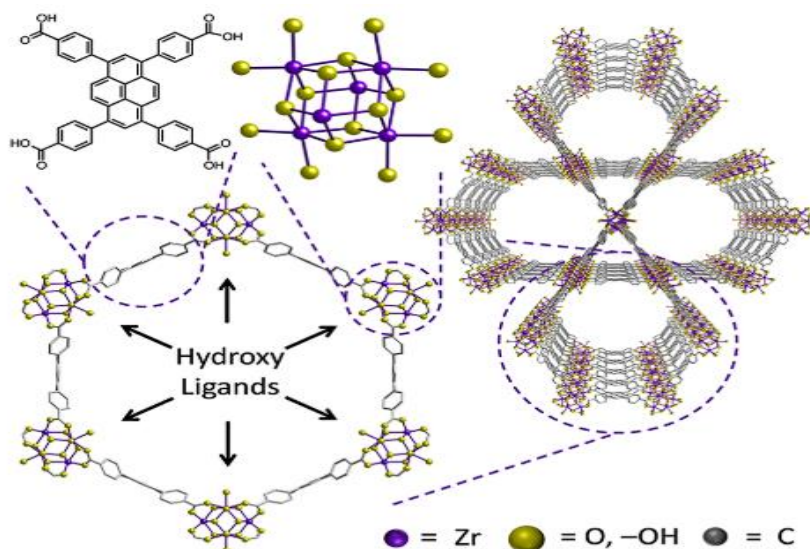
Η εκπομπή φωταύγειας του υλικού εξετάστηκε υπό την παρουσία διαφόρων ανιόντων όπως SiF_6^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , BF_4^- , NO_3^- , SCN^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , Br^- , Cl^- , I^- , F^- , BrO_3^- , IO_3^- , CrO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ με αρχικές συγκεντρώσεις 10^{-4} M για κάθε ιόν (Εικόνα 1.39). Σε κάθε περίπτωση, μόνο τα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ οδήγησαν σε ισχυρό φαινόμενο απόσβεσης ενώ η επίδραση των άλλων ανιόντων ήταν ουσιαστικά αμελητέα. Επίσης, διεξήχθησαν πειράματα φθορισμομετρικής τιτλοδότησης, όπου η μετρούμενη ένταση εκπομπής του MONT-1 δείχνει να μειώνεται γραμμικά συναρτήσει της αυξανόμενης

συγκέντρωσης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ξεκινώντας από 0.1 και φτάνοντας στα 60 μM (Εικόνα 1.39).[31,68]

Το όριο ανίχνευσης (LOD) το οποίο υπολογίστηκε από τα δεδομένα απόσβεσης ήταν 0.19 μM ή 19.8 ppb, υποδεικνύοντας πως το MONT-1 είναι ένας πολλά υποσχόμενος αισθητήρας ανίχνευσης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σε υδατικά διαλύματα, ακόμα και για συγκεντρώσεις μικρότερες από τα επιτρεπτά όρια. Τέλος, μεταξύ άλλων το υλικό αυτό παρουσιάζει και υψηλή ροφητική ικανότητα που προσδιορίστηκε $\sim 212 \text{ mg Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{g}$.[31,56]

NU-1000

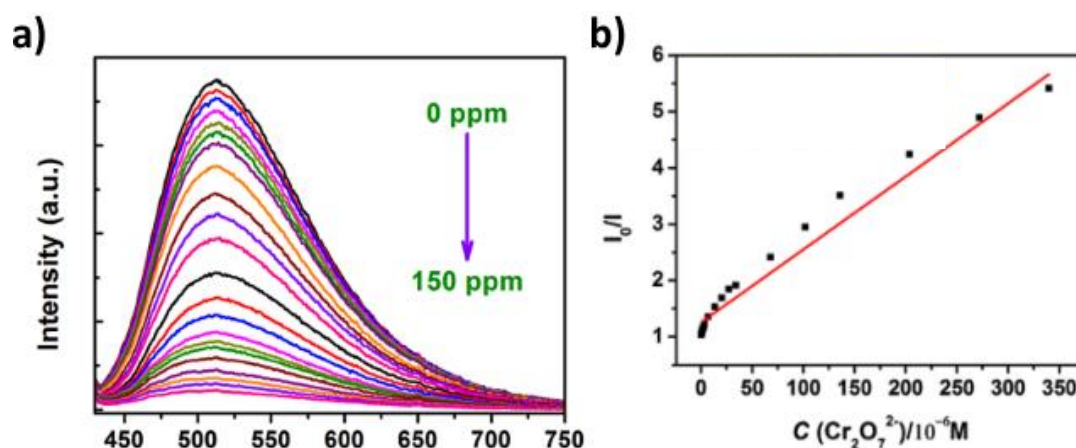
Πολύ πρόσφατα ο Cao και οι συνεργάτες του δημοσίευσαν μία μελέτη με μια σειρά από υδροθερμικά σταθερά MOFs Zr^{4+} με μεγάλες επιφάνειες. Μεταξύ αυτών είναι και το NU-1000 με τύπο $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\text{OH})_8(\text{TBAPy})_2]$ (TBAPy= 1,3,6,8-tetrakis(p-benzoate)pyrene) το οποίο έδειξε σημαντικές ιδιότητες ανίχνευσης, για τον εκλεκτικό προσδιορισμό $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σε υδατικά δείγματα.



Εικόνα 1.40: Τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά και η αναπαράσταση του 3D πλέγματος του NU-1000.[69]

Η κρυσταλλική δομή του NU-1000 απαρτίζεται από οκτασυνδεδεμένες πλειάδες $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\text{OH})_8]^{8+}$ οι οποίες ενώνονται από τον τετραδοντικό υποκαταστάτη TBAPy σχηματίζοντας ένα 3D δίκτυο (Εικόνα 1.40), με μεγάλη επιφάνεια BET $\sim 2250 \text{ m}^2/\text{g}$. Επίσης διαθέτει δύο διαφορετικού μεγέθους πόρους, τριγωνικούς και εξαγωνικούς με μέγεθος 12 και 30 Å αντίστοιχα.[31,70]

Η φωταύγεια του NU-1000 αξιολογήθηκε υπό την παρουσία ανιόντων όπως HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Br^- , Cl^- , N_3^- , F^- , AcO^- , HPO_4^{2-} , και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σε μεμονωμένα πειράματα για το κάθε ανιόν, με αρχική συγκέντρωση στα 100 mM. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως μόνο τα ιόντα Cl^- και τα AcO^- οδήγησαν σε μικρή απόσβεση της έντασης φθορισμού, ενώ στην περίπτωση των διχρωμικών παρατηρήθηκε ισχυρή απόσβεση η οποία φαίνεται να είναι ανεξάρτητη από την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων. Επίσης, τα δεδομένα της φθορισμομετρικής τιτλοδότησης υπέδειξαν πως η μείωση της έντασης του φθορισμού καθίσταται γραμμική σε σχέση με την αυξανόμενη συγκέντρωση διχρωμικών για συγκεντρώσεις από 0-150 ppb (Εικόνα 1.41).[31,70]



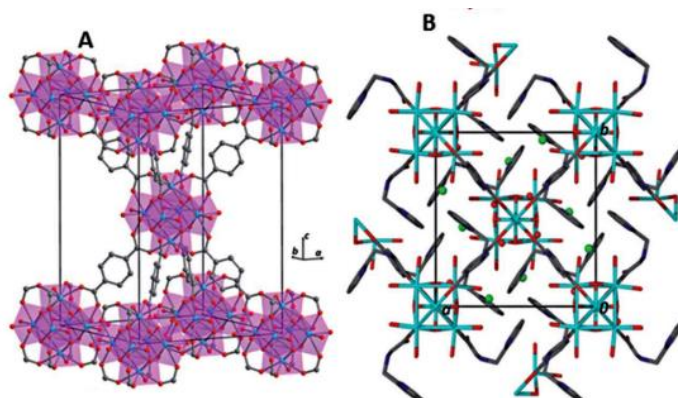
Εικόνα 1.41: a) Τα δεδομένα της φθορισμομετρικής τιτλοδότησης του NU-1000 μετά από διέγερση στα 418 nm, με αυξανόμενη συγκέντρωση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (από 0 έως 150 ppb). b) Το διάγραμμα Stern-Volmer για την απόσβεση της εκπομπής του NU-1000 στο πείραμα τιτλοδότησης. Η συγκέντρωση του NU-1000 ήταν 0.1 mg/mL σε όλα τα πειράματα φωταύγειας.[70]

Το NU-1000 παρουσιάζει όριο ανίχνευσης (LOD) 1.8 μM ή 187 ppb Cr(VI) (τιμή αρκετά μεγαλύτερη από τα αποδεκτά όρια στο πόσιμο νερό) σε ένα ευρύ γραμμικό εύρος συγκεντρώσεων και σύντομο χρόνο απόκρισης, υποδεικνύοντας έναν ισχυρό αισθητήρα Cr(VI). Περαιτέρω πειράματα ρόφησης αποδεικνύουν πως το NU-1000 διαθέτει και μία αξιοπρεπή ροφητική ικανότητα περίπου 77 mg $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{g}$.[31]

MOR-2

Ένα ακόμη MOF που έχει αναφερθεί πρόσφατα ως αποτελεσματικός αισθητήρας Cr(VI), είναι το μικροπορώδες MOR-2 με τύπο $\text{H}_{16}[\text{Zr}_6\text{O}_{16}(\text{H}_2\text{PATP})_4]\text{Cl}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, όπου $\text{H}_2\text{PATP} = 2\text{-}((\text{pyridin-1-ium-2-ylmethyl})\text{ammonio})\text{terephthalate}$. Η δομή του MOR-2

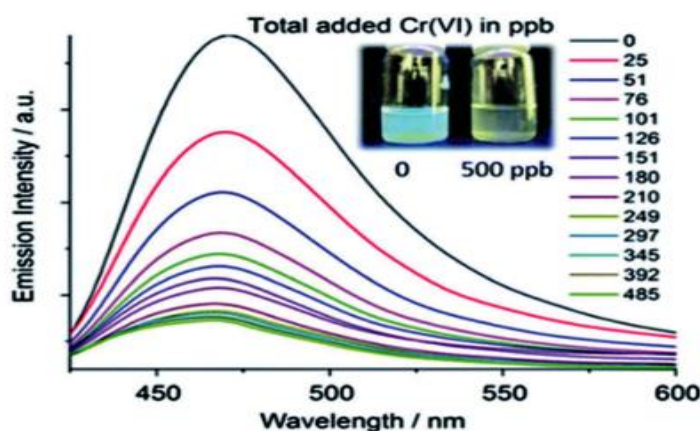
αποτελείται από οκτασυνδεδεμένες πλειάδες Zr_6 εκ των οποίων η κάθε μία εμπεριέχει τερματικά OH/H_2O πέρα από τις γεφυρωτικές ομάδες OH/O^{2-} και τις καρβοξυλομάδες του υποκαταστάτη H_2PATP (Εικόνα 1.42). Λόγω πρωτονίωσης της $-NH_2$ και της πυριδίνης που φέρει ο υποκαταστάτης, το **MOF** διαθέτει θετικό φορτίο και η ισοστάθμιση φορτίου επιτυγχάνεται με τα ιόντα Cl^- που βρίσκονται στους πόρους. Τα τελευταία μπορούν εύκολα και εκλεκτικά να ανταλλαχθούν από ιοντικά είδη $Cr(VI)$ και σε αυτό οφείλονται και οι ιδιότητες ανίχνευσης μέσω φωταύγειας του υλικού.[9,31]



Εικόνα 1.42: (A) Η συνδεσιμότητα των πλειάδων Zr_6 στην μοναδιαία κυψελίδα του MOR-2. (B) Η αναπαράσταση του πλέγματος του MOR-2 με κατεύθυνση τον κρυσταλλογραφικό άξονα c , υποδεικνύοντας τα μόρια υποκαταστάτη, τα ιόντα Cl^- και τα τερματικά μόρια νερού (Zr: γαλάζιο, O: κόκκινο, C: γκρι, N: μπλε και Cl^- : πράσινο).[9]

Πειράματα φθορισμομετρικής τιτλοδότησης σε ένα υδατικό εναιώρημα του MOR-2, χρησιμοποιώντας συγκεντρώσεις $Cr(VI)$ μεταξύ 25 και 485 ppb, αποκάλυψαν ισχυρή απόσβεση του φθορισμού (80%). (Εικόνα 1.42) Το όριο ανίχνευσης (LOD) υπολογίστηκε στα 4 ppb και το όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) στα 13 ppb, αμφότερα κάτω από τα αποδεκτά επίπεδα $Cr(VI)$, υποδεικνύοντας έναν εξαιρετικά ευαίσθητο αισθητήρα. Ο προτεινόμενος μηχανισμός απόσβεσης περιλαμβάνει την μεταφορά ενέργειας από τα διεγερμένα $n-p^*$ επίπεδα του υποκαταστάτη στα $Cr_2O_7^{2-}$ με μεταπτώσεις LMCT. Τέλος, δεδομένα περίθλασης ακτίνων-X σε σκόνη για το πληρωμένο με $Cr(VI)$ υλικό έδειξαν πως τα $Cr_2O_7^{2-}$ ιόντα ενώνονται στα μεταλλικά κέντρα Zr^{4+} αντικαθιστώντας τα τερματικά μόρια υδροξυλίων ή νερών. Αυτό ενισχύει

την οξειδωτική δραστηριότητα των $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ με την ενσωμάτωσή τους στις δομικές μονάδες Zr_6 , άρα και το φαινόμενο ισχυρής απόσβεσης.[9,31]



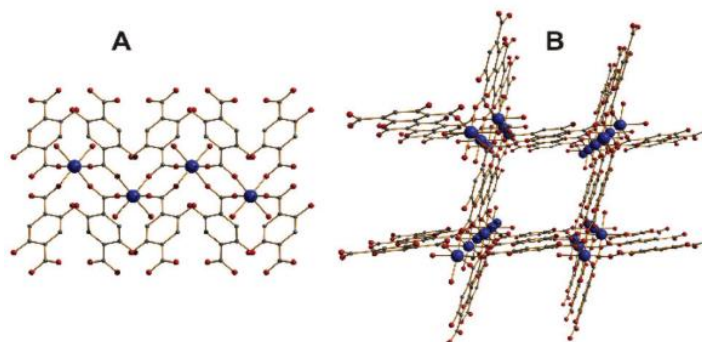
Εικόνα 1.43: Το φάσμα εκπομπής του υδατικού εναιωρήματος του MOR-2, με τη σταδιακή προσθήκη αυξανόμενων συγκεντρώσεων $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ σε $\text{pH}=3$. Στο ένθετο παρουσιάζεται η απόσβεση στη φωταύγεια του εναιωρήματος του MOR-2 μετά την προσθήκη 500 ppb Cr(VI).[31]

1.5.5 MOFs ως Αισθητήρες Φωταύγειας Υγρασίας σε Οργανικούς Διαλύτες

Η ανάπτυξη αποτελεσματικών αισθητήρων για την ανίχνευση νερού είναι ιδιαίτερα σημαντικό εγχείρημα σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες, μεταξύ των οποίων η παραγωγή τροφίμων, φαρμακευτικών προϊόντων, διαλυτών αλλά και χημικών ουσιών ή καυσίμων υψηλής καθαρότητας.[71,72] Η εφαρμογή των **LMOFs** για την ανίχνευση νερού σε πραγματικό χρόνο αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση σε σχέση με τις παραδοσιακές ηλεκτροχημικές μεθόδους προσδιορισμού του νερού, οι οποίες υποφέρουν από πολλά μειονεκτήματα.[31]

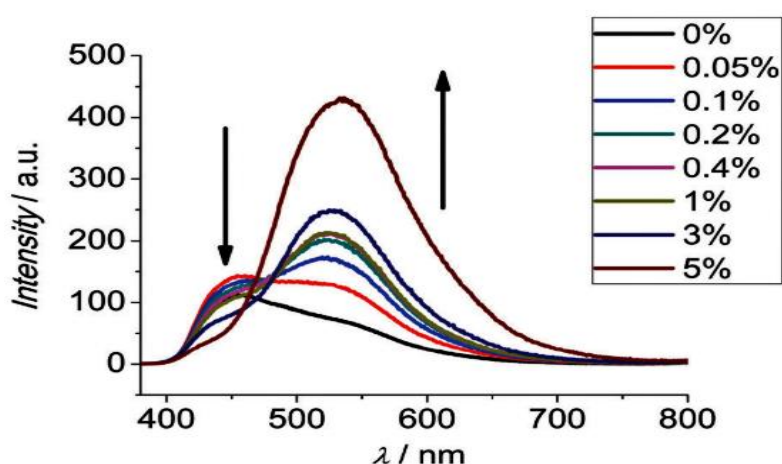
AEMOF-1

Πρόσφατα, αναφέρθηκε ένα πλέγμα $\text{Mg}(\text{II})$, το AEMOF-1, το οποίο παρουσιάζει εξαιρετική ικανότητα, ταχείας ανίχνευσης μικροποσοτήτων νερού σε διάφορους οργανικούς διαλύτες.[71] Το AEMOF-1 με τύπο $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMAc}$ (H_4dhtp = 2,5-dihydroxy-terephthalic acid, DMAc = N,N-dimethylacetamide) αποτελείται από αλυσίδες οκταεδρικών πλειάδων MgO_6 οι οποίες εκτείνονται στο χώρο μέσω των υποκαταστατών $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$, με σκοπό την δημιουργία ενός 3D πολυμερικού δικτύου. Στα 1D κανάλια στο εσωτερικό εγκλωβίζονται μόρια διαλύτη DMAc (Εικόνα 1.44).[31,73]



Εικόνα 1.44: (A) Μία αλυσίδα από οκτάεδρα MgO_6 . (B) Η 3D δομή του AEMOF-1 (Mg: μωβ, O: κόκκινο, C: γκρι). Τα φιλοξενούμενα μόρια είναι διαλύτης DMAc.[73]

Εκτενείς φθορισμομετρικές μελέτες υπέδειξαν πως η ανίχνευση νερού, συμβαίνει μέσω ενός ασυνήθιστου μηχανισμού ενίσχυσης της φωταύγειας του υλικού, σε αντίθεση με την πιο συνηθισμένη μέθοδο απόσβεσης. Ο μηχανισμός ανίχνευσης στηρίζεται στο φαινόμενο ενδομοριακής μεταφοράς πρωτονίων στην διεγερμένη κατάσταση, ES IPT (excited state intramolecular proton transfer), στο οποίο συμμετάσχει ο υποκαταστάτης. Το AEMOF-1 λοιπόν, μπορεί εκλεκτικά να δεσμεύσει μόρια νερού και να τα περιορίσει στο εσωτερικό του, δημιουργώντας υψηλές συγκεντρώσεις, ενισχύοντας έτσι την εκπομπή φωταύγειας του υποκαταστάτη.[71] Πιο συγκεκριμένα, η διαδικασία ενεργοποίησης του AEMOF-1, αποκάλυψε σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες φωταύγειας μεταξύ του ενεργοποιημένου (ξηρού) και του αρχικού υλικού.

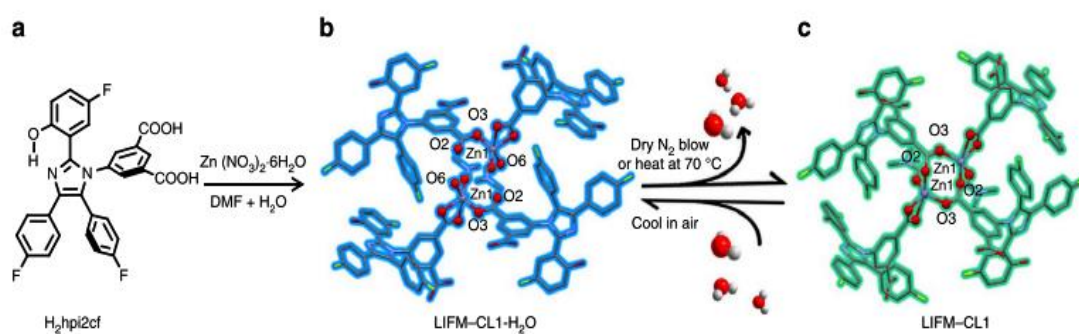


Εικόνα 1.45: Η μεταβολή στο φάσμα εκπομπής ενός εναιωρήματος του ξηρού AEMOF-1 σε άνυδρο THF κατά την προσθήκη μικρών ποσοτήτων νερού (0.05–5% v/v). Το μήκος κύματος διέγερσης ήταν 350 nm.[73]

Επιπλέον, η εκ νέου κατεργασία του ενεργοποιημένου υλικού με DMAc οδηγεί στην αναγέννηση της αρχικής ένωσης. Έτσι, εναιωρήματα του ενεργοποιημένου AEMOF-1 υποβλήθηκαν σε φθορισμομετρικές τιτλοδοτήσεις σε ξηρούς οργανικούς διαλύτες, δείχνοντας ιδιότητες ανίχνευσης νερού σε επίπεδα περιεκτικότητας τόσο χαμηλά όσο 0.05% v/v. Στην περίπτωση του ξηρού THF, η ενίσχυση του φθορισμού συνοδεύτηκε από μετατόπιση της εκπομπής σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (Εικόνα 1.45).[31,73]

LIFM-CL1-H₂O

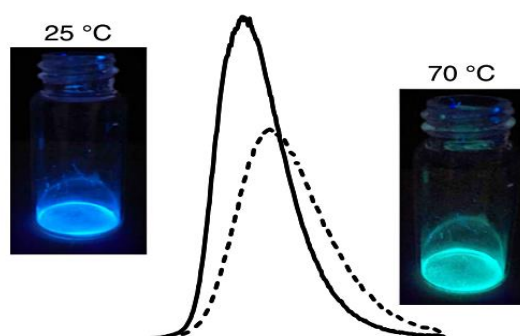
Ένα άλλο πρόσφατο παράδειγμα αισθητήρα ανίχνευσης νερού είναι το μικροπορώδες LIFM-CL1-H₂O ή Zn(hpi2cf)(DMF)(H₂O), το οποίο βασίζεται σε ένα υποκαταστάτη που διαθέτει δύο ξεχωριστές ζώνες εκπομπής φθορισμού (H₂hpi2cf= (5-(2-(5-fluoro-2-hydroxyphenyl)-4,5-bis(4-fluorophenyl)-1H-imidazol-1-yl)isophthalic acid). Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του υποκαταστάτη είναι πως εμφανίζει το φαινόμενο ενδομοριακής μεταφοράς πρωτονίων στην διεγερμένη κατάσταση, όπως και στο AEMOF-1, πάνω στο οποίο στηρίζεται και ο μηχανισμός ανίχνευσης νερού. Δομικά, κάθε κέντρο Zn(II) συνδέεται με δύο ξεχωριστά μόρια hpi2cf²⁻ μέσω των καρβοξυλικών οξυγόνων και περαιτέρω με ένα μόριο H₂O και ένα μόριο DMF. Έτσι σχηματίζονται οι 1D αλυσίδες, δημιουργώντας ένα 3D πλαίσιο μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ των αλυσίδων και π-π stacking αλληλεπιδράσεων.[31,74]



Εικόνα 1.46: Η συνθετική πορεία και δομικός μετασχηματισμός του LIFM-CL1-H₂O: a) ο υποκαταστάτης, b) το ενυδατωμένο υλικό LIFM-CL1-H₂O και c) το ενεργοποιημένο υλικό LIFM-CL1 δείχνοντας την αλλαγή στο περιβάλλον ένταξης των Zn(II).[74]

Το πιο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό του υλικού είναι πως υφίσταται μια αντιστρεπτή δομική μεταβολή, μεταξύ αφυδατωμένης και ενυδατωμένης μορφής με ταυτόχρονη αλλαγή στις ιδιότητες φωταύγειας, λόγω του φαινομένου ESIPT (Εικόνα 1.46). Σε

στερεά μορφή το LIFM-CL1-H₂O εμφανίζει κυανή εκπομπή ενώ η αφυδατωμένη ένωση, το LIFM-CL1 εμφανίζει πράσινη εκπομπή (Εικόνα 1.47). Τα πειράματα φθορισμομετρικής τιτλοδότησης πραγματοποιήθηκαν με την σταδιακή προσθήκη μικρών όγκων νερού σε εναιωρήματα του αφυδατωμένου υλικού σε ποικίλους οργανικούς διαλύτες, όπου και παρατηρήθηκε αύξηση στην ένταση της εκπομπής, συνοδευόμενη από μετατόπιση του μεγίστου εκπομπής σε χαμηλότερα μήκη κύματος. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως το ενεργοποιημένο LIFM-CL1 παρουσιάζει πολύ ισχυρή ικανότητα ανίχνευσης H₂O (<0.05% v/v) σε διάφορους διαλύτες όπως MeOH, EtOH, THF, CH₃CN, ακετόνη και DMF, με απόκριση σε λίγα δευτερόλεπτα.[72,74] Ο μηχανισμός φωταύγειας εξηγείται ως εξής: στην αφυδατωμένη ένωση, η ελεύθερη υδροξυλομάδα του υποκαταστάτη συνδέεται μέσω δεσμού υδρογόνου με το κοντινό άτομο -N στον ιμιδαζολικό δακτύλιο κάτι που βοηθά την διεργασία ESIPT και οδηγεί στην εκπομπή πράσινου φθορισμού. Αντιθέτως, στην ενυδατωμένη ένωση η υδροξυλομάδα συμμετέχει παράλληλα και σε δεσμό υδρογόνου με ένα ενταγμένο μόριο H₂O, αναστέλλοντας με αυτόν τον τρόπο το φαινόμενο ESIPT οδηγώντας σε μπλε εκπομπή.[31]

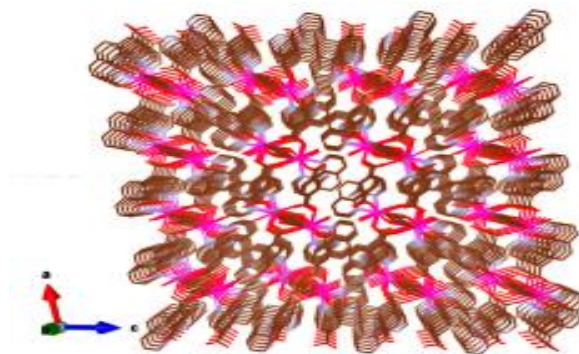


Εικόνα 1.47: Το φάσμα εκπομπής τους ενυδατωμένου LIFM-CL1-H₂O (μπλε εκπομπή, 463 nm) και του αφυδατωμένου LIFM-CL1 (κυανοπράσινη εκπομπή, 493 nm). [74]

Eu-MOF

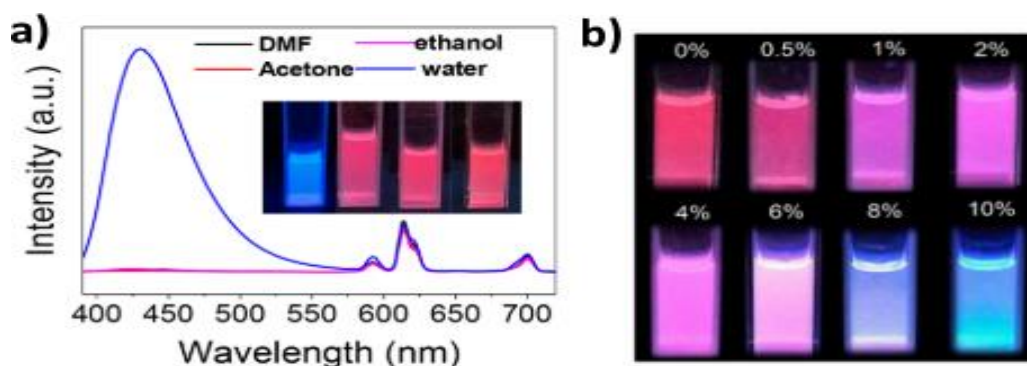
Τα MOFs βασισμένα σε λανθανίδες είναι άλλη μια κατηγορία υλικών τα οποία λόγω των ισχυρών φωτοφυσικών ιδιοτήτων που κατέχουν έχουν εφαρμοστεί ως αισθητήρες ανίχνευσης διαφόρων ενώσεων, μεταξύ των οποίων και το νερό. Το πιο πρόσφατο παράδειγμα τέτοιου υλικού είναι το Eu-MOF ή [Eu(atpt)_{1.5}(H₂O)_n] (Εικόνα 1.48). Τα ιόντα Eu(III), ανά δύο, γεφυρώνονται από τις καρβοξυλομάδες του οργανικού υποκαταστάτη για να σχηματίσουν τη δευτεροταγή δομική μονάδα (SBU) του

πλέγματος. Οι μεταλλικές πλειάδες γεφυρώνονται στο χώρο εκ νέου μέσω των δικαρθοξυλικών υποκαταστατών οδηγώντας σε ένα 3D πορώδες.[72,75] Το Eu-MOF αποτελεί ένα μοναδικό αισθητήρα ανίχνευσης νερού, βασισμένος στο 2-aminoterephthalic acid (atpt), που επιλέχθηκε εσκεμμένα καθώς διαθέτει εγγενείς φωταυγείς ιδιότητες που πηγάζουν από το φαινόμενο ενδομοριακής μεταφοράς φορτίου ή ICT. Το υλικό όπως συντίθεται διαθέτει δύο ξεχωριστές ζώνες εκπομπής, μία από το Eu(III) και μία από τον υποκατάστατη.



Εικόνα 1.48: Σχηματική απεικόνιση της διαμόρφωσης του 3D πλέγματος του Eu-MOF κατά μήκος του *b* κρυσταλλογραφικό άξονα.[75]

Η εκπομπή του Eu(III) δεν επηρεάζεται από την παρουσία νερού και δρα σαν σημείο αναφοράς, σε αντίθεση με την φωταύγεια του υποκαταστάτη η οποία ενισχύεται κατά πολύ υπό την παρουσία νερού το οποίο ενεργοποιεί και σταθεροποιεί την κατάσταση ICT. Έτσι η σημαντική μεταβολή στην φωταύγεια που προκαλεί το νερό επιφέρει μία βαθοχρωμική αλλαγή στην εκπομπή του Eu-MOF (από κόκκινο σε κυανό) η οποία μπορεί να γίνει αντιληπτή και με γυμνό μάτι (Εικόνα 1.49a).[72]



Εικόνα 1.49: α) Τα φάσματα εκπομπής εναιωρημάτων του Eu-MOF (0.1 mg/mL) σε DMF, ακετόνη, αιθανόλη και νερό. Το ένθετο περιέχει τις αντίστοιχες φωτογραφίες

μετά από ακτινοβολία στα 365 nm, από αριστερά προς τα δεξιά: νερό, αιθανόλη, DMF και ακετόνη. b) Φωτογραφίες εναιωρημάτων του Eu-MOF σε DMF (365 nm διέγερση) με σταδιακή αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό (0.05-10% v/v).[75]

Τα πειράματα φθορισμομετρικής ανίχνευσης έλαβαν χώρα σε διάφορους άνυδρους οργανικούς διαλύτες και σε ένα εύρος περιεκτικότητας νερού από 0.05 έως 10% v/v, με την παρατηρούμενη βαθochρωμική μετατόπιση να γίνεται εντονότερη όσο αυξάνει η ποσότητα του H₂O στο εναιώρημα (Εικόνα 1.49b). Τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύουν πως το Eu-MOF μπορεί να θεωρηθεί ένας υψηλά αποδοτικός αισθητήρας ανίχνευσης ιχνών νερού, με πιθανή βιομηχανική εφαρμογή.[75]

2. Πειραματικό Μέρος

2. Πειραματικό Μέρος

2.1 Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια, άλατα και οι οργανικοί διαλύτες ήταν εμπορικά διαθέσιμα και χρησιμοποιήθηκαν όπως ελήφθησαν. Το απιονισμένο νερό που χρησιμοποιήθηκε στις αντιδράσεις προήλθε από ιοντοανταλλακτική στήλη. Τα οργανικά αντιδραστήρια, οι διαλύτες, το αναγωγικό μέσο και το υδατικό οξύ που αξιοποιήθηκαν για τη σύνθεση του υποκαταστάτη 2-((pyridin-2-ylmethyl)amino)-terephthalic acid (**PATPH₂**) ήταν τα παρακάτω: 2-αμινοτερεφθαλικό οξύ (**NH₂-BDC**), 2-πυριδίνη καρβοξαλδεϋδη (**Py-CHO**), απιονισμένο νερό, μεθανόλη (**MeOH**), βοροϋδρίδιο του νατρίου (**NaBH₄**) και υδροχλωρικό οξύ (**HCl**). Επιπλέον, στην απομόνωση του μεταλλο-οργανικού υλικού απαραίτητα ήταν, το εξαένυδρο χλωριούχο αργίλιο (**AlCl₃•6H₂O**), ο εργαστηριακά συντιθέμενος υποκαταστάτης **PATPH₂**, το N,N'-διμεθυλοφορμαμίδιο (**DMF**) καθώς και απιονισμένο νερό.

Επίσης, για την ακινητοποίηση του **Al-MOF** πάνω στο υπόστρωμα με επικάλυψη πολυντοπαμίνης πέραν των προαναφερθέντων αντιδραστηρίων και διαλυτών χρειάστηκαν ακόμα, βαμβακερό ύφασμα, υδροχλωρική 3-υδροξυτυραμίνη (**Dopamine Hydrochloride**), μεθανόλη (**MeOH**) και τρις(υδροξυμεθυλ)-αμινομεθάνιο (**Tris Base**).

Όλα τα υδατικά διαλύματα Cr(VI) που χρειάστηκαν στις μελέτες ρόφησης καθώς και στα πειράματα φθορισμομετρικών τιτλοδοτήσεων παρασκευάστηκαν από τα άλατα καλίου, **K₂Cr₂O₇** και **K₂CrO₄**. Στα πειράματα ανίχνευσης εξασθενούς Cr πέρα από απιονισμένο νερό χρησιμοποιήθηκε και δείγμα νερού από τη λίμνη των Ιωαννίνων, φυσικό μεταλλικό νερό και θαλασσινό νερό. Επιπλέον, για τον προσδιορισμό πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων Cr(VI) παρασκευάστηκε διάλυμα **1,5-Diphenylcarbazide** με την χρήση πυκνού **H₂SO₄** και ακετόνης. Στα αντίστοιχα πειράματα ρόφησης και φθορισμού As(V) τα διαλύματα παρασκευάστηκαν από το άλας **Na₂HAsO₄•7H₂O**. Φυσικό μεταλλικό νερό, επίσης χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή διαλυμάτων σε πειράματα ανταγωνιστικού χαρακτήρα στην ρόφηση As(V) και Cr(VI). Για τον ίδιο σκοπό χρησιμοποιήθηκαν και τα εξής άλατα: **Na₂SO₄**, **NaHCO₃**, **NaNO₃** και **NaCl**. Διάλυμα **NaCl** καθώς και εμφιαλωμένο νερό επιλέχθηκαν επίσης για την αξιολόγηση της δυνατότητας ασφαλούς απόρριψης του στερεού μετά την ρόφηση. Η ρύθμιση του

pH, όπου αυτή χρειάστηκε, έγινε με αραιά υδατικά διαλύματα **HCl** ή **NaOH**. Τέλος, στα πειράματα φθορισμομετρικού προσδιορισμού νερού, οι άνυδροι διαλύτες παρασκευάστηκαν εργαστηριακά από τους αντίστοιχους εμπορικούς με την χρήση κυρίως υδριδίων, όπως το **CaH₂**, ως αφυδατικών μέσων.

2.2 Σύνθεση

Στην συνέχεια περιγράφονται αναλυτικά οι πειραματικές πορείες για την απομόνωση του υποκαταστάτη, του μεταλλο-οργανικού υλικού και του υλικού με βάση το ύφασμα με επικάλυψη πολυντοπαμίνης, που μελετήθηκαν στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή.

2.2.1 Οργανικός Υποκαταστάτης

2-((pyridin-2-ylmethyl)amino)-terephthalic acid: 2-pyridinecarboxaldehyde (785 μL , 8.25 mmol) προστέθηκε σε αναδεδυμένο αώρημα του 2-aminoterephthalic acid (1 g, 5.5 mmol) σε μεθανόλη (50 mL), το οποίο εμπεριέχονταν σε ποτήρι ζέσεως των 100 mL. Με την πάροδο σχεδόν μισής ώρας ανάδευσης είχε σχηματιστεί ένα διαυγές υποκίτρινο διάλυμα. Σε αυτό το στάδιο, προστέθηκε το αναγωγικό NaBH_4 (2.08g, 55 mmol) σταδιακά σε μικρές δόσεις των 75-100 mg. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για δύο ώρες, ώσπου να μην παρατηρείται παραγωγή φυσαλίδων H_2 . Το υποκίτρινο ίζημα που προέκυψε απομονώθηκε μέσω διήθησης, εκπλύθηκε με μεθανόλη (2x 5 mL) και ξηράνθηκε τουλάχιστον 12 ώρες σε φούρνο στους 60 °C. Την επόμενη μέρα το ενδιάμεσο αυτό προϊόν διαλύθηκε σε μία επαρκή ποσότητα απιονισμένου νερού και ακολούθησε οξύνιση του διαλύματος με τη σταδιακή προσθήκη σταγόνων HCl 12M (pH=2-3). Αυτό είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό του τελικού υποκαταστάτη. Το κίτρινο στερεό απομονώθηκε με διήθηση, όπου και πραγματοποιήθηκε έκπλυση, αρχικά με απιονισμένο H_2O (2x 5 mL) και στην συνέχεια με μία ελάχιστη ποσότητα καθαρής ακετόνης. Ακολούθησε ξήρανση του υποκαταστάτη στους 60 °C καθ' όλη την διάρκεια της νύχτας. Ο υποκαταστάτης χρησιμοποιήθηκε στη σύνθεση του **MOF** αλλά και στην ακινητοποίηση του υλικού στο βαμβακερό υπόστρωμα με επικάλυψη πολυντοπαμίνης χωρίς επιπλέον κατεργασία. Απόδοση: ~1 g

2.2.2 Μεταλλο-οργανικά Πλέγματα

Al-MOF (πρωτονιωμένο/όπως συντίθεται): $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.133 g, 0.55 mmol) και 2-((pyridin-2-ylmethyl)amino)-terephthalic acid (0.075 g, 0.275 mmol) προστέθηκαν

σε ένα μίγμα διαλυτών 4.5 mL DMF/0.5 mL H₂O σε γυάλινο φιαλίδιο. Στη συνέχεια το φιαλίδιο τοποθετήθηκε στους υπέρηχους για περίπου 10 λεπτά. Το κίτρινο διάλυμα που προέκυψε σφραγίστηκε ερμητικά με πώμα και αφέθηκε να αντιδράσει σε φούρνο των 120 °C, για τουλάχιστον δώδεκα ώρες. Την επόμενη μέρα, το μίγμα με το τελικό προϊόν της αντίδρασης ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και απομονώθηκε μέσω διήθησης, εφόσον πρώτα εκπλύθηκε με DMF (2x 3 mL) και λίγο καθαρή ακετόνη. Τέλος η κίτρινη σκόνη ξηράνθηκε στους 80 °C για τουλάχιστον έξι ώρες. Απόδοση: 0.125 g

Al-MOF (αποπρωτονιωμένο): Περίπου 50 mg ή 0.158 mmol του Al-MOF, όπως αυτό συντέθηκε, τοποθετήθηκαν σε γυάλινο φιαλίδιο το οποίο περιείχε 4 mL MeOH και 656 μL ή 4.67 mmol Et₃N (τριεθυλαμίνη). Το φιαλίδιο πωματίστηκε και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε για τουλάχιστον δύο ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και στην συνέχεια απομονώθηκε μέσω διήθησης. Τέλος, πραγματοποιήθηκε έκπλυση με MeOH (2x 3 mL) και το υλικό ξηράνθηκε στους 80 °C για τουλάχιστον δύο ώρες. Απόδοση: 0.042 g

Al-MOF (υδροθερμική σύνθεση): AlCl₃·6H₂O (0.133 g, 0.55 mmol) και 2-((pyridin-2-ylmethyl)amino)-terephthalic acid (0.075 g, 0.275 mmol) προστέθηκαν σε 5 mL απιονισμένου H₂O το οποίο εμπεριέχονταν σε αυτόκλειστο δοχείο Teflon. Στη συνέχεια το μίγμα τοποθετήθηκε στους υπέρηχους για 10 λεπτά. Το κίτρινο εναιώρημα σφραγίστηκε ερμητικά στον περιέκτη από ατσάλι και αφέθηκε να αντιδράσει σε φούρνο στους 120 °C, για τουλάχιστον δώδεκα ώρες. Την επόμενη ημέρα, το τελικό προϊόν ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, φυγοκεντρήθηκε και εκπλύθηκε με απιονισμένο H₂O (2x 3 mL), ελάχιστο DMF και καθαρή ακετόνη. Τέλος η κίτρινη σκόνη ξηράνθηκε στους 80 °C για τουλάχιστον έξι ώρες. Απόδοση: 0.051 g

2.2.3 Μεταλλο-οργανικά Υλικά τα οποία Προέκυψαν μετά τη Ρόφηση των Αναλυτών (CrO₄²⁻@Al-MOF, Cr₂O₇²⁻@Al-MOF και HAsO₄²⁻@Al-MOF)

Η απομόνωση των υλικών μετά τη ρόφηση των αναλυτών πραγματοποιήθηκε με πειράματα διαλείποντος έργου χρησιμοποιώντας διαλύματα συγκεντρώσεων 10 mM CrO₄²⁻ pH~7, 5 mM Cr₂O₇²⁻ pH~3 και 6.67 mM HAsO₄²⁻ pH~6.5, ώστε να επιτευχθεί κορεσμός. Η διαδικασία απομόνωσης γίνεται ως εξής: Σε υδατικό διάλυμα 10 mL του προς ρόφηση αναλύτη ο οποίος βρίσκεται σε διαφορετική περίσσεια ανάλογα το ιόν

(HAsO_4^{2-} 23:1, CrO_4^{2-} 34.5:1 και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 17.2:1), προστίθεται το **Al-MOF** όπως συντίθεται (10 mg ή 0.029 mmol). Στη συνέχεια το μίγμα υποβάλλεται σε μαγνητική ανάδευση για δέκα λεπτά και τα υλικά μετά τη ρόφηση απομονώνονται μέσω φυγοκέντρησης όπου και εκπλένονται με απιονισμένο νερό και λίγη καθαρή ακετόνη. Τέλος ξηραίνονται στους 80 °C για μία με δύο ώρες. Η μέση απόδοση είναι περίπου 8 mg καθώς κάποια ποσότητα των υλικών χάνεται στις φυγοκεντρήσεις.

2.2.4 Ακίνητοποίηση του Al-MOF σε Βαμβακερό Υπόστρωμα με Επικάλυση Πολυντοπαμίνης (Al-MOF@PDA-Cotton)

1^ο στάδιο/PDA-cotton: Δύο κομμάτια βαμβακερού υφάσματος, με διαστάσεις 3.4 x 3.4 cm το καθένα και συνολικού βάρους 433 mg, πλύθηκαν τρεις διαδοχικές φορές με 5 mL MeOH και στη συνέχεια αφέθηκαν να στεγνώσουν στους 80 °C για δύο ώρες. Μετά την ξήρανση, 86.6 mg ή 0.457 mmol dopamine hydrochloride τοποθετήθηκαν σε κωνική φιάλη η οποία περιείχε 43.3 mL υδατικού διαλύματος tris base 10 mM. Η φιάλη τοποθετήθηκε στους υπερήχους για πέντε λεπτά και έπειτα τα δύο τετράγωνα κομμάτια υφάσματος εμβαπτίστηκαν στο διάλυμα. Η φιάλη κλείστηκε με πάραφιλμ και το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για τουλάχιστον τέσσερις ώρες. Τέλος, τα υφάσματα εκπλύθηκαν αρχικά με απιονισμένο νερό, αρκετές φορές ωσότου σταμάτησε η απελευθέρωση της περίσσειας ντοπαμίνης (μαύρο χρώμα), και έπειτα με καθαρή ακετόνη. Τα υποστρώματα με επικάλυση πολυντοπαμίνης (PDA) απομονώθηκαν μετά από ξήρανση στους 80 °C για τουλάχιστον δώδεκα ώρες. Η ίδια πειραματική πορεία, με αντίστοιχες αναλογίες, ακολουθήθηκε και στη σύνθεση μεγαλύτερων ή μικρότερων υφασμάτων με επικάλυση πολυντοπαμίνης.

2^ο στάδιο/Al-MOF@PDA-Cotton: Ύφασμα με επικάλυση PDA (105 mg), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.133 g, 0.55 mmol) και 2-((pyridin-2-ylmethyl)amino)-terephthalic acid (0.075 g, 0.275 mmol) προστέθηκαν σε μίγμα διαλυτών 4.5 mL DMF/0.5 mL H_2O σε γυάλινο φιαλίδιο των 20 mL. Στη συνέχεια το φιαλίδιο τοποθετήθηκε στους υπερήχους για δέκα λεπτά. Το φιαλίδιο της αντίδρασης σφραγίστηκε ερμητικά με πώμα και αφέθηκε να αντιδράσει σε φούρνο των 120 °C, για τουλάχιστον δώδεκα ώρες. Την επόμενη ημέρα το μίγμα, με το τελικό προϊόν, ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και το ύφασμα, με ενσωματωμένο το **Al-MOF**, πλύθηκε με αρκετή ποσότητα DMF μέχρι να μην απομακρύνεται πλέον στερεό υλικό και τρεις φορές με καθαρή ακετόνη. Τέλος, ξηράνθηκε στους 80 °C για τουλάχιστον έξι ώρες. Η ίδια

πειραματική πορεία με αντίστοιχες αναλογίες ακολουθήθηκε και στην σύνθεση μεγαλύτερων ποσοτήτων του **Al-MOF@PDA-Cotton**. Απόδοση: 0.112 g

2.3 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού – Οργανολογία

Περίθλαση Ακτίνων-X Σκόνης (PXRD): Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X σε σκόνη πραγματοποιήθηκαν σε ένα περιθλασίμετρο Bruker D2-Phaser XRD (με πηγή CuK α , $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Η τεχνική αυτή είναι απαραίτητη για την ταυτοποίηση της δομής και της σταθερότητας των συντιθέμενων υλικών σε διάφορες συνθήκες. Τα δεδομένα περίθλασης του **Al-MOF** χρησιμοποιήθηκαν για την εύρεση της μοναδιαίας κυψελίδας και τη βελτιστοποίηση με τη μέθοδο Le Bail.

Περίθλαση Ακτίνων-X Σκόνης Μεταβλητής Θερμοκρασίας (VT-PXRD): Οι μετρήσεις των στερεών πραγματοποιήθηκαν σε ένα περιθλασίμετρο Rigaku Miniflex. Τα δεδομένα λήφθηκαν υπό Ar με ρυθμό 10 °C/min.

Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR): Για το χαρακτηρισμό του οργανικού υποκαταστάτη και των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων ελήφθησαν φάσματα πρωτονίου σε διαλύμα D₂O-NaOH. Για την προετοιμασία των δειγμάτων, 7-10 mg της υπό προσδιορισμό ένωσης προστέθηκαν σε 500 μL D₂O όπου είχαν διαλυθεί 20 mg NaOH. Το δείγμα τοποθετήθηκε στους υπέρηχους για 15 λεπτά ώστε να διαλυθεί. Έπειτα, φυγοκεντρήθηκε και το υπερκείμενο διαλύμα απομονώθηκε για την διεξαγωγή της μέτρησης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα φασματοφωτό-μετρο 400 MHz της Bruker.

Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας (FTIR): Οι μετρήσεις στερεών δισκίων KBr αλλά και οι μετρήσεις ATR-IR στερεών υλικών και υφασμάτων καταγράφηκαν στην περιοχή 4000-400 cm^{-1} σε φωτόμετρο Agilent Cary 630 FTIR, που διαθέτει τα κατάλληλα εξαρτήματα.

Μετρήσεις Ρόφησης Αζώτου: Οι ισόθερμες ρόφησης N₂ πραγματοποιήθηκαν στους 77 K σε ποροσίμετρο Quantachrome Nova 3200e. Πριν την ανάλυση του κάθε δείγματος προηγήθηκε ενεργοποίηση μέσω απαέρωσης στους 200 °C υπό κενό ($<10^{-5}$ Torr) για σχεδόν δώδεκα ώρες. Η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε με τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller ή BET από τα δεδομένα ρόφησης αζώτου σε σχετικές πιέσεις 0.05-0.1 (P/P₀). Η γραφική κατανομή του μεγέθους πόρων προσδιορίστηκε με βάση τα δεδομένα ρόφησης N₂ με τη χρήση της density function theory (DFT).

Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA): Οι μελέτες θερμικής σταθερότητας διεξήχθησαν σε θερμοβαρυμετρικό αναλυτή Shimadzu DTG-60. Η θερμική ανάλυση έγινε σε ατμοσφαιρικό αέρα (ρυθμός ροής 50 mL/min), από τους 40 έως και τους 800 °C, με τη θερμοκρασία να αυξάνεται 10 °C/min.

Φασματοσκοπία Στερεάς και Υγρής Κατάστασης Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis liquid/solid): Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού σε στερεά κατάσταση, του MOF και των υφασμάτων, ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου σε ένα φασματοφωτόμετρο Agilent Cary 60 UV-Vis από τα 200 έως τα 800 nm. Το BaSO₄ χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο υλικό αναφοράς (100% reflectance). Τα δεδομένα ανάκλασης μετατράπηκαν σε απορρόφηση χρησιμοποιώντας τον μετασχηματισμό Kubelka-Munk.

Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού διαλυμάτων ελήφθησαν και αυτά σε θερμοκρασία δωματίου στο ίδιο φασματοφωτόμετρο, από τα 200 έως τα 800 nm, χρησιμοποιώντας εξάρτημα που διαθέτει υποδοχή για υγρά δείγματα. Όλα τα διαλύματα Cr(VI) για τις μελέτες ρόφησης προσδιορίστηκαν μέσω φασματοσκοπίας UV-Vis. Στην περίπτωση συγκεντρώσεων μικρότερων από 1 ppm, ο προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο diphenylcarbazide ή DPC. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται σε ένα σύμπλοκο Cr(III)-diphenylcarbazone το οποίο παράγεται μέσω της οξειδωσης του DPC από το Cr(VI) σε αρκετά όξινες συνθήκες (pH~1). Το κατιονικό σύμπλοκο του Cr(III) διαθέτει κόκκινο, ιώδες χρώμα και απορροφά στην ορατή περιοχή, επομένως προσδιορίζεται και αυτό μέσω φασματοσκοπίας UV-Vis. Φαίνεται πως το Cr(VI) μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια ακόμα και για συγκεντρώσεις χαμηλότερες των 50 ppb, με την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου.[76,77] Για την ανάλυση των δεδομένων ρόφησης Cr(VI) απαραίτητος ήταν ο ακριβής προσδιορισμός του συντελεστή γραμμομοριακής απορροφητικότητας (ϵ), τόσο για τα CrO₄²⁻ όσο και για τα Cr₂O₇²⁻ ιόντα, έτσι ώστε να έχουμε την γραμμική συσχέτιση της απορρόφησης που παρατηρείται συναρτήσει της συγκέντρωσης των διαλυμάτων. Ο συντελεστής ϵ ήταν απαραίτητο να προσδιοριστεί και για την μέθοδο DPC.

Προσδιορισμός Συντελεστή Γραμμομοριακής Απορροφητικότητας

Όταν η ακτινοβολία διέρχεται από κάποιο διάλυμα που περιέχει απορροφούσα ουσία, η ισχύς της δέσμης ελαττώνεται προοδευτικά κατά μήκος της οπτικής διαδρομής. Επομένως, ο ποσοτικός προσδιορισμός στην φασματοσκοπία UV-Vis στηρίζεται στο ότι η μετρούμενη απορρόφηση εξαρτάται από την συγκέντρωση της απορροφούσας

ουσίας. Η ποσοτική σχέση αυτή περιγράφεται από τον απλό νόμο των Beer-Lambert. Αυτός, δηλώνει πως η ένταση της παρατηρούμενης απορρόφησης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της απορροφούσας ουσίας (για αραιά διαλύματα) και της απόστασης που διανύει η δέσμη στην κυψελίδα (εξίσωση 2.1).[78] Ο νόμος του Beer διατυπώνεται ως εξής:

$$A = \log (P_o / P) \quad (\text{Εξίσωση 2.1})$$

όπου: A είναι η απορρόφηση, P_o η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, P η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας.[78]

Ο νόμος Beer-Lambert, όπως περιγράφεται στην παραπάνω εξίσωση, δεν είναι πρακτικά εφαρμόσιμος, επειδή είναι ουσιαστικά αδύνατη η μέτρηση των P_o και P . Στην πράξη, συγκρίνεται η ισχύς της διερχόμενης ακτινοβολίας από το διάλυμα προς την ισχύ της ακτινοβολίας που διέρχεται από το τυφλό δείγμα, οπότε έχουμε:

$$A = \epsilon bc \quad (\text{Εξίσωση 2.2})$$

όπου: ϵ ο συντελεστής γραμμομοριακής απορροφητικότητας ο οποίος εξαρτάται από την απορροφούσα ουσία και εκφράζεται σε $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$, b είναι το μήκος σε cm που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας μέσα στο διάλυμα και τέλος c η συγκέντρωση του διαλύματος σε $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. [78]

Θεωρητικά, είναι δυνατό να υπολογιστεί η συγκέντρωση της απορροφούσας ουσίας από την τελευταία σχέση, γνωρίζοντας την τιμή της ακτινοβολίας που μετράται, του μήκους της κυψελίδας (συνήθως 1cm) και την τιμή του ϵ της κάθε ουσίας. Αυτό όμως είναι δύσκολο, γιατί υπάρχουν μικρές διαφοροποιήσεις στις τιμές του ϵ για την ίδια ουσία σε διαφορετικά φασματοφωτόμετρα. Γι' αυτό πρακτικά χρησιμοποιείται πάντα η μέθοδος της καμπύλης αναφοράς για τον ακριβή προσδιορισμό του ϵ . [78] Η εύρεση των συντελεστών γραμμομοριακής απορροφητικότητας για τα CrO_4^{2-} , τα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και το σύμπλοκο Cr(III)-DPC έχει ήδη πραγματοποιηθεί σε προηγούμενες εργασίες της ερευνητικής ομάδας του εργαστηρίου (υλικά MOR-1 & MOR-2). Οι τιμές που έχουν αναφερθεί είναι: $\epsilon = 3300 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ pH~3 στα 350 nm, $\epsilon = 4200 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ pH~7 στα 370 nm και $\epsilon = 39200 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ pH~1 στα 545 nm για διχρωμικά, χρωμικά και Cr(III)-DPC αντίστοιχα. [23]

Φθορισμομετρία-Υπολογισμός Κβαντικής Απόδοσης: Τα φάσματα εκπομπής και διέγερσης των στερεών δειγμάτων καθώς και οι κβαντικές αποδόσεις τους ελήφθησαν σε φθορισμόμετρο Jasco FP-8300 το οποίο διαθέτει σφαίρα ολοκλήρωσης. Η πηγή της ακτινοβολίας ήταν μία λυχνία Xe. Ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το BaSO₄ σε μορφή ταμπλέτας και όλα τα φάσματα εκπομπής, εναιωρημάτων και στερεών δειγμάτων, ήταν διορθωμένα ως προς της απόκριση του οργάνου εφόσον είχε προηγηθεί διενέργεια βαθμονόμησης. Στην ίδια οργανολογία, αλλά με την χρήση εξαρτήματος το οποίο διαθέτει μαγνητική ανάδευση, έλαβαν χώρα τα πειράματα φθορισμομετρικών τιτλοδοτήσεων για την ανίχνευση Cr(VI) και νερού. Τα φάσματα εκπομπής στερεών δειγμάτων καταγράφηκαν σε ένα εύρος από 250-820 nm, ενώ τα φάσματα εκπομπής στις τιτλοδοτήσεις καταγράφηκαν από 390-620 nm. Για τη λήψη δεδομένων μεγαλύτερης ακρίβειας κάθε φάσμα αποτελούσε τον μέσο όρο τριών διαδοχικών σαρώσεων. Αυτό συνέβη, διότι το σφάλμα του οργάνου, ιδιαίτερα στην περίπτωση των στερεών δειγμάτων, μπορεί να προσεγγίσει το $\pm 5\%$. Τέλος, για τον υπολογισμό της κβαντικής απόδοσης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος «άμεσης διέγερσης» του δείγματος καθώς η συνεισφορά της «έμμεσης διέγερσης» υπολογίστηκε πως είναι ελάχιστη.

Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας (EDS): Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL JSM-6390LV εξοπλισμένο με έναν ανιχνευτή Oxford INCA PentaFET-x3 ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS). Τα δεδομένα ελήφθησαν με τάση 20 kV και σε χρόνο χρόνος συσσώρευσης τα 120 s.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM): Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL JSM-7000F. Τα δεδομένα ελήφθησαν με επιταχυνόμενη τάση 20 kV και τα δείγματα πριν την μέτρηση επικαλύφθηκαν με ένα λεπτό στρώμα χρυσού (5-10 nm) με σκοπό την μείωση της φόρτισης.

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 Ατομικής Απορρόφησης: Ο προσδιορισμός αρχικών και τελικών συγκεντρώσεων στις μελέτες ρόφησης αρσενικού, πραγματοποιήθηκε σε φωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Shimadzu AA-6800, με κοίλη λυχνία καθόδου στα 12 mA. Για συγκεντρώσεις As(V) της τάξεως των ppm η ατομοποίηση πραγματοποιήθηκε σε

φλόγα με μίγμα αέρα και ακετυλενίου, ενώ για συγκεντρώσεις της τάξεως των ppm χρησιμοποιήθηκε φούρνος γραφίτη. Πριν από τη διενέργεια των μετρήσεων, πραγματοποιήθηκε μία πρότυπη καμπύλη αναφοράς από την αραιώση εμπορικού διαλύματος As, με σκοπό τη συσχέτιση της μετρούμενης απορρόφησης με την συγκέντρωση.

2.4 Διαδικασία Ρόφησης με Πειράματα Διαλείποντος Έργου

Όλες οι μελέτες που αφορούν την ρόφηση Cr(VI) και As(V) για το **AI-MOF** πραγματοποιήθηκαν με πειράματα διαλείποντος έργου, σε θερμοκρασία δωματίου και διατηρώντας την αναλογία ροφητικού υλικού και διαλύματος σταθερή, m/V~1000 g/L. Επίσης, η πορεία απομόνωσης/καθαρισμού των διαλυμάτων ήταν κάθε φορά η ίδια και περιελάμβανε: φυγοκέντρηση στις 4000 rpm και περαιτέρω καθαρισμό του υπερκείμενου υγρού από φίλτρο κατακράτησης στερεών σωματιδίων, πριν τον προσδιορισμό της τελικής συγκέντρωσης του αναλύτη στο διάλυμα. Η μέθοδος DPC, όπου αυτή χρειάστηκε, εφαρμόστηκε με την προσθήκη 100 μ L διαλύματος DPC (20 mg DPC, 9.9 mL ακετόνη και 100 μ L (π) H₂SO₄) σε 1 mL φιλτραρισμένου διαλύματος Cr(VI).

2.4.1 CrO₄²⁻

Με σκοπό τον προσδιορισμό της κινητικής ρόφησης CrO₄²⁻ διεξήχθησαν πειράματα σε διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης, 1-30 λεπτά. Πιο συγκεκριμένα, 10 mg του **AI-MOF** προστέθηκαν σε 10 mL διαλύματος CrO₄²⁻ (αρχικής συγκέντρωσης: 9.38 ppm, pH~7) σε φιαλίδιο και το μίγμα διατηρήθηκε υπό έντονη μαγνητική ανάδευση. Μετά το πέρας των προκαθορισμένων χρονικών διαστημάτων, τα υπερκείμενα διαλύματα διαχωρίστηκαν από το στερεό, καθαρίστηκαν και αναλύθηκαν για την περιεκτικότητά τους σε Cr(VI) με φασματοσκοπία UV-Vis. Τα δείγματα μετρήθηκαν με την μέθοδο του diphenylcarbazide, καθώς οι τελικές συγκεντρώσεις ήταν πολύ μικρότερες του 1 ppm ως προς το Cr(VI) (άχρωμα διαλύματα).

Τα πειράματα ρόφησης χρωμικών με μεταβλητό pH, σε εύρος 2-10, διεξήχθησαν με αρχική συγκέντρωση CrO₄²⁻ στα 9.86 ppm και χρόνο ανάδευσης τα δέκα λεπτά. Η τιμή του pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε από αραιά διαλύματα HCl και NaOH, ενώ οι τελικές συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν και σε αυτήν την περίπτωση με την μέθοδο DPC σε φασματοφωτόμετρο UV-Vis.

Η ρόφηση CrO_4^{2-} από διαλύματα διαφόρων αρχικών συγκεντρώσεων, από 11.6 έως και 1160 ppm, πραγματοποιήθηκε με χρόνο ανάδευσης στα δέκα λεπτά. Τα εκάστοτε διαλύματα CrO_4^{2-} σε pH~7, προέκυψαν από την αραίωση ενός αρχικού, πυκνού διαλύματος ~1160 ppm. Οι τελικές συγκεντρώσεις αναλύθηκαν μέσω φασματοσκοπίας UV-Vis, εφόσον προηγήθηκε αραίωση των τελικών δειγμάτων έως και εκατό φορές.

Τα μεμονωμένα πειράματα ανταγωνιστικής ρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε διάλυμα με αρχική συγκέντρωση CrO_4^{2-} ~0.1 mM σε pH~7, που περιείχε έως και 1000 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση του ανταγωνιστικού ιόντος (Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- και SO_4^{2-}). Ο χρόνος αντίδρασης ήταν δέκα λεπτά και οι τελικές συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν με φασματοσκόπια UV-Vis, εφαρμόζοντας την μέθοδο DPC. Αντιθέτως, το πείραμα με μίγμα ανταγωνιστικών ιόντων έλαβε χώρα σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Cr (VI) 1ppm και pH~7, το οποίο προήλθε από την αραίωση (100 φορές) διαλύματος χρωμικών συγκέντρωσης 1.92 mM, με μεταλλικό νερό Ζαγόρι (Cl^- 4.29 mg/L, NO_3^- 1.93 mg/L, HCO_3^- 244 mg/L και SO_4^{2-} 9.16 mg/L). Η τελική συγκέντρωση του διαλύματος προσδιορίστηκε με την μέθοδο DPC.

2.4.2 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Η διερεύνηση της κινητικής ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας το ίδιο μοτίβο, χρησιμοποιώντας διάλυμα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 10.12 ppm σε pH~3. Οι χρόνοι ανάδευσης ήταν οι ίδιοι και οι τελικές συγκεντρώσεις Cr(VI) προσδιορίστηκαν φασματοσκοπικά με τη μέθοδο DPC.

Όσον αφορά την ισόθερμο ρόφησης, αυτή μελετήθηκε σε ένα εύρος συγκεντρώσεων $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ από 21.6 έως 1079.9 ppm, σε pH~3 και τα αποτελέσματα ελήφθησαν από την φασματοσκοπική ανάλυση των δειγμάτων, μετά από αραίωση τους.

Τέλος, αναφορικά με την εκλεκτικότητα διενεργήθηκαν μόνο μεμονωμένα πειράματα ρόφησης με ανταγωνιστικά ιόντα όπως ακριβώς στην μελέτη για τα CrO_4^{2-} , εκτός από την περίπτωση των HCO_3^- . Το αρχικό διάλυμα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ που χρησιμοποιήθηκε είχε συγκέντρωση ~0.05 mM και pH~3. Οι τελικές συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν με φασματοσκόπια UV-Vis.

2.4.3 HAsO₄²⁻

Η μελέτη της ικανότητας ρόφησης As(V) για το **Al-MOF** ξεκίνησε από την κινητική της διεργασίας, η οποία πραγματοποιήθηκε με αρχική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος Na₂HAsO₄•7H₂O στα 0.0134 mM και σε pH~6.5. Η συγκέντρωση αυτή αναλογεί περίπου σε 1 ppm As(V) ή σε 1.87 ppm HAsO₄²⁻. Τα χρονικά διαστήματα ανάδευσης κυμάνθηκαν μέχρι και τα 30 λεπτά. Τα δείγματα μετά τον καθαρισμό τους αραιώθηκαν και οι τελικές συγκεντρώσεις, σε στοιχειακό αρσενικό, προσδιορίστηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη.

Η ρόφηση As(V) σε εύρος διαφορετικών pH, από 2 έως 10, πραγματοποιήθηκε με το ίδιο αρχικό διάλυμα Na₂HAsO₄•7H₂O το οποίο χρησιμοποιήθηκε και στην κινητική. Ως χρόνος ανάδευσης επιλέχθηκαν τα 10 λεπτά. Το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε από αραιά διαλύματα HCl και NaOH, ενώ οι τελικές συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη. Η ισόθερμος ρόφησης As(V) προσδιορίστηκε από διαφορετικής περιεκτικότητας αρχικά διαλύματα αρσενικού (pH~7) και χρόνο αντίδρασης τα δέκα λεπτά. Τα διαλύματα αυτά παρασκευαστήκαν από την αραιώση ενός πυκνού διαλύματος με συγκέντρωση ~500 ppm ή ~6.67 mM. Μετά από τις κατάλληλες αραιώσεις η τελική περιεκτικότητα των διαλυμάτων σε As μετρήθηκε μέσω φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης σε φλόγα ακετυλενίου.

Ακόμα, η ικανότητα ρόφησης As(V) του **Al-MOF** μελετήθηκε και υπό την παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων, όπως Cl⁻ και SO₄²⁻, τα οποία βρίσκονταν σε έως και 1000 φορές γραμμομοριακή περίσσεια σε σύγκριση με το στοχευμένο ιόν. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε είχε συγκέντρωση 0.0134 mM και pH~6.5. Επίσης, έλαβε χώρα και πείραμα με μίγμα ανταγωνιστικών ιόντων σε pH~7.7 όπως και στην περίπτωση του Cr(VI), το οποίο παρασκευάστηκε από την αραιώση (100 φορές) ενός διαλύματος As (V) ~1.34 mM, με φυσικό μεταλλικό νερό. Σε κάθε περίπτωση ο χρόνος ανάδευσης ήταν δέκα λεπτά και οι τελικές συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη.

2.5 Πειράματα Εκρόφησης

Με σκοπό τη διερεύνηση της δυνατότητας αναγέννησης του **Al-MOF** μετά τη ρόφηση των αναλυτών, πραγματοποιήθηκαν εκ νέου πειράματα διαλείποντος έργου στις μέγιστες συγκεντρώσεις αναλύτη που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό

των αντίστοιχων ισόθερμων ρόφησης (10 mM CrO₄²⁻ pH~7, 5 mM Cr₂O₇²⁻ pH~3 και 6.67 mM HAsO₄²⁻ pH~6.5). Τα υλικά απομονώθηκαν με φυγοκέντρηση εκπλύθηκαν δύο φορές με νερό και με λίγη καθαρή ακετόνη. Τα διαλύματα αναγέννησης ήταν τα εξής: απιονισμένο νερό pH~7, απιονισμένο νερό pH~2 (HCl), απιονισμένο νερό pH~12 (NaOH), NaCl 1M και φυσικό μεταλλικό νερό pH~7,8. Μετά την ξήρανση των υλικών στους 60 °C, ακολούθησαν τα πειράματα εκρόφησης με την αναλογία στερεού/διαλύματος αναγέννησης να είναι 10 mg/10 mL, εκτός της περίπτωσης του αλκαλικού διαλύματος pH~12 όπου λόγω αυξημένης διαλυτότητας του πλέγματος επιλέχθηκε η αναλογία 10 mg/ mL. Τα δείγματα αναδεύτηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για δέκα λεπτά, φυγοκεντρήθηκαν, καθαρίστηκαν και προσδιορίστηκαν φασματοσκοπικά.

2.6 Μελέτες Ρόφησης με Al-MOF@PDA-Cotton

2.6.1 Διαδικασία Ρόφησης με Πειράματα Διαλείποντος Έργου

Για τις ιδιότητες δέσμευσης Cr(VI) και As(V), μελετήθηκε επίσης και το υπόστρωμα με επικάλυψη πολυντοπαμίνης στο οποίο είχε ακινητοποιηθεί το μεταλλο-οργανικό υλικό. Για τη ροφητική διεργασία επιλέχθηκε η ίδια μέθοδος με την οποία μελετήθηκε και το Al-MOF, με εξαίρεση πως τα υφάσματα αρχικά αναδεύτηκαν με απιονισμένο νερό ώστε να απομακρυνθούν στερεά σωματίδια που πιθανώς παρέμειναν από την σύνθεση. Για όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν υφάσματα διαστάσεων 1.7 x 1.7 cm και ο όγκος του διαλύματος ήταν σταθερός στα 10 mL. Ο χρόνος ανάδευσης για τα δείγματα ήταν η μία ώρα, ενώ για τον καθαρισμό των τελικών διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε μόνο φιλτράρισμα. Όσον αφορά το Cr(VI) έλαβαν χώρα τρία ξεχωριστά πειράματα: α) σε διάλυμα CrO₄²⁻, pH~7, C= 0.0192 mM β) σε διάλυμα Cr₂O₇²⁻, pH~3, C= 0.0096 mM και γ) σε διάλυμα Cr(VI) συγκέντρωσης 1 ppm με εμφιαλωμένο νερό και pH~7.8. Οι τελικές περιεκτικότητες σε Cr(VI) προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο DPC. Για το As(V), τα πειράματα ρόφησης έλαβαν χώρα σε δύο διαλύματα συγκέντρωσης 1 ppm, το ένα με απιονισμένο νερό pH~7 και το άλλο με εμφιαλωμένο νερό pH~7.9. Τα διαλύματα προσδιορίστηκαν μέσω φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη. Τέλος, αντίστοιχα συγκριτικά πειράματα στα ίδια αρχικά διαλύματα CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻ και HAsO₄²⁻ διεξήχθησαν και σε υφάσματα με επικάλυψη πολυντοπαμίνης (χωρίς MOF) του ίδιου ακριβώς μεγέθους.

2.6.2 Διαδικασία Ρόφησης As(V) Υπό Ροή

Το **Al-MOF@PDA-Cotton** δοκιμάστηκε και για ρόφηση As(V) υπό ροή σε σύριγγα των 10 mL. Για το πείραμα αυτό συντέθηκε ύφασμα με επικάλυψη PDA σε μορφή λωρίδας, με διαστάσεις 2.2 x 22 cm. Στη συνέχεια, στο υπόστρωμα αυτό ακινητοποιήθηκε το **Al-MOF**, χρησιμοποιώντας τις αναλογίες και την πορεία που έχουν αναφερθεί στο συνθετικό κομμάτι. Το υλικό, αφού απομονώθηκε μετά την ακινητοποίηση του **MOF**, τοποθετήθηκε προσεκτικά με μία λαβίδα εντός της σύριγγας με σκοπό να καλύπτει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη επιφάνεια. Το διάλυμα As(V) που χρησιμοποιήθηκε ήταν συγκέντρωσης 1 ppm σε απιονισμένο νερό (pH~7). Για τη ρόφηση, αρχικά διήλθαν 5 mL διαλύματος από την σύριγγα για μία φορά (ένα μεμονωμένο κύκλο) και στη συνέχεια 20 mL διαλύματος σε πέντε διαδοχικούς κύκλους, συλλέγοντας και ανακυκλώνοντας το αρχικό διάλυμα. Τα αποτελέσματα προσδιορίστηκαν με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη.

2.7 Φθορισμομετρικές Τιτλοδοτήσεις Ανίχνευσης

2.7.1 H₂O

Για τα πειράματα φθορισμομετρικής ανίχνευσης νερού σε άνυδρους διαλύτες (THF, EtOH και CH₃CN), 1.5 mg του **Al-MOF** (όπως συντίθεται) σε μορφή λεπτής σκόνης, προστέθηκαν σε 25 mL άνυδρου διαλύτη σε ογκομετρική φιάλη. Το δείγμα αφέθηκε στους υπέρηχους για μισή ώρα. Στη συνέχεια, το προκύπτον εναιώρημα αναδεύτηκε ήπια, καθ' όλη τη διάρκεια της νύχτας, με σκοπό την αποτελεσματική σταθεροποίησή του. Την επόμενη μέρα 2 mL (0.12 mg **MOF**) του εναιωρήματος τοποθετήθηκαν σε κυψελίδα χαλαζία και στο δείγμα προστέθηκε ένας μικροσκοπικός μαγνήτης ανάδευσης. Η κυψελίδα πωματίστηκε και τοποθετήθηκε στο φθορισμόμετρο όπου το εναιώρημα αναδεύτηκε έντονα για τουλάχιστον ένα τέταρτο της ώρας. Έπειτα, λήφθηκαν πέντε διαδοχικά φάσματα εκπομπής μετά από διέγερση στα 350 nm, με σκοπό τον υπολογισμό της μέσης τυπικής απόκλισης για το πείραμα τιτλοδότησης. Ακολούθησε η σταδιακή αύξηση της περιεκτικότητας του εναιωρήματος σε νερό, με την προσθήκη μικροποσοτήτων H₂O (2-14 μL) με μηχανική πιπέτα. Κάθε φάσμα καταγράφηκε μετά την πάροδο περίπου 3 λεπτών ανάδευσης από την κάθε προσθήκη και αποτελούσε το μέσο όρο τριών διαδοχικών μετρήσεων για να βεβαιωθεί η ακεραιότητα του σήματος. Τέλος, η τιτλοδότηση ολοκληρώθηκε είτε όταν σχεδόν

σταθεροποιήθηκε η εκπομπή του δείγματος ή όταν προέκυψε καθίζηση του εναιωρήματος.

2.7.2 Cr(VI)

Η ανίχνευση Cr(VI) βασίστηκε στην ίδια πειραματική πορεία και πραγματοποιήθηκε με διαλύματα Cr(VI) σε απεσταγμένο νερό, νερό λίμνης, θαλασσίνο νερό και φυσικό μεταλλικό νερό. Το τελευταίο επιλέχθηκε για να αξιολογηθεί η διαφοροποίηση στην ικανότητα ανίχνευσης Cr(VI) του **Al-MOF** από ιόντα που παρουσιάζουν πολύ ισχυρή ανταγωνιστική δράση. Η αναλογία για την παρασκευή του εναιωρήματος παρέμεινε η ίδια με την προαναφερθείσα και για όλα τα εναιωρήματα χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το γεγονός πως μεσολάβησε οξύνιση του εναιωρήματος μέχρι pH~2 (HCl 1M). Όλα τα διαλύματα εξασθενούς χρωμίου, στα διάφορα δείγματα νερού, παρασκευάστηκαν με συγκέντρωση ~3 ppm στο pH του εκάστοτε υδατικού δείγματος. Τέλος, η προστιθέμενη ποσότητα διαλύματος Cr(VI) για τις τιτλοδοτήσεις παρέμεινε σταθερή στα 5 μ L, το οποίο αντιστοιχεί σε περίπου 7.5 ppb Cr(VI).

2.7.3 Ανταγωνιστικά Ιόντα και As(V)

Με σκοπό τη σύγκριση της ικανότητας ανίχνευσης Cr(VI) του **Al-MOF** με την μεμονωμένη επίδραση άλλων ανταγωνιστικών ιόντων, αλλά και του As(V), στην ένταση φθορισμού του υλικού διεξήχθησαν περαιτέρω πειράματα τιτλοδοτήσεων με τις ίδιες συνθήκες και οργανολογικές παραμέτρους. Τα ανταγωνιστικά ανιόντα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ίδια με τις αντίστοιχες μελέτες ρόφησης και η συγκέντρωσή τους στο εναιώρημα ρυθμίστηκε με προστιθέμενη δόση των 30 ppb για το καθένα. Σε αντίθεση, η τιτλοδότηση As(V) πραγματοποιήθηκε με 60 ppb προστιθέμενη δόση. Όλα τα διαλύματα ανιόντων ήταν σε απιονισμένο νερό ενώ το εναιώρημα του **MOF** είχε και πάλι pH~2.

2.8 Μετρήσεις Κβαντικής Απόδοσης

2.8.1 Επίδραση της Ροφημένης Ποσότητας Cr(VI)

Για τον υπολογισμό της κβαντικής απόδοσης του υλικού μετά από την αντίδρασή του με διαλύματα χρωμικών (pH~7) διαφορετικών συγκεντρώσεων, από 50 ppb-20 ppm σε Cr(VI), πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης διαλείποντος έργου. Οι πειραματικές συνθήκες και οι αναλογίες ήταν οι ίδιες με τις μελέτες ρόφησης, πέραν

του χρόνου αντίδρασης που ήταν τα δεκαπέντε λεπτά. Τα στερεά μετά την ρόφηση απομονώθηκαν με φυγοκέντρηση και εκπλύθηκαν με καθαρή ακετόνη. Ακολούθησε ξήρανση στους 60 °C για 3 ώρες. Στη συνέχεια λήφθηκαν τα φάσματα εκπομπής των στερεών μετά από διέγερση στα 310 nm, από τα ολοκληρώματα των οποίων υπολογίστηκαν και οι κβαντικές αποδόσεις. Απαραίτητη για τον υπολογισμό της κβαντικής απόδοσης ήταν και η καταγραφή της εκπομπής του στερεού αναφοράς (BaSO_4) στα 310 nm.

2.8.2 Επίδραση Άλλων Ιόντων Εκτός του Cr(VI)

Επίσης, μελετήθηκε και η μεταβολή στον φθορισμό του στερεού **AI-MOF** μετά από αλληλεπίδραση με υδατικά διαλύματα διαφόρων ανιόντων ($\text{pH} > 6$) όπως Cl^- , NO_3^- , MoO_4^- , MnO_4^{2-} , HAsO_4^{2-} και SO_4^{2-} . Η μέθοδος ανάδευσης διαλείποντος έργου χρησιμοποιήθηκε σε ακόμα μία περίπτωση και τα διαλύματα παρασκευάστηκαν με συγκέντρωση ~5 ppm ως προς τα Cl^- , NO_3^- , Mo^{6+} , Mn^{7+} , S^{6+} και As^{5+} με σκοπό να συγκριθούν με τα αποτελέσματα στο αντίστοιχο πείραμα για το Cr(VI). Τα στερεά απομονώθηκαν όπως στα προηγούμενα πειράματα και τα φάσματα λήφθηκαν μετά από διέγερση στα 310 nm.

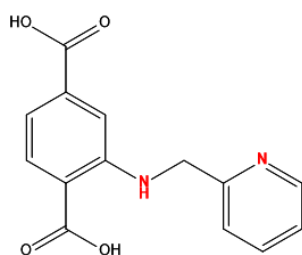
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.1 Σύνθεση και Απομόνωση Υλικών

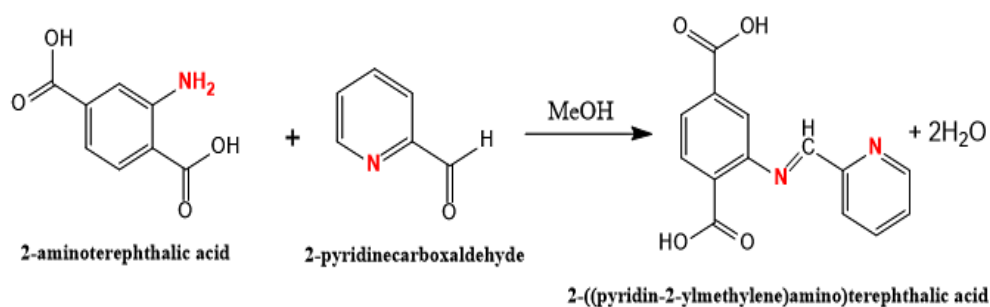
3.1.1 Σύνθεση Οργανικού Υποκαταστάτη

Με την επιλογή του υποκαταστάτη 2-((pyridin-2-ylmethyl)amino)-terephthalic acid, στοχεύσαμε στη σύνθεση ενός μεταλλο-οργανικού πλέγματος με το οργανικό τμήμα του σκελετού του να περιέχει δύο τύπους αμίνης, μία αλειφατική και μία αρωματική (Εικόνα 3.1). Αυτό θα έχει ως απόρροια το νέο υλικό στην πρωτονιωμένη του μορφή, να φέρει τη δυνατότητα ισχυρής δέσμευσης ποικίλων ανιόντων, όπως τα αντίστοιχα του Cr(VI) και του As(V). Γνωρίζοντας επίσης, από παλαιότερη δημοσιευμένη εργασία (MOR-2), πως ο υποκαταστάτης αυτός προσδίδει ιδιότητες φωταύγειας στα πλέγματα που σχηματίζει, καθίσταται πολύ υποσχόμενος συνδυασμός με το Al³⁺ για τη δημιουργία ενός υλικού με ισχυρές φωτοφυσικές ιδιότητες.



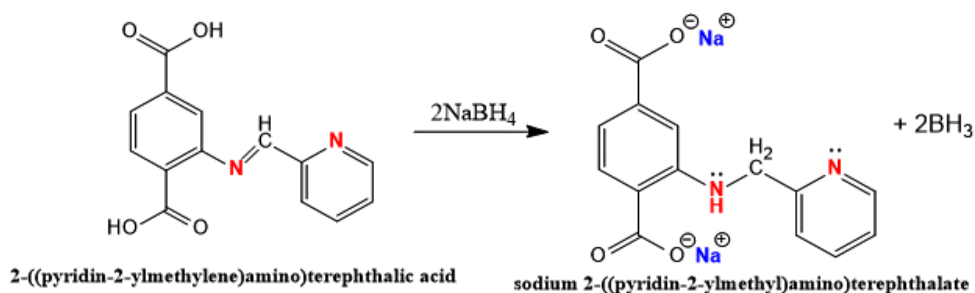
Εικόνα 3.1: Η απεικόνιση της δομής του υποκαταστάτη PATPH₂.

Η σύνθεση του υποκαταστάτη PATPH₂ βασίζεται αρχικά στην δημιουργία της βάσης Schiff (ιμίνης) μεταξύ της -NH₂ του 2-αμινοτερεφθαλικού οξέος και της -CHO της 2-φορμυλοπυριδίνης, με την προσθήκη της τελευταίας σε εναιώρημα του δικαρβοξυλικού οξέος σε μεθανόλη (Εικόνα 3.2).



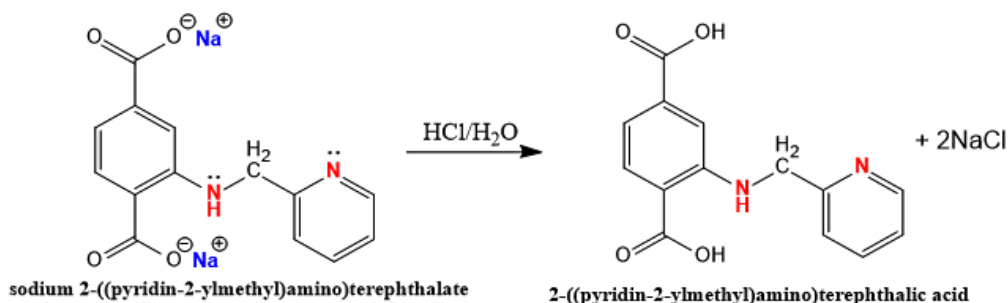
Εικόνα 3.2: Το πρώτο στάδιο σχηματισμού της βάσης Schiff.

Στο δεύτερο στάδιο, πραγματοποιείται η σταδιακή προσθήκη του βοροϋδριδίου του νατρίου, ως αναγωγικού, με αποτέλεσμα την αναγωγή του διπλού δεσμού (C=N) και τη μετατροπή της ιμίνης σε αμίνη (Εικόνα 3.3). Στο σημείο αυτό επισημαίνεται πως το αναγωγικό προστίθεται σταδιακά και σε μικρές ποσότητες καθώς προκαλεί ισχυρά εξώθερμη αντίδραση απελευθερώνοντας H_2 .



Εικόνα 3.3: Το δεύτερο στάδιο αναγωγής του ιμινικού δεσμού.

Τέλος, το μετα νατρίου άλας του υποκαταστάτη που έχει απομονωθεί, μετατρέπεται σε οξύ με επαναδιάλυση του άλατος σε απιονισμένο νερό και καταβύθισή του με υδροχλωρικό οξύ (pH=2-3) (Εικόνα 3.4).

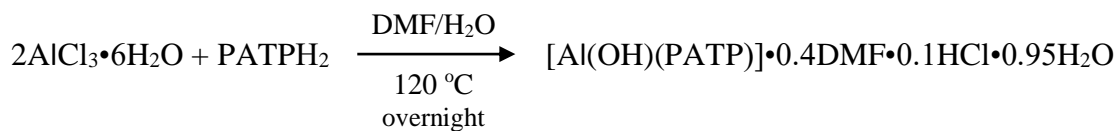


Εικόνα 3.4: Το τελευταίο στάδιο μετατροπής του μετα νατρίου άλατος του υποκαταστάτη σε οξύ.

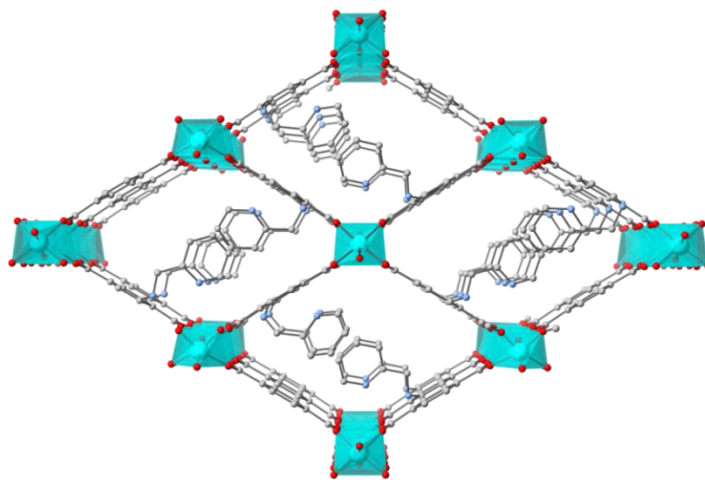
3.1.2 Σύνθεση Al-MOF (as synthesized)

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή συντέθηκε ένα νέο μεταλλο-οργανικό πλέγμα Al^{3+} το $[Al(OH)(PATP)] \cdot 0.4DMF \cdot 0.1HCl \cdot 0.95H_2O$ ή Al-MOF (as synthesized), με ένα πιθανό δομικό μοντέλο της ένωσης αυτής να παρατίθεται στην εικόνα 3.5. Η

σύνθεση του υλικού πραγματοποιήθηκε διαλυτοθερμικά σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



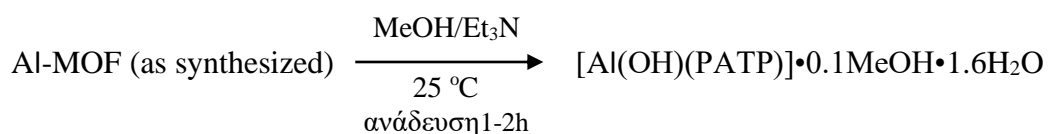
Επιπλέον, ενώ φαίνεται ότι σχηματίζεται σημαντική ποσότητα υλικού στα 45 λεπτά αντίδρασης, το μίγμα αφέθηκε για περισσότερες ώρες με σκοπό τη επίτευξη της μέγιστης δυνατής απόδοσης. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, η υποκίτρινη σκόνη **Al-MOF (as synthesized)** απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με DMF και ακετόνη και ξηράνθηκε στους 80 °C. Το υλικό χρησιμοποιείται όπως συντίθεται χωρίς περαιτέρω κατεργασία, καθώς διαθέτει εγγενή όξινο χαρακτήρα από τη σύνθεση, δηλαδή είναι πρωτονιωμένο, όπως έδειξαν και τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού (δες παρακάτω).



Εικόνα 3.5: Ένα πιθανό δομικό μοντέλο του πλέγματος του **Al-MOF** με κατεύθυνση τον *b* κρυσταλλογραφικό άξονα (βασισμένο στην δομή του υλικού MIL-53 (Cr)).[52]

3.1.3 Απομόνωση Al-MOF (deprotonated)

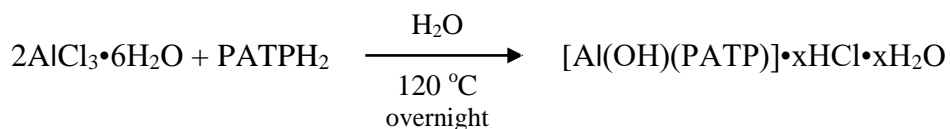
Για λόγους σύγκρισης και μελέτης των ιδιοτήτων ρόφησης αερίων του πλέγματος απομονώθηκε και η αποπρωτονιωμένη μορφή του **Al-MOF**, **Al-MOF (deprotonated)**, μετά από κατεργασία με διάλυμα MeOH/Et₃N, με τη βάση να βρίσκεται σε τριάντα φορές μεγαλύτερη περίσσεια συγκριτικά με το πρωτονιωμένο υλικό.



Η αποπρωτονίωση ολοκληρώνεται σε διάστημα μικρότερο των δύο ωρών και το υλικό διηθείται, εκπλένεται με MeOH και ακετόνη και ξηραίνεται στους 80 °C. Η δομή και η κρυσταλλικότητα του υλικού διατηρούνται ακέραιες μετά την κατεργασία (δες ενότητα χαρακτηρισμού).

3.1.4 Σύνθεση Al-MOF (hydrothermal synthesis)

Στην προσπάθεια εύρεσης μία περιβαλλοντικά φιλικής και οικονομικής σύνθεσης του **Al-MOF**, απομονώθηκε με καθαρά υδροθερμική πορεία το **Al-MOF (hydrothermal synthesis)**. Για τη σύνθεση χρησιμοποιήθηκε αυτόκλειστο δοχείο Teflon, και έλαβε χώρα η εξής αντίδραση:



Το τελικό προϊόν ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, φυγοκεντρήθηκε, εκπλύθηκε με απιονισμένο H₂O, ελάχιστο DMF και ακετόνη και ξηράνθηκε στους 80 °C. Η απόδοση για το συγκεκριμένο υλικό ήταν αρκετά μικρότερη συγκριτικά με το **Al-MOF (as synthesized)**. Από το χαρακτηρισμό του υλικού προέκυψαν διαφοροποιημένες φωτοφυσικές ιδιότητες σε σχέση με το υλικό που συντίθεται σε DMF, οι οποίες μας οδήγησαν στη μελέτη των ιδιοτήτων αντίχλησης νερού για το **Al-MOF (as synthesized)**.

3.1.5 Απομόνωση των Υλικών μετά τη Ρόφηση Cr(VI) και As(V)

Για τον αποτελεσματικό χαρακτηρισμό των υλικών μετά την ρόφηση των αναλυτών, πραγματοποιήθηκαν εκ νέου πειράματα διαλείποντος έργου στις μέγιστες συγκεντρώσεις των ιόντων για τις αντίστοιχες ισόθερμες ρόφησης (10 mM CrO₄²⁻ pH~7, 5 mM Cr₂O₇²⁻ pH~3 και 6.67 mM HAsO₄²⁻ pH~6.5). Τα αντίστοιχα υλικά, **CrO₄²⁻@Al-MOF**, **Cr₂O₇²⁻@Al-MOF** και **HAsO₄²⁻@Al-MOF** απομονώθηκαν μετά από φυγοκέντρηση και εκπλύθηκαν δύο φορές με νερό και με καθαρή ακετόνη.

3.1.5.1 Απομόνωση CrO_4^{2-} @**Al-MOF**

Η υδροθερμική σταθερότητα και το θετικό επιφανειακό φορτίο του **Al-MOF** μας ώθησε στην μελέτη των ροφητικών ιδιοτήτων για το ιδιαίτερα τοξικό Cr(VI). Τα πρώτα πειράματα διενεργήθηκαν σε διαλύματα CrO_4^{2-} σε ουδέτερο pH. Η ρόφηση χρωμικών από το **Al-MOF (as synthesized)** μπορεί να παρατηρηθεί οπτικά με την αλλαγή του χρώματος του υλικού, από ανοιχτό κίτρινο σε πιο έντονο κίτρινο μετά την δέσμευση CrO_4^{2-} (Εικόνα 3.6). Η ρόφηση χρωμικών επιβεβαιώθηκε επίσης από τη στοιχειακή ανάλυση του **CrO₄²⁻@Al-MOF** αλλά και από την έντονη αλλαγή στις φωτοφυσικές του ιδιότητες. Το **Al-MOF** διατηρεί ακέραια τα δομικά του χαρακτηριστικά μετά τη ρόφηση, όπως θα δούμε στη συζήτηση για το χαρακτηρισμό των υλικών.



Εικόνα 3.6: Το **Al-MOF** όπως συντίθεται (αριστερά) και μετά την ρόφηση χρωμικών (δεξιά).

3.1.5.2 Απομόνωση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ @**Al-MOF**

Μετά την μελέτη ρόφησης CrO_4^{2-} σε μεταβλητό pH, αποφασίστηκε η διερεύνηση των ιδιοτήτων ρόφησης του **Al-MOF** και για τα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, σε pH~3. Η ρόφηση διχρωμικών από το **Al-MOF (as synthesized)** μπορεί να παρατηρηθεί οπτικά με την αλλαγή του χρώματος του υλικού, από υποκίτρινο σε πορτοκαλί-καφέ μετά τη ρόφηση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Εικόνα 3.7). Το αποτέλεσμα της ρόφησης επιβεβαιώθηκε και φασματοσκοπικά όπως και η διατήρηση της κρυσταλλικότητας του **Al-MOF**.



Εικόνα 3.7: Το **Al-MOF** όπως συντίθεται (αριστερά) και μετά την ρόφηση διχρωμικών (δεξιά).

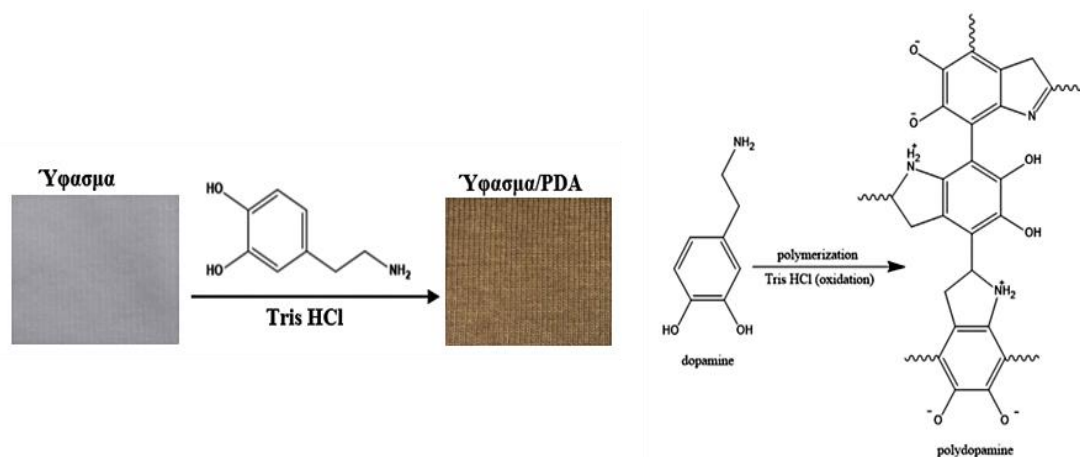
3.1.5.3 Απομόνωση HAsO_4^{2-} @**Al-MOF**

Πέραν του Cr(VI) μελετήθηκε και η ρόφηση των εξίσου τοξικών ανιόντων As(V), σε ουδέτερο pH. Το υλικό μετά την ρόφηση δεν παρουσίασε κάποια χρωματική αλλαγή. Η ύπαρξη του αρσενικού στο **Al-MOF** επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία FTIR και ανάλυση EDS. Τέλος, η αλληλεπίδραση των HAsO_4^{2-} με το πλέγμα φαίνεται να μην επιφέρει δομικές αλλαγές (απελευθέρωση υποκαταστάτη) με την κρυσταλλικότητα να διατηρείται.

3.1.6 Σύνθεση Τροποποιημένων Υφασμάτων με Πολυντοπαμίνη και Μεταλλο-οργανικά Πολυμερή (**Al-MOF@PDA-Cotton**)

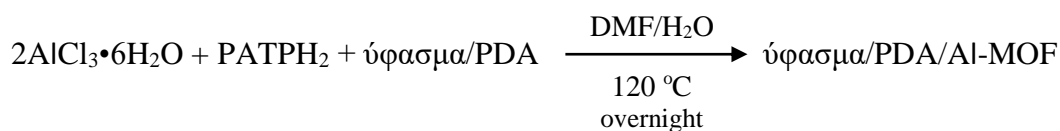
Ένας βασικός στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η εφαρμογή των ροφητικών ιδιοτήτων του **Al-MOF** σε πειράματα συνεχούς ροής. Ωστόσο, λόγω της μικρής μηχανικής του αντοχής (επειδή απομονώνεται ως λεπτόκοκκη σκόνη) η πρακτική του εφαρμογή σε στήλη δεν είναι δυνατή. Για το λόγο αυτό, αποφασίσαμε να το ενσωματώσουμε σε ένα υπόστρωμα, όπως το ύφασμα, το οποίο θα αποκτούσε τις ιδιότητες του υλικού μετά την διαδικασία ενσωμάτωσης και ταυτόχρονα θα μπορούσε να ανακτηθεί εύκολα μετά τη χρήση του. Ωστόσο, για να μπορέσουμε να εναποθέσουμε το **Al-MOF** πάνω στο υπόστρωμα, θα πρέπει το ύφασμα να είναι τροποποιημένο ώστε να υπάρχουν διαθέσιμες θέσεις για να σχηματιστεί το πολυμερές. Αυτό το θέμα επιλύθηκε με την επικάλυψη του υφάσματος με πολυντοπαμίνη.

Σε ένα πρώτο στάδιο, η επικάλυψη του υφάσματος με πολυντοπαμίνη πραγματοποιήθηκε με προσθήκη του υφάσματος σε διάλυμα υδροχλωρικής 3-υδροξυτυραμίνης και Tris-base/ H_2O , όπου αρχικά οξειδώνεται η ντοπαμίνη στις βασικές συνθήκες και στη συνέχεια πολυμερίζεται, δημιουργώντας την επικάλυψη πολυντοπαμίνης (PDA) πάνω στην επιφάνεια του υφάσματος (Εικόνα 3.8). Έπειτα, το **PDA-cotton** εκπλύθηκε αρκετές φορές με νερό και ακετόνη και αφέθηκε να στεγνώσει για μερικές ώρες σε φούρνο στους 80 °C. Η δημιουργία της επίστρωσης πολυντοπαμίνης επάνω στο ύφασμα μπορεί να παρατηρηθεί και οπτικά με την αλλαγή χρώματος, από λευκό σε σκούρο γκρι όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 3.8: Αριστερά, η τροποποίηση του υφάσματος με PDA οδηγώντας στο ύφασμα/PDA και δεξιά, ο πολυμερισμός της ντοπαμίνης σε πολυντοπαμίνη (PDA).

Στη συνέχεια, σε ένα δεύτερο στάδιο έλαβε χώρα η σύνθεση-ακίνητοποίηση του **Al-MOF** πάνω στο ύφασμα/PDA με την προσθήκη του υφάσματος (το οποίο είχε πρώτα επικαλυφθεί με πολυντοπαμίνη) στο αντιδρών μίγμα το οποίο οδηγεί στο επιθυμητό μεταλλο-οργανικό υλικό. Συγκεκριμένα, το ύφασμα/PDA μεταφέρθηκε στο αντιδρών μίγμα $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{PATPH}_2$ (γραμμομοριακή αναλογία ~2) σε μίγμα διαλυτών DMF/ H_2O στους $120\text{ }^\circ\text{C}$ για τουλάχιστον 12 ώρες σύμφωνα με την χημική αντίδραση:



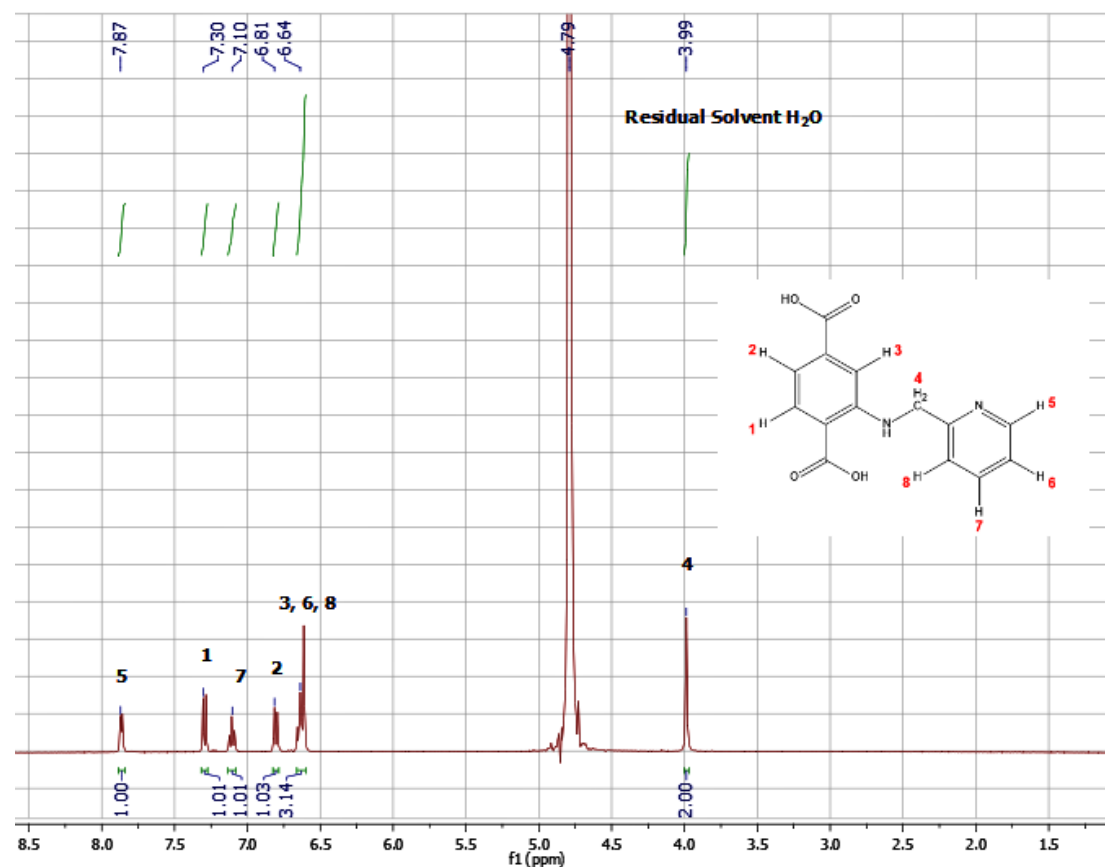
Στη συνέχεια το **Al-MOF@PDA-Cotton** εκπλένεται επανειλημμένα με DMF, για να καθαριστεί από τυχόν υπολείμματα υποκαταστάτη, ακετόνη και ξηραίνεται στους $80\text{ }^\circ\text{C}$. Ο χαρακτηρισμός του **Al-MOF@PDA-Cotton** επιβεβαίωσε την ενσωμάτωση του υλικού επάνω στο πανάκι το οποίο δοκιμάστηκε σε πειράματα ρόφησης As(V) συνεχούς ροής αλλά και σε πειράματα ρόφησης διαλείποντος έργου τόσο για Cr(VI) όσο και για As(V).

3.2 Χαρακτηρισμός Υλικών

3.2.1 Χαρακτηρισμός Οργανικού Υποκαταστάτη

3.2.1.1 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

Για το χαρακτηρισμό του οργανικού υποκαταστάτη η βασική τεχνική που χρησιμοποιήθηκε ήταν η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Το φάσμα ^1H NMR του 2-((pyridin-2-ylmethyl)amino)-terephthalic acid καταγράφηκε σε D_2O στο οποίο είχε προστεθεί μία ποσότητα NaOH (20 mg/500 μL D_2O). Αυτό πραγματοποιήθηκε ώστε να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα με τα αντίστοιχα του AI-MOF στην συνέχεια. Το φάσμα πρωτονίου που καταγράφηκε ήταν το εξής:



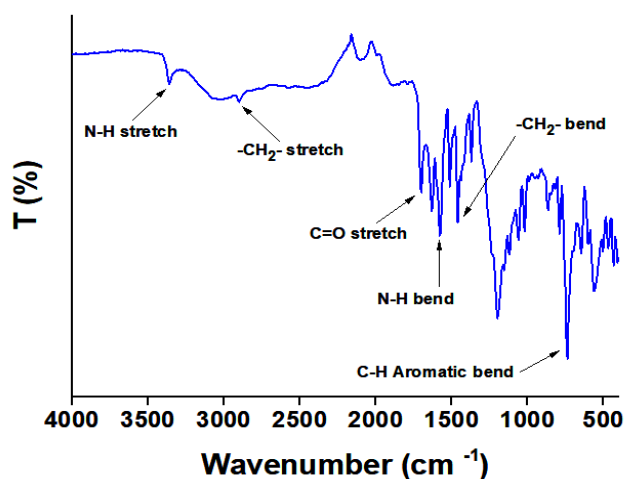
Εικόνα 3.9: Το φάσμα ^1H NMR του υπερκείμενου διαλύματος του υποκαταστάτη μετά από κατεργασία με διάλυμα NaOH σε δευτεριόμένο νερό (20 mg/500 μL D_2O).

Τα φασματικά δεδομένα επιβεβαιώνουν την ορθή σύνθεση του υποκαταστάτη με υψηλή καθαρότητα. Στο σχήμα φαίνονται τα ολοκληρώματα για τα εννιά συνολικά πρωτόνια που αντιστοιχούν σε επτά αρωματικά και δύο αλειφατικά. Στα 4.79 ppm

αντιστοιχεί η κορυφή του διαλύτη, ενώ τα πρωτόνια της ελεύθερης αμινομάδας και των καρβοξυλομάδων δεν εμφανίζονται γιατί στο νερό καθίστανται εναλλάξιμα.

3.2.1.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας

Η IR φασματοσκοπία χρησιμοποιήθηκε ως συμπληρωματική τεχνική χαρακτηρισμού. Στο φάσμα FTIR του υποκατάστατη (Εικόνα 3.10) παρατηρούνται πολλές κορυφές οι οποίες κυρίως αποδίδονται στις δονήσεις των λειτουργικών ομάδων -COOH και -NH. Αναφορικά με τις ελεύθερες καρβοξυλομάδες, σε αυτές αποδίδεται η ευρεία μπάντα στην περιοχή των $2800-3300\text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχεί στην επιμήκυνση του δεσμού O-H αλλά και η χαρακτηριστική κορυφή επιμήκυνσης της καρβonyλομάδας C=O στους 1699 cm^{-1} . Για την ελεύθερη αμινομάδα παρατηρούνται οι κορυφές στους 3362 και 1580 cm^{-1} που αποδίδονται στις συχνότητες επιμήκυνσης και κάμψης του δεσμού N-H (δευτεροταγής αμίνη) αντίστοιχα. Άλλες κορυφές, όπως στους 2899 και 1461 cm^{-1} αφορούν τις συχνότητες επιμήκυνσης και κάμψης του δεσμού C-H της αλειφατικής μεθυλενομάδας (-CH₂-). Τέλος, στους 1632 cm^{-1} καταγράφεται η συχνότητα δόνησης του δεσμού C=N που βρίσκεται στο δακτύλιο της πυριδίνης, αλλά και η πολύ έντονη κορυφή στην περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος (738 cm^{-1}) η οποία αντιστοιχεί στην κάμψη των δεσμών C-H των αρωματικών δακτυλίων.



Εικόνα 3.10: Το φάσμα υπέρυθρου (μέτρηση ATR) του υποκατάστατη όπου επισημαίνονται οι βασικότερες συχνότητες δόνησης των χαρακτηριστικών ομάδων.

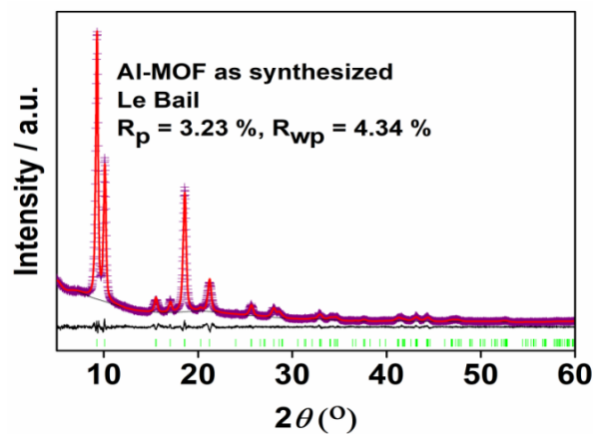
3.2.2 Χαρακτηρισμός Μεταλλο-οργανικών Πλεγμάτων

Στη συγκεκριμένη εργασία συντέθηκαν τρία διαφορετικά πλέγματα αργιλίου, το **Al-MOF (as synthesized)**, το **Al-MOF (deprotonated)** και το **Al-MOF (hydrothermal synthesis)** το οποίο συντίθεται με καθαρά υδροθερμική πορεία. Αν και επιλέχθηκε το

Al-MOF (as synthesized) ως καταλληλότερο υλικό για την μελέτη των πιθανών εφαρμογών, τόσο για τις ιδιότητες ρόφησης όσο και για τις φωτοφυσικές του ιδιότητες, θα παρουσιαστεί και ο αναλυτικός χαρακτηρισμός που έλαβε χώρα για τα υπόλοιπα υλικά. Τέλος, για λόγους δομικής σύγκρισης απομονώθηκε και το **MIL-53 (Al)** μέσω της καθιερωμένης πειραματικής πορείας στην βιβλιογραφία.[11]

3.2.2.1 Περίθλαση Ακτίνων-Χ Σκόνης (PXRD)

Δεδομένου ότι δεν ήταν δυνατή η απομόνωση μονοκρυστάλλων από το **Al-MOF**, ο δομικός χαρακτηρισμός του πραγματοποιήθηκε με την τεχνική περίθλασης ακτίνων-Χ σε σκόνη, PXRD. Επίσης, το PXRD χρησιμοποιήθηκε με σκοπό τον προσδιορισμό της σταθερότητας των υλικών σε διάφορες συνθήκες καθώς και για την αξιολόγηση των δομικών χαρακτηριστικών και της κρυσταλλικότητας των στερεών μετά τη ρόφηση. Με τη χρήση του λογισμικού TOPAS έγινε ο προσδιορισμός της μοναδιαίας κυψελίδας για το **Al-MOF** (cell indexing) η οποία βρέθηκε παρόμοια με αυτή του υλικού **MIL-53(Al)** με υποκαταστάτη το τερεφθαλικό οξύ, το οποίο κρυσταλλώνει στην ορθορομβική ομάδα χώρου Imma, No. 74 ($a=17.291(4)$, $b=6.6006(16)$ και $c=11.887(3)$ Å).[79] Στη συνέχεια, με σκοπό τον ακριβή προσδιορισμό των παραμέτρων της μοναδιαίας κυψελίδας έγινε βελτιστοποίηση με τη μέθοδο Le Bail (Εικόνα 3.11).

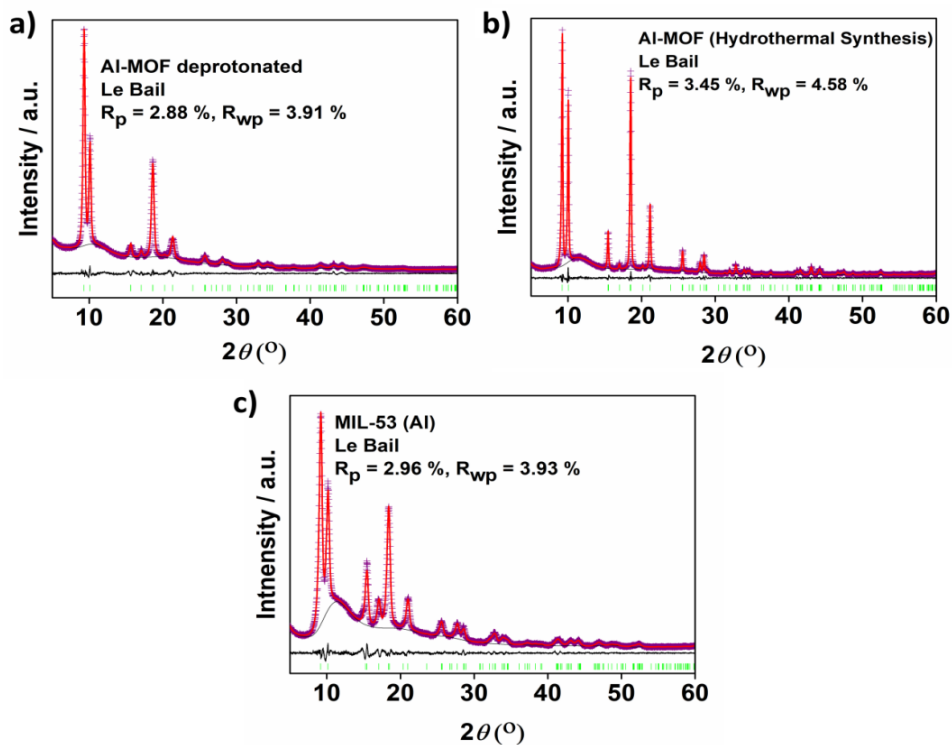


Εικόνα 3.11: Το διάγραμμα Le Bail για το **Al-MOF (as synthesized)**. Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.

Για τη μέθοδο Le Bail, η μοναδιαία κυψελίδα και η κατά προσέγγιση ομάδα συμμετρίας χώρου της δομής πρέπει να είναι γνωστά (προσδιορίζονται κατά το cell indexing) επειδή περιλαμβάνονται ως μέρος της ανάλυσης Le Bail. Ο αλγόριθμος

περιλαμβάνει τη βελτιστοποίηση της μοναδιαίας κυψελίδας, των παραμέτρων του προφίλ του ακτινογραφήματος και των εντάσεων των κορυφών ώστε να ταιριάζουν με τα αντίστοιχα στο πειραματικό ακτινογράφημα. Δεν είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε ακριβή δομικά χαρακτηριστικά, δεδομένου ότι δεν λαμβάνονται υπόψη σε αυτόν τον τύπο ανάλυσης. Η μέθοδος Le Bail είναι γενικά μια γρήγορη μέθοδος για τη βελτιστοποίηση της μοναδιαίας κυψελίδας και επιπλέον είναι ιδιαίτερα αξιόπιστη για την εκτίμηση της καθαρότητας του δείγματος. Επίσης η μέθοδος αυτή είναι χρήσιμη για να προσδιορίσουμε την ακριβή ομάδα συμμετρίας χώρου (συγκρίνοντας αποτελέσματα βελτιστοποίησης Le Bail με διαφορετικές ομάδες συμμετρίας χώρου), κάτι το οποίο είναι απαραίτητο για την επίλυση της κρυσταλλικής δομής.

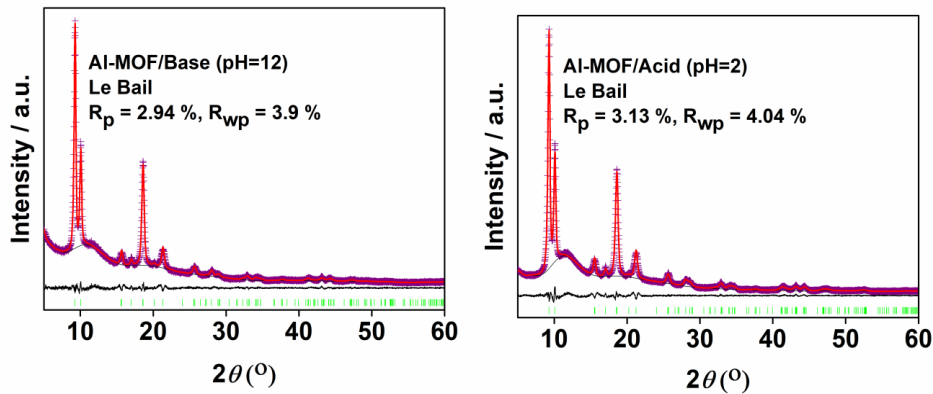
Παρόμοια αποτελέσματα λήφθηκαν και για το **Al-MOF** το οποίο συντίθεται υδροθερμικά και φαίνεται να διαθέτει ενισχυμένη κρυσταλλικότητα αλλά και για το αποπρωτονιωμένο **Al-MOF**. Στην παρακάτω εικόνα, παρατίθενται τα διαγράμματα Le Bail για τα δύο αυτά πλέγματα αλλά και για το υλικό αναφοράς που συντέθηκε, **MIL-53 (Al)**.



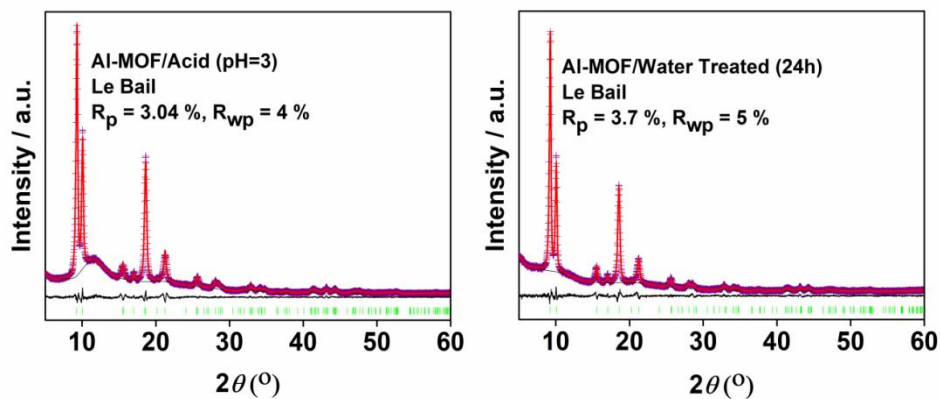
Εικόνα 3.12: Τα διαγράμματα Le-Bail των *a)* **Al-MOF (deprotonated)**, *b)* **Al-MOF (hydro-thermal synthesis)** και *c)* **MIL-53 (Al)**. Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή:

διαφορά πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.

Στη συνέχεια εξετάστηκε η σταθερότητα του **Al-MOF (as synthesized)** σε πολύ όξινες και αλκαλικές συνθήκες, αλλά και σε pH=3 όπου και πραγματοποιείται η ρόφηση ενός εκ των ιόντων Cr(VI) των $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Εικόνα 3.13).

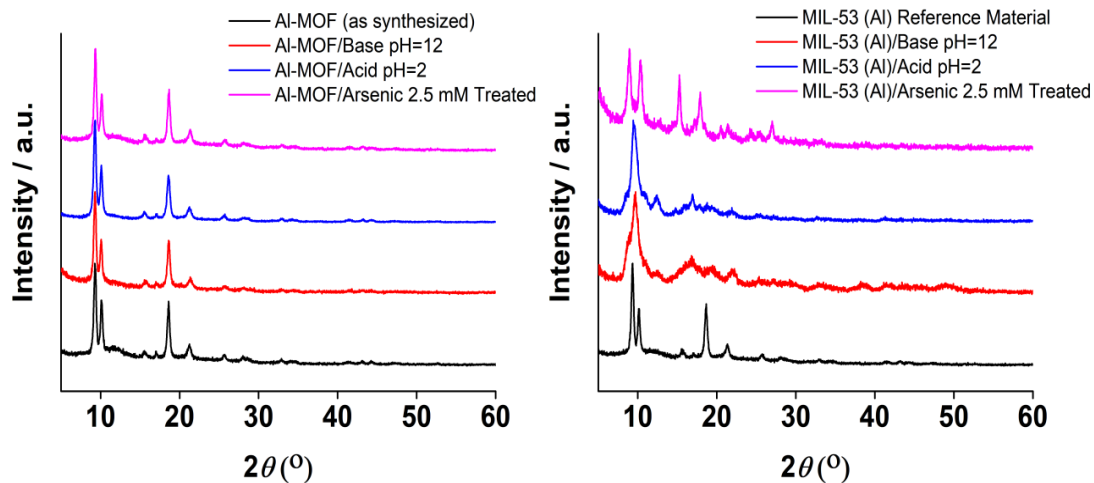


Εικόνα 3.13: Τα διαγράμματα *Le Bail* του **Al-MOF (as synthesized)** μετά από κατεργασία με υδατικό διάλυμα pH~12 (αριστερά) και pH~2 (δεξιά). Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.



Εικόνα 3.14: Τα διαγράμματα *Le-Bail* του **Al-MOF (as synthesized)** μετά από κατεργασία με υδατικό διάλυμα pH~3 (αριστερά) και με απεσταγμένο νερό (δεξιά). Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.

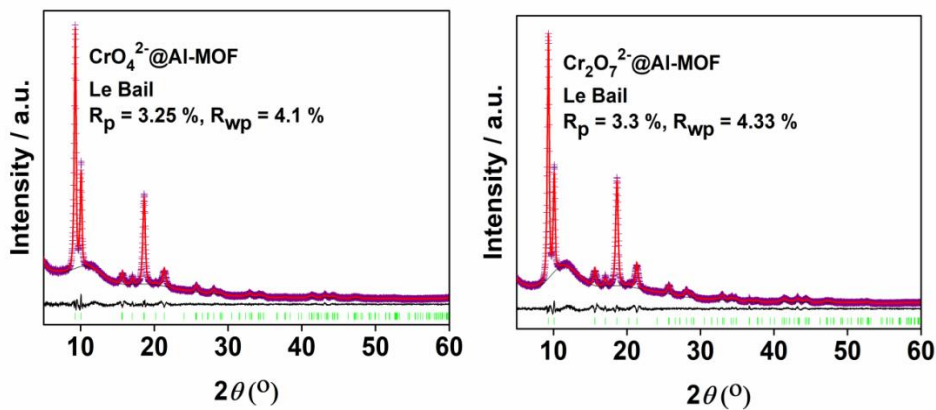
Επίσης, λήφθηκε και το περιθλασίγραμμα της ένωσης μετά από κατεργασία με απιονισμένο νερό (Εικόνα 3.14), καθώς όλες οι ροφητικές μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε υδατικά διαλύματα. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα της μεθόδου Le Bail και τις τιμές των R_{wp} και R_p διατηρούνται τα δομικά χαρακτηριστικά του πλέγματος και στις τέσσερις περιπτώσεις. Επίσης, έλαβαν χώρα συγκριτικά πειράματα κατεργασίας του **MIL-53(Al)** με υδατικά διαλύματα pH~2, pH~12 αλλά και As(V) 2.5 mM και τα περιθλασιγράμματα των δύο υλικών παρουσιάζονται στην επόμενη εικόνα (Εικόνα 3.15).



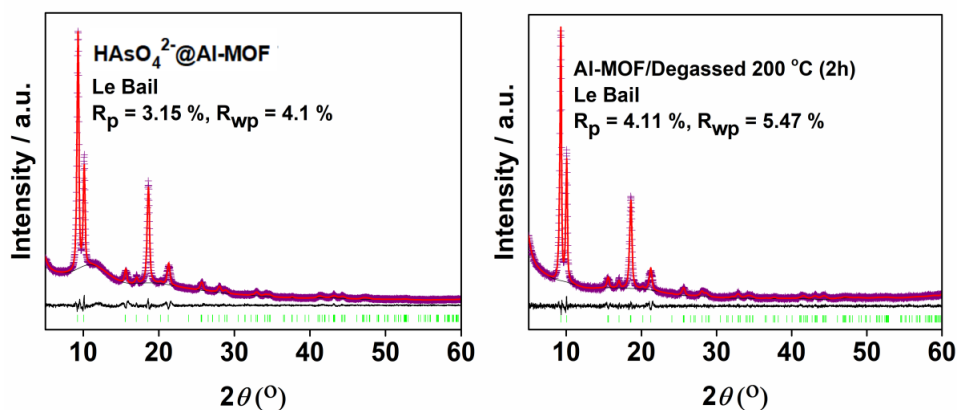
Εικόνα 3.15: Σύγκριση των δεδομένων περιθλασης ακτίνων-Χ σκόνης για το υλικό αναφοράς και το νεοσυντιθέμενο πλέγμα αργιλίου σε ισχυρά όξινο/αλκαλικό pH και μετά από κατεργασία με πυκνό υδατικό διάλυμα $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$.

Το υλικό αναφοράς εμφανίζει κάποιες επιπλέον κορυφές στο περιθλασίγραμμά του μετά την αλληλεπίδραση με τα ιόντα As(V), παράλληλα με την αλλαγή των εντάσεων σε κάποιες κορυφές. Εκτός των άλλων όπως φαίνεται παρουσιάζει και μειωμένη σταθερότητα σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες. Αντιθέτως, το **Al-MOF** φαίνεται πως διατηρεί αναλλοίωτη την κρυσταλλικότητά του μετά τη κατεργασία του με όξινα και αλκαλικά διαλύματα και μετά την αλληλεπίδραση του με το διάλυμα αρσενικού γεγονός που το καθιστά ως υποσχόμενο ροφητικό υλικό. Εξίσου σημαντικός ήταν και ο χαρακτηρισμός με PXRD και η ανάλυση των δεδομένων με τη Le Bail μέθοδο, των υλικών μετά την ρόφηση As(V) και Cr(VI). Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκαν οι μέγιστες συγκεντρώσεις των ανιόντων από τις αντίστοιχες ισόθερμες ρόφησης και τα αποτελέσματα έδειξαν πως το υλικό δε μεταβάλλει τα δομικά του στοιχεία μετά την ροφητική διεργασία (Εικόνες 3.16 και 3.17). Στην περίπτωση των $HAsO_4^{2-}$, η δομική

ακεραιότητα του πλέγματος επιβεβαιώθηκε και από τα δεδομένα $^1\text{H NMR}$, όπου δεν παρατηρήθηκε η ύπαρξη υποκαταστάτη στο υπερκείμενο διάλυμα του **Al-MOF** μετά από την κατεργασία (10 λεπτά) με διάλυμα As(V) $\sim 500\text{ppm}$, $\text{pH}\sim 7$. Τέλος, με σκοπό τον προσδιορισμό της θερμικής σταθερότητας που διαθέτει το **Al-MOF** λήφθηκε το περιθλασίγραμμα μετά από απαέρωση στους $200\text{ }^\circ\text{C}$, όπου φαίνεται πως διατηρείται η κρυσταλλικότητα με μία πολύ μικρή απώλεια στις εντάσεις των περιθλάσεων (Εικόνα 3.17).



Εικόνα 3.16: Τα διαγράμματα *Le-Bail* του **Al-MOF** μετά τη ρόφηση CrO_4^{2-} σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης $\sim 10\text{ mM}$ (αριστερά) και τη ρόφηση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης $\sim 5\text{ mM}$ (δεξιά). Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή: διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.



Εικόνα 3.17: Τα διαγράμματα *Le-Bail* του **Al-MOF** μετά τη ρόφηση HAsO_4^{2-} σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης $\sim 6.7\text{ mM}$ (αριστερά) και μετά από απαέρωση υπό κενό (και ατμόσφαιρα N_2) στους $200\text{ }^\circ\text{C}$ (δεξιά). Μωβ σταυροί: πειραματικό περιθλασίγραμμα. Κόκκινη γραμμή: θεωρητικό περιθλασίγραμμα. Μαύρη γραμμή:

διαφορά πειραματικού και θεωρητικού και περιθλασιγράμματος. Πράσινες μπάρες: κορυφές Bragg.

Για την καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων παρατίθεται ένας συγκεντρωτικός πίνακας στη συνέχεια με επιλεγμένα δεδομένα από την χρήση της μεθόδου Le Bail για όλα τα υλικά που αναφέρθηκαν.

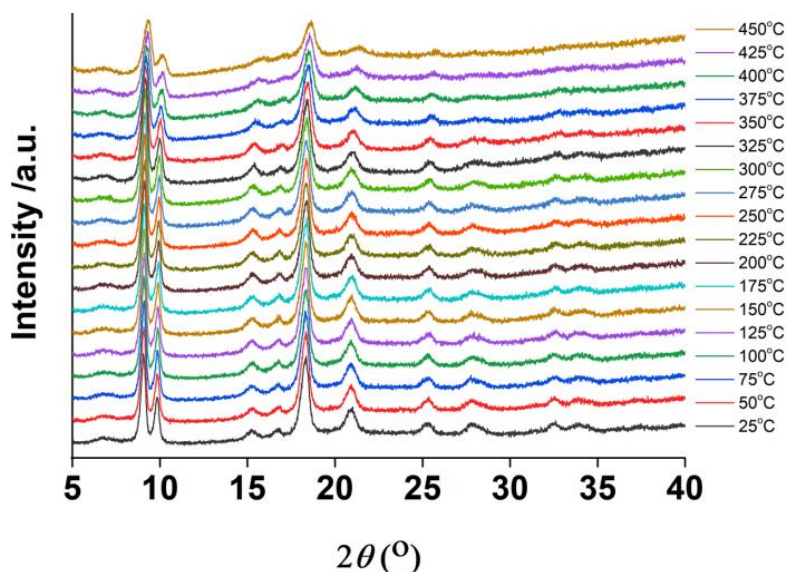
Πίνακας 3.1: Επιλεγμένα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα υλικά που αναφέρονται σε αυτήν την διατριβή. Οι συντελεστές R_{wp} και R_p εξάγονται από το Le Bail refinement.

Corresponding Material	R_p/R_{wp} (%)	Cell Parameters (Å)			Cell Volume (Å ³)
		a	b	c	
Al-MOF (as synth.)	3.24/4.34	17.52 (2)	6.602 (6)	11.385 (9)	1317 (2)
Al-MOF (deprot.)	2.88/3.91	17.525 (8)	6.539 (3)	11.340 (5)	1300 (1)
Al-MOF (hydroth.)	3.45/4.58	17.598 (4)	6.632 (2)	11.408 (3)	1331 (1)
MIL-53 (Ref. Mat.)	2.96/3.93	17.42 (2)	6.604 (7)	11.59 (1)	1334 (3)
Al-MOF/pH=12	2.94/3.9	17.62 (4)	6.53 (1)	11.38 (2)	1309 (5)
Al-MOF/pH=2	3.13/4.04	17.55 (2)	6.601 (8)	11.37 (1)	1317 (3)
Al-MOF/pH=3	3.04/4	17.596 (8)	6.620 (4)	11.336 (5)	1321 (1)
Al-MOF/H ₂ O (24h)	3.7/5	17.54 (1)	6.569 (4)	11.363 (9)	1309 (2)
CrO ₄ ²⁻ @Al-MOF	3.25/4.1	17.59 (3)	6.52 (1)	11.36 (2)	1303 (4)
Cr ₂ O ₇ ²⁻ @Al-MOF	3.3/4.33	17.55 (5)	6.55 (2)	11.34 (3)	1303 (6)
HAsO ₄ ²⁻ @Al-MOF	3.15/4.1	17.57 (3)	6.57 (1)	11.40 (2)	1315 (4)
Al-MOF/200 °C	4.11/5.47	17.57 (3)	6.60 (1)	11.34 (2)	1315 (3)

3.2.2.2 Περίθλαση Ακτίνων-Χ Σκόνης Μεταβλητής Θερμοκρασίας (VT-PXRD)

Με την τεχνική VT-PXRD λαμβάνεται το περιθλασίγραμμα της ένωσης με τη σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας. Οι μετρήσεις του Al-MOF (as synthesized)

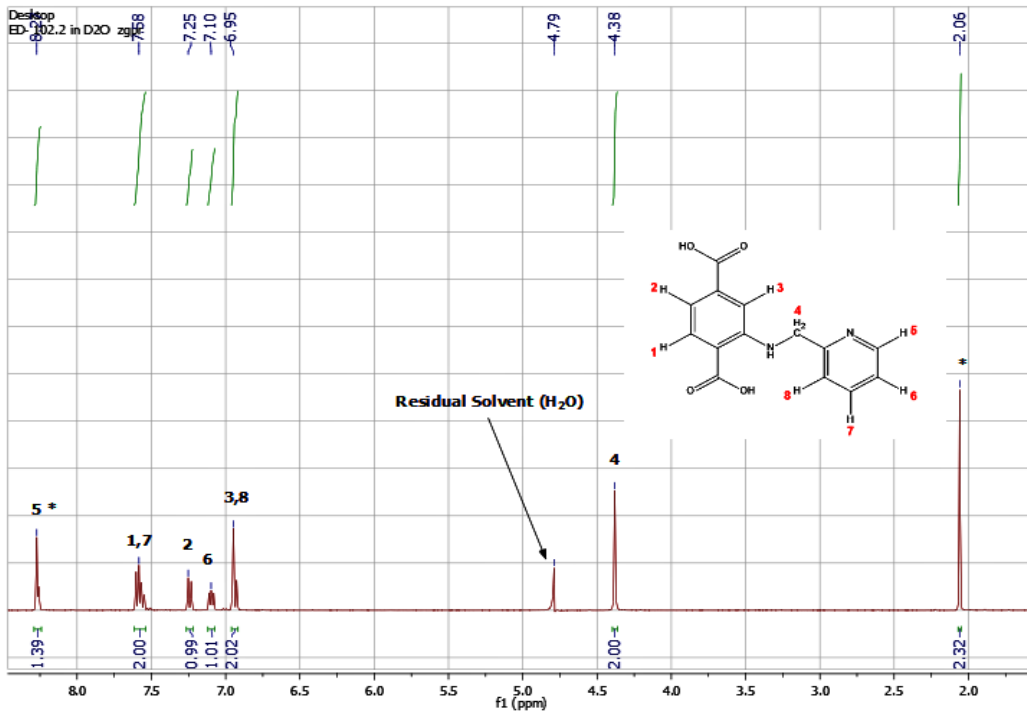
πραγματοποιήθηκαν υπό ροή Ar και με θερμοκρασιακό πρόγραμμα 10 °C/min. Αυτό πραγματοποιήθηκε με σκοπό την αξιολόγηση του φαινομένου αναπνοής (breathing) που μπορεί να παρουσιάζει το **Al-MOF** όπως πολλά πολυμερή τύπου **MIL-53**. Τα αποτελέσματα (Εικόνα 3.18) έδειξαν πως δεν παρατηρείται κάποια ουσιαστική μετατόπιση στις θέσεις των παρατηρούμενων περιθλάσεων, άρα το υλικό δεν υφίσταται κάποια δομική μεταβολή. Επίσης, το **Al-MOF** δείχνει μια αξιοσημείωτη θερμική σταθερότητα ακόμα και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 400 °C.



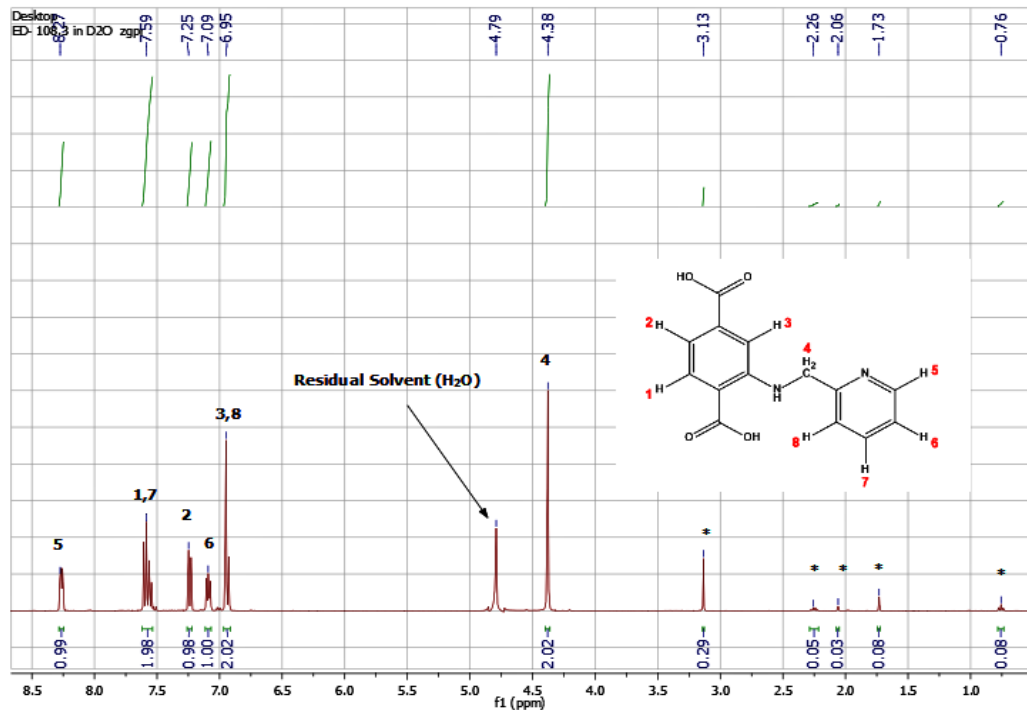
Εικόνα 3.18: Τα αποτελέσματα των μετρήσεων VT-PXRD για το **Al-MOF** (*as synthesized*) σε θερμοκρασιακό εύρος από 25-450 °C (10 °C min).

3.2.2.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

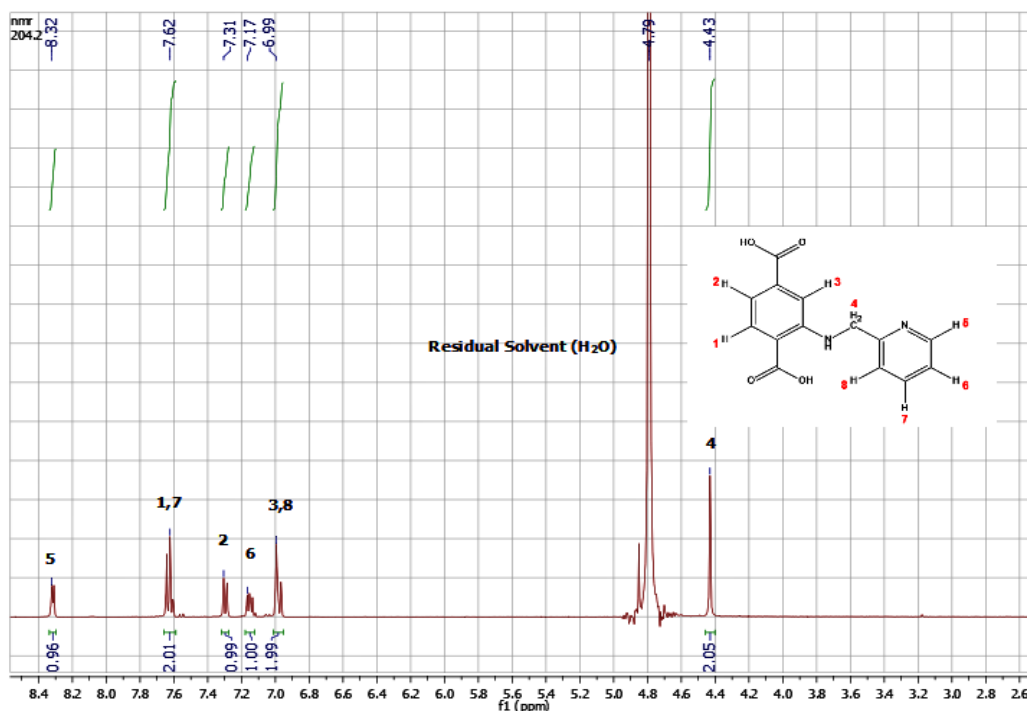
Η φασματοσκοπική αυτή τεχνική χρησιμοποιήθηκε με βασικό στόχο την ταυτοποίηση των ήδη κρυσταλλικών πλεγμάτων αργιλίου και τον προσδιορισμό της αρτιότητας του οργανικού τμήματος μετά τη σύνθεση του πλέγματος. Τα φάσματα λήφθηκαν σε δευτεριομένο νερό με την προσθήκη NaOH, ακριβώς όπως και στον χαρακτηρισμό του υποκαταστάτη. Το καυστικό νάτριο καταστρέφει το πλέγμα αποδεσμεύοντας τον υποκαταστάτη από την σφαίρα ένταξης του μετάλλου. Το υπερκείμενο διάλυμα στο οποίο εμπεριέχεται ο υποκαταστάτης απομονώνεται με φυγοκέντρηση και μετράται στην συνέχεια. Τα φάσματα πρωτονίου για τα **Al-MOF** (*as synthesized*), **Al-MOF** (*deprotonated*) και **Al-MOF** (*hydrothermal synthesis*) παρατίθενται παρακάτω.



Εικόνα 3.19: Το φάσμα ^1H NMR του υπερκείμενου διαλύματος του Al-MOF (*as synthesized*) μετά από κατεργασία με διάλυμα NaOH σε δευτεριομένο νερό (20 mg/500 μL D_2O).



Εικόνα 3.20: Το φάσμα ^1H NMR του υπερκείμενου διαλύματος του Al-MOF (*deprotonated*) μετά από κατεργασία με διάλυμα NaOH σε δευτεριομένο νερό (20 mg/500 μL D_2O).



Εικόνα 3.21: Το φάσμα ^1H NMR του υπερκείμενου διαλύματος του **Al-MOF** (*hydrothermal synthesis*) μετά από κατεργασία με διάλυμα NaOH σε δευτεριωμένο νερό (20 mg/500 μL D_2O).

Γενικά αυτό που παρατηρείται σε όλα τα φάσματα ^1H NMR είναι πως το υπερκείμενο υγρό, μετά την διάλυση των **MOFs**, περιέχει αυτούσιο τον οργανικό υποκαταστάτη γεγονός που επιβεβαιώνει πως κατά τη σύνθεση των πλεγμάτων δεν έλαβε χώρα διάσπαση του υποκαταστάτη λόγω στερικών παρεμποδίσεων. Αυτό αποδίδεται τόσο στην ύπαρξη των αλειφατικών πρωτονίων της μεθυλενομάδας, όσο και στα ακέραια ολοκληρώματα των σημάτων της αρωματικής περιοχής. Αν και συγκριτικά με το αντίστοιχο φάσμα του υποκαταστάτη παρατηρούνται μερικές διαφοροποιήσεις στις μετατοπίσεις μερικών σημάτων, ο συνολικός αριθμός των αρωματικών πρωτονίων είναι ο ίδιος.

Όσον αφορά το **Al-MOF** όπως αυτό συντίθεται και χρησιμοποιείται περιέχει περίπου 0.4 μόρια DMF, το οποίο σε βασικό pH υδρολύεται σε φορμικό οξύ και διμεθυλαμίνη ($\text{DMF} \rightarrow \text{HCOOH} + (\text{CH}_3)_2\text{NH}$). Το σήμα για το πρωτόνιο του HCOOH συμπίπτει με το πιο απομακρυσμένο αρωματικό πρωτόνιο στον δακτύλιο της πυριδίνης (8.27 ppm) και για το λόγο αυτό το ολοκλήρωμα της κορυφής έχει την τιμή 1.39 (1 PyH και 0.39 HCOOH). Αντίστοιχα στα 2.06 ppm εμφανίζονται τα έξι ισοδύναμα πρωτόνια για την $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ με ολοκλήρωμα στα 2.32. Η αναλογία των ολοκληρωμάτων για τις δύο

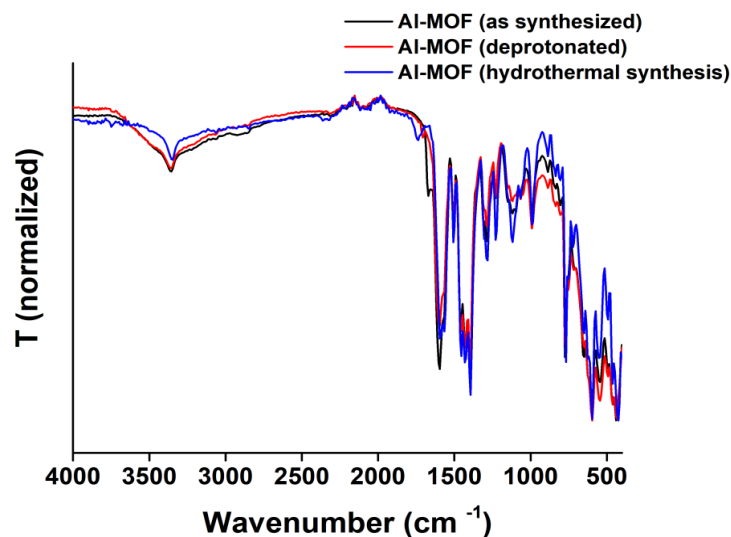
αυτές ενώσεις πλησιάζει κατά πολύ τη θεωρητική (5.80 έναντι 6) επιβεβαιώνοντας την παρουσία του DMF στο αρχικό υλικό. Τα πρωτόνια της -NH του υποκαταστάτη και της διμεθυλαμίνης δεν εμφανίζονται διότι καθίστανται εναλλάξιμα. Τα πρωτόνια των καρβοξυλομάδων δεν ανιχνεύονται ούτως ή άλλως γιατί σε βασικό διάλυμα οι -COOH έχουν αποπρωτονιωθεί.

Για το αποπρωτονιωμένο **Al-MOF** το ^1H NMR έδειξε πως το DMF απομακρύνεται σχεδόν εξολοκλήρου αλλά εμπεριέχονται κάποια υπολείμματα MeOH (3.13 ppm) και Et₃N (2.26 ppm και 0.76 ppm). Οι ακαθαρσίες στα 2.06 και 1.73 ppm αποδίδονται σε ελάχιστη διμεθυλαμίνη και ακετόνη αντίστοιχα.

Τέλος, αναφορικά με το υδροθερμικά συντιθέμενο υλικό και σε αυτό παρατηρείται η επιτυχημένη σύνθεση του πλέγματος με πολύ μικρές μετατοπίσεις των σημάτων προς χαμηλότερα πεδία σε σύγκριση με τα υπόλοιπα υλικά.

3.2.2.4 Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας

Τα νεοσυντιθέμενα **MOFs** αργιλίου χαρακτηρίστηκαν επιπλέον με την χρήση της φασματοσκοπίας υπερύθρου.

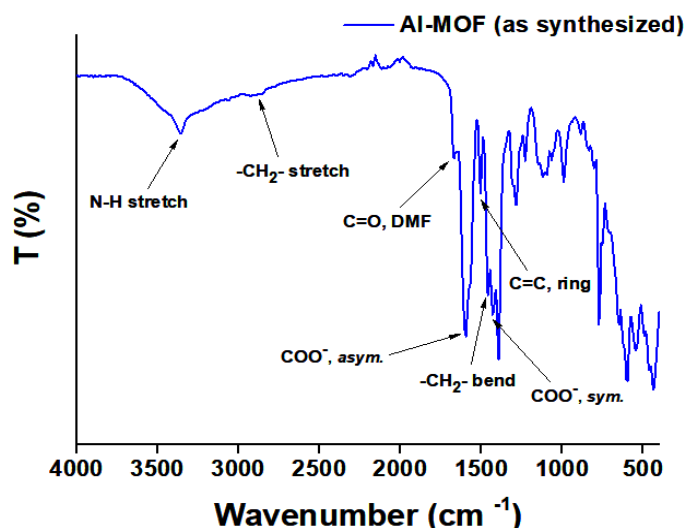


Εικόνα 3.22: Τα φάσματα υπερύθρου (μέτρηση ATR) για τα **Al-MOF (as synthesized)**, **Al-MOF (deprotonated)** και **Al-MOF (hydrothermal synthesis)**.

Από τα φασματοσκοπικά δεδομένα (Εικόνα 3.22) φαίνεται πως τα πλέγματα είναι σχεδόν πανομοιότυπα όσον αφορά τις δονήσεις των λειτουργικών ομάδων, με εξαίρεση τη μπάντα στους 1669 cm⁻¹ για το **Al-MOF (as synthesized)**, η οποία αντιστοιχεί στην τάση δόνησης του δεσμού C=O του DMF που γνωρίζουμε ήδη πως

υπάρχει από το ^1H NMR. Για το λόγο αυτό παρουσιάζεται αναλυτικά το φάσμα IR μόνο για το υλικό που μελετήθηκε εκτεταμένα για τις ιδιότητές του.

Αναλυτικότερα στο φάσμα υπερύθρου του **Al-MOF (as synthesized)** παρατηρούνται κορυφές όπως, στους 3362 cm^{-1} που αντιστοιχεί στην επιμήκυνση του δεσμού N-H (δευτεροταγής -NH), αλλά και στους 2900 και 1461 cm^{-1} που αφορούν τις συχνότητες επιμήκυνσης και κάμψης του δεσμού C-H της αλειφατικής μεθυλενομάδας (-CH₂-). Οι συγκεκριμένες κορυφές υπάρχουν αμετάβλητες και στο φάσμα του υποκαταστάτη. Επίσης παρατηρούνται δονήσεις που επιβεβαιώνουν την ισοδομικότητα του στερεού με άλλα MIL-53 πλέγματα αργιλίου που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία. Αυτές είναι η ασύμμετρη και η συμμετρική τάση δόνησης των καρβονυλίων, στους 1595 και 1431 cm^{-1} αντίστοιχα, με την διαφορά $\Delta\nu(\text{COO}^-) = 164\text{ cm}^{-1}$. Η διαφορά αυτή υποδηλώνει την ύπαρξη ανιονικών ομάδων COO⁻, που δρουν γεφυρωτικά μέσω δεσμών ένταξης.[80]



Εικόνα 3.23: Το φάσμα υπερύθρου (μέτρηση ATR) του **Al-MOF (as synthesized)** στο οποίο επισημαίνονται οι βασικότερες συχνότητες δόνησης των χαρακτηριστικών ομάδων.

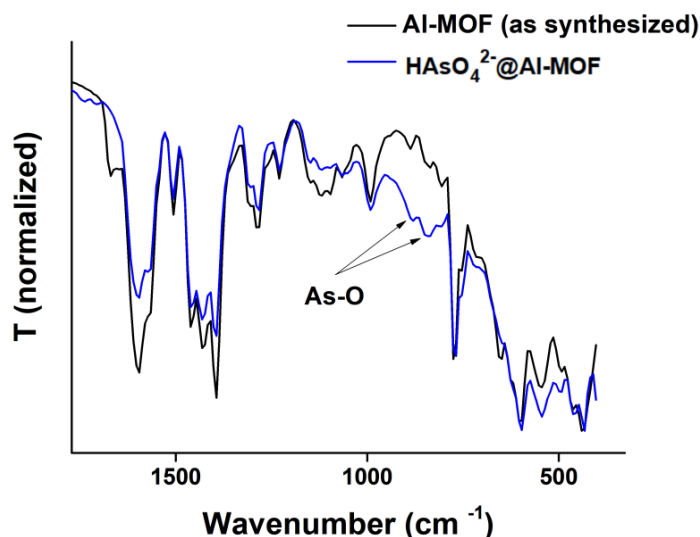
Ακόμα στους 1505 cm^{-1} εμφανίζεται η συχνότητα δόνησης του διπλού δεσμού (C=C) των αρωματικών δακτυλίων. Άλλη μία δόνηση που αφορά του δακτυλίου είναι η χαρακτηριστική κορυφή που εμφανίζεται στην περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος (775 cm^{-1}) η οποία αφορά την κάμψη των δεσμών C-H. Επίσης υφίσταται, αλλά δεν διακρίνεται καθαρά, η κορυφή στους 1580 cm^{-1} που αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης της αμινομάδας. Τέλος, η χαρακτηριστική κορυφή του υποκαταστάτη για τη δόνηση

τάσης του δεσμού C=N της πυριδίνης στους 1632 cm^{-1} υπάρχει, αλλά επικαλύπτεται στο φάσμα του MOF.

Πινάκας 3.2: Συγκριτικά οι χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης του υποκαταστάτη και του μεταλλο-οργανικού πλέγματος όπως αυτό συντίθεται και χρησιμοποιείται.

Δόνηση Λειτουργικής Ομάδας	Ligand	Al-MOF (as synthesized)
N-H stretch, cm^{-1}	3362	3362
O-H stretch, cm^{-1}	2500-3300	2800-3000 (μικρό εύρος)
-CH ₂ - stretch, cm^{-1}	2899	2900
C=O, carboxylic acid, cm^{-1}	1699	1595 (asym.), 1431 (sym.)
C=O, DMF, cm^{-1}	—	1669
N-H bend, cm^{-1}	1580	επικαλύπτεται
C=C stretch, aromatic, cm^{-1}	1513	1505
-CH ₂ - bend, cm^{-1}	1461	1461
C=N, pyridine, cm^{-1}	1632	επικαλύπτεται
C-H bend, aromatic, cm^{-1}	738	775

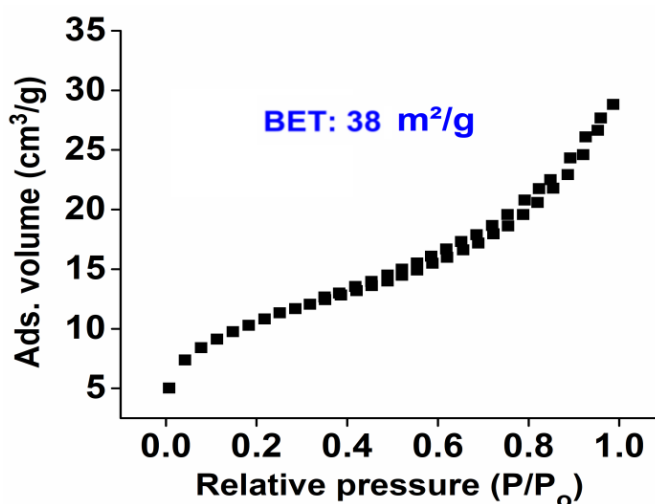
Η φασματοσκοπία αυτή χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω για τον χαρακτηρισμό του στερεού μετά τη διεργασία ρόφησης As(V) και Cr(VI). Στην περίπτωση των χρωμικών και διχρωμικών δεν παρατηρήθηκε κάποια επιπλέον δόνηση ($<1000\text{ cm}^{-1}$) η οποία να υποδηλώνει την ύπαρξή τους, πιθανώς λόγω της επικάλυψης των χαρακτηριστικών κορυφών των ανιόντων με αυτές του υποκαταστάτη. Αντιθέτως, στην περίπτωση του As(V) παρατηρείται μία εμφανής διαφοροποίηση στην περιοχή από $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ όπου πιθανά εμφανίζεται η συχνότητα δόνησης του δεσμού As-O η οποία όντας ασθενής επικαλύπτεται. Οι τιμές των δονήσεων (879 και 842 cm^{-1}) βρίσκονται αρκετά κοντά σε αυτές που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία.[11,59] Η επιβεβαίωση της ύπαρξης αρσενικού και χρωμίου στα πληρωμένα υλικά, λήφθηκε από τα δεδομένα EDS που θα αναφερθούν στην συνέχεια.



Εικόνα 3.24: Τα φάσματα υπερύθρου (μέτρηση ATR) για τα *Al-MOF (as synthesized)* και το *HAsO₄²⁻@Al-MOF*, στην περιοχή του φάσματος όπου παρατηρείται η αλλαγή.

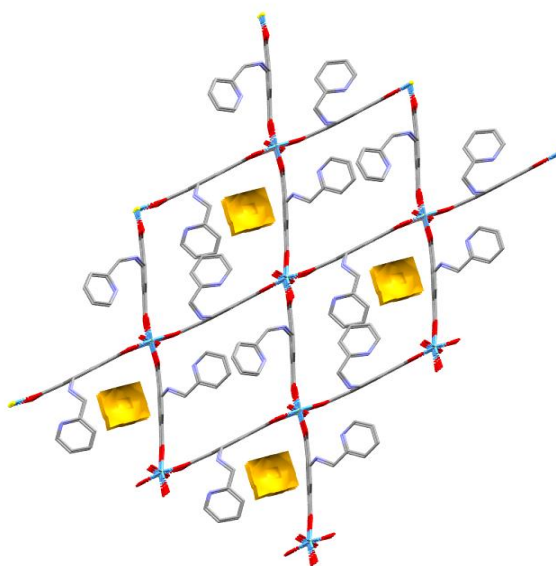
3.2.2.5 Μετρήσεις Ρόφησης Αζώτου

Οι μετρήσεις ρόφησης αερίων με σκοπό τον υπολογισμό της εσωτερικής επιφάνειας του πλέγματος πραγματοποιήθηκαν στο *Al-MOF (deprotonated)*, καθώς όπως αποδείχθηκε από τα δεδομένα ¹H NMR, το αποπρωτονιωμένο υλικό δε διαθέτει εγκλωβισμένα μόρια διαλύτη (DMF) στο πλέγμα του υλικού. Η ισόθερμος ρόφησης προσδιορίστηκε με αέριο N₂ στους 77 K και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω (Εικόνα 3.25).



Εικόνα 3.25: Η ισόθερμος ρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K για το *Al-MOF (deprotonated)*.

Η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε με τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET). Το στερεό παρουσίασε πολύ μικρή ειδική επιφάνεια BET στα $38 \text{ m}^2/\text{g}$, τιμή η οποία είναι αναμενόμενη διότι οι δακτύλιοι πυριδίνης του υποκαταστάτη πιθανώς κατευθύνονται προς το εσωτερικό των πόρων, μειώνοντας έτσι τον προσβάσιμο χώρο (Εικόνα 3.26). Τα αποτελέσματα αυτά ουσιαστικά δείχνουν πως το **Al-MOF** δεν έχει προσβάσιμο πορώδες (εκτιμώμενο μέγεθος πόρων $<3 \text{ \AA}$), καθιστώντας όποιο φαινόμενο ρόφησης αποκλειστικά επιφανειακό (δες μηχανισμό ρόφησης).

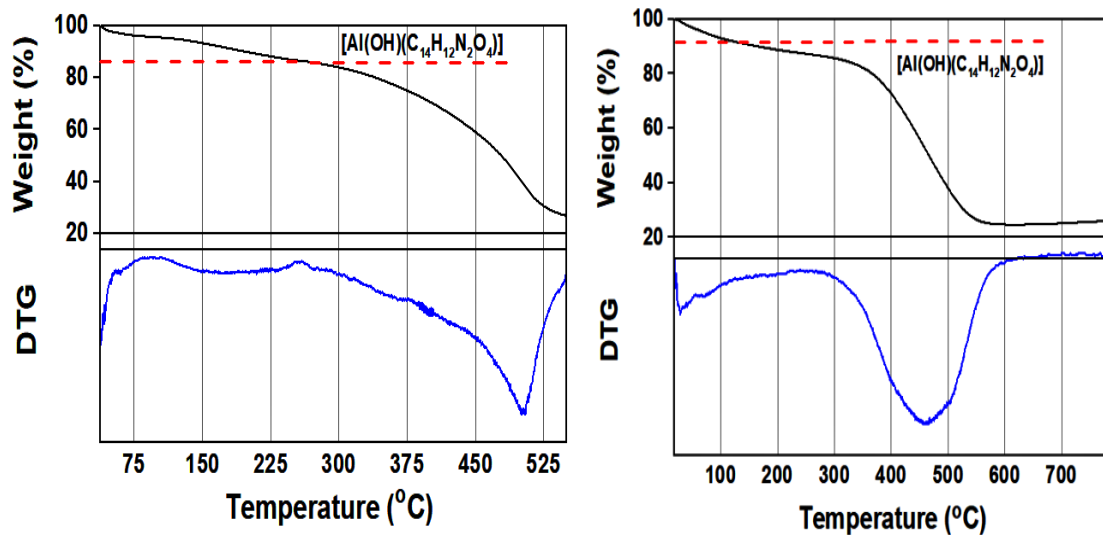


Εικόνα 3.26: Η απεικόνιση της δομής του **Al-MOF** με κατεύθυνση τον *b* κρυσταλλογραφικό άξονα, με τους κίτρινους όγκους να υποδεικνύουν τους κενούς πόρους στο εσωτερικό του υλικού.

3.2.2.6 Θερμοσταθμική Ανάλυση

Θερμοβαρυσμετρικά δεδομένα λήφθηκαν τόσο για το **Al-MOF (as synthesized)** όσο και για το **Al-MOF (deprotonated)**. Από τα δεδομένα EDS και $^1\text{H NMR}$ γνωρίζουμε πως το **Al-MOF** όπως συντίθεται περιέχει περίπου 0.1 mol HCl , 0.4 mol DMF και νερό. Άρα, ο μοριακός του τύπος είναι, $[\text{Al}(\text{OH})(\text{PATP})] \cdot 0.4\text{DMF} \cdot 0.1\text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ με το συνολικό μοριακό βάρος να ανέρχεται στα $\sim 349,13 \text{ g/mol}$ (χωρίς τα μόρια νερού). Από το διάγραμμα TG-DTG (Εικόνα 3.27) μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί η ποσότητα του νερού στο **Al-MOF (as synthesized)**. Όπως φαίνεται από τα δεδομένα TGA το πρώτο στάδιο απώλειας βάρους δείχνει να ολοκληρώνεται περίπου στους $260 \text{ }^\circ\text{C}$, όπου έχουν απομακρυνθεί όλοι οι διαλύτες πλέγματος και το υδροχλώριο, με παρατηρούμενη απώλεια βάρους 13.64% .

Δεδομένου ότι η ποσότητα DMF και HCl είναι γνωστή, με βάση την παρατηρούμενη απώλεια βάρους το ποσό του νερού υπολογίζεται στα 0.95 mol ανα mol του **Al-MOF**. Ομοίως, με βάση τα δεδομένα $^1\text{H NMR}$ και TGA ο τύπος για το **Al-MOF (deprotonated)** είναι $[\text{Al}(\text{OH})(\text{PATP})]\cdot 0.1\text{MeOH}\cdot 1.63\text{H}_2\text{O}$ (1.63 mol H_2O ανά mol **Al-MOF**).

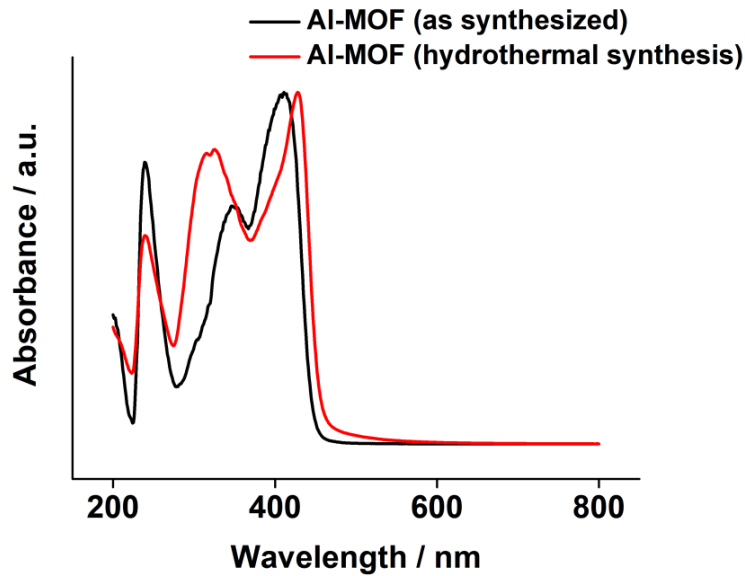


Εικόνα 3.27: Τα δεδομένα TGA και DTG (πρώτη παράγωγος) για το **Al-MOF (as synthesized)** αριστερά και του **Al-MOF (deprotonated)** δεξιά μετρούμενα σε ατμοσφαιρικό αέρα.

3.2.2.7 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού

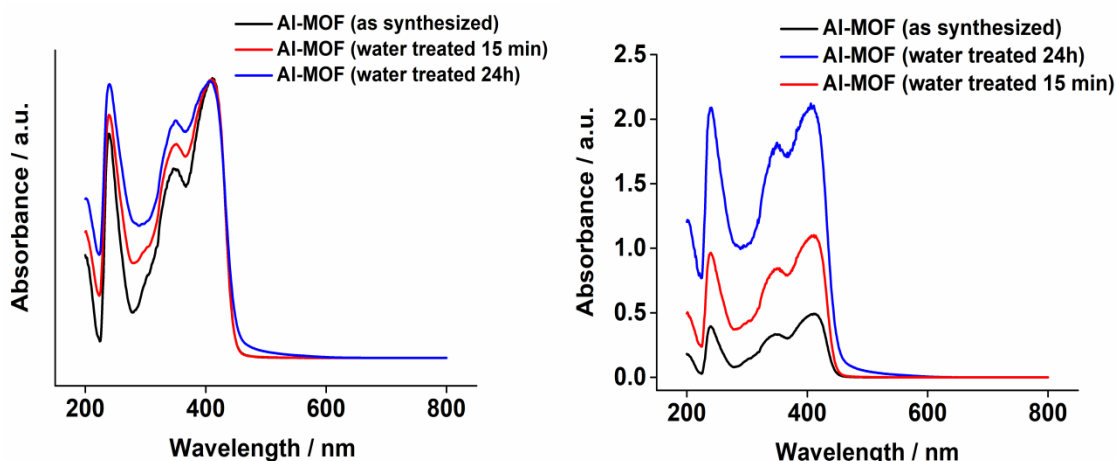
Τα φάσματα UV-Vis των νέων πλεγμάτων μετρήθηκαν σε στερεά κατάσταση με την μέθοδο διάχυτης ανάκλασης και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μετατροπή της ανάκλασης σε απορρόφηση με την εξίσωση Kubelka-Munk. Αρχικά, λήφθηκε το φάσμα του **Al-MOF (as synthesized)** το οποίο και συγκρίθηκε με το αντίστοιχο φάσμα του **Al-MOF (hydrothermal synthesis)**. Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα UV-Vis των δύο υλικών με κανονικοποιημένες τις εντάσεις των απορροφήσεων. Για το υλικό όπως αυτό συντίθεται, παρατηρείται μία μπάντα απορρόφησης στην περιοχή UV ($\lambda_{\text{max}}=240\text{ nm}$) και δύο ακόμη κορυφές απορρόφησης στα 350 και 411 nm αντίστοιχα, οι οποίες εν μέρει επικαλύπτονται με την τελευταία να εξηγεί και το κίτρινο χρώμα του υλικού (απορροφά στο ιώδες). Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν σε απλές $\pi-\pi^*$ και $n-\pi^*$ μεταπτώσεις του οργανικού υποκαταστάτη με την τελευταία να οφείλεται στην αμινομάδα. Για το υδροθερμικά συντιθέμενο υλικό παρατηρείται πανομοιότυπη συμπεριφορά, αλλά με τα μήκη κύματος κοντά στο ορατό να είναι σαφώς μετατοπισμένα στα 326 και 427 nm αντίστοιχα. Επίσης

παρατηρήθηκε μια σημαντική αύξηση στην ένταση του μεγίστου απορρόφησης ($0.49 \rightarrow 2.53$) παράλληλα με τη μετατόπιση προς στο ορατό, γεγονός που συμβαδίζει με το εντονότερο κίτρινο χρώμα του υλικού σε σύγκριση με το **Al-MOF (as synthesized)**.



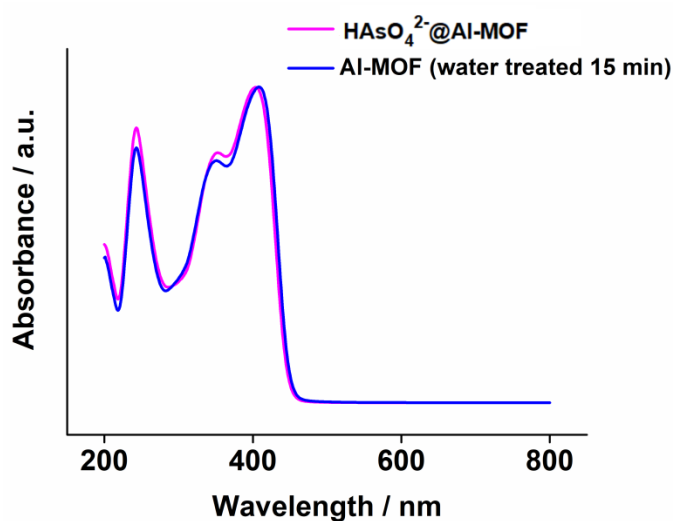
Εικόνα 3.28: Τα φάσματα UV-Vis στερεάς κατάστασης για τα **Al-MOF (as synthesized)** και του **Al-MOF (hydrothermal synthesis)**.

Παρατηρώντας την προφανή αλλαγή στις φωτοφυσικές ιδιότητες του υλικού υπό την παρουσία του νερού, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για το **Al-MOF (as synthesized)** μετά από κατεργασία με απιονισμένο νερό για 24 ώρες και για 15 λεπτά αντίστοιχα. Όπως φαίνεται, δεν παρατηρείται κάποια ουσιαστική αλλαγή στα μέγιστα απορρόφησης παρά μόνο μία διεύρυνση της ζώνης στο τέλος του φάσματος, για την περίπτωση των 24 ωρών. Για το λόγο αυτό παρατίθενται και τα αντίστοιχα διαγράμματα χωρίς κανονικοποίηση της έντασης, για να γίνει αντιληπτή η αύξηση στην απορρόφηση του υλικού, που επιφέρει η αλληλεπίδραση με το νερό. Το φαινόμενο μελετήθηκε μέσω φθορισμομετρίας και μετρήσεων κβαντικής απόδοσης για τα αντίστοιχα υλικά (επόμενη υποενότητα χαρακτηρισμοί).



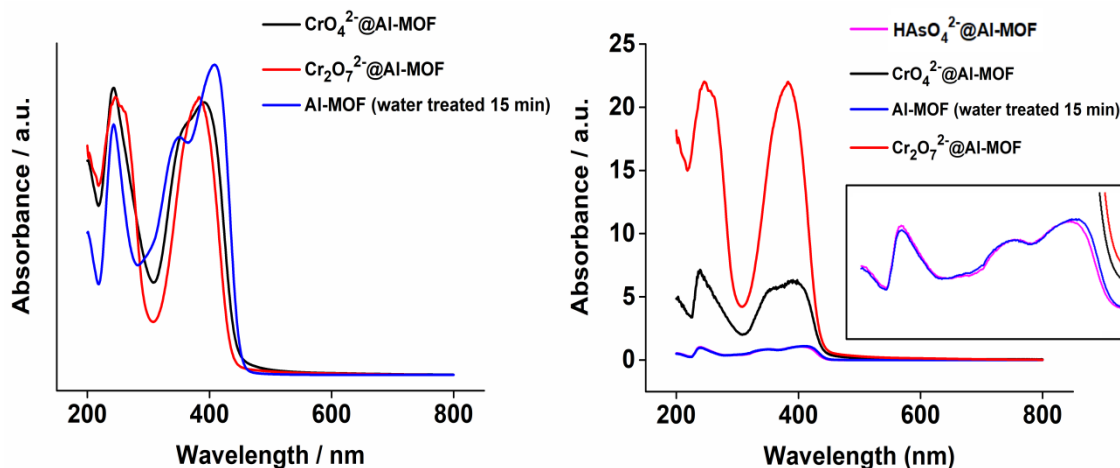
Εικόνα 3.29: Αριστερά, τα φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης του **Al-MOF** όπως συντίθεται και μετά από κατεργασία με νερό (15 λεπτά, 24 ώρες) και δεξιά τα αντίστοιχα φάσματα χωρίς κανονικοποίηση των εντάσεων απορρόφησης.

Τέλος, ελήφθησαν τα φάσματα του **Al-MOF** μετά την ρόφηση Cr(VI) και As(V), **CrO₄²⁻@Al-MOF**, **Cr₂O₇²⁻@Al-MOF** και **HAsO₄²⁻@Al-MOF** αντίστοιχα. Τα δεδομένα για τα υλικά αυτά συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα για το υλικό που έχει υποστεί κατεργασία με H₂O (15 min), δεδομένου ότι όλες οι ροφήσεις πραγματοποιήθηκαν σε υδατικά διαλύματα και σε παρόμοιο χρόνο. Το υλικό μετά τη ρόφηση As(V) φαίνεται πως δεν υφίσταται καμία μεταβολή στις φωτοφυσικές του ιδιότητες, καθώς το φάσμα σχεδόν ταυτίζεται με το **Al-MOF (water treated 15 min)**, τόσο στα μέγιστα απορρόφησης όσο και στις εντάσεις (Εικόνες 3.30 και 3.31).



Εικόνα 3.30: Τα φάσματα UV-Vis στερεάς κατάστασης των **Al-MOF (water treated 15 min)** και **HAsO₄²⁻@Al-MOF**.

Αυτό το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο καθώς τα ιόντα As(V) δεν απορροφούν στο ορατό. Σε αντίθεση, τα ιόντα Cr(VI), ως χρωμοφόρα, διαφοροποιούν το φάσμα μετά τη ρόφηση με παράλληλη αύξηση στην ένταση της απορρόφησης. Τα δύο φάσματα για τα υλικά με ροφημένα CrO_4^{2-} και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, μοιάζουν μεταξύ τους αν και στην περίπτωση των διχρωμικών παρατηρείται μεγαλύτερη ενίσχυση της απορρόφησης συγκριτικά με το αρχικό υλικό (Εικόνα 3.31). Γενικά, η ενίσχυση αυτή μπορεί να συμβαίνει γιατί σε αυτή την περιοχή του φάσματος απορροφούν τα CrO_4^{2-} και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ πέρα από το υλικό. Οι χαρακτηριστικές κορυφές για τα ιόντα Cr(VI) δε διακρίνονται λόγω επικάλυψης με τις απορροφήσεις του MOF (CrO_4^{2-} 370 nm, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 350 nm), ωστόσο από την έντονη χρωματική αλλαγή και την αύξηση της παρατηρούμενης απορρόφησης αποδεικνύεται η επιτυχημένη δέσμευση των ιόντων Cr(VI) από το Al-MOF.



Εικόνα 3.31: Αριστερά, τα φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης του Al-MOF (water treated 15 min) και μετά από την ρόφηση CrO_4^{2-} και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και δεξιά τα φάσματα όλων των πληρωμένων υλικών χωρίς κανονικοποίηση των εντάσεων απορρόφησης. Στο ένθετο παρουσιάζεται σε μεγέθυνση η ταύτιση του φάσματος του HAsO_4^{2-} @Al-MOF με αυτό του Al-MOF (water treated 15 min).

3.2.2.8 Φθορισμομετρία-Υπολογισμός Κβαντικής Απόδοσης

Με σκοπό την περαιτέρω διερεύνηση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων του Al-MOF, επιλέχθηκε η τεχνική της φθορισμομετρίας όπου λήφθηκαν φάσματα διέγερσης και εκπομπής. Ο φθορισμομετρικός χαρακτηρισμός ήταν απαραίτητος, ώστε να ερευνηθεί σε βάθος η ενδιαφέρουσα αλληλεπίδραση που παρουσιάζει το πολυμερές με τα μόρια νερού. Επίσης, προσδιορίστηκαν και οι αντίστοιχες κβαντικές αποδόσεις

των στερεών από τα δεδομένα των φασμάτων εκπομπής, με τη μέθοδο «άμεσης διέγερσης» χρησιμοποιώντας τον παρακάτω τύπο[81]:

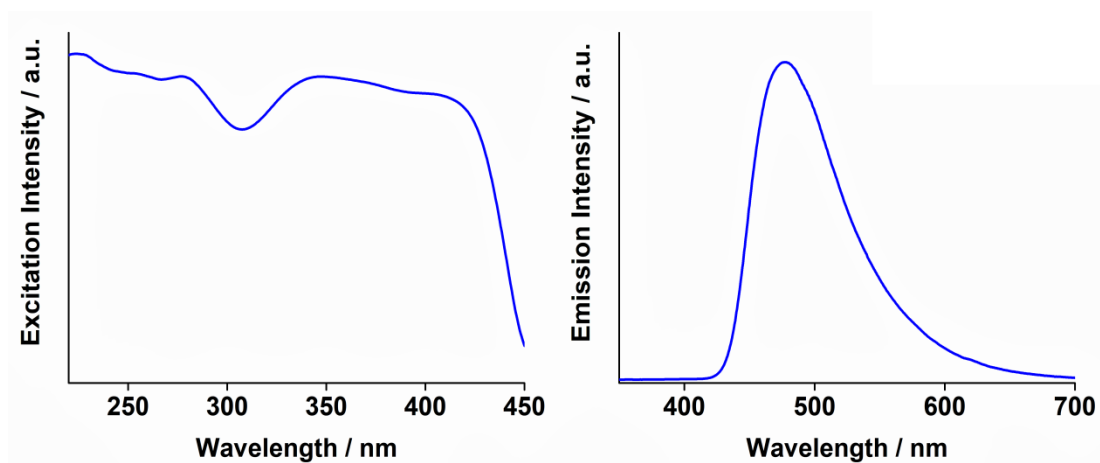
$$\Phi = \frac{E_B - E_A}{S_A - S_B} \quad (\text{Εξίσωση 3.1})$$

όπου E_A και E_B είναι τα ολοκληρώματα των κορυφών στην περιοχή εκπομπής για το υλικό αναφοράς (BaSO_4) και το δείγμα, ενώ S_A και S_B είναι τα αντίστοιχα ολοκληρώματα των κορυφών για το μήκος κύματος διέγερσης που έχει επιλεγθεί. Το S_A είναι πάντα μεγαλύτερο του S_B . Το E_A μπορεί να θεωρηθεί πρακτικά μηδενικό σε σύγκριση με την εκπομπή των δειγμάτων, έτσι ο τύπος παίρνει την μορφή[81]:

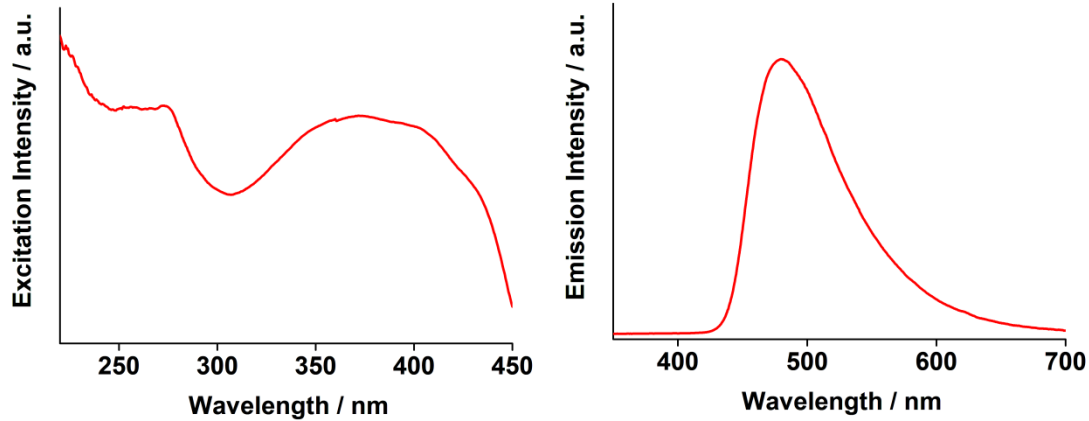
$$\Phi = \frac{E_B}{S_A - S_B} \quad (\text{Εξίσωση 3.2})$$

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

Αρχικά, λήφθηκαν τα φάσματα εκπομπής και διέγερσης (Εικόνες 3.32 και 3.33) για το **Al-MOF (as synthesized)** και **Al-MOF (hydrothermal synthesis)**.

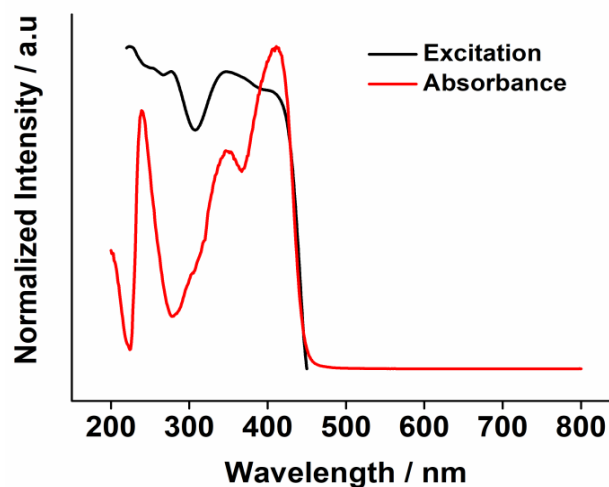


Εικόνα 3.32: Τα φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) για το **Al-MOF (as synthesized)**. Η διέγερση του δείγματος πραγματοποιήθηκε στα 310 nm.



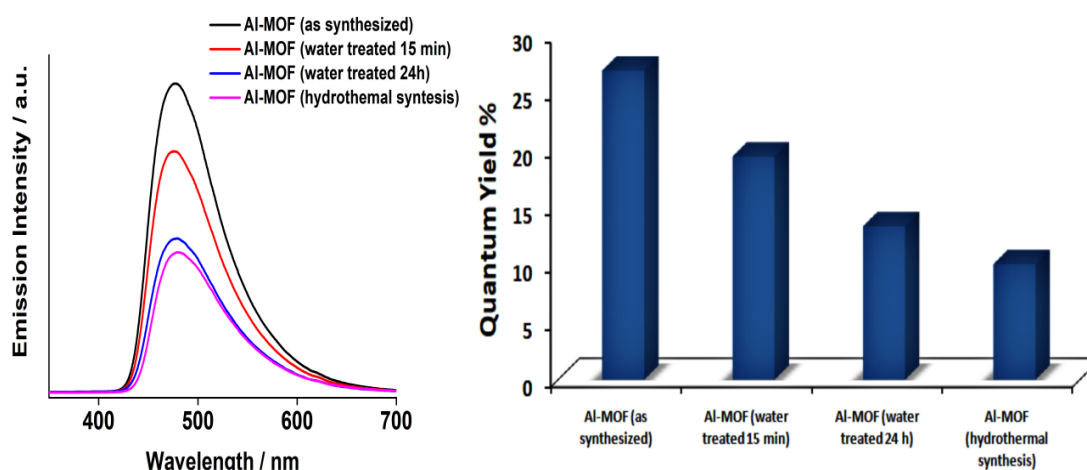
Εικόνα 3.33: Τα φάσματα διέγερσης (αριστερά) και εκπομπής (δεξιά) για το **Al-MOF** (*hydrothermal synthesis*). Η διέγερση του δείγματος πραγματοποιήθηκε στα 310 nm.

Το φάσμα διέγερσης δείχνει τα μήκη κύματος στα οποία ένα δείγμα απορροφά ώστε να εκπέμπει φωταύγεια σε ένα καθορισμένο μήκος κύματος, ενώ το φάσμα απορρόφησης δείχνει όλα τα μήκη κύματος στα οποία το φως απορροφάται από το δείγμα. Στην παρακάτω εικόνα συγκρίνονται τα φάσματα διέγερσης και απορρόφησης του υλικού, όπου παρατηρείται η χαρακτηριστική κορυφή στα ~350 nm (μέγιστο διέγερσης) αλλά και η κορυφή στα 411 nm η οποία στο φάσμα διέγερσης δεν είναι τόσο ισχυρή. Γενικά παρατηρείται καλή ταύτιση μεταξύ των φασμάτων διέγερσης και απορρόφησης του **Al-MOF**. Αυτό σημαίνει πως ο φθορισμός του υλικού πιθανώς να οφείλεται σε μία από τις χαρακτηριστικές π-π* μεταπτώσεις του οργανικού υποκαταστάτη.



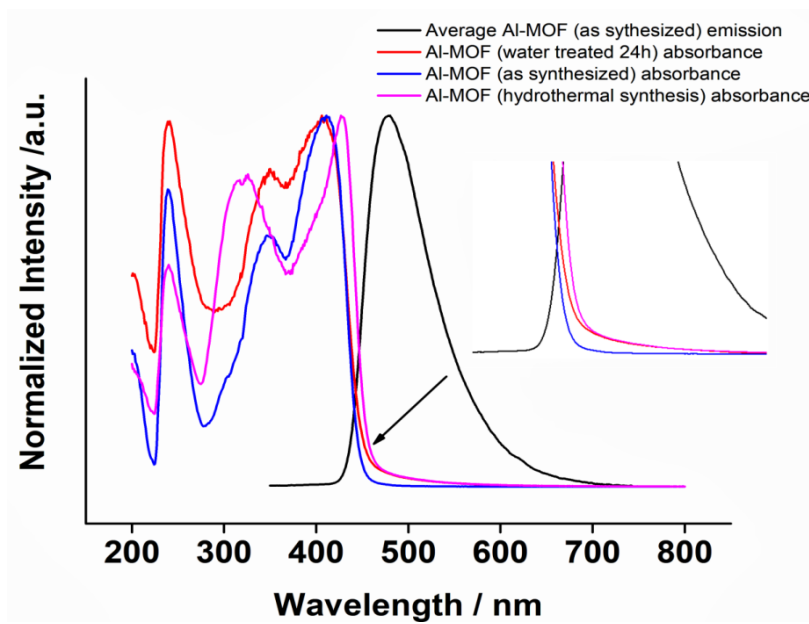
Εικόνα 3.34: Συγκριτικά τα φάσματα απορρόφησης και διέγερσης (κανονικοποιημένης έντασης) για το **Al-MOF** (*as synthesized*).

Στο φάσμα διέγερσης για το **Al-MOF (as synthesized)** καταγράφονται δύο κορυφές στα 348 και 411 nm, πανομοιότυπης έντασης, ενώ για το υδροθερμικά συντιθέμενο υλικό καταγράφεται μία ευρεία ζώνη χωρίς να αποκλείεται η ύπαρξη δύο μεγίστων διέγερσης. Τα μέγιστα εκπομπής καταγράφηκαν στα 477 και 480 nm αντίστοιχα, με μεγάλη όμως διαφορά στην ένταση των κορυφών και στη κβαντική απόδοση των στερεών (27 και 10%) (Εικόνα 3.35). Παρατηρώντας την έντονη απόσβεση στο υλικό το οποίο συντίθεται αποκλειστικά σε νερό, λήφθηκαν και τα φάσματα εκπομπής του **Al-MOF (as synthesized)** μετά από κατεργασία με απιονισμένο νερό, όπως και στην προηγούμενη ενότητα. Τα φάσματα εκπομπής καθώς και οι κβαντικές αποδόσεις για τα στερεά παρουσιάζονται στο επόμενο σχήμα.



Εικόνα 3.35: Συγκριτικά οι εντάσεις της φωταύγειας (αριστερά) και οι κβαντικές αποδόσεις για τα τέσσερα αυτά υλικά. Η διέγερση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στα 310 nm.

Η απόσβεση που παρατηρείται στα δείγματα που αναδεύτηκαν με νερό είναι εμφανής με τις κβαντικές αποδόσεις του να υπολογίζονται στο 19.5 και 13.4 % για 15 λεπτά και 24 ώρες αντίστοιχα. Επομένως, παρατηρείται μία αντιστρόφως ανάλογη επίδραση την οποία επιφέρει το νερό στην απορρόφηση και στη φωταύγεια των δειγμάτων, με την πρώτη να αυξάνεται και τη δεύτερη να μειώνεται. Για να κατανοηθεί καλύτερα το φαινόμενο που οδηγεί στην απόσβεση της φωταύγειας, παρατίθενται συνδυαστικά τα φάσματα απορρόφησης των δειγμάτων και μία μέση εκπομπή για το **Al-MOF (as synthesized)** με κανονικοποιημένες τις εντάσεις για να είναι συγκρίσιμα.

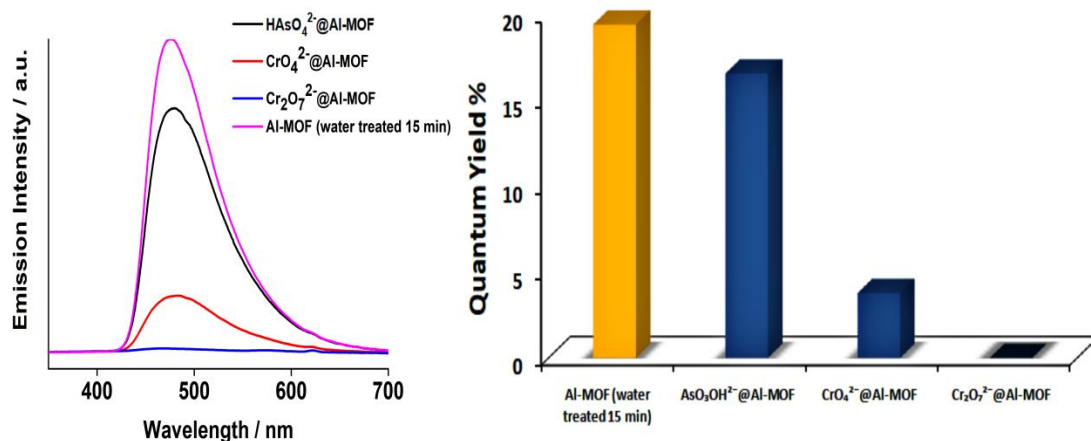


Εικόνα 3.36: Τα προφίλ διάχυτης ανάκλασης των υλικών *Al-MOF (as synthesized)*, *Al-MOF (water treated 24h)* και *Al-MOF (hydrothermal synthesis)* σε συνδυασμό με ένα μέσο φάσμα εκπομπής για το *Al-MOF (as synthesized)*. Στο ένθετο απεικονίζεται σε μεγέθυνση η επικάλυψη των σημάτων απορρόφησης και εκπομπής.

Από τα φασματικά δεδομένα φαίνεται πως η απόσβεση συμβαίνει διότι αυξάνεται η επικάλυψη μεταξύ της απορρόφησης και της εκπομπής του δείγματος. Η επικάλυψη είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του υλικού που συντίθεται υδροθερμικά σε σύγκριση με αυτό που κατεργάζεται με νερό αλλά και στις δύο περιπτώσεις είναι σαφώς πιο έντονη από το αρχικό υλικό οδηγώντας στην παρατηρούμενη απόσβεση. Το φαινόμενο κατά το οποίο ένα μέρος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας απορροφάται από το ίδιο το φωταυγές στερεό, χαρακτηρίζεται ως αυτοαπορρόφηση. Επιπλέον, η απόσβεση οφείλεται και στην υψηλή ενέργεια δόνησης των ομάδων (O-H) του νερού σε σχέση με τις ομάδες του DMF που αντικαθίσταται από το νερό. Στο δείγμα των 15 λεπτών δεν υπάρχει κάποια αύξηση στην επικάλυψη των κορυφών, παρ' όλα αυτά παρατηρείται απόσβεση. Σε αυτήν τη περίπτωση η απόσβεση οφείλεται αποκλειστικά στην απορρόφηση της φωταύγειας από το H₂O λόγω των υψηλής ενέργειας δονήσεων του.[82] Τα αποτελέσματα αυτά μας οδήγησαν στην διερεύνηση του **Al-MOF** ως αισθητήρα ανίχνευσης υγρασίας σε οργανικούς διαλύτες.

Τέλος, εξετάστηκαν και οι φωτοφυσικές ιδιότητες των υλικών μετά τη ρόφηση. Τα αποτελέσματα και οι προκύπτουσες κβαντικές απόδοσης συγκρίθηκαν με το υλικό που έχει υποστεί κατεργασία με νερό (15 min) ώστε να συνοψολογιστεί το φαινόμενο

της απόσβεσης που συμβαίνει λόγω της χρήσης των υδατικών διαλυμάτων. Οι κβαντικές αποδόσεις των υλικών μετά την ρόφηση HAsO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ υπολογίστηκαν σε 16.6, 3.8 και 0 % αντίστοιχα (Εικόνα 3.37). Για το $\text{HAsO}_4^{2-}@$ **Al-MOF** η κβαντική απόδοση είναι πολύ κοντά σε αυτή του **Al-MOF (water treated 15 min)** οπότε η απόσβεση θεωρείται πως οφείλεται αποκλειστικά στην αντικατάσταση του DMF από το νερό. Η μεγάλη μείωση στις κβαντικές αποδόσεις στην περίπτωση του Cr(VI) αποδεικνύει την επιτυχημένη δέσμευση των χρωμοφόρων ιόντων, η οποία ενισχύει κατά πολύ την απόσβεση πέραν της απόσβεσης λόγω του νερού. Στο $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}@$ **Al-MOF** μάλιστα ο φθορισμός ουσιαστικά μηδενίζεται με το στερεό να αποκτά σκούρο καφέ-πορτοκαλί χρώμα. Για το λόγο αυτό εξετάστηκε και η ικανότητα ανίχνευσης Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα με την χρήση εναιωρήματος του υλικού, με την επιφύλαξη πως η απόσβεση του φθορισμού σε στερεά κατάσταση μπορεί να οφείλεται στην προσυγκέντρωση του Cr(VI) στο στερεό και όχι σε φαινόμενα μεταφοράς ηλεκτρονίων.

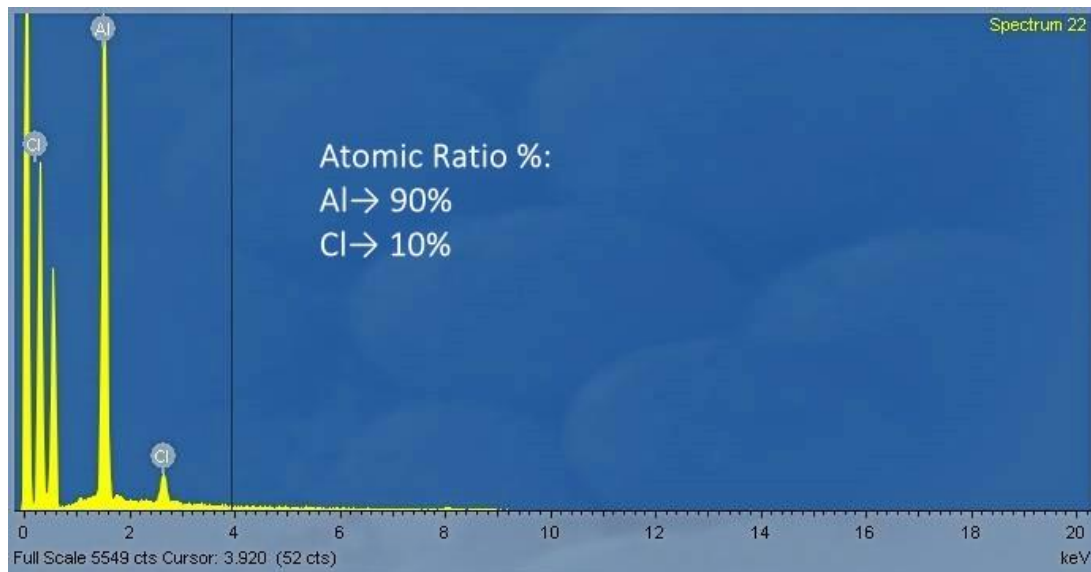


Εικόνα 3.37: Συγκριτικά οι εντάσεις της φωταύγειας (αριστερά) και οι κβαντικές αποδόσεις (δεξιά) για τα τέσσερα υλικά. Η διέγερση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στα 310 nm. Ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιείται το **Al-MOF (water treated 15 min)**.

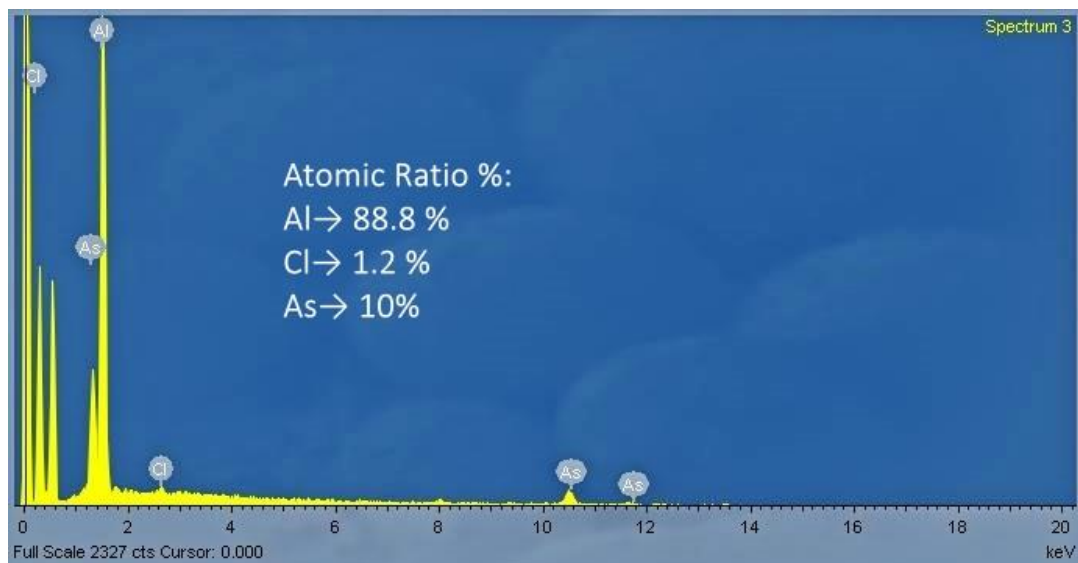
3.2.2.9 Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας

Από τη στοιχειακή ανάλυση EDS για το **Al-MOF (as synthesized)** προέκυψε, πέρα από Al, και Cl με αναλογία Al:Cl= 10 (Εικόνα 3.38). Το Cl προέρχεται από την υδρόλυση του αρχικού άλατος όπου παράγεται HCl. Με αυτόν τον τρόπο επιβεβαιώνεται πως το υλικό είναι πρωτονιωμένο και διαθέτει εγγενή όξινο

χαρακτήρα. Στις παρακάτω εικόνες με τα δεδομένα των στοιχειακών αναλύσεων αναγράφονται και οι προκύπτουσες ατομικές αναλογίες.

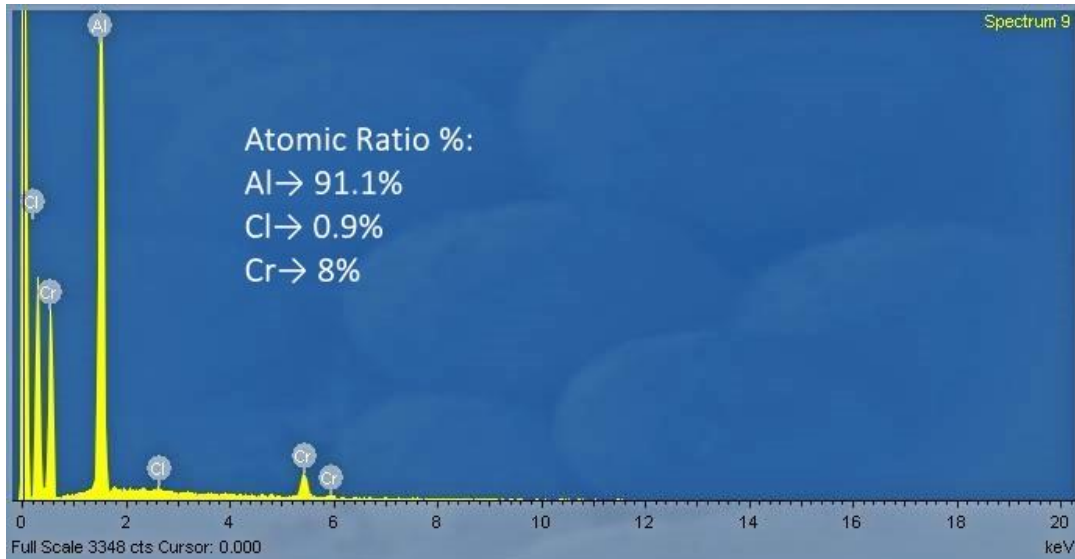


Εικόνα 3.38: Η ανάλυση EDS για το *Al-MOF (as synthesized)*

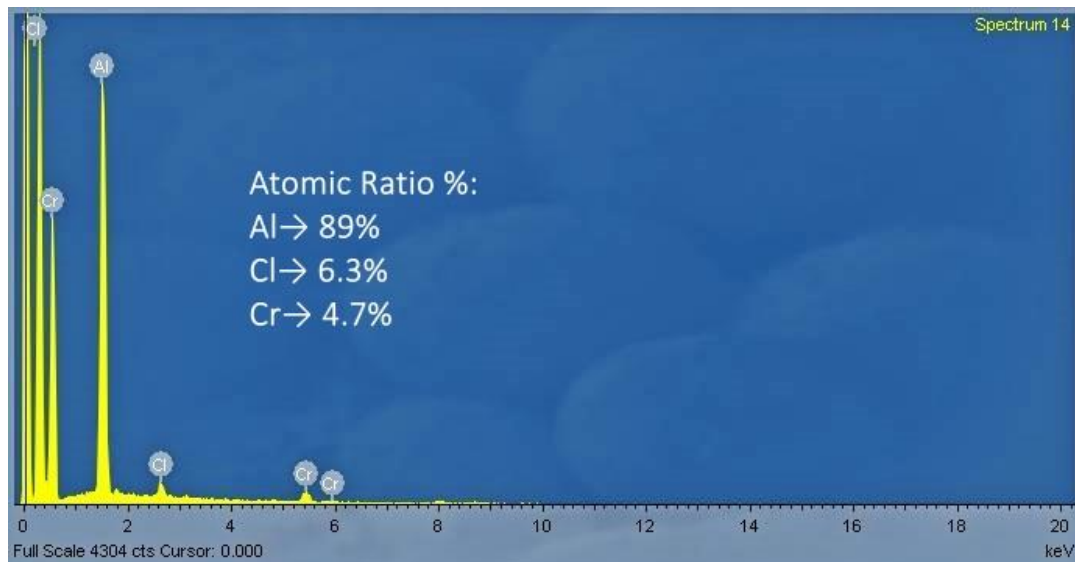


Εικόνα 3.39: Η ανάλυση EDS για το *HAsO₄²⁻@Al-MOF*

Για τα υλικά μετά τη ρόφηση επιβεβαιώνεται η ύπαρξη στοιχειακού As, γεγονός που συμβαδίζει με τα αποτελέσματα της μελέτης διαλείποντος έργου. Το ίδιο συμβαίνει και στα αντίστοιχα υλικά με Cr(VI). Σε όλα τα στερεά που απομονώθηκαν φαίνεται να υπάρχει σίγουρα κάποια ποσότητα Cl, το οποίο δείχνει πως δεν αποδεσμεύεται πλήρως από το υλικό.



Εικόνα 3.40: Η ανάλυση EDS για το $\text{CrO}_4^{2-}@Al\text{-MOF}$

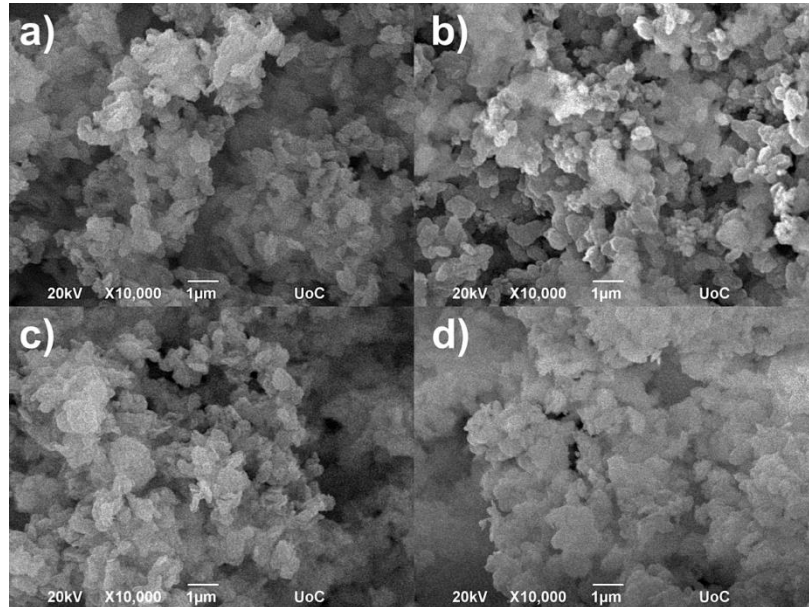


Εικόνα 3.41: Η ανάλυση EDS για το $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}@Al\text{-MOF}$

3.2.2.10 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Από τις εικόνες σάρωσης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) παρατηρήσαμε ότι το **Al-MOF** αποτελείται από συσσωματώματα μικροσωματιδίων, σε σχήμα πλακιδίων, με μέγεθος από 0.5 έως και 0.8 μm . Ένας ενδεικτικός μέσος όρος του μεγέθους των σωματιδίων, υπολογίστηκε στα $\sim 0.65 \mu\text{m}$ χρησιμοποιώντας το λογισμικό Image J και λαμβάνοντας υπόψη τα πιο ευδιάκριτα σωματίδια. Αντίστοιχες φωτογραφίες λήφθηκαν για τα υλικά μετά τη ρόφηση $\text{As(V)}/\text{Cr(VI)}$ όπου παρατηρήθηκε μία μικρή

αύξηση στο μέγεθος των σωματιδίων και στις τρεις περιπτώσεις. Οι ενδεικτικοί μέσοι όροι για τα μεγέθη αυτά υπολογίστηκαν περίπου στα 0.77, 1.06 και 0.99 μm αντίστοιχα.



Εικόνα 3.42: Εικόνες SEM (μεγέθυνση 10000 φορές) των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων a) *Al-MOF (as synthesized)*, b) *HAsO₄²⁻@Al-MOF*, c) *Cr₂O₇²⁻@Al-MOF* και d) *CrO₄²⁻@Al-MOF*.

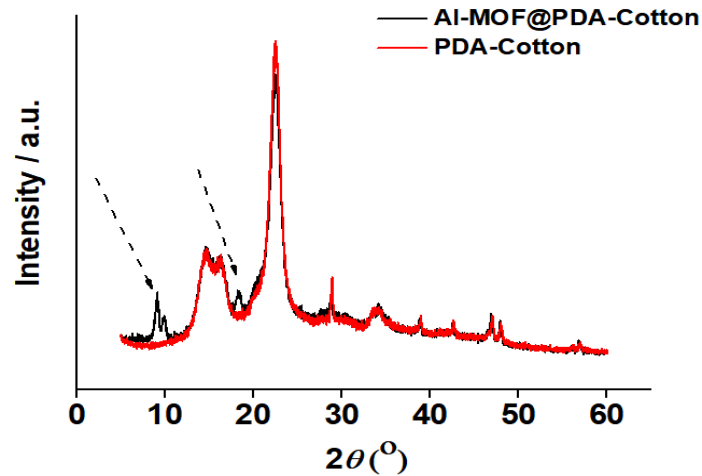
3.2.2.11 Μέτρηση ζ-δυναμικού

Το ζ-δυναμικό χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του επιφανειακού φορτίου που φέρει το **Al-MOF**, και υπολογίστηκε σε $+20.17 \pm 1.67$ mV. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν για άλλη μία φορά την εγγενή πρωτονίωση που υφίσταται η επιφάνεια του υλικού κατά τη σύνθεση.

3.2.3 Χαρακτηρισμός Al-MOF@PDA-Cotton

3.2.3.1 Περίθλαση Ακτίνων-X Σκόνης (PXRD)

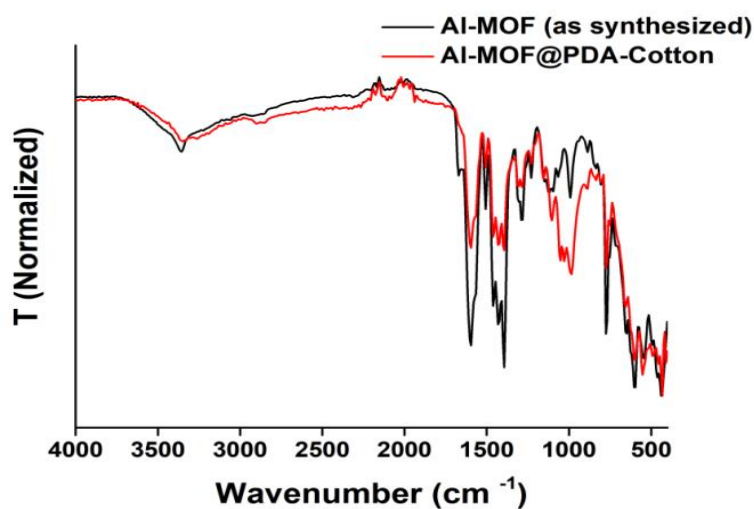
Το πρώτο βήμα στο χαρακτηρισμό του **Al-MOF@PDA-Cotton** ήταν η ανάλυση με PXRD, με σκοπό την επιβεβαίωση της επιτυχημένης ενσωμάτωσης του **Al-MOF** στο υπόστρωμα κυτταρίνης. Το περιθλασίγραμμα έδειξε πως εμφανίζονται οι δύο πρώτες χαρακτηριστικές κορυφές του υλικού, με τις υπόλοιπες σίγουρα να επικαλύπτονται από τις περιθλάσεις του υποστρώματος. Οι κορυφές αυτές είναι πολύ ασθενείς αλλά το αποτέλεσμα αυτό είναι λογικό καθώς ενσωματώνονται ~ 5 mg **Al-MOF** στο **PDA-Cotton**.



Εικόνα 3.43: Συγκριτικά τα περιθλασιγράμματα του *Al-MOF@PDA-Cotton* (μαύρη γραμμή) και του υποστρώματος *PDA-Cotton* (κόκκινη γραμμή) όπου επισημαίνονται οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές του *Al-MOF*.

3.2.3.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας

Ο χαρακτηρισμός του *Al-MOF@PDA-Cotton* συνεχίστηκε με την λήψη φασμάτων υπέρυθρου (Εικόνα 3.44) όπου και εκεί επιβεβαιώνεται η ύπαρξη του πλέγματος επάνω στο υπόστρωμα καθώς καταγράφονται σχεδόν αμετάβλητες οι περισσότερες χαρακτηριστικές δονήσεις του *Al-MOF*, με μικρότερη ένταση. Συνοπτικά τα αποτελέσματα παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.



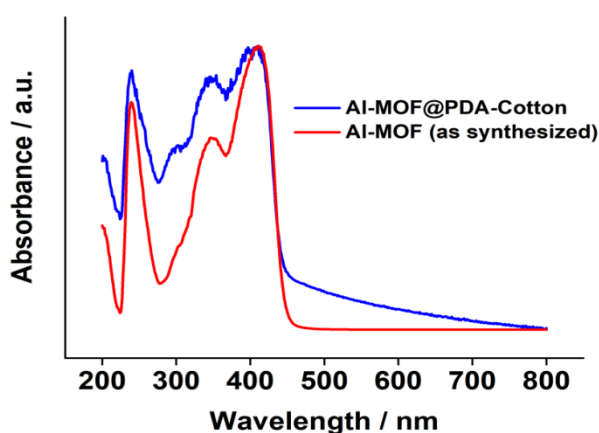
Εικόνα 3.44: Συγκριτικά τα φάσματα υπέρυθρου των *Al-MOF (as synthesized)* και *Al-MOF@PDA-Cotton*.

Πίνακας 3.3: Συγκριτικά οι χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης του *Al-MOF* (*as synthesized*) και του *Al-MOF@PDA-Cotton*.

Δόνηση Λειτουργικής Ομάδας	Al-MOF@PDA-Cotton	Al-MOF (as synthesized)
N-H stretch, cm^{-1}	3347	3362
O-H stretch, cm^{-1}	–	2800-3000 (μικρό εύρος)
-CH ₂ - stretch, cm^{-1}	2899	2900
C=O, carboxylic acid asym. , cm^{-1}	1595	1595
C=O, carboxylic acid sym. , cm^{-1}	1431	1431
N-H bend, cm^{-1}	επικαλύπτεται	επικαλύπτεται
C=C stretch, aromatic, cm^{-1}	1505	1505
-CH ₂ - bend, cm^{-1}	1461	1461
C=N, pyridine, cm^{-1}	επικαλύπτεται	επικαλύπτεται
C-H bend, aromatic, cm^{-1}	775	775

3.2.3.3 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού

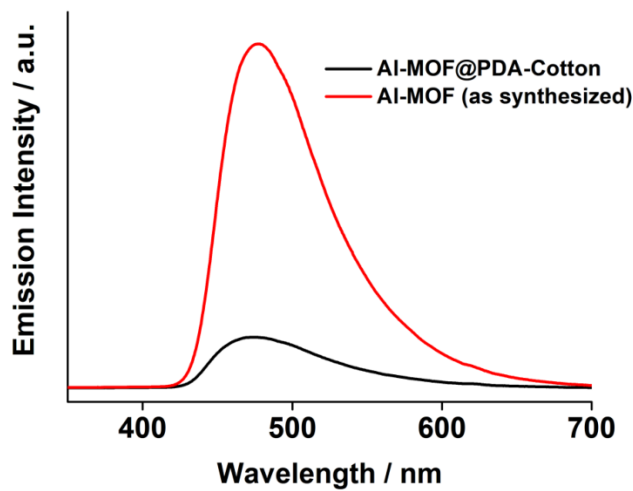
Το *Al-MOF@PDA-Cotton* παρουσίασε παρόμοιο προφίλ απορρόφησης συγκριτικά με το *Al-MOF*, διατηρώντας τα μέγιστα των κορυφών απορρόφησης. Μία διαφοροποίηση αποτελεί η διεύρυνση της ζώνης απορρόφησης στο τέλος του φάσματος που οφείλεται στην ισχυρή απορρόφηση της πολυντοπαμίνης στο ορατό.



Εικόνα 3.45: Συγκριτικά τα φάσματα UV-Vis διάχυτης ανάκλασης, κανονικοποιημένης έντασης, των *Al-MOF* (*as synthesized*) και *Al-MOF@PDA-Cotton*.

3.2.3.4 Φθορισμομετρία-Υπολογισμός Κβαντικής Απόδοσης

Μία ακόμη τεχνική που επιβεβαίωσε τη επιτυχημένη σύνθεση του **Al-MOF@PDA-Cotton** ήταν η φθορισμομετρία. Το υλικό στο ύφασμα δείχνει να διατηρεί ένα μέρος των φωτοφυσικών ιδιοτήτων του **Al-MOF** όπως φαίνεται και στα συγκριτικά φάσματα εκπομπής. Τα αποτελέσματα λήφθηκαν μετά από διέγερση των δειγμάτων στα 310 nm. Η κβαντική απόδοση για το υλικό υπολογίστηκε στο 3.5 % με μέγιστο εκπομπής στα 475 nm.



Εικόνα 3.46: Συγκριτικά τα παρατηρούμενα φάσματα εκπομπής (διέγερση στα 310 nm) των *Al-MOF (as synthesized)* και *Al-MOF@PDA-Cotton*.

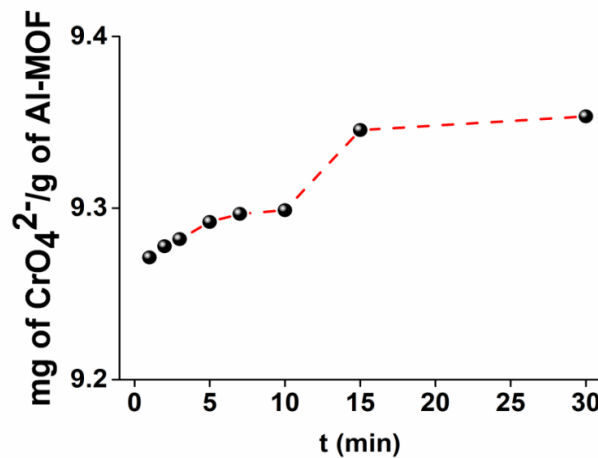
Η φωταύγεια, αν και είναι εμφανώς μειωμένη λόγω της πολυνοτοπαμίνης και της ισχυρής απορρόφησης της στο ορατό, είναι αρκετή για να δηλώσει την ύπαρξη του **Al-MOF**. Τέλος μετρήθηκε και η κβαντική απόδοση στο αντίστοιχο υλικό μετά τη ρόφηση χρωμικών όπου μειώθηκε από 3.5 σε λιγότερο από 1%. Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να οφείλεται τόσο σε φαινόμενα PET όσο και στο φαινόμενο της αυτοαπορρόφησης.

3.3 Μελέτες Ρόφησης με την Μέθοδο Διαλείποντος Έργου

3.3.1 Ρόφηση CrO_4^{2-}

3.3.1.1 Κινητική Μελέτη

Η πρώτη μελέτη που πραγματοποιήθηκε για τη ρόφηση CrO_4^{2-} ήταν η κινητική. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα που προέκυψαν από τη μέθοδο DPC, δείχνουν μία ταχεία κινητική ρόφησης CrO_4^{2-} , με το ποσοστό απομάκρυνσης να φτάνει στο 98.8 % σε ένα μόλις λεπτό αντίδρασης ($C_{in} = 9.38 \text{ ppm}$, $\text{pH} \sim 7$). Μετά την πάροδο δέκα λεπτών έχει αυξηθεί ελάχιστα η ροφητική ικανότητα και το ποσοστό απομάκρυνσης πλησιάζει σχεδόν στο 100%. Η εξαιρετικά γρήγορη φύση της διεργασίας, η οποία οφείλεται στο θετικό επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων του στερεού λόγω πρωτονίωσης των αμινομάδων στη δομή του **Al-MOF**, δεν επιτρέπει την αποτελεσματική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σε κάποιο από τα γνωστά κινητικά μοντέλα. Ως χρόνος επίτευξης της ισορροπίας, θεωρήθηκαν τα 10 λεπτά και με αυτό το δεδομένο έλαβαν χώρα και τα υπόλοιπα πειράματα ιοντοανταλλαγής.



Εικόνα 3.47: Τα δεδομένα της κινητικής μελέτης για την ρόφηση CrO_4^{2-} από το **Al-MOF** ($C_{in} = 9.38 \text{ ppm}$, $\text{pH} \sim 7$).

3.3.1.2 Ισόθερμος Ρόφησης

Ο προσδιορισμός της ισοθέρμου ρόφησης CrO_4^{2-} πραγματοποιήθηκε μέσω πειραμάτων με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις CrO_4^{2-} σε $\text{pH} \sim 7$ (11.6, 58, 116, 232, 348, 464, 580, 696, 812, 928, 1044 και 1160 ppm). Τα δεδομένα προσομοιάζονται πολύ αποτελεσματικά τόσο με το μοντέλο Langmuir όσο και με το μοντέλο Freundlich, τα οποία και περιγράφονται στη συνέχεια[83].

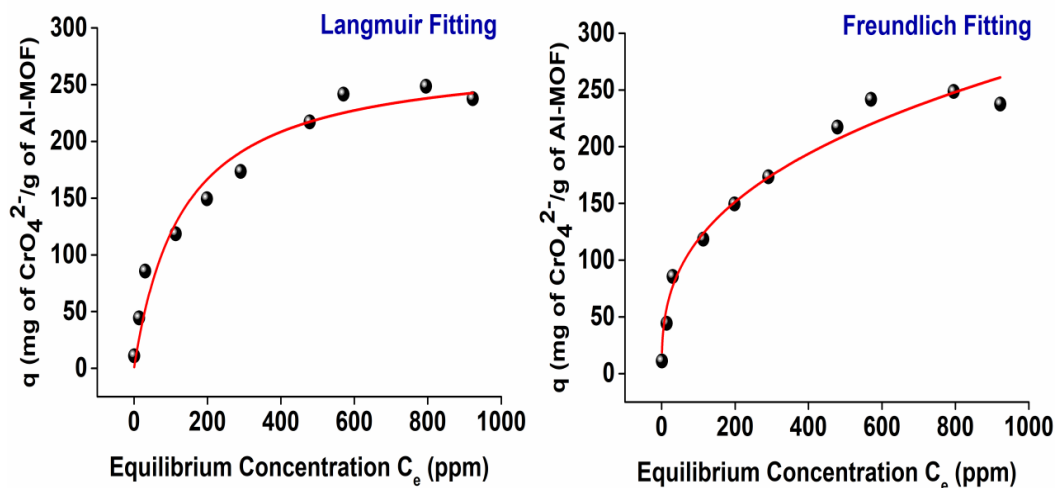
a) Langmuir

$$q = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (\text{Εξίσωση 3.3})$$

b) Freundlich

$$q = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Εξίσωση 3.4})$$

όπου q (mg/g)= η ποσότητα του ιόντος που έχει ροφηθεί στη συγκέντρωση ισορροπίας C_e (ppm), q_m (mg/g)= η μέγιστη ποσότητα του ιόντος που έχει ροφηθεί, b (L/mg)= η σταθερά Langmuir που σχετίζεται με την ελεύθερη ενέργεια ρόφησης και K_F , $1/n$ είναι σταθερές της εξίσωσης Freundlich.[83]



Εικόνα 3.48: Η ισόθερμος ρόφησης CrO_4^{2-} για το Al-MOF ($\text{pH} \sim 7$). Αριστερά απεικονίζεται η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με το μοντέλο Langmuir και δεξιά με το μοντέλο Freundlich αντίστοιχα.

Οι βασικές παραδοχές για το μοντέλο Langmuir είναι οι εξής: α) η μέγιστη ρόφηση αντιστοιχεί σε μια κορεσμένη μονοστοιβάδα του ιόντος, β) όλες οι θέσεις στην επιφάνεια του ροφητικού υλικού είναι ισοδύναμες και η ενέργεια της ρόφησης είναι σταθερή σε όλες τις ενεργές θέσεις, δηλαδή η επιφάνεια είναι ομοιογενής και γ) τα ιόντα εισέρχονται σε συγκεκριμένες θέσεις και όπου και δεν μετακινούνται. Από την άλλη μεριά, το μοντέλο Freundlich προϋποθέτει ρόφηση σε μια ετερογενή επιφάνεια, όπου οι θέσεις ρόφησης εμφανίζουν ένα φάσμα διαφορετικών ενεργειών δέσμευσης.

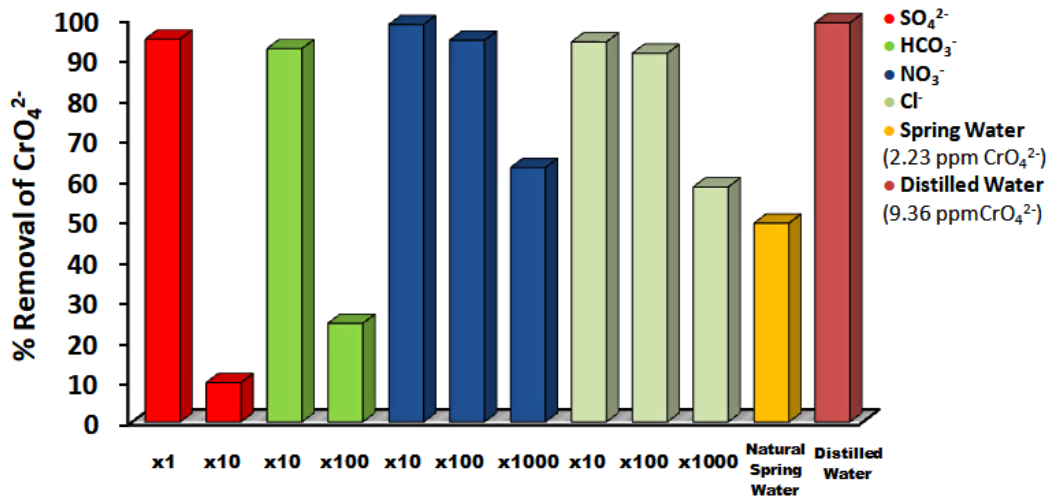
Οι προκύπτουσες τιμές των παραμέτρων καθώς και οι συντελεστές συσχέτισης για τα δύο μοντέλα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.4. Η μέγιστη ροφητική ικανότητα που υπολογίστηκε από την εξίσωση Langmuir ανέρχεται στα $277.65 \pm 19.19 \text{ mg CrO}_4^{2-}/\text{g Al-MOF}$, η οποία δε διαφέρει πολύ από την παρατηρούμενη πειραματικά στα $\sim 249 \text{ mg CrO}_4^{2-}/\text{g Al-MOF}$.

Πίνακα 3.4: Οι τιμές των παραμέτρων και των συντελεστών οι οποίες υπολογίστηκαν από την προσομοίωση των δεδομένων ρόφησης με τα δύο θεωρητικά μοντέλα.

Langmuir	Standard Error	Freundlich	Standard Error
$q_e = 277.65 \text{ mg/g}$	± 19.19	$K_F = 23.87 \text{ L/g}$	± 4.27
$b = 0.0075 \text{ L/mg}$	± 0.002	$n = 2.8$	± 0.24
$R^2 = 0.955$	—	$R^2 = 0.975$	—

3.3.1.3 Μελέτη Εκλεκτικότητας

Τα λύματα Cr(VI) μπορεί να περιέχουν μια ποικιλία από ανταγωνιστικά ανιόντα όπως Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- και SO_4^{2-} σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις. Έτσι μελετήθηκε η δέσμευση χρωμικών σε μίγματα $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$, $\text{CrO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$, $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ και $\text{CrO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ σε $\text{pH} \sim 7$ προκειμένου να αξιολογηθεί η εκλεκτικότητα του **Al-MOF** για τα CrO_4^{2-} . Με τον ίδιο σκοπό διεξήχθη και μελέτη με μίγμα πολλαπλών ανταγωνιστικών ιόντων με την χρήση μεταλλικού νερού (Cl^- 4.29 mg/L, NO_3^- 1.93 mg/L, HCO_3^- 244 mg/L και SO_4^{2-} 9.16 mg/L) για την παρασκευή διαλύματος χρωμικών συγκέντρωσης $\sim 0.0192 \text{ mM}$. Η συγκέντρωση CrO_4^{2-} στα μεμονωμένα πειράματα ήταν σταθερή $\sim 0.1 \text{ mM}$ ενώ οι συγκεντρώσεις των ανταγωνιστικών ιόντων κυμάνθηκαν σε επίπεδα έως και 1000 φορές μεγαλύτερες.

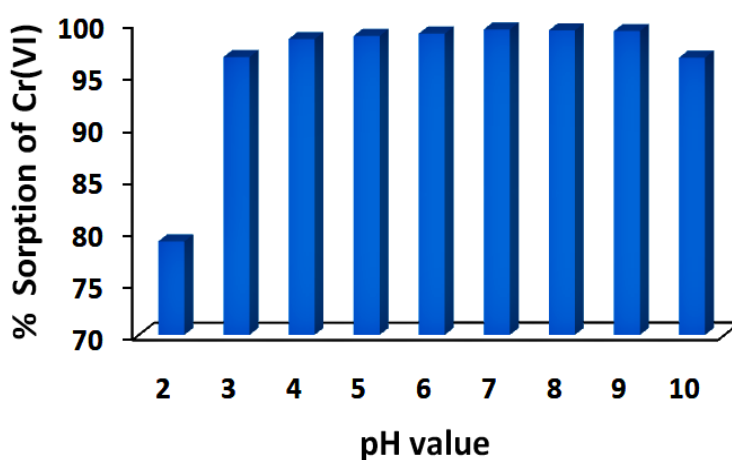


Εικόνα 3.49: Τα αποτελέσματα ανταγωνιστικής ρόφησης CrO₄²⁻ (pH~7) του Al-MOF. Στον άξονα x απεικονίζεται η γραμμομοριακή αναλογία ανταγωνιστικών ιόντων και CrO₄²⁻.

Όλα τα δείγματα μετρήθηκαν με τη μέθοδο DPC, καθώς σε μεγάλες συγκεντρώσεις ανταγωνιστικών ιόντων εμφανίζονται επιπλέον κορυφές απορρόφησης στην περιοχή των χρωμικών δυσκολεύοντας έτσι τον προσδιορισμό τους. Τα αποτελέσματα έδειξαν εξαιρετική ικανότητα ρόφησης CrO₄²⁻ στις περιπτώσεις Cl⁻ και NO₃⁻ ακόμη και σε εκατό φορές μεγαλύτερη περίσσεια (ποσοστά απομάκρυνσης 91.5-98.7%). Αυτό υποδεικνύει την υψηλή εκλεκτικότητα του Al-MOF για CrO₄²⁻ έναντι αυτών των ιόντων. Όσον αφορά τα HCO₃⁻ και SO₄²⁻, η επίδρασή τους αναμένονταν να είναι πιο ισχυρή και ιδιαίτερα στην περίπτωση των SO₄²⁻ λόγω του δισηθενούς τους φορτίου. Αυτό επιβεβαιώθηκε και πειραματικά, με τα SO₄²⁻ να ελαχιστοποιούν την αποτελεσματικότητα του υλικού σε γραμμομοριακή αναλογία 10:1, ενώ στα HCO₃⁻ παρατηρήθηκε ισχυρή ικανότητα απομάκρυνσης CrO₄²⁻ (~92.7%) για αναλογία μέχρι και 10:1. Μια πιθανή ερμηνεία για την επίδραση διαφόρων ιόντων στην ρόφηση χρωμικών δίνεται στην ενότητα του προτεινομένου μηχανισμού ρόφησης. Τέλος, όσον αφορά το μίγμα ανταγωνιστικών ιόντων, εκεί το ποσοστό απομάκρυνσης των CrO₄²⁻ υπολογίστηκε στο ~50% (για 2.23 ppm CrO₄²⁻), αποτέλεσμα πολύ θετικό, δεδομένου της ταυτόχρονης ανταγωνιστικής δράσης και της μεγάλης συγκέντρωσης HCO₃⁻ και SO₄²⁻ στο δείγμα φυσικού μεταλλικού νερού.

3.3.1.3 Μελέτη Ρόφησης σε Μεταβλητό pH

Αν και κατά κύριο λόγο τα πειράματα ρόφησης Cr(VI) πραγματοποιήθηκαν σε ουδέτερο pH (CrO_4^{2-}) και σε pH~3 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), η ροφητική ικανότητα του **AI-MOF** για το Cr(VI) εξετάστηκε σε ένα μεγάλο εύρος τιμών pH (2-10). Τα αποτελέσματα έδειξαν εξαιρετική ικανότητα δέσμευσης τόσο σε όξινες όσο και σε αλκαλικές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ποσοστό ρόφησης >96% σε pH από 3 έως 10 ($C_{in} = 4.42$ ppm Cr(VI)). Επίσης, η αποτελεσματικότητα του υλικού φαίνεται να διατηρείται σε υψηλά επίπεδα (~79%) ακόμα και σε pH~2. Παρατηρώντας πως το υλικό αποδίδει σε όξινα pH, μελετήσαμε πιο επισταμένα και τη ρόφηση διχρωμικών.



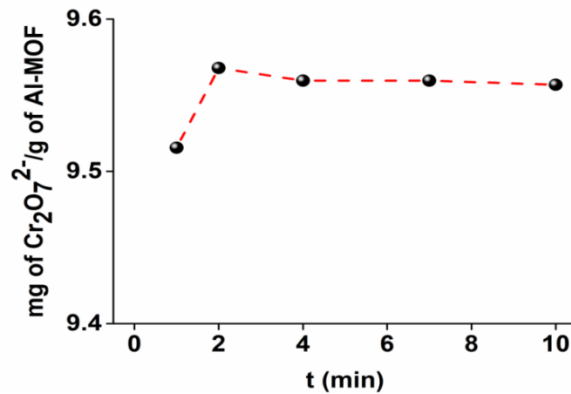
Εικόνα 3.50: Η ποσοστιαία (%) ρόφηση Cr(VI) από το **AI-MOF** σε pH από 2-10 ($C_{in} = 4.42$ ppm Cr(VI)). Σε πολύ όξινες (pH<2) και πολύ αλκαλικές (pH>10) συνθήκες παρατηρήθηκε διάλυση του **AI-MOF**.

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

3.3.2.1 Κινητική Μελέτη

Η μελέτη ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ πραγματοποιήθηκε όπως και στην περίπτωση των CrO_4^{2-} . Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν μία εξίσου γρήγορη κινητική ρόφησης, με το ποσοστό απομάκρυνσης να φτάνει ~94 % σε ένα λεπτό αντίδρασης ($C_{in} = 10.12$ ppm, pH~3). Η ισορροπία φαίνεται να επιτυγχάνεται πολύ νωρίς σε διάστημα δύο λεπτών και μετά η ροφητική ικανότητα του **AI-MOF** διατηρείται αμετάβλητη. Τα κινητικά δεδομένα δεν καθίσταται δυνατό να προσομοιωθούν ικανοποιητικά με κάποιο θεωρητικό μοντέλο. Το γεγονός πως τα ποσοστά ρόφησης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, αν και υψηλά, δεν πλησιάζουν το απόλυτο ίσως οφείλεται στα ιόντα Cl^- τα οποία συνυπάρχουν με τα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και παρεμποδίζουν ίσως σε κάποιο βαθμό τη ρόφησή τους λόγω της μεγάλης περισσειάς

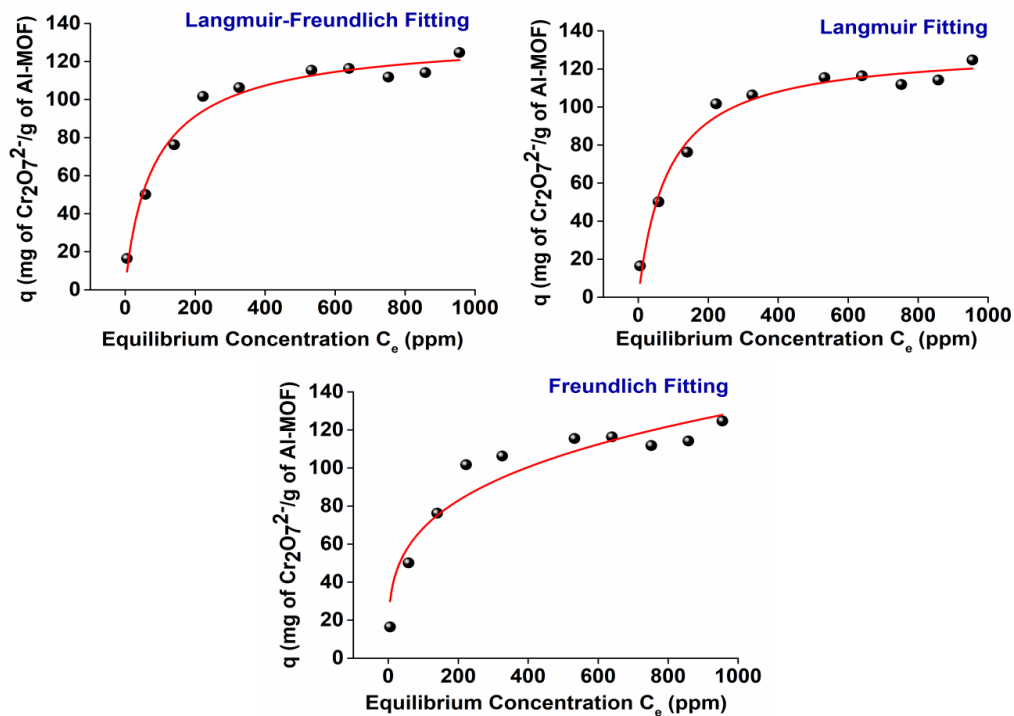
τους (~25:1). Τα πειράματα ρόφησης που ακολούθησαν διεξήχθησαν με προκαθορισμένο χρόνο ανάδευσης τα 10 λεπτά.



Εικόνα 3.51: Τα δεδομένα της κινητικής μελέτης για την ρόφηση $Cr_2O_7^{2-}$ από το **Al-MOF** ($C_{in} = 10.12$ ppm, $pH \sim 3$).

3.3.2.2 Ισόθερμος Ρόφησης

Για τον προσδιορισμό της ισόθερμου ρόφησης $Cr_2O_7^{2-}$ χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε $pH \sim 3$ (21.6, 108, 216, 324, 432, 540, 648, 756, 864, 972, 1080 ppm).



Εικόνα 3.52: Η προσομοίωση της ισόθερμου ρόφησης $Cr_2O_7^{2-}$ για το **Al-MOF** ($pH \sim 3$) με τα τρία διαφορετικά θεωρητικά μοντέλα.

Η προσομοίωση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με τα θεωρητικά μοντέλα ρόφησης, Freundlich, Langmuir και Langmuir-Freundlich. Οι βασικές παραδοχές και οι εξισώσεις των μοντέλων Langmuir και Freundlich αποτυπώθηκαν σε προηγούμενη υποενότητα (δες παραπάνω), επομένως στην προκειμένη περίπτωση θα γίνει αναφορά μόνο στο μοντέλο Langmuir-Freundlich ή Sips. Αυτό περιγράφεται από τις παραμέτρους q_m , b και $1/n$. Ουσιαστικά, μετατρέπεται στο μοντέλο Freundlich σε εύρος χαμηλών συγκεντρώσεων με την μορφή γραμμικής ισόθερμης και είναι ισοδύναμο με το μοντέλο Langmuir για $n=1$.

Η εξίσωση για το μοντέλο Langmuir-Freundlich είναι η εξής[83]:

c) Langmuir-Freundlich

$$q = q_m \frac{(bC_e)^{\frac{1}{n}}}{1 + (bC_e)^{\frac{1}{n}}} \quad (\text{Εξίσωση 3.5})$$

Όπου q (mg/g)= η ποσότητα του ιόντος που έχει ροφηθεί στην συγκέντρωση ισορροπίας C_e (ppm), q_m (mg/g)= η μέγιστη ποσότητα του ιόντος που έχει ροφηθεί, b (L/mg)= η σταθερά Langmuir που σχετίζεται με την ελεύθερη ενέργεια ρόφησης και $1/n$ είναι η σταθερά της εξίσωσης Freundlich.

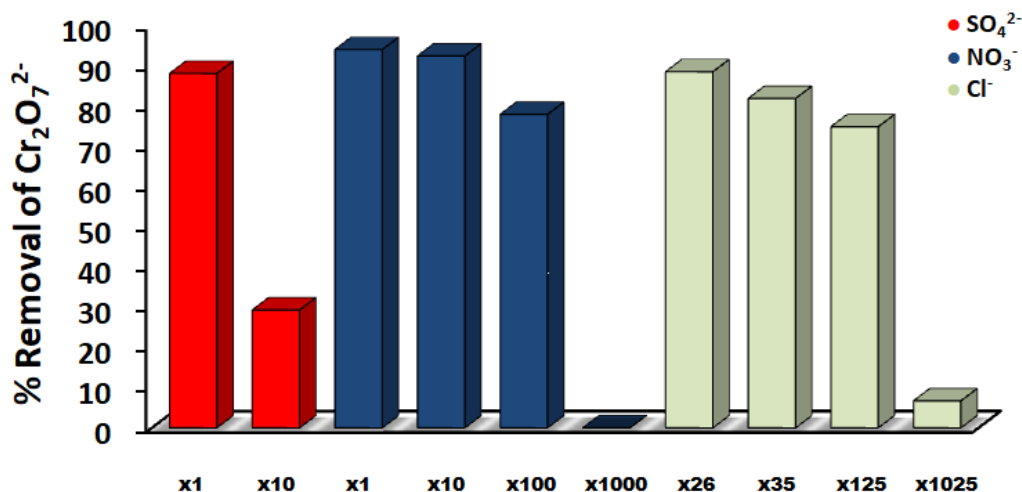
Πίνακας 3.5: Τα αποτελέσματα των θεωρητικών προσομοιώσεων για την ισόθερμη ρόφησης $Cr_2O_7^{2-}$ του **Al-MOF** ($pH \sim 3$), με τα θεωρητικά μοντέλα Langmuir, Langmuir-Freundlich και Freundlich.

Langmuir	Standard Error	Langmuir-Freundlich	Standard Error	Freundlich	Standard Error
$q_e = 130.78$ mg/g	± 4.17	$q_e = 134.92$ mg/g	± 11.25	$K_F = 19.04$ L/g	± 4.91
$b = 0.0119$ L/mg	± 0.002	$b = 0.0113$ L/mg	± 0.003	$n = 3.6$	± 0.54
$R^2 = 0.974$	—	$n = 1.1$	± 0.24	$R^2 = 0.911$	—
		$R^2 = 0.971$	—		

Όπως φαίνεται από τις τιμές των συντελεστών συσχέτισης (πίνακας 3.5), πιο αντιπροσωπευτικά μοντέλα για την περιγραφή της διεργασίας θεωρούνται τα Langmuir και Langmuir-Freundlich. Επίσης, από την τιμή του παράγοντα n ο οποίος υπολογίστηκε στο 1.1 οδηγούμαστε στο συμπέρασμα πως το μοντέλο Sips σχεδόν ισοδυναμεί με το μοντέλο Langmuir, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις μέγιστες ροφητικές ικανότητες οι οποίες παρουσιάζουν πολύ μικρή διαφοροποίηση, 134.92 ± 11.25 και 130.78 ± 4.17 mg $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ /g **Al-MOF** αντίστοιχα. Τέλος, οι θεωρητικές τιμές παρουσιάζουν καλή συσχέτιση με την παρατηρούμενη πειραματικά ικανότητα ρόφησης στα ~ 124.7 mg $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ /g **Al-MOF**.

3.3.2.3 Μελέτη Εκλεκτικότητας

Για τη μελέτη της εκλεκτικότητας του **Al-MOF** ως προς τα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, διενεργήθηκαν μεμονωμένα πειράματα ρόφησης σε μίγματα ανταγωνιστικών ιόντων αντίστοιχα με αυτά στην μελέτη των CrO_4^{2-} . Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε αρχικό διάλυμα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ συγκέντρωσης ~ 0.05 mM και $\text{pH} \sim 3$. Μελέτη σε μίγματα HCO_3^- δεν έλαβε χώρα, καθώς σε όξινες συνθήκες αντιδρούν παράγοντας CO_2 . Επίσης, δεδομένης της χαμηλότερης ροφητικής ικανότητας του υλικού σε $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, σε σύγκριση με τα CrO_4^{2-} , τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν ξεκινώντας από ισοδύναμα γραμμομοριακά μίγματα ανταγωνιστικών ιόντων και διχρωμικών.



Εικόνα 3.53: Το ποσοστό απομάκρυνσης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($\text{pH} \sim 3$) συναρτήσκει της γραμμομοριακής αναλογίας ανταγωνιστικών ιόντων και διχρωμικών, για τη μελέτη εκλεκτικότητας του **Al-MOF**. Όλα τα διαλύματα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ είχαν αρχική συγκέντρωση ~ 0.05 mM.

Όλα τα δείγματα μετρήθηκαν με την μέθοδο DPC και τα αποτελέσματα έδειξαν πως το **Al-MOF** επιδεικνύει καλή εκλεκτικότητα ως προς τα διχρωμικά ιόντα έναντι Cl^- και NO_3^- , με τα ποσοστά απομάκρυνσης να κυμαίνονται σε υψηλά επίπεδα ακόμα και για περίσσεια ανταγωνιστικών ιόντων 100 και πλέον φορές μεγαλύτερη. Όσον αφορά τα SO_4^{2-} και στην περίπτωση των $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ αποτελούν πολύ ισχυροί ανταγωνιστές. Σε γραμμομοριακές αναλογίες ~1000:1 βλέπουμε σχεδόν μηδενική ροφητική ικανότητα. Τέλος, στις γραμμομοριακές αναλογίες για τα ιόντα Cl^- συνυπολογίστηκε και η ποσότητα ιόντων που προήλθε από την ρύθμιση του pH των διαλυμάτων με την χρήση HCl οξέος.

3.3.3 Ρόφηση HAsO_4^{2-}

3.3.3.1 Κινητική Μελέτη

Το πρώτο βήμα της αναλυτικής διερεύνησης για την ρόφηση As(V) ήταν η κινητική, η οποία προσδιορίστηκε με πειράματα μεταβλητών χρονικών διαστημάτων. Τα πειραματικά δεδομένα υπέδειξαν πως το νέο αυτό **MOF** αργιλίου αποτελεί έναν εξαιρετικά γρήγορο ροφητή As(V). Έτσι, η ισορροπία επιτυγχάνεται σε 3 μόλις λεπτά (ποσοστό απομάκρυνσης >98%) από αρχική συγκέντρωση As(V) ~0.0134 mM σε pH~6.5. Η μέγιστη ικανότητα ρόφησης παρατηρήθηκε κοντά στο 98.5% (δεν καταγράφεται αύξηση στη ρόφηση μετά τα 3 λεπτά). Τα κινητικά δεδομένα που παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.54, μπορούν να προσομοιωθούν τόσο με το μοντέλο πρώτης τάξης (Lagergren) όσο και με αυτό των Ho και McKay ή μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης αντίστοιχα[83]:

a) Lagergren's

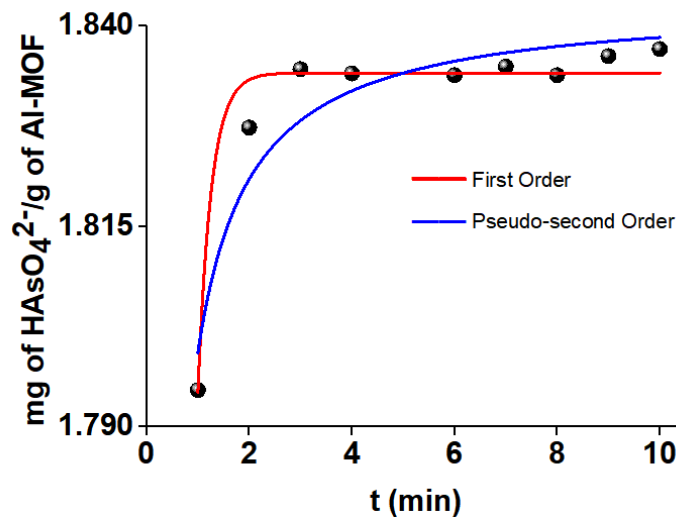
$$q_t = q_e[1 - \exp(-K_L t)] \quad (\text{Εξίσωση 3.6})$$

b) Ho και McKay's

$$q_t = \frac{k_2 q_e t^2}{1 + k_2 q_e t} \quad (\text{Εξίσωση 3.7})$$

όπου q_t = η ροφημένη ποσότητα (mg/g) As(V) σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης (t), q_e = η ποσότητα (mg/g) As(V) που ροφήθηκε στην ισορροπία, K_L (min^{-1})= η σταθερά ταχύτητας Lagergren και k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)= η σταθερά ταχύτητας δεύτερης

τάξης. Η θεωρητική προσομοίωση των δεδομένων έδωσε: $R^2= 0.96$, $q_e= 1.83 \pm 0.001$ mg/g, $K_L= 3.83 \pm 0.07$ min⁻¹ για την εξίσωση Lagergren και $R^2= 0.89$, $q_e= 1.84 \pm 0.0022$ mg/g, $k_2= 22.28 \pm 2.77$ g•mg⁻¹•min⁻¹ για την εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης. Επομένως, φαίνεται πως το καταλληλότερο μοντέλο για την περιγραφή της διεργασίας είναι αυτό της πρώτης τάξης. Ένα τέτοιο μοντέλο πιθανό είναι να δείχνει την ύπαρξη ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ανιόντων HAsO_4^{2-} και της θετικά φορτισμένης επιφάνειας των σωματιδίων του **MOF**. Πιο λεπτομερής περιγραφή γίνεται στην ενότητα του προτεινόμενου μηχανισμού ρόφησης.

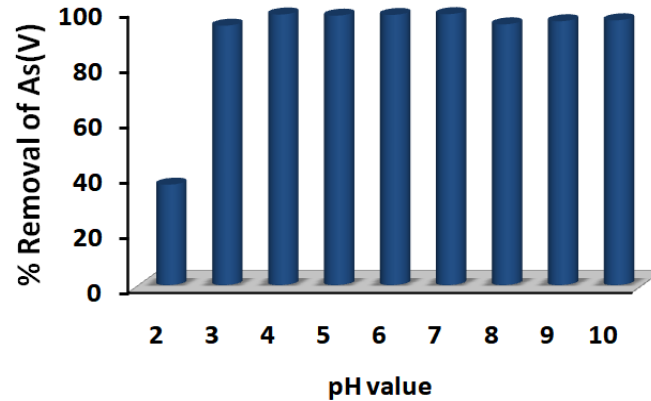


Εικόνα 3.54: Η προσομοίωση των κινητικών δεδομένων ρόφησης HAsO_4^{2-} για το **Al-MOF** με την εξίσωση Lagergren (κόκκινο χρώμα) και με το μοντέλο Ho και MacKay (μπλε χρώμα).

3.3.3.2 Μελέτη Ρόφησης σε Μεταβλητό pH

Αν και τα πειράματα ιοντοανταλλαγής πραγματοποιήθηκαν κυρίως σε ουδέτερο pH, διερευνήθηκε περαιτέρω και η ικανότητα ρόφησης As^{5+} του υλικού, από πολύ όξινες έως και αλκαλικές συνθήκες (pH 2-10). Τα προκύπτοντα δεδομένα (Εικόνα 3.55) υποδεικνύουν την εξαιρετική ικανότητα ρόφησης του **Al-MOF** σε διάφορα pH.

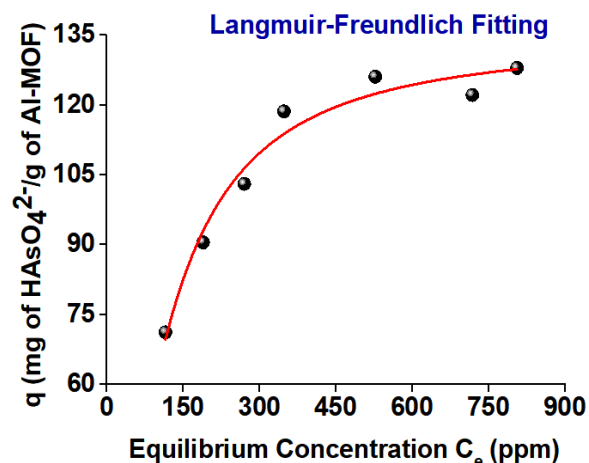
Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ποσοστό απομάκρυνσης >94% σε pH= 3-9. Ακόμα και σε ισχυρά αλκαλικές συνθήκες (pH= 10) το **Al-MOF** κατάφερε να απομακρύνει το 96% της αρχικής συγκέντρωσης αρσενικού ($C_{in}= 0.0134$ mM As (V)). Η ερμηνεία της απορρόφησης As(V) συναρτήσει του pH δίνεται στην ενότητα του προτεινόμενου μηχανισμού ρόφησης.



Εικόνα 3.55: Η ποσοστιαία (%) απομάκρυνση των ιόντων $As(V)$ από το **Al-MOF** σε pH από 2-10 ($C_{in} = 1 \text{ ppm } As(V)$).

3.3.3.3 Ισόθερμος Ρόφησης

Με σκοπό τον προσδιορισμό της μέγιστης ροφητικής ικανότητας του **Al-MOF** σε $HAsO_4^{2-}$, παρασκευάστηκαν διαλύματα με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε ουδέτερο pH (93, 187, 280, 374, 467, 560, 654, 747, 840 και 934 ppm). Οι αντιδράσεις διαλείποντος έργου διεξήχθησαν με σταθερό χρόνο ανάδευσης τα δέκα λεπτά. Η προσομοίωση των αποτελεσμάτων έγινε και με τα τρία προαναφερθέντα θεωρητικά μοντέλα ρόφησης, αλλά αυτό που φαίνεται να είναι πιο αντιπροσωπευτικό για την περιγραφή της διεργασίας είναι το Langmuir-Freundlich.



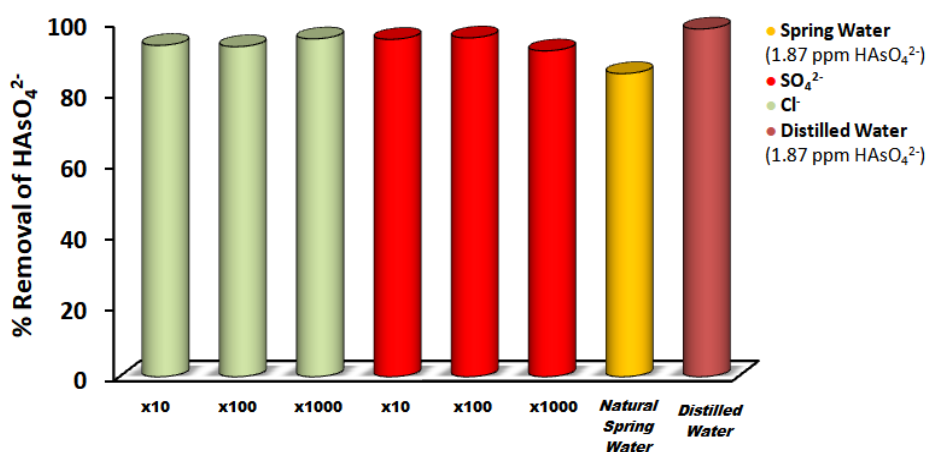
Εικόνα 3.56: Η προσομοίωση της ισόθερμου ρόφησης $As(V)$ για το **Al-MOF** (pH~7) με το μοντέλο Langmuir-Freundlich.

Η θεωρητική προσομοίωση έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα: $R^2 = 0.96$, $q_e = 134.29 \pm 7.09 \text{ mg/g}$, $b = 0.0091 \pm 0.00079 \text{ L/mg}$ και $n = 0.67 \pm 0.16$. Από την τιμή του

συντελεστή n φαίνεται πως δεν θα ήταν ρεαλιστική η προσομοίωση των δεδομένων με το μοντέλο Langmuir. Τέλος, η θεωρητική τιμή της μέγιστης ροφητικής ικανότητας του **Al-MOF** είναι σχεδόν παρόμοια με αυτή που υπολογίστηκε πειραματικά κοντά στα $\sim 127 \text{ mg HAsO}_4^{2-} / \text{g Al-MOF}$. Πιο αναλυτική σύγκριση γίνεται στην ενότητα της σύγκρισης των ροφητικών ιδιοτήτων του **MOF** με άλλα υλικά στη βιβλιογραφία.

3.3.3.4 Μελέτη Εκλεκτικότητας

Αναφορικά με τα ιόντα As(V) πολύ κοινοί ανταγωνιστές αποτελούν τα Cl^- και SO_4^{2-} ιόντα. Έτσι, στη συγκεκριμένη διατριβή πραγματοποιήθηκαν ανταγωνιστικά πειράματα ρόφησης σε μίγματα As(V)/ Cl^- και As(V)/ SO_4^{2-} , με σκοπό την αξιολόγηση της εκλεκτικότητας του **Al-MOF** για τα HAsO_4^{2-} παρουσία των συγκεκριμένων ιόντων. Τα πειράματα διεξήχθησαν με συγκέντρωση As(V) $\sim 0.0134 \text{ mM}$, ενώ η γραμμομοριακή αναλογία ανταγωνιστικών ιόντων και HAsO_4^{2-} δοκιμάστηκε έως και 1000:1. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η συνύπαρξη των ιόντων αυτών με το As(V) δεν επιφέρει καμία παρεμπόδιση στην ροφητική διαδικασία, καθώς παρατηρούνται εξαιρετικά υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης (92-96%) σε όλες τις περιπτώσεις (Εικόνα 3.57). Αυτό είναι πολύ ενθαρρυντικό, γιατί τα SO_4^{2-} , ως δισθενή ιόντα, αναμένεται να αποτελούν ισχυροί ανταγωνιστές των HAsO_4^{2-} .



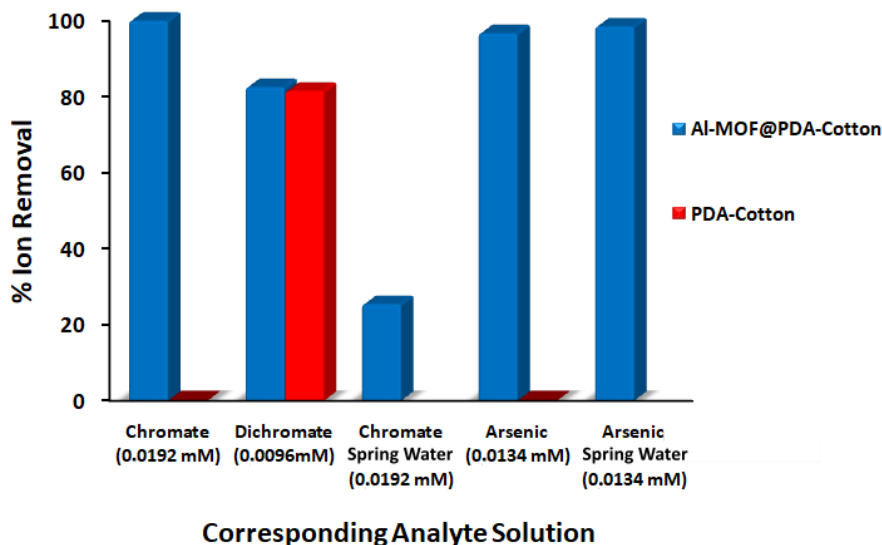
Εικόνα 3.57: Τα αποτελέσματα ανταγωνιστικής ρόφησης HAsO_4^{2-} ($\text{pH} \sim 7$) για το **Al-MOF**. Όλες οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων As(V) ήταν $\sim 0.0134 \text{ mM}$.

Επίσης διερευνήθηκε και η καταλληλότητα του υλικού για την απομάκρυνση As(V) σε πραγματικά δείγματα νερού, με την χρήση εμφιαλωμένου νερού (244 ppm HCO_3^- ,

4.29 ppm Cl^- , 1.93 ppm NO_3^- and 9.16 ppm SO_4^{2-}) το οποίο επιμολύνθηκε με 1.87 ppm HAsO_4^{2-} . Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η ροφητική ικανότητα του **Al-MOF** μειώθηκε μεν, αλλά διατηρήθηκε σε εξαιρετικά υψηλά επίπεδα ~86%. Για πιο αναλυτική ερμηνεία της επίδρασης των ανταγωνιστικών ιόντων στη ρόφηση As(V) δεσ ενότητα προτεινόμενου μηχανισμού ρόφησης.

3.3.4 Al-MOF@PDA-Cotton: As(V) και Cr(VI)

Οι μελέτες ρόφησης για το υλικό το οποίο ακινητοποιήθηκε στο ύφασμα πραγματοποιήθηκαν και αυτά με την μέθοδο διαλείποντος έργου. Επίσης, έλαβαν χώρα και αντίστοιχα πειράματα σε ύφασμα με επικάλυψη πολυντοπαμίνης (χωρίς **MOF**). Τα αποτελέσματα για το Cr(VI) έδειξαν πως το **Al-MOF@PDA-Cotton** δεσμεύει όλη την ποσότητα Cr(VI) από το διάλυμα CrO_4^{2-} , ενώ στο αντίστοιχο διάλυμα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ το ποσοστό απομάκρυνσης είναι 82.5%. Αν και η τιμή αυτή είναι υψηλή, ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και στο απλό **PDA-Cotton**, καθιστώντας την απομάκρυνση διχρωμικών ανεξάρτητη του **Al-MOF**. Αυτό πιθανώς συμβαίνει, γιατί σε $\text{pH} \sim 3$ πρωτονιώνονται οι αμινομάδες της πολυντοπαμίνης. Τέλος, το **Al-MOF@PDA-Cotton** κατάφερε να απομακρύνει το 25% της αρχικής συγκέντρωσης CrO_4^{2-} υπό την παρουσία πολύ μεγάλης περίσσειας ανταγωνιστικών ιόντων. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πολύ ικανοποιητικό αν αναλογιστεί κάποιος την πολύ μικρή ποσότητα **Al-MOF** που βρίσκεται στο υπόστρωμα.



Εικόνα 3.58: Τα αποτελέσματα ρόφησης As(V) και Cr(VI) για το **Al-MOF@PDA-Cotton** σε πειράματα απλής αλλά και ανταγωνιστικής ρόφησης με διαλύματα συγκέντρωσης 1ppm.

Όσον αφορά το As(V) τα αποτελέσματα ήταν ακόμη καλύτερα, καταγράφοντας πολύ υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης τόσο σε απιονισμένο νερό όσο και σε συνθήκες ανταγωνιστικής ρόφησης με 96.5 και 98.7% αντίστοιχα. Το πείραμα ρόφησης στο απλό ύφασμα με επικάλυψη πολυντοπαμίνης έδειξε πως η δέσμευση του As(V) συμβαίνει αποκλειστικά λόγω της ενσωμάτωσης του **Al-MOF** στο ύφασμα. Στην εικόνα 3.58 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της μελέτης για το **Al-MOF@PDA-Cotton**.

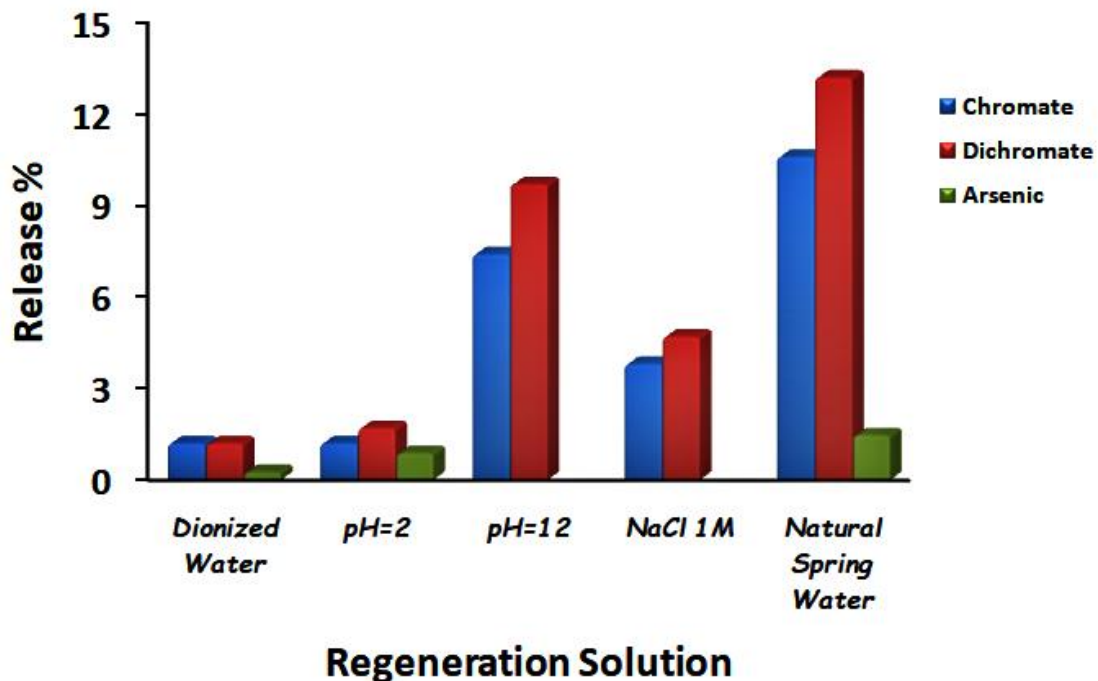
3.4 Πειράματα Εκρόφησης

Όσον αφορά την αναγέννηση των πληρωμένων υλικών με Cr(VI), αυτή δεν κατέστη δυνατή με τα υδατικά διαλύματα διαφόρων pH αλλά ούτε με το πυκνό διάλυμα NaCl 1M. Στην περίπτωση του μεταλλικού νερού (Cl^- 4.29 mg/L, NO_3^- 1.93 mg/L, HCO_3^- 244 mg/L και SO_4^{2-} 9.16 mg/L) παρατηρήθηκε μεγαλύτερη εκρόφηση Cr(VI) η οποία και πάλι ήταν σχετικά μικρή για την επαναχρησιμοποίηση του **Al-MOF**. Τα ποσοστά απελευθέρωσης υπολογίστηκαν από τα φασματοσκοπικά δεδομένα και με βάση τις μέγιστες χωρητικότητες που καταγράφηκαν στις αντίστοιχες ισόθερμες ρόφησης (**249 mg CrO₄²⁻/g Al-MOF** και **124.7 mg Cr₂O₇²⁻/g Al-MOF**). Τόσο στα CrO_4^{2-} όσο και στα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ δεν παρατηρήθηκε εκρόφηση μεγαλύτερη από 13.2% (Εικόνα 3.59), με τις υψηλότερες τιμές να παρατηρούνται αμφότερες μετά την κατεργασία με το μίγμα των ανταγωνιστικών ιόντων (φυσικό μεταλλικό νερό). Αυτό φαίνεται απόλυτα φυσιολογικό αν συνυπολογιστεί η δράση HCO_3^- και SO_4^{2-} .

Για το αλκαλικό διάλυμα pH~12 (NaOH) χρησιμοποιήθηκε δέκα φορές μεγαλύτερη αναλογία στερεού/διαλύματος λόγω αυξημένης διαλυτότητας του υλικού, που έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση μικρής ποσότητας υποκαταστάτη. Τα αποτελέσματα προσδιορίστηκαν με την μέθοδο DPC, καθώς ο υποκαταστάτης απορρόφα αρκετά κοντά στα ανιονικά είδη Cr(VI) και είναι πολύ δύσκολος ο προσδιορισμός τους. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 3.59), οι αλκαλικές συνθήκες δεν αποδέσμευσαν υψηλές ποσότητες Cr(VI) με τα ποσοστά να κυμαίνονται σε 7.4 και 9.7% για CrO_4^{2-} και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ αντίστοιχα.

Για τα υλικά με As(V) δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε διαλύματα pH~12 και NaCl 1M, καθώς αυτά μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα στη διάταξη ατομικής απορρόφησης. Τα αποτελέσματα για τα πειράματα αναγέννησης με απιονισμένο νερό pH~7, pH~2 και εμφιαλωμένο νερό έδειξαν πάρα πολύ μικρά ποσοστά εκρόφησης,

με την συγκέντρωση των ιόντων HAsO_4^{2-} που αποδεσμεύεται να μην ξεπερνά τα 1.87 ppm ή το 1.46% (μέγιστο ποσό ρόφησης $\sim 127 \text{ mg HAsO}_4^{2-}/\text{g Al-MOF}$). Τα δεδομένα αυτά είναι ακόμη πιο ενθαρρυντικά από τα αντίστοιχα για το Cr(VI), γεγονός που οφείλεται στην μεγαλύτερη εκλεκτικότητα του ροφητικού ως προς το As(V) έναντι των ανταγωνιστικών ιόντων. Για το λόγο αυτό και βλέποντας τα αποτελέσματα συγκριτικά με το Cr(VI) θεωρούμε πως στις περιπτώσεις των NaCl 1M και pH~12 δεν θα παρατηρούσαμε μεγαλύτερες εκροφές από την αντίστοιχη στο μεταλλικό νερό (1.46%) το οποίο περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις HCO_3^- και SO_4^{2-} . Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω το **Al-MOF** αν και δεν επαναχρησιμοποιείται, δεσμεύει πολύ ισχυρά τα οξοανιόντα, ιδιαίτερα το As(V), αποφεύγοντας έτσι την απελευθέρωση τους στο περιβάλλον και τη δευτερογενή μόλυνση του περιβάλλοντος κατά την αποθήκευση-χειρισμό των στερεών που φέρουν τα οξοανιόντα.

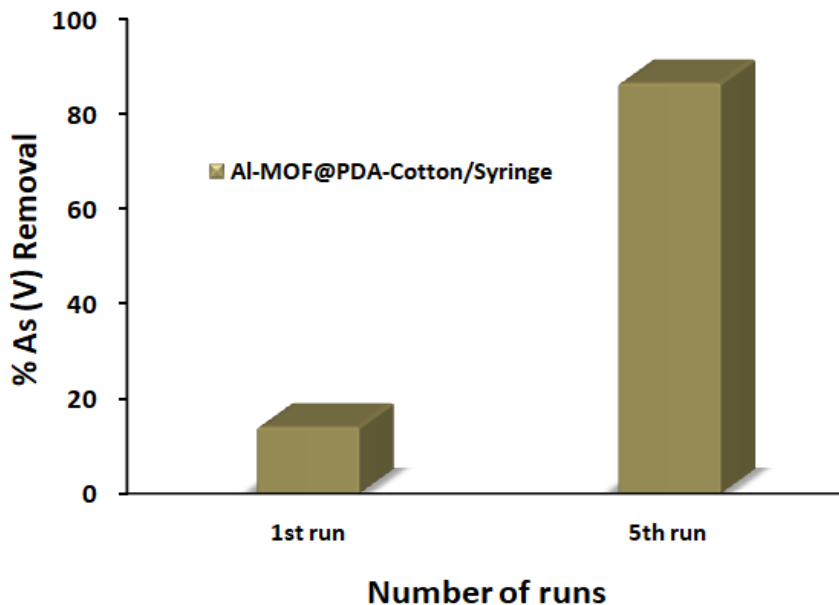


Εικόνα 3.59: Τα αποτελέσματα αναγέννησης του **Al-MOF** μετά την ρόφηση As(V) και Cr(VI) σε διάφορα υδατικά διαλύματα, τα οποία αποδεικνύουν πως το υλικό δεσμεύει σχεδόν μη αντιστρεπτά αυτούς τους ρύπους.

3.5 Διαδικασία Δέσμευσης As(V) Υπό Ροή με το Al-MOF@PDA-Cotton

Το **Al-MOF@PDA-Cotton** δοκιμάστηκε και για ρόφηση As(V) υπό ροή σε σύριγγα των 10 mL. Έτσι, χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα διαστάσεων 2.2 x 22 cm. Το ύφασμα

τοποθετήθηκε στη σύριγγα με τέτοιο τρόπο ώστε να καλύπτει όσο το δυνατόν καλύτερα τα τοιχώματα, για να αυξηθεί ο χρόνος επαφής αναλύτη και υλικού. Η μελέτη διεξήχθη με διάλυμα As(V) συγκέντρωσης 1 ppm, σε απιονισμένο νερό (pH~7). Στην αρχή διήλθαν 5 mL διαλύματος από την σύριγγα και το δείγμα μετρήθηκε με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης, οδηγώντας σε δέσμευση ~14% (Εικόνα 3.60). Δεδομένης της πολύ γρήγορης ροής (5 mL/10 sec) το πείραμα πραγματοποιήθηκε εκ νέου σε πέντε διαδοχικούς κύκλους, με 20 mL διαλύματος. Τα αποτελέσματα ήταν σαφώς καλύτερα με ποσοστό απομάκρυνσης 86.5% για τον πέμπτο κύκλο, δείχνοντας την αποτελεσματικότητα του **Al-MOF@PDA-Cotton** και υπό ροή.

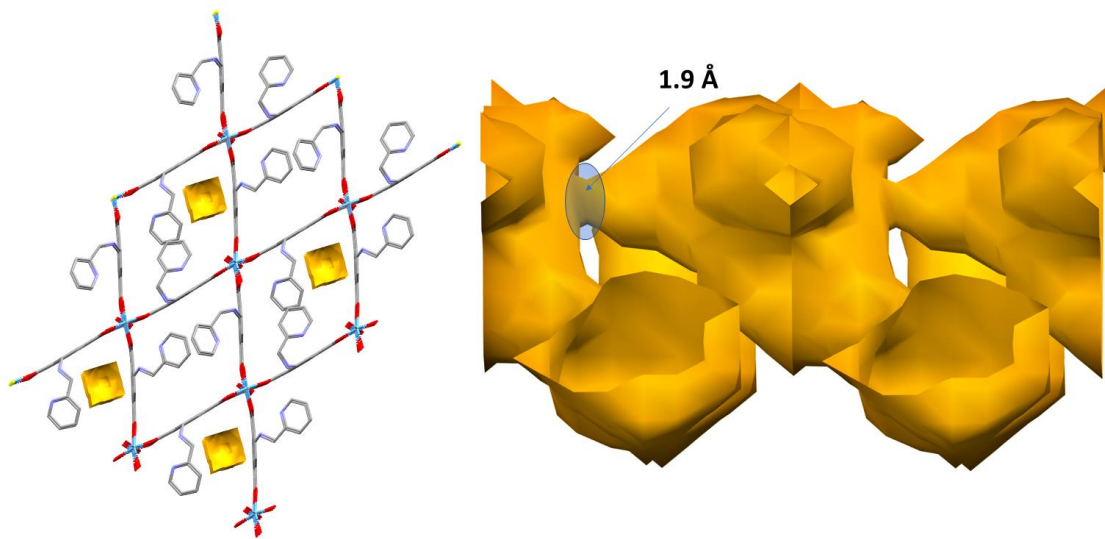


Εικόνα 3.60: Τα αποτελέσματα ρόφησης αρσενικού του **Al-MOF@PDA-Cotton** σε πείραμα συνεχόμενης ροής, με διάλυμα συγκέντρωσης 1ppm σε As(V).

3.6 Προτεινόμενος Μηχανισμός Ρόφησης As(V) και Cr(VI) από το Al-MOF

Για να δοθεί μία αποτελεσματική εξήγηση σχετικά με τον μηχανισμό ρόφησης του **Al-MOF** απαραίτητος ήταν ο προσδιορισμός του επιφανειακού φορτίου το οποίο φέρει το υλικό. Έτσι, υπολογίστηκε το ζ-δυναμικό, με τιμή $+20.17 \pm 1.67$ mV. Το αποτέλεσμα αποδεικνύει πως το υλικό όπως συντίθεται φέρει θετικό φορτίο στην επιφάνεια, με τις ελεύθερες αμινομάδες να είναι πρωτονιωμένες, γεγονός που συμβαδίζει με τα δεδομένα EDS όπου παρατηρείται η ύπαρξη κάποιας ποσότητας Cl

από την σύνθεση. Επίσης, από τα δεδομένα ρόφησης N_2 γνωρίζουμε πως το **Al-MOF** δεν διαθέτει προσβάσιμο πορώδες και ένα κατά προσέγγιση μοντέλο της δομής, με βάση τα λογισμικά poreblazer και Mercury, δείχνει ότι το μέγεθος πόρων αναμένεται από 1.9-3.3 Å (Εικόνα 3.61). Από τη βιβλιογραφία γνωρίζουμε πως η διάμετρος για τα ένυδρα ιόντα $HAsO_4^{2-}$ [84] και CrO_4^{2-} [85,86] είναι μεγαλύτερη των 4 Å, ενώ των $Cr_2O_7^{2-}$ σαφώς μεγαλύτερη από αυτή των χρωμικών. Όλα τα παραπάνω δεδομένα αποτελούν ενδείξεις πως η ρόφηση για το **Al-MOF** πραγματοποιείται αποκλειστικά στην επιφάνεια.

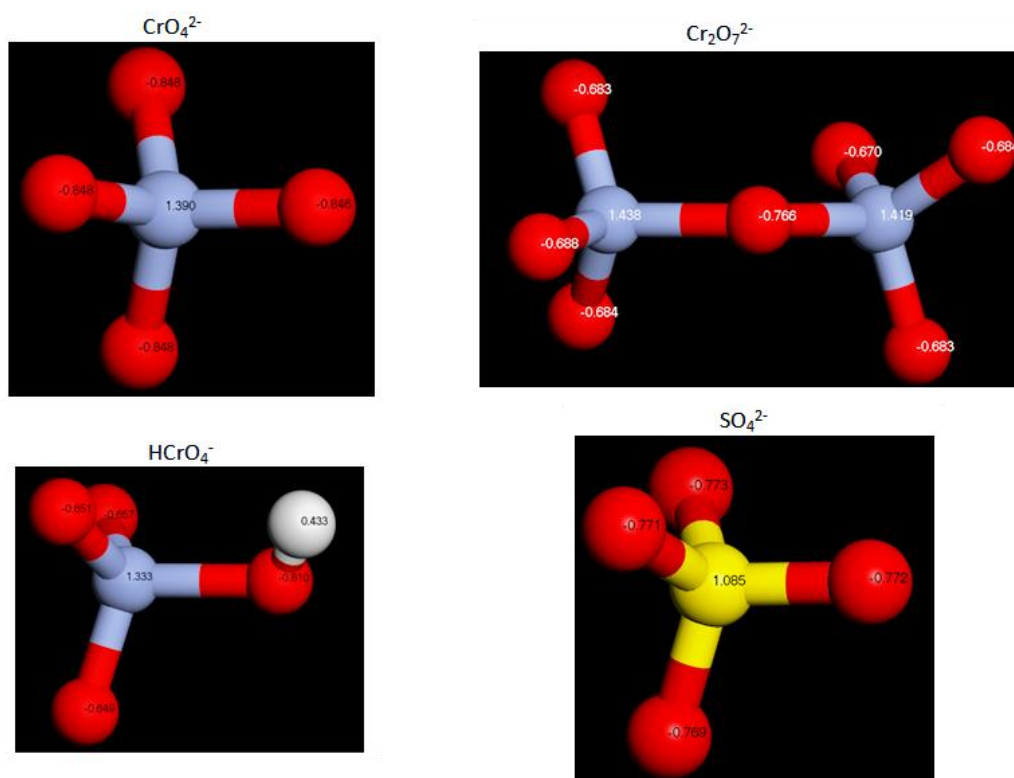


Εικόνα 3.61: Η απεικόνιση της δομής του **Al-MOF** με κατεύθυνση τον b κρυσταλλογραφικό άξονα, με τους κίτρινους όγκους να υποδεικνύουν τους κενούς πόρους στο εσωτερικό του υλικού (αριστερά) και το μικρότερο πιθανό άνοιγμα πόρων του **Al-MOF** όπως αυτό υπολογίστηκε από το λογισμικό Mercury (δεξιά).

Με σκοπό την περαιτέρω ανάλυση των αποτελεσμάτων ρόφησης και εκλεκτικότητας του **Al-MOF** για του συγκεκριμένους αναλύτες, υπολογίστηκαν οι θεωρητικές κατανομές των φορτίων για τις ενυδατωμένες μορφές των ιόντων, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο **ESP** (Electrostatic Potential).[87] Τα δεδομένα κατανομής φορτίου για CrO_4^{2-} και $Cr_2O_7^{2-}$ δείχνουν πως το αρνητικό φορτίο στα οξυγόνα των CrO_4^{2-} είναι σαφώς μεγαλύτερο (-0.85 έναντι -0.68) (Εικόνα 3.62).

Οι ροφητικές μελέτες για το Cr(VI) πραγματοποιήθηκαν σε ουδέτερο και όξινο pH για CrO_4^{2-} και $Cr_2O_7^{2-}$ αντίστοιχα. Αυτό σημαίνει πως σε αυτές τις συνθήκες το υλικό διατηρεί το θετικό επιφανειακό φορτίο με αποτέλεσμα η ρόφηση να συμβαίνει

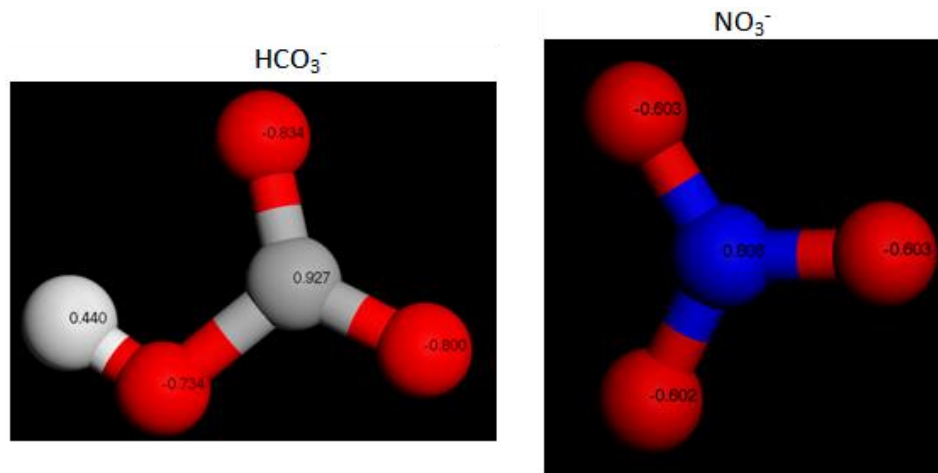
αποκλειστικά λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Το γεγονός αυτό δικαιολογεί και τα υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης τα οποία παρατηρήθηκαν στην ρόφηση χρωμικών, λόγω των κυρίαρχων ηλεκτροστατικών δυνάμεων οι οποίες είναι ισχυρότερες για τα οξυγόνα που φέρουν πιο αρνητικό φορτίο. Αξιοσημείωτο είναι πως στη μελέτη ρόφησης Cr(VI) σε αλκαλικά διαλύματα (δες τα αποτελέσματα), δεν παρατηρήθηκε σημαντική μείωση στην αποτελεσματικότητα του υλικού. Επομένως, εκεί λαμβάνει χώρα χημειορόφηση μέσω της δημιουργίας δεσμών ένταξης με το Al^{3+} , καθώς το επιφανειακό φορτίο του **Al-MOF** έχει εξουδετερωθεί.



Εικόνα 3.62: Οι κατανομές φορτίων για τα ενυδατωμένα CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- και SO_4^{2-} ιόντα όπως αυτές υπολογίστηκαν από τη θεωρητική μέθοδο ESP. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται τα οξυγόνα, με λευκό τα υδρογόνα ενώ με μπλε και κίτρινο τα άτομα Cr και S αντίστοιχα.

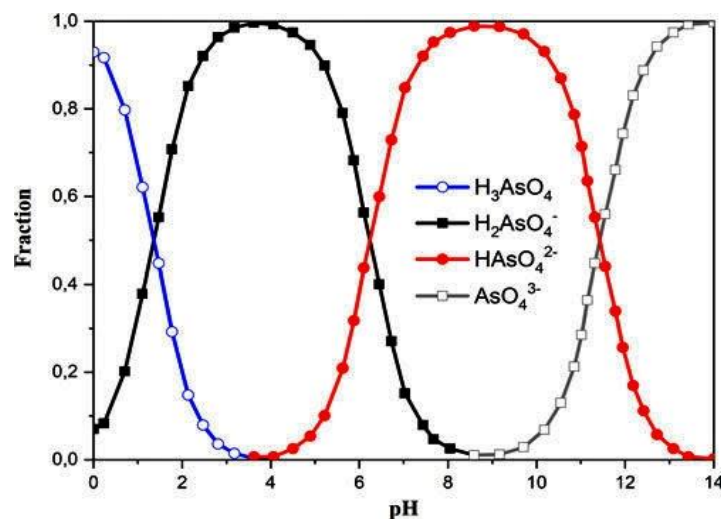
Επίσης, τα αντίστοιχα φορτία για τα SO_4^{2-} προσδιορίστηκαν σε -0.77 (Εικόνα 3.62), τιμή μικρότερη από την αντίστοιχη των CrO_4^{2-} , δικαιολογώντας τη σχετικά καλή εκλεκτικότητα που παρουσιάζει το **Al-MOF** για τα CrO_4^{2-} έναντι των SO_4^{2-} . Ακόμη, παρατίθεται και η θεωρητική κατανομή φορτίου για τα HCrO_4^- τα οποία συνυπάρχουν πάντοτε σε ένα μικρό ποσοστό στην ροφητική ισορροπία. Τέλος, στην παρακάτω εικόνα, δίνονται οι κατανομές φορτίου και για τα υπόλοιπα ανταγωνιστικά ιόντα,

NO_3^- και HCO_3^- με τα αποτελέσματα να συμβαδίζουν με την ισχυρή παρεμποδιστική δράση που παρατηρείται για τα HCO_3^- στη ρόφηση Cr(VI) .



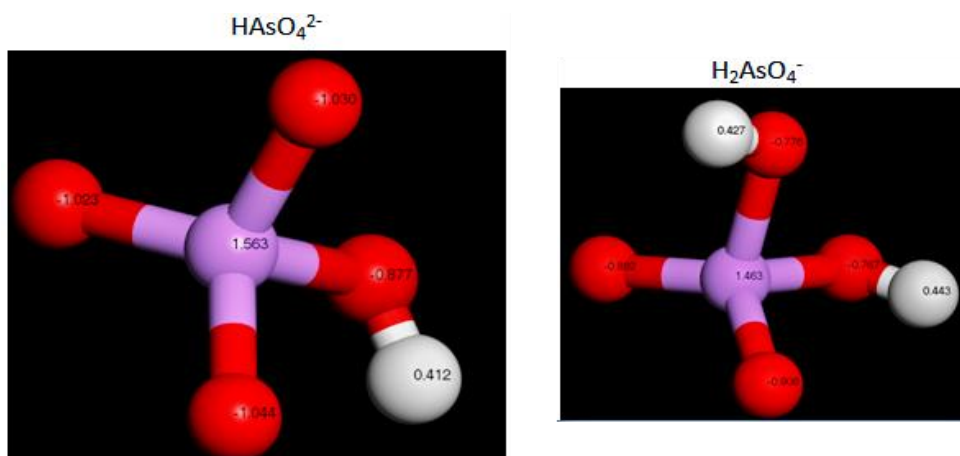
Εικόνα 3.63 : Οι κατανομές φορτίων για τα ενυδατωμένα NO_3^- και HCO_3^- ιόντα όπως αυτές υπολογίστηκαν από τη θεωρητική μέθοδο ESP. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται τα οξυγόνα, με λευκό τα υδρογόνα ενώ με γκρι και μπλε τα άτομα C και N αντίστοιχα.

Αναφορικά με τον μηχανισμό ρόφησης As(V) , τα δεδομένα της κινητικής πρώτης τάξης (δες αποτελέσματα) δηλώνουν αλληλεπιδράσεις ηλεκτροστατικής φύσεως. Αυτό είναι λογικό γιατί όπως προαναφέραμε σε ουδέτερο pH, όπου μελετήθηκε η ρόφηση As(V) , το υλικό έχει θετικό επιφανειακό φορτίο. Άρα ο μηχανισμός ρόφησης ωθείται μόνο από δυνάμεις coulomb χωρίς να δημιουργούνται δεσμοί ένταξης (Εικόνα 3.67). Όπως και στην περίπτωση του Cr(VI) έτσι και εδώ παρατηρήθηκαν πολύ υψηλά ποσοστά ρόφησης As(V) σε αλκαλικές συνθήκες (pH=10, 96%). Αυτό μας καθοδηγεί σε ένα δεύτερο πιθανό μηχανισμό όπου τα ιόντα As(V) συγκρατούνται στην επιφάνεια του υλικού σχηματίζοντας δεσμούς ένταξης με το Al^{3+} . Αυτό συμβαίνει επειδή πιθανώς αντικαθιστούν τα τερματικά υδροξύλια στη εξωτερική επιφάνεια (Εικόνα 3.68). Αμφότεροι και οι δύο μηχανισμοί ευνοούν τα HAsO_4^{2-} έναντι των H_2AsO_4^- , τα κυρίαρχα είδη As(V) σε pH~7 όπως παρουσιάζεται και στην κλασματική κατανομή της εικόνας 3.64.

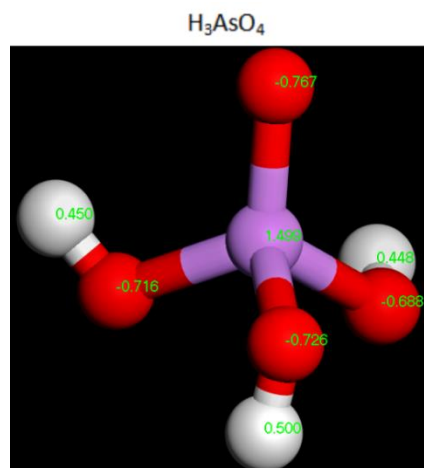


Εικόνα 3.64: Οι κλασματική κατανομή των ιόντων $As(V)$ συναρτήσει του pH . [88]

Στη χημειορόφηση το Al^{3+} όντας «σκληρό» οξύ κατά Lewis έχει την τάση να σχηματίζει δεσμούς με «σκληρές» βάσεις. Όσο μεγαλύτερο είναι το αρνητικό φορτίο της βάσης τόσο πιο ισχυρή είναι και η ικανότητα ένταξής της. Σε προσφάτως δημοσιευμένη εργασία του εργαστηρίου [83] έχει αναφερθεί πως ανιόντα με υδροξυομάδες μπορούν και συμμετάσχουν σε πολλαπλούς δεσμούς υδρογόνου με τις αμινομάδες και τις COO^- των **MOFs**. Επομένως, εκτός από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και τους δεσμούς ένταξης, στην εκλεκτική δέσμευση του $As(V)$, ανεξάρτητα από το φορτίο που έχει η επιφάνεια του υλικού, πιθανώς συνεισφέρουν και οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζουν οι ελεύθερες $-OH$ των ανιόντων $HAsO_4^{2-}$ (Εικόνες 3.67 και 3.68).



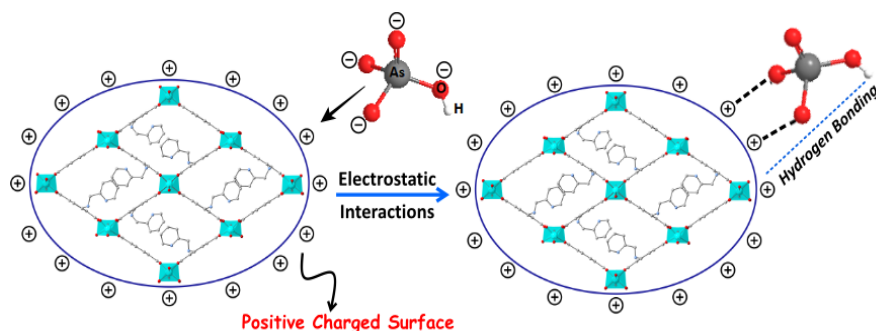
Εικόνα 3.65: Οι κατανομές φορτίων για τα ενυδατωμένα $HAsO_4^{2-}$ και $H_2AsO_4^-$ ιόντα όπως αυτές υπολογίστηκαν από τη θεωρητική μέθοδο ESP. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται τα οξυγόνα, με λευκό τα υδρογόνα ενώ με μωβ τα άτομα As .



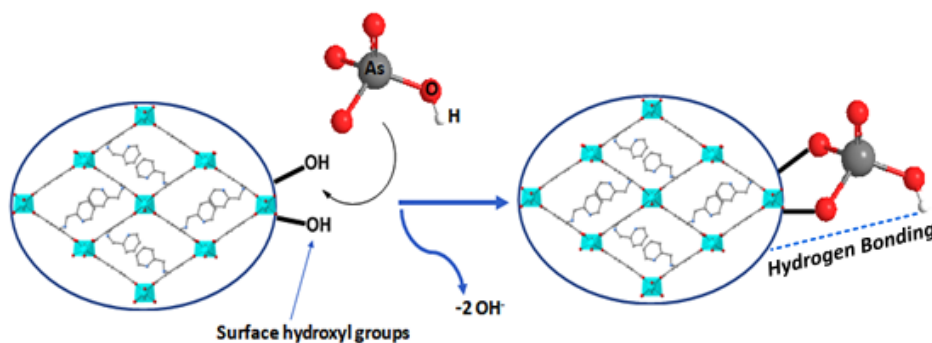
Εικόνα 3.66 Η κατανομή φορτίου για το ενυδατωμένο ιόν H_3AsO_4 όπως αυτή υπολογίστηκε από τη θεωρητική μέθοδο ESP. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται τα οξυγόνα, με λευκό τα υδρογόνα και με μωβ τα άτομα As.

Έτσι, από τις θεωρητικές κατανομές φορτίου για τα ιόντα As(V) με την μέθοδο **ESP**, τα οξυγόνα των $HAsO_4^{2-}$ φέρουν σημαντικά υψηλότερο φορτίο από τα αντίστοιχα για τα $H_2AsO_4^-$ υποδηλώνοντας την προτίμηση του Al^{3+} στα $HAsO_4^{2-}$. Τα $HAsO_4^{2-}$ επικρατούν και στην περίπτωση όπου οι αλληλεπιδράσεις είναι ηλεκτροστατικής φύσεως, λόγω του φορτίου τους και πάλι. Με την μέθοδο **ESP** υπολογίστηκε και η κατανομή φορτίου για το κυρίαρχο είδος As(V) σε $pH \sim 2$, H_3AsO_4 . Πέραν του ουδέτερου ολικού φορτίου που φέρει, τα αρνητικά φορτία των οξυγόνων είναι μικρότερα σε σύγκριση με τα $HAsO_4^{2-}$ και τα $H_2AsO_4^-$ (Εικόνες 3.65 και 3.66) εξηγώντας τη σημαντική μείωση στην παρατηρούμενη ρόφηση του **Al-MOF** σε αυτές τις συνθήκες ($pH=2$, 37%), λόγω σαφώς ασθενέστερων ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων.

Τέλος, τα εξαιρετικά αποτελέσματα στα πειράματα ανταγωνιστικού χαρακτήρα οφείλονται στο φορτίο των $HAsO_4^{2-}$ το οποίο είναι και αυτό που προσδίδει το χαρακτηριστικό της υψηλής εκλεκτικότητας, παρουσία HCO_3^- και SO_4^{2-} .



Εικόνα 3.67: Ο προτεινόμενος μηχανισμός ρόφησης του $As(V)$ από το $Al-MOF$ μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων, σε ουδέτερες και όξινες συνθήκες (θετικό επιφανειακό φορτίο).



Εικόνα 3.68: Ο προτεινόμενος μηχανισμός χημειορόφησης του $As(V)$ από το $Al-MOF$ σε αλκαλικές συνθήκες (ουδέτερο επιφανειακό φορτίο).

3.7 Σύγκριση των Ιδιοτήτων Ρόφησης $As(V)/Cr(VI)$ του $Al-MOF$ με άλλα Υλικά στη Βιβλιογραφία

Σε αυτό το σημείο θα ήταν χρήσιμο να γίνει μία σύντομη σύγκριση του $Al-MOF$ με άλλα υλικά που διαθέτουν αντίστοιχες ιδιότητες ρόφησης στη βιβλιογραφία. Στους πίνακες παρακάτω παρουσιάζονται τα βασικά ροφητικά χαρακτηριστικά των διάφορων $MOFs$ που μελετήθηκαν για την απομάκρυνση $Cr(VI)$ και $As(V)$.

Η ρόφηση $Cr(VI)$ και ιδιαίτερα των $Cr_2O_7^{2-}$ αποτελεί σύννηθες ερευνητικό αντικείμενο στην κατηγορία των $MOFs$, με δεκάδες υλικά να έχουν αναπτυχθεί με αυτό τον σκοπό. Τα υλικά που εφαρμόστηκαν στην περίπτωση των CrO_4^{2-} είναι λιγότερα, με το $Al-MOF$ να εμφανίζει σχεδόν τη μεγαλύτερη ικανότητα ρόφησης (πλην του $MOR-2$) μεταξύ των $MOFs$ αυτών (πίνακας 3.6). Επίσης, διαθέτει εξαιρετικά

γρήγορη κινητική και είναι αποτελεσματικό σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών pH, χαρακτηριστικά τα οποία εκλείπουν σε πολλά από τα υλικά που έχουν μελετηθεί μέχρι τώρα. Τέλος, διαθέτει και μεγάλη εκλεκτικότητα έναντι παρεμποδιστικών ιόντων τα οποία συναντώνται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα πραγματικά λύματα Cr(VI).

Στην απομάκρυνση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, το **Al-MOF** διαθέτει μία μέση ροφητική ικανότητα σε σύγκριση με τα περισσότερα υλικά που έχουν διερευνηθεί έως και σήμερα. Το βασικό πλεονέκτημα του υλικού που έχει μελετηθεί στην παρούσα διατριβή, αποτελεί το pH, όντας πολύ αποδοτικό σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες αλλά και ο εξαιρετικά γρήγορος χρόνος επίτευξης της ισορροπίας (πίνακας 3.6). Παράλληλα, χαρακτηρίζεται και από σχετικά καλή εκλεκτικότητα έναντι Cl^- , NO_3^- όπως και τα περισσότερα από τα μελετημένα υλικά.

Αντιθέτως, το **Al-MOF** φαίνεται να υπερτερεί σημαντικά στη ρόφηση As(V) κατέχοντας τη δεύτερη μεγαλύτερη ροφητική ικανότητα που έχει παρατηρηθεί για **MOFs** (μετά το UiO-66), με **134 mg HAsO₄²⁻ /g** σε ουδέτερο pH, και μακράν τη γρηγορότερη κινητική ρόφησης. Παράλληλα, διαθέτει εξαιρετική εκλεκτικότητα και αποτελεσματικότητα σε όξινες/βασικές συνθήκες (πίνακας 3.7).

Πίνακας 3.6: Επιλεγμένα χαρακτηριστικά των **MOFs** που έχουν μελετηθεί για τη ρόφηση $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, συγκριτικά με το **Al-MOF** (NA: not available).

MOF Sorbent	Capacity mg/g	Equilibrium time	Active pH range	Selectivity vs.	Reusability	Ref.
CrO_4^{2-}						
1-NO ₃	37	NA	NA	NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	NA	[89]
SLUG-21	60	48 h	NA	NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	NA	[90]
1-ClO ₄	62.9	6 h	NA	halide ions	NA	[62]
TMU-30	145	10 min	2-9	Various comp. ions	NA	[67]

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

MOR-2	263.9	1 min	2-9	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ HCO ₃ ⁻ etc.	Reusable	[9]
Al-MOF	249	3 min	3-10	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ HCO ₃ ⁻ etc.	NA	This Work
Cr₂O₇²⁻						
FIR-54	103	30 min	NA	NA	Reusable	[64]
1-SO ₄	166	72 h	NA	NO ₃ ⁻ , BF ₄ ⁻ , CF ₃ SO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻	Reusable	[91]
ABT-2ClO ₄	213-271	48 h	NA	NO ₃ ⁻ , BF ₄ ⁻ , CF ₃ SO ₃ ⁻	NA	[65]
MONT-1	230	24 h	NA	NA	Reusable	[68]
ZJU-101	245	10 min	NA	halide ions NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	NA	[92]
MOR-1-HA	248-280	3 min	1-8	Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	Reusable	[6,66]
MOR-2	401	1 min	2-9	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ HCO ₃ ⁻ etc.	Reusable	[9]
Al-MOF	130	3 min	3-10	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻	NA	This Work

Πίνακας 3.7: Επιλεγμένα χαρακτηριστικά των *MOFs* που έχουν μελετηθεί για την ρόφηση HAsO₄²⁻, συγκριτικά με το *Al-MOF* (NA: not available).

MOF Sorbent	Capacity mg/g	Equilibrium time	Active pH range/Optimum pH	Selectivity vs.	Reusability	Ref.
Fe-BTC	12.3	10 min	2-12/4	NA	NA	[93]
MIL-53(Fe)	21.27	90 min	3-11/5	NA	NA	[24]
ZIF-8 (hps)	60	7 h	7	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	NA	[59]

iMOF-1C	85	15 h	7	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	Reusable	[61]
AUBM-1	103.1	3 h	6-9/7.6	NA	Reusable	[94]
MIL-53(Al)	105.6	11 h	6-9/8	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	NA	[11]
MIL-100(Al)	128	12 h	4-11/11	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	NA	[95]
UiO-66	147.7	48 h	1-10/7	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ (pH=2)	NA	[96]
Al-MOF	134	3 min	3-10/7	Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻ etc.	NA	This Work

3.8 Φθορισμομετρικές Τιτλοδοτήσεις Ανίχνευσης

Σε όλα τα πειράματα φθορισμομετρικών τιτλοδοτήσεων, από τα φασματοσκοπικά δεδομένα απόσβεσης, υπολογίστηκαν τα αντίστοιχα όρια ανίχνευσης **LODs** και τα όρια ποσοτικοποίησης **LOQs** για τον εκάστοτε αναλύτη. Στη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν καμπύλες γραμμικής βαθμονόμησης, όπου θεωρείται ότι η απόκριση του οργάνου y συσχετίζεται γραμμικά με την συγκέντρωση x για περιορισμένο εύρος συγκεντρώσεων. Έτσι μπορεί να εκφραστεί με την απλή μορφή $y = a + bx$. Επομένως, τα όρια προσδιορίστηκαν από τις παρακάτω εξισώσεις [97]:

$$\text{LOD} = 3S_a / b \quad (\text{Εξίσωση 3.8})$$

$$\text{LOQ} = 10S_a / b \quad (\text{Εξίσωση 3.9})$$

όπου S_a είναι η μέση τυπική απόκλιση της απόκρισης του οργάνου για το τυφλό δείγμα (χωρίς την προσθήκη αναλύτη) και b είναι η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης (I_o-I συναρτήσεως της συγκέντρωσης). Η μέση τυπική απόκλιση υπολογίστηκε από τον εξής τύπο[98]:

$$S_a = \sqrt{\frac{\sum (F-F_0)^2}{N-1}}$$

(Εξίσωση 3.10)

όπου F_0 και F είναι η ένταση της εκπομπής του εναιωρήματος του **MOF** και ο μέσος όρος των τιμών για το F_0 αντίστοιχα. Ο υπολογισμός των μέσων τυπικών αποκλίσεων πραγματοποιήθηκε για $N=5$ σε όλα τα πειράματα.

Επιπλέον, με σκοπό την ποσοτικοποίηση του φαινομένου της απόσβεσης στα πειράματα ανίχνευσης H_2O και $Cr(VI)$, τα φασματοσκοπικά δεδομένα αναλύθηκαν με την εξίσωση Stern-Volmer. Το μοντέλο αυτό, στη γραμμική του μορφή, περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση[70,99]:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[M]$$

(Εξίσωση 3.11)

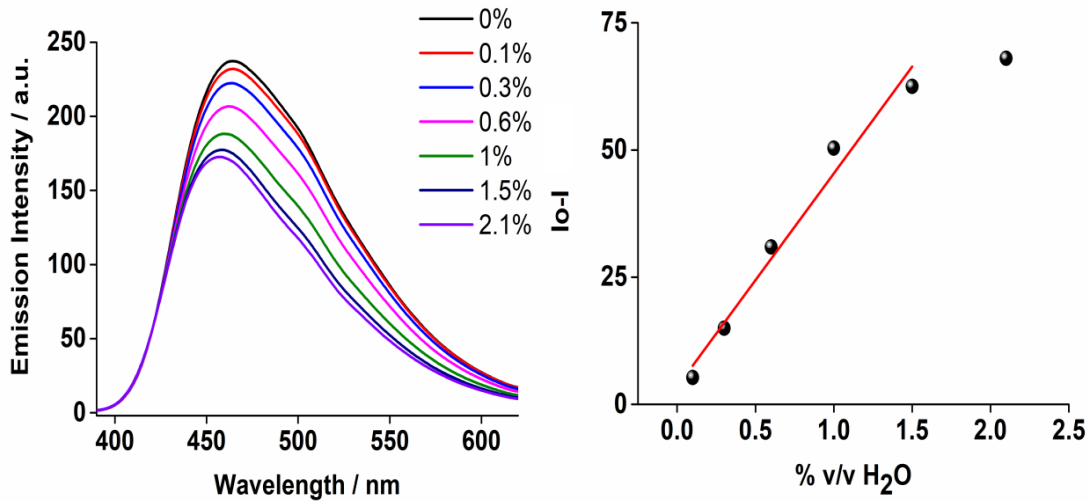
όπου I_0 και I είναι η ένταση φθορισμού του εκάστοτε εναιωρήματος του υλικού πριν και μετά την προσθήκη του αναλύτη αντίστοιχα, K_{SV} είναι η σταθερά απόσβεσης ή σταθερά Stern-Volmer της τιτλοδότησης και $[M]$ η γραμμομοριακή συγκέντρωση του αναλύτη. Η σταθερά K_{SV} υπολογίζεται σε μονάδες M^{-1} και όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της τόσο πιο αποτελεσματικό θεωρείται το φαινόμενο απόσβεσης.

3.8.1 Ανίχνευση Νερού σε Οργανικούς Διαλύτες

Το γεγονός ότι το **Al-MOF** φέρει μια πληθώρα από λειτουργικές ομάδες που μπορεί να κάνουν ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου, το καθιστά ικανό να έχει μεγάλη τάση για απορρόφηση νερού που με τη σειρά του μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές αλλαγές στο φθορισμό του **MOF**. Αυτό μας ώθησε να διερευνήσουμε την ικανότητα φθορισμομετρικής ανίχνευσης νερού του **MOF** σε διάφορους οργανικούς διαλύτες.

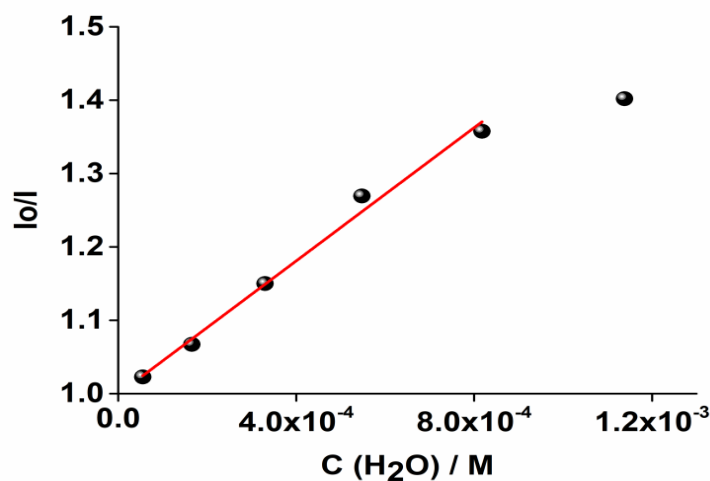
3.8.1.1 Άνυδρο THF

Το πρώτο πείραμα ανίχνευσης νερού σε οργανικούς διαλύτες, ήταν σε ξηρό THF. Η σταδιακή προσθήκη μικροποσοτήτων νερού στο αναδεδυμένο αιώρημα του **Al-MOF** οδήγησε σε απόσβεση της εκπομπής του πλέγματος σε ποσοστό μέχρι και ~29%, για περιεκτικότητα νερού 2.1% v/v. Μετά το σημείο αυτό παρατηρήθηκε μία μερική σταθεροποίηση της εκπομπής με παράλληλη καθίζηση του εναιωρήματος, γεγονός που υποδηλώνει κορεσμό.



Εικόνα 3.69: Αριστερά η αλλαγή στο φάσμα εκπομπής του αναδεδυόμενου εναιωρήματος του **Al-MOF** σε άνυδρο **THF** ($\lambda_{exc}=350$ nm) με τη σταδιακή προσθήκη μικροποσοτήτων νερού (0.1-2.1% v/v) και δεξιά η γραμμική προσομοίωση ενός τμήματος της καμπύλης βαθμονόμησης για τη φθορισμομετρική τιτλοδότηση.

Επομένως, για τον υπολογισμό των **LOD** και **LOQ** συνυπολογίστηκαν μόνο οι πέντε πρώτες προσθήκες, όπου φαίνεται να διατηρείται η γραμμική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του αναλύτη και της εκπομπής του δείγματος. Επίσης, παρατηρήθηκε μία υποχρωμική μετατόπιση του μεγίστου εκπομπής, από τα 464.5 στα 457 nm. Παρ' όλα αυτά στην καμπύλη βαθμονόμησης επιλέχθηκαν οι εντάσεις στα 464.5 nm παρά την μετατόπιση, ώστε να είναι πιο αντιπροσωπευτικά τα αποτελέσματα.

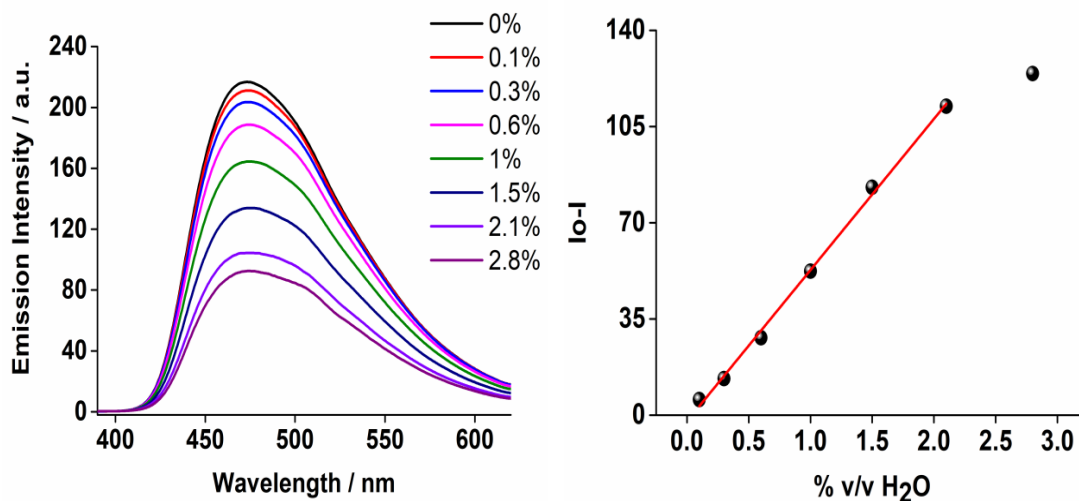


Εικόνα 3.70: Η προσομοίωση των φασματικών δεδομένων απόσβεσης με την εξίσωση Stern-Volmer.

Η απόσβεση που παρατηρείται οφείλεται στο φαινόμενο αυτοαπορρόφησης, όπου ένα μέρος της φωταύγειας που εκπέμπεται μπορεί και απορροφάται από το ίδιο το **Al-MOF** αλλά και στις υψηλές ενέργειες δονήσεων του νερού (δες ενότητα χαρακτηρισμού). Στα φαινόμενα αυτά αποδίδεται και η απόσβεση που παρατηρείται και σε άλλους οργανικούς διαλύτες. Τα LOD και LOQ υπολογίστηκαν σε 0.196 και 0.655% v/v αντίστοιχα, ενώ η σταθερά Stern-Volmer στα 454 M^{-1} . Οι τιμές αυτές, καθώς και ο σχετικά υψηλός συντελεστής γραμμικότητας (πίνακας 3.8) του διαγράμματος Stern-Volmer, υποδηλώνουν την αποτελεσματική απόσβεση του φθορισμού στην οποία οδηγεί η αλληλεπίδραση των μορίων νερού με το πλέγμα.

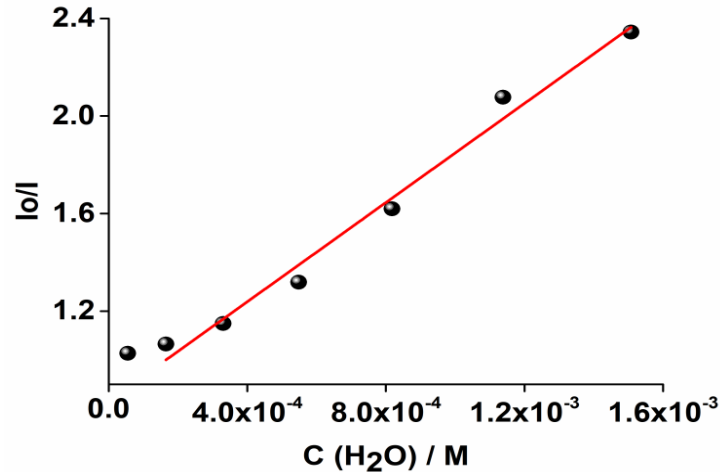
3.8.1.2 Άνυδρο Ακετονιτρίλιο

Στην αντίστοιχη τιτλοδότηση σε άνυδρο ακετονιτρίλιο, το ποσοστό απόσβεσης έφτασε το ~57% σε σχέση με την αρχική εκπομπή του τυφλού δείγματος. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση του άνυδρου THF, έτσι και εδώ, παρατηρήθηκε καθίζηση του εναιωρήματος στα 56 μL (2.8% v/v) συνολικού προστιθέμενου όγκου νερού, που συνοδεύτηκε και από παράλληλη αύξηση του θορύβου στο καταγραφόμενο σήμα. Το μέγιστο της εκπομπής καταγράφηκε στα 473 nm και δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική μετατόπιση κατά τη διάρκεια της τιτλοδότησης. Στη συνέχεια παρατίθενται τα φάσματα εκπομπής για την τιτλοδότηση και η καμπύλη βαθμονόμησης.



Εικόνα 3.71: Αριστερά τα φάσματα εκπομπής του αναδεδυμένου εναιωρήματος του **Al-MOF** σε άνυδρο CH_3CN ($\lambda_{exc}=350 \text{ nm}$) με την σταδιακή προσθήκη μικροποσοτήτων νερού (0.1-2.8% v/v) και δεξιά η καμπύλη βαθμονόμησης για εύρος περιεκτικότητας που διατηρείται η γραμμική συσχέτιση.

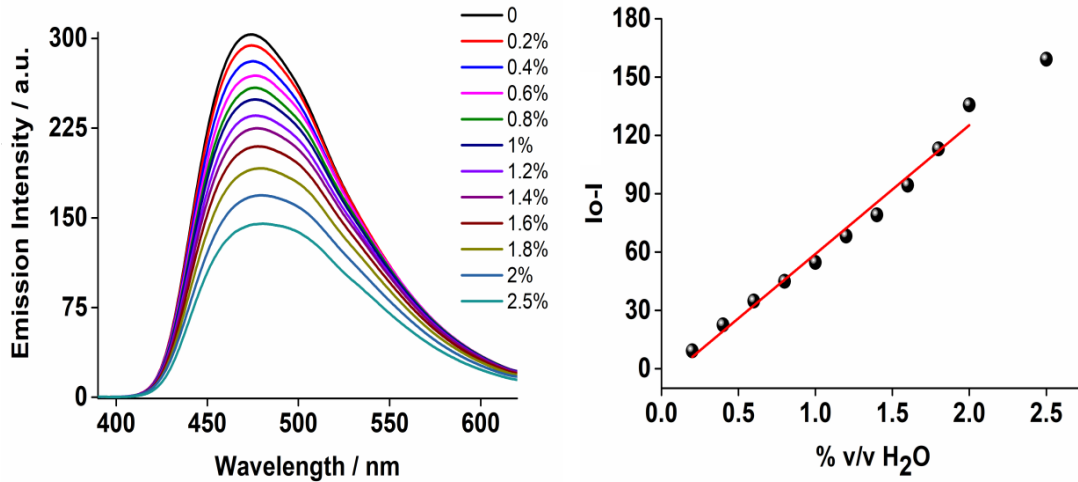
Η παρατηρούμενη απόσβεση κατέστη ισχυρότερη σε σύγκριση με την προηγούμενη τιτλοδότηση, αποτέλεσμα το οποίο επιβεβαιώνεται και από την τιμή της σταθεράς $K_{SV} = 1016 \text{ M}^{-1}$. Παρά το γεγονός αυτό, τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης παρουσίασαν σχετικά μεγαλύτερες τιμές, 0.245 και 0.818% v/v αντίστοιχα, λόγω της υψηλότερης μέσης τυπικής απόκλισης του τυφλού δείγματος (πίνακας 3.8).



Εικόνα 3.72: Το διάγραμμα Stern-Volmer για την τιτλοδότηση νερού σε ξηρό CH_3CN .

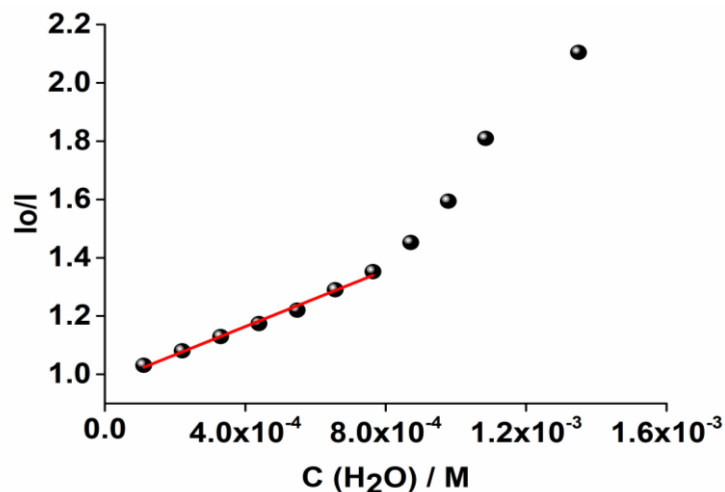
3.8.1.3 Άνυδρη Αιθανόλη

Η μελέτη ανίχνευσης νερού σε οργανικούς διαλύτες ολοκληρώθηκε με την τιτλοδότηση σε άνυδρη EtOH. Στην περίπτωση αυτή λοιπόν, παρατηρήθηκαν οι χαμηλότερες τιμές LOD και LOQ, 0.181 και 0.603% v/v αντίστοιχα. Τα φάσματα καταγράφηκαν μετά από διέγερση στα 350 nm και παρατηρήθηκε μία βαθοχρωμική μετατόπιση στο μέγιστο της εκπομπής του δείγματος από τα 474 στα 480 nm. Το ποσοστό απόσβεσης που παρατηρήθηκε προσέγγισε το 52% και αντιστοιχεί συνολικά σε 50 μL νερού εντός του εναιωρήματος **AI-MOF**. Μετά το σημείο αυτό (2.5% v/v) η τιτλοδότηση έλαβε τέλος καθώς υπήρξε αποσταθεροποίηση του εναιωρήματος και δεν διατηρείται πλέον η γραμμική συσχέτιση μεταξύ του σήματος και της περιεκτικότητας του αναλύτη. Πρέπει να αναφερθεί πως η άνυδρη EtOH αποδείχθηκε εξαιρετικά ευαίσθητη στην υγρασία και για το λόγο αυτό οι προσθήκες έγιναν όσο το δυνατόν γρηγορότερα. Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων με το μοντέλο Stern-Volmer, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.73, πραγματοποιήθηκε όσον αφορά τις επτά πρώτες προσθήκες και η τιμή της σταθερά K_{SV} υπολογίστηκε στα 483 M^{-1} .



Εικόνα 3.73: Αριστερά η αλλαγή στο φάσμα εκπομπής του αναδεδυόμενου εναιωρήματος του AI-MOF σε άνυδρη EtOH ($\lambda_{exc}=350$ nm) με τη σταδιακή προσθήκη μικροποσοτήτων νερού (0.2-2.5% v/v) και δεξιά η γραμμική προσομοίωση ενός τμήματος της καμπύλης βαθμονόμησης για τη φθορισμομετρική τιτλοδότηση.

Το φαινόμενο απόσβεσης δικαιολογείται όπως στις προαναφερθείσες τιτλοδοτήσεις. Στην συνέχεια παρατίθεται ένας συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές όλων των συντελεστών και των σταθερών που προέκυψαν από τις φθορισμομετρικές τιτλοδοτήσεις ανίχνευσης νερού καθώς και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης του αναλύτη.



Εικόνα 3.74: Η προσομοίωση ενός τμήματος των φασματικών δεδομένων της τιτλοδότησης σε άνυδρη EtOH, με την εξίσωση Stern-Volmer.

Πίνακας 3.8: Οι τιμές των μέσων τυπικών αποκλίσεων του αρχικού εναιωρήματος, LOD και LOQ και τα δεδομένα γραμμικής προσαρμογής της καμπύλης βαθμονόμησης και της εξίσωσης Stern-Volmer για την ανίχνευση νερού σε οργανικούς διαλύτες.

	Blank	Calibration Curve				Stern-Volmer	
Ion	SD	Slope	R ²	LOD (v/v %)	LOQ (v/v %)	R ²	K _{SV} M ⁻¹
THF	2.75	41.95	0.97	0.196	0.655	0.99	454
CH ₃ CN	4.5	54.98	0.99	0.245	0.818	0.98	1016
EtOH	4	66.2	0.98	0.181	0.603	0.99	483

3.8.2 Ανίχνευση Cr(VI) σε Υδατικά Δείγματα

Η διερεύνηση των ιδιοτήτων ανίχνευσης του AI-MOF συνεχίστηκε με την μελέτη για τον φθορισμομετρικό προσδιορισμό Cr⁶⁺ σε υδατικά δείγματα. Όλα τα εναιωρήματα παρασκευάστηκαν από απιονισμένο νερό με την πορεία που έχει προαναφερθεί στο πειραματικό μέρος. Για την περαιτέρω σταθεροποίηση του εναιωρήματος έλαβε χώρα οξύνιση σε pH~2 με σκοπό την ενίσχυση των απώσεων μεταξύ ισχυρά φορτισμένων σωματιδίων που οδηγεί σε αποφυγή συσσωμάτωσής τους και σταθεροποίηση του αιωρήματος. Τα διαλύματα Cr(VI) που χρησιμοποιήθηκαν στις τιτλοδοτήσεις είχαν αρχική συγκέντρωση ~3ppm. Επίσης, ένας σημαντικός παράγοντας που έπρεπε να ληφθεί υπόψη στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων, ήταν το φαινόμενο «εσωτερικού φίλτρου» ή inner filter effect. Αυτό το φαινόμενο υφίσταται όταν ο αναλύτης απορροφά ένα μέρος της ακτινοβολίας διέγερσης, με αποτέλεσμα η παρατηρούμενη ένταση να μην είναι και η πραγματική. Η εφαρμογή ενός διορθωτικού παράγοντα ήταν απαραίτητη καθώς το μέγιστο απορρόφησης για τα Cr₂O₇²⁻ (όξινο εναιώρημα pH<3, ότι Cr(VI) προστίθεται μετατρέπεται σε Cr₂O₇²⁻) είναι στα 350 nm, μήκος κύματος όπου έγινε η διέγερση για όλα τα πειράματα τιτλοδότησης Cr(VI). Έτσι, εφαρμόστηκε ο εξής τύπος[31]:

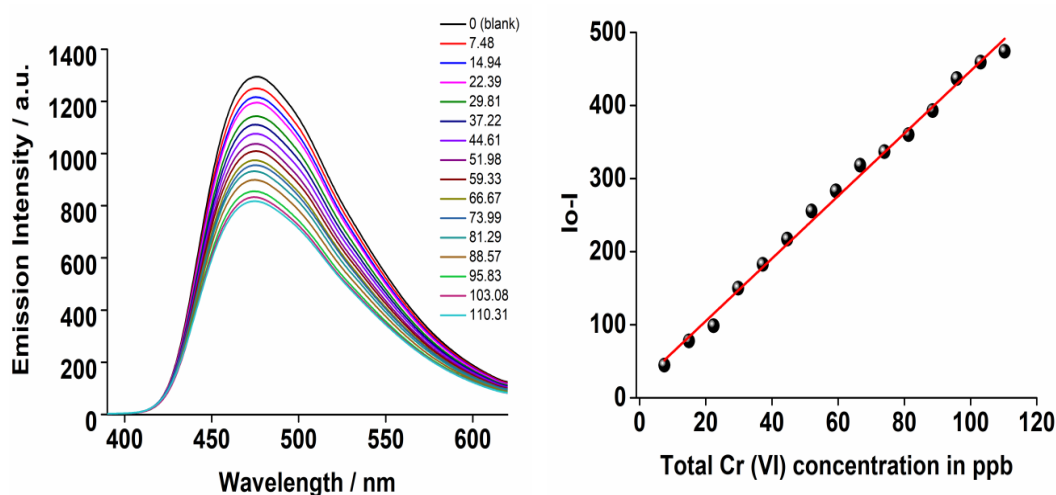
$$I_{\text{corr}} = I_{\text{obs}} 10^{(\varepsilon_{\text{ex}} + \varepsilon_{\text{em}})cl/2} \quad (\text{Εξίσωση 3.12})$$

Όπου ε_{ex} και ε_{em} οι συντελεστές γραμμομοριακής απορροφητικότητας των Cr₂O₇²⁻ για τα μήκη κύματος διέγερσης και εκπομπής αντίστοιχα, c η γραμμομοριακή συγκέντρωση του αναλύτη και l το μήκος της οπτικής διαδρομής. I_{corr} είναι η ένταση μετά την εφαρμογή του διορθωτικού παράγοντα η οποία χρησιμοποιήθηκε στις

καμπύλες βαθμονόμησης αλλά και στην εξίσωση Stern-Volmer, ενώ I_{obs} η τιμή του σήματος που καταγράφει το φθορισμόμετρο. Η τιμές των ε_{ex} και ε_{em} ήταν σταθερές στα $3300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ και $250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ για τα 350 και 476 nm αντίστοιχα.

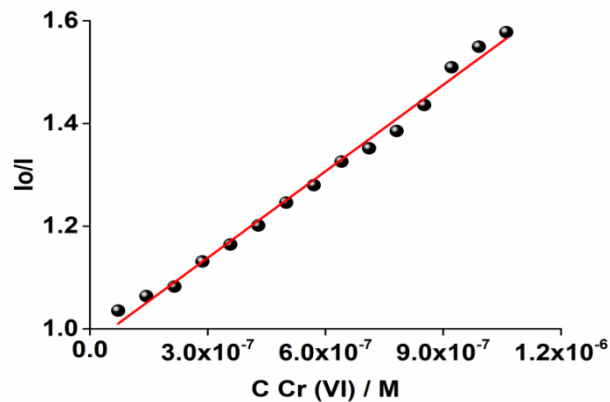
3.8.2.1 Απιονισμένο Νερό

Η διερεύνηση του **Al-MOF** ως αισθητήρα ανίχνευσης Cr(VI) σε υδατικά δείγματα, πραγματοποιήθηκε αρχικά με την προσθήκη ποσοτήτων από ένα διαλύμα διχρωμικών pH~3, σε απιονισμένο νερό, στο εναιώρημα του υλικού. Η προστιθέμενη δόση ήταν στα 7,5 ppb Cr(VI) και για τον υπολογισμό της αυξανόμενης συγκέντρωσης Cr(VI) λήφθηκε υπόψη και η αραίωση. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.74 η αύξηση της συγκέντρωσης χρωμίου επιφέρει μία έντονη απόσβεση στη φωταύγεια του αρχικού δείγματος. Το ποσοστό απόσβεσης προσεγγίζει το 37% στα 110 ppb. Πέραν αυτής της συγκέντρωσης, παρατηρείται απώλεια γραμμικότητας και μία τάση σταθεροποίησης του σήματος γεγονός που υποδεικνύει τον κορεσμό της επιφάνειας του **Al-MOF**. Η ανάλυση της καμπύλης βαθμονόμησης (0-110 ppb) επέτρεψε τον προσδιορισμό των LOD και LOQ στα 12.22 και 40.75 ppb αντίστοιχα. Αμφότερα, βρίσκονται κάτω από τα αποδεκτά επίπεδα στο πόσιμο νερό καθιστώντας το **Al-MOF** ένα εξαιρετικό αισθητήρα ανίχνευσης. Τέλος, η προσομοίωση των δεδομένων με την εξίσωση Stern-Volmer είχε ως αποτέλεσμα ένα εξαιρετικά υψηλό συντελεστή $K_{SV} = 5.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$.



Εικόνα 3.75: Αριστερά η φθορισμομετρική τιτλοδότηση εναιωρήματος του **Al-MOF** σε pH~2 ($\lambda_{exc}=350 \text{ nm}$) με τη σταδιακή προσθήκη διαλύματος $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \sim 0.029 \text{ mM}$, με τους αναγραφόμενους αριθμούς να αντιστοιχούν στην συνολική προστιθέμενη ποσότητα

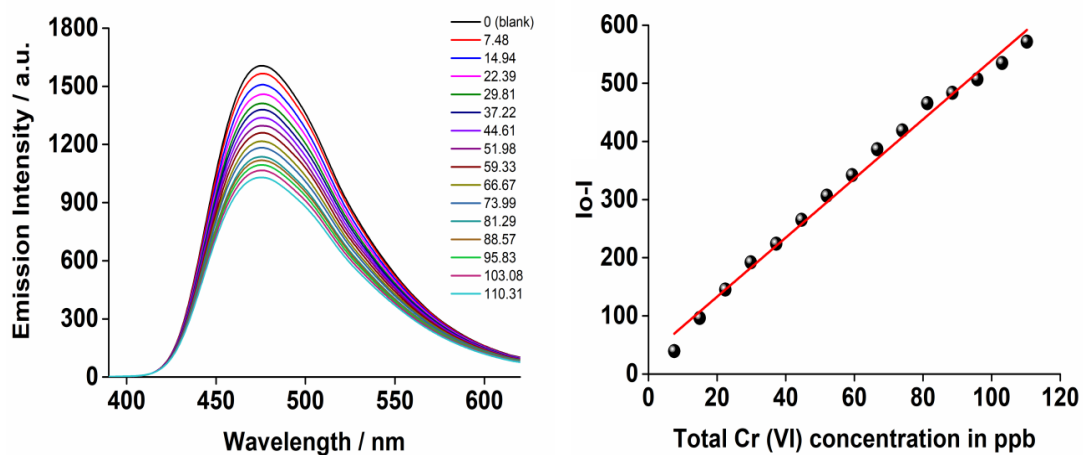
Cr(VI) σε ppm και δεξιά η γραμμική προσομοίωση της καμπύλης βαθμονόμησης για τη φθορισμομετρική τιτλοδότηση.



Εικόνα 3.76: Το διάγραμμα Stern-Volmer για την φθορισμομετρική τιτλοδότηση ανίχνευσης με την προσθήκη διαλύματος Cr(VI) σε απιονισμένο νερό, στο εναιώρημα του Al-MOF.

3.8.2.2 Φυσικό Μεταλλικό Νερό, Θαλασσινό Νερό και Νερό Λίμνης

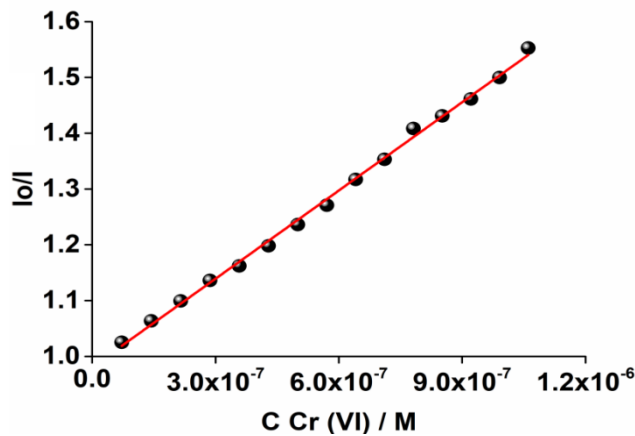
Με σκοπό την περαιτέρω αξιολόγηση της ικανότητας ανίχνευσης Cr(VI) του υλικού πραγματοποιήθηκαν πειράματα με δείγματα νερού που προσομοιάζουν καλύτερα τις περιβαλλοντικές συνθήκες όπου και μπορεί να υπάρξει ο συγκεκριμένος ρύπος. Έτσι, παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης ~3 ppm Cr(VI) pH > 7, με δείγματα από εμφιαλωμένο νερό, θαλασσινό νερό και νερό της λίμνης των Ιωαννίνων.



Εικόνα 3.77: Αριστερά η φθορισμομετρική τιτλοδότηση εναιωρήματος του Al-MOF σε pH~2 ($\lambda_{exc}=350$ nm) με τη σταδιακή προσθήκη διαλύματος Cr(VI) ~3000 ppb σε εμφιαλωμένο νερό (244 ppm HCO_3^- , 4.29 ppm Cl^- , 1.93 ppm NO_3^- και 9.16 ppm

SO_4^{2-}), με συνολική προστιθέμενη ποσότητα 0-110 ppb και δεξιά η γραμμική προσομοίωση της καμπύλης βαθμονόμησης για τη φθορισμομετρική τιτλοδότηση.

Όσον αφορά την τιτλοδότηση με μεταλλικό νερό, τόσο το διάγραμμα Stern-Volmer όσο και η καμπύλη αναφοράς προσομοιάστηκαν μέχρι τη συγκέντρωση των 110 ppb, καθώς στην συνέχεια παρατηρήθηκε μια σταδιακή σταθεροποίηση του εκπεμπόμενου σήματος. Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης βρέθηκαν στα 8.35 και 27.85 ppb αντίστοιχα.

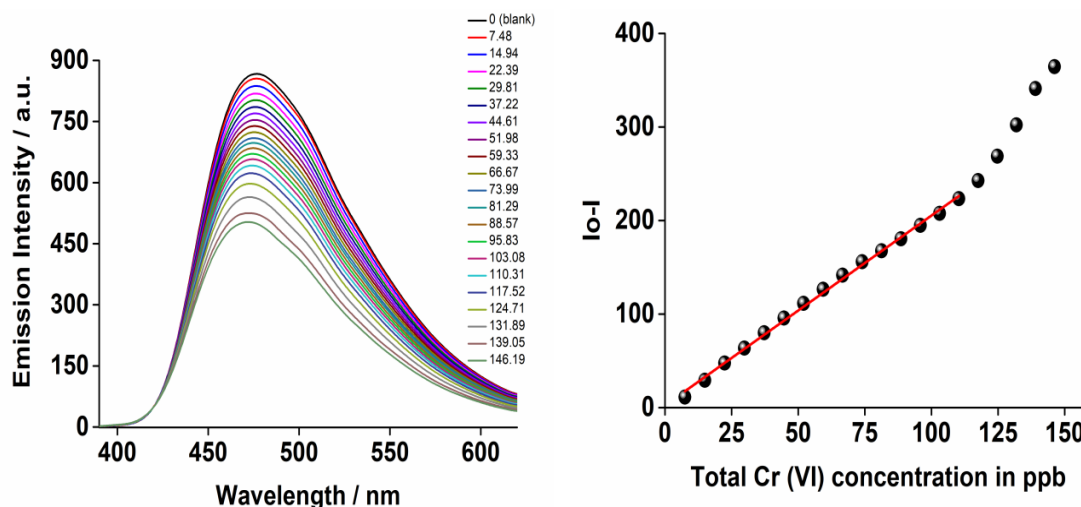


Εικόνα 3.78: Το διάγραμμα Stern-Volmer για τη φθορισμομετρική τιτλοδότηση ανίχνευσης με την προσθήκη διαλύματος Cr(VI) σε φυσικό μεταλλικό νερό.

Οι τιμές αυτές είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες της προηγούμενης τιτλοδότησης, γεγονός που οφείλεται στη χαμηλότερη μέση τυπική απόκλιση της εκπομπής του τυφλού δείγματος αλλά και πιθανά στη δράση των SO_4^{2-} που μπορεί να ενισχύσουν το φαινόμενο απόσβεσης. Σε κάθε περίπτωση παρατηρείται μία ενίσχυση της αποτελεσματικότητας του **Al-MOF** ως αισθητήρα, παρά την παρουσία παρεμποδιστικών ιόντων. Όσον αφορά την σταθερά K_{SV} αυτή διατηρήθηκε σε πολύ υψηλά επίπεδα και υπολογίστηκε στις $5.3 \times 10^5 M^{-1}$.

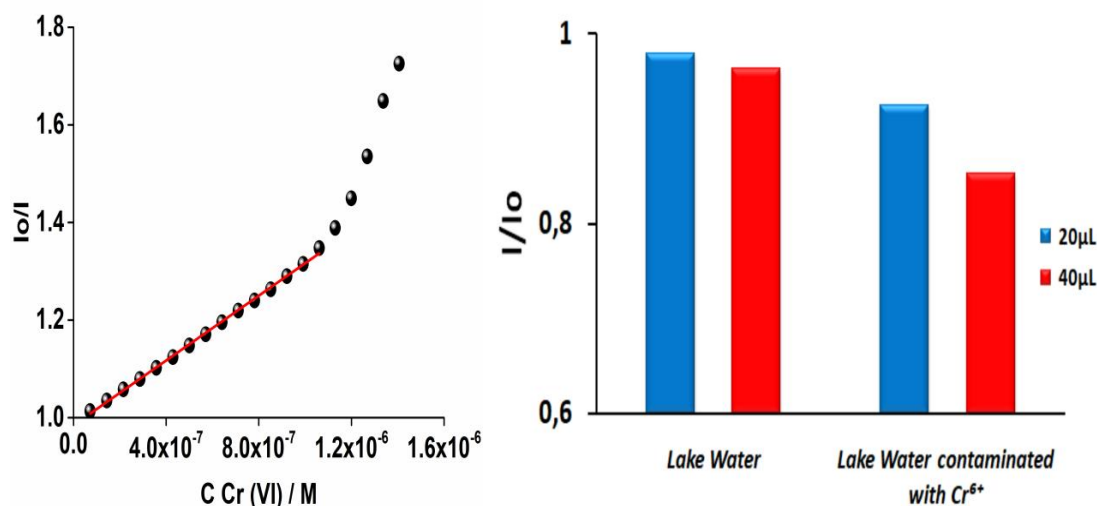
Στη συνέχεια, έλαβαν χώρα οι τιτλοδοτήσεις με διαλύματα Cr(VI) σε θαλασσινό νερό και νερό λίμνης. Αρχικά, στο νερό λίμνης παρατηρήθηκε το μικρότερο ποσοστό απόσβεσης ~26% (110 ppb) σε σύγκριση με τις υπόλοιπες τιτλοδοτήσεις. Η απόκριση του οργάνου και η συγκέντρωση του αναλύτη διατηρούν τη γραμμική τους συσχέτιση μέχρι τα 110 ppb. Έπειτα, σε αντίθεση με τις προηγούμενες μελέτες παρατηρείται απότομη ενίσχυση της απόσβεσης του δείγματος ώσπου το εναιώρημα καταβυθίζεται.

Τα LOD και LOQ υπολογίστηκαν στα 17.17 και 57.24 ppb ενώ η σταθερά K_{SV} της τιτλοδότησης μειώθηκε κατά πολύ στις $3.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$.



Εικόνα 3.79: Αριστερά τα φάσματα εκπομπής του αναδεδόμενου εναιωρήματος του *Al-MOF* σε $\text{pH} \sim 2$ ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$) με την σταδιακή προσθήκη διαλύματος Cr(VI) $\sim 3000 \text{ ppb}$ σε δείγμα νερού λίμνης (0-146.2 ppb) και δεξιά η γραμμική προσομοίωση ενός τμήματος της καμπύλης βαθμονόμησης για τη φθορισμομετρική τιτλοδότηση.

Οι παραπάνω τιμές υποδηλώνουν πως η απόδοση του αισθητήρα μειώνεται αισθητά από τα επιπλέον ανόργανα/οργανικά συστατικά που υπάρχουν στο δείγμα. Παρ' όλα αυτά το όριο ανίχνευσης παραμένει κάτω από τα αποδεκτά όρια Cr(VI) .

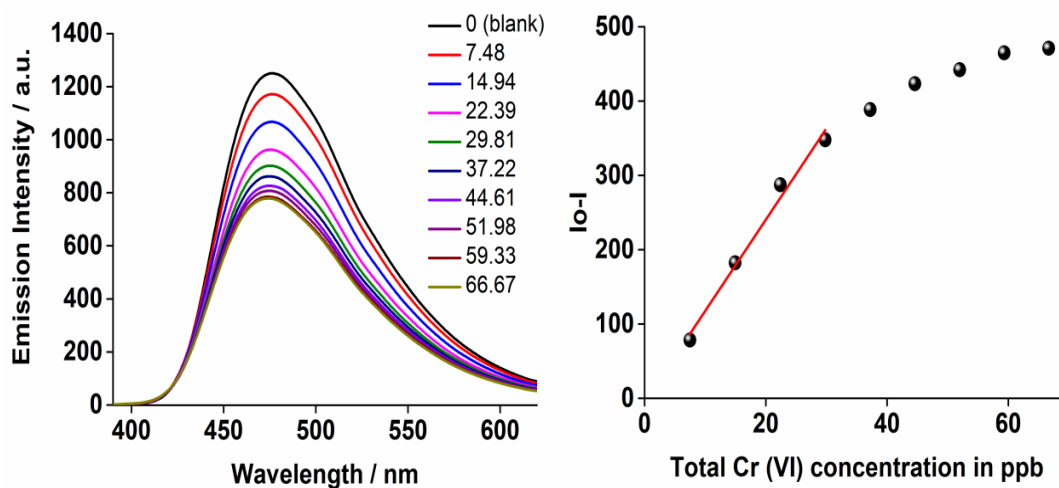


Εικόνα 3.80: Αριστερά η προσομοίωση ενός τμήματος των δεδομένων της τιτλοδότησης σε νερό λίμνης, με την εξίσωση Stern-Volmer και δεξιά το γράφημα με την αναλογία των εντάσεων I/I_0 το οποίο υποδεικνύει την επίδραση που έχει η

παρουσία του Cr (VI) στην απόσβεση σε σύγκριση με νερό λίμνης χωρίς επιμόλυνση (όπως λήφθηκε), για προστιθέμενους όγκους των 20 και 40 μL .

Τέλος, διεξήχθησαν πειράματα με νερό λίμνης χωρίς επιμόλυνση στο ελαιώρημα του **Al-MOF** με σκοπό την αξιολόγηση της επίδρασης των συστατικών τα οποία εμπεριέχονται στο δείγμα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ελάχιστη μείωση στην ένταση της φωταύγειας, ποσοστά 2 και 3.7% για 20 και 40 μL προστιθέμενου όγκου. Τα αντίστοιχα ποσοστά απόσβεσης για τους ίδιους όγκους νερού λίμνης που περιείχαν περίπου 30 και 60 ppb Cr(VI) αντίστοιχα, υπολογίστηκαν στο 7.5 και 14.8% (Εικόνα 3.79). Επομένως, η απόσβεση που παρατηρείται οφείλεται κατά κύριο λόγο στο Cr(VI).

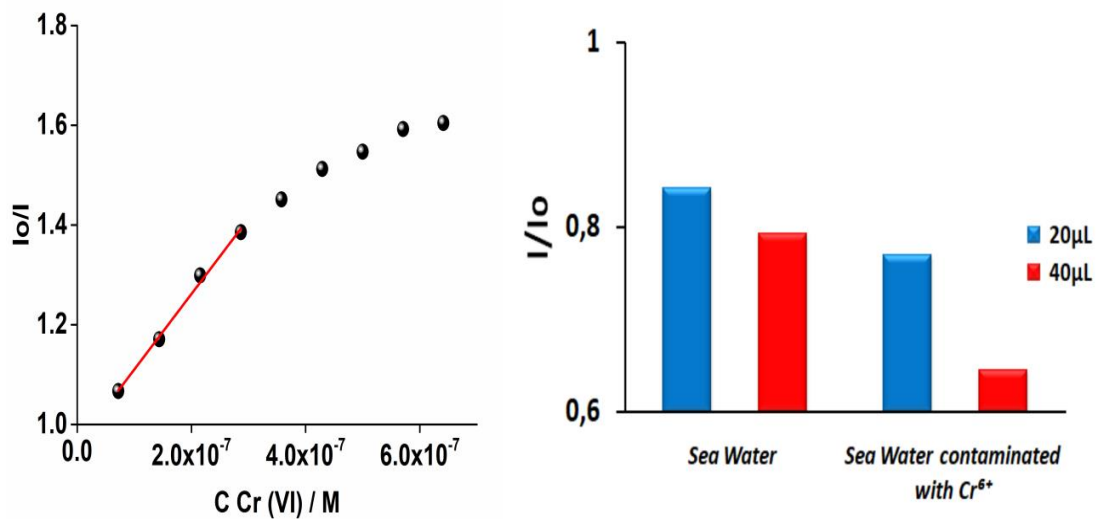
Η τελευταία τιτλοδότηση που πραγματοποιήθηκε ήταν αυτή με διάλυμα Cr(VI) ~ 3 ppm σε δείγμα θαλασσινού νερού. Στη μελέτη αυτή καταγράφηκε συγκριτικά το πιο ισχυρό φαινόμενο απόσβεσης με ποσοστό $\sim 28\%$ για συγκέντρωση μόλις στα 30 ppb. Όπως φαίνεται και στα φάσματα εκπομπής του αναδεδυόμενου ελαιωρήματος (Εικόνα 3.80) στις τρεις πρώτες προσθήκες παρατηρείται πολύ ισχυρή απόσβεση και στη συνέχεια αρχίζει μία σταδιακή σταθεροποίηση μέχρι τη συγκέντρωση των 67.5 ppb. Για τον προσδιορισμό των LOD και LOQ πραγματοποιήθηκε γραμμική προσομοίωση μόνο των τεσσάρων πρώτων σημείων, με τις τιμές τους στα 3.85 και 12.84 ppb αντίστοιχα.



Εικόνα 3.81: Αριστερά τα φάσματα εκπομπής του αναδεδυόμενου ελαιωρήματος του **Al-MOF** σε $\text{pH} \sim 2$ ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$) με τη σταδιακή προσθήκη μικροποσοτήτων διαλύματος Cr(VI) $\sim 3000 \text{ ppb}$ σε θαλασσινό νερό (0-66.69 ppb) και δεξιά η γραμμική

προσομοίωση ενός τμήματος της καμπύλης βαθμονόμησης για τη φθορισμομετρική τιτλοδότηση.

Τα συγκεκριμένα όρια, αν και εξαιρετικά μικρά είναι πλασματικά, καθώς η απόσβεση δεν συμβαίνει αποκλειστικά λόγω της ύπαρξης του Cr(VI). Αυτό επιβεβαιώθηκε και από μεμονωμένες προσθήκες, μη επιμολυσμένου θαλασσινού, νερού στο εναιώρημα, για όγκους 20 και 40 μL , όπου παρατηρήθηκε ισχυρή απόσβεση 15.7 και 22.9% αντίστοιχα.



Εικόνα 3.82: Αριστερά η προσομοίωση ενός τμήματος των δεδομένων της τιτλοδότησης σε θαλασσινό νερό, με την εξίσωση Stern-Volmer και δεξιά το γράφημα με την αναλογία των εντάσεων I/I_0 το οποίο δείχνει την επίδραση που έχει η παρουσία του Cr (VI) στο φαινόμενο της απόσβεσης σε σύγκριση με το μη επιμολυσμένο νερό θάλασσας, για προστιθέμενους όγκους των 20 και 40 μL (περίπου 30 και 60 $\mu\text{g/L}$ Cr(VI) αντίστοιχα).

Τα ποσοστά απόσβεσης για τους ίδιους προστιθέμενους όγκους σε θαλασσινό νερό επιμολυσμένο με Cr(VI) έφτασαν στο 27.9 και 37.3 %. Επομένως αν και το θαλασσινό νερό λόγω της σύστασής του μειώνει το καταγραφόμενο σήμα, η μείωση του σήματος είναι πολύ μεγαλύτερη παρουσία του Cr (VI) (1.6-1.8 φορές συγκριτικά με το θαλασσινό νερό), το οποίο ενισχύει κατά πολύ την απόσβεση. Τέλος, η σταθερά K_{SV} αυξήθηκε κατά μία τάξη μεγέθους στις $1.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$, όντας όμως και αυτή μη αντιπροσωπευτική για την τιτλοδότηση αυτή.

Πίνακας 3.9: Οι τιμές των μέσων τυπικών αποκλίσεων του αρχικού αιωρήματος, LOD και LOQ και τα δεδομένα γραμμικής προσαρμογής της καμπύλης βαθμονόμησης και της εξίσωσης Stern-Volmer στις τιτλοδοτήσεις ανίχνευσης Cr(VI).

Cr(VI) solution in	Blank	Calibration Curve				Stern-Volmer	
	SD	Slope	R ²	LOD (ppb)	LOQ (ppb)	R ²	K _{SV} M ⁻¹
Deionized Water	17.4	4.28	0.99	12.22	40.75	0.99	5.6 x 10 ⁵
Bottled Water	14.15	5.08	0.99	8.35	27.85	0.99	5.3 x 10 ⁵
Lake Water	11.62	2.03	0.99	17.17	57.24	0.99	3.3 x 10 ⁵
Sea Water	15.76	12.28	0.98	3.85	12.84	0.99	1.5 x 10 ⁶

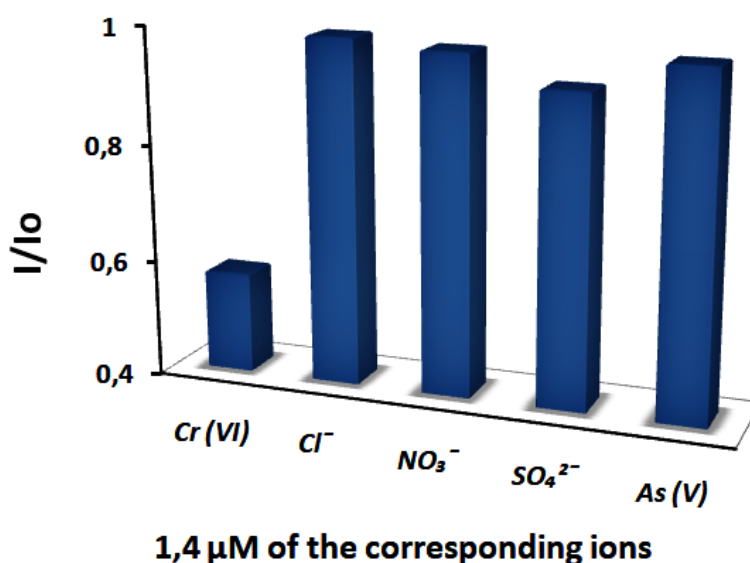
3.8.3 Τιτλοδοτήσεις με Ανταγωνιστικά Ιόντα και As (V)

Αποσκοπώντας στην περαιτέρω διερεύνηση της επίδρασης των ανταγωνιστικών ιόντων στην απόσβεση, διεξήχθησαν πειράματα τιτλοδοτήσεων με την προσθήκη μεμονωμένων διαλυμάτων ανταγωνιστικών ιόντων (Cl⁻ 0.29 mM, NO₃⁻ 0.17 mM και SO₄²⁻ 0.094 mM). Η συγκέντρωση των ιόντων στο εναιώρημα ρυθμίστηκε με προστιθέμενη δόση 30 ppb. Επίσης διεξήχθη τιτλοδότηση και για As(V) με 60 ppb προστιθέμενη ποσότητα. Όλα τα διαλύματα ανιόντων παρασκευάστηκαν σε απιονισμένο νερό ενώ το εναιώρημα του **Al-MOF** οξυνίστηκε και πάλι μέχρι pH~2. Για λόγους συντομίας, στον πίνακα 3.10 που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικά μόνο τα αποτελέσματα προσομοίωσης της καμπύλης βαθμονόμησης και της εξίσωσης Stern-Volmer. Όπως φαίνεται στις τιμές των ορίων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης αλλά και της σταθεράς Stern-Volmer, τα ιόντα Cl⁻ NO₃⁻ και As(V) έχουν σχεδόν μηδενική επίδραση στην φωταύγεια συγκριτικά με το Cr(VI). Αντιθέτως, τα SO₄²⁻ αποδυναμώνουν σε κάποιο βαθμό τη φωταύγεια, γεγονός που συμβαδίζει και με τα χαμηλότερα όρια που παρατηρήθηκαν στην τιτλοδότηση με φυσικό μεταλλικό νερό.

Πίνακας 3.10: Οι τιμές των μέσων τυπικών αποκλίσεων του αρχικού αιωρήματος, LOD και LOQ και τα δεδομένα γραμμικής προσαρμογής της καμπύλης βαθμονόμησης και της εξίσωσης Stern-Volmer για τις τιτλοδοτήσεις προσδιορισμού NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} και As(V) .

Ion	Blank	Calibration Curve				Stern-Volmer	
	SD	Slope	R^2	LOD (ppb)	LOQ (ppb)	R^2	$K_{SV} M^{-1}$
NO_3^-	14.92	0.5	0.99	89.52	298.4	0.99	2.1×10^4
Cl^-	14.38	0.47	0.99	93.78	312.6	0.99	1.2×10^4
SO_4^{2-}	14.48	0.76	0.98	57.16	190.5	0.97	5.1×10^4
HAsO_4^{2-}	13.9	0.19	0.99	224.3	747.7	0.99	1.4×10^4

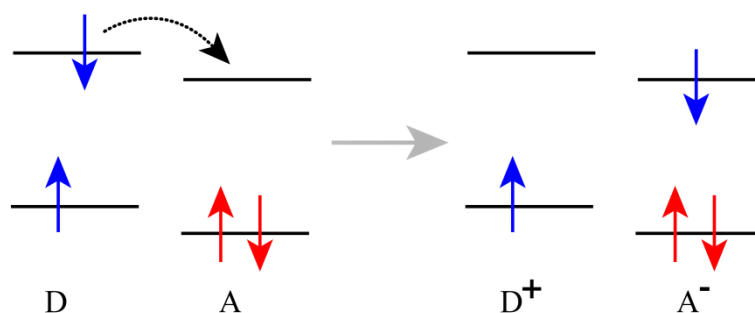
Τέλος για την καλύτερη κατανόηση της επίδρασης των τεσσάρων αυτών ιόντων στην απόσβεση σε σύγκριση με το χρώμιο, παρατίθεται ένα διάγραμμα I/I_0 συναρτήσει της ίδιας συγκέντρωσης (1.4 μM) του κάθε ιόντος στο εναιώρημα του **Al-MOF**. Όλα τα διαλύματα παρασκευάστηκαν σε απεσταγμένο νερό.



Εικόνα 3.83: Διάγραμμα της αναλογίας των εντάσεων I/I_0 το οποίο δείχνει την επίδραση που έχουν τα διάφορα ιόντα στο φθορισμό του **Al-MOF** συγκριτικά με το Cr(VI) , για την ίδια τιμή συγκέντρωσης στο εναιώρημα.

3.9 Προτεινόμενος Μηχανισμός Απόσβεσης για το Cr(VI)

Η παρατηρούμενη απόσβεση στις τιτλοδοτήσεις ανίχνευσης οφείλεται σε αλληλεπίδραση του Cr(VI) με το AI-MOF και σε μεταφορά ενέργειας μέσω του μηχανισμού PET (Photoinduced Electron Transfer). Το φαινόμενο PET περιγράφει την διεργασία μεταφοράς ηλεκτρονίων (ενέργειας) από μία διεγερμένη κατάσταση, όπου ένα διεγερμένο ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από το άτομο δότη ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο άτομο δέκτη ηλεκτρονιακής πυκνότητας (Εικόνα 3.83). Άρα, υφίσταται μία οξειδοαναγωγική αντίδραση στη διεγερμένη κατάσταση μέσω φωτός.



Εικόνα 3.84: Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας PET (όπου D είναι ο δότης ηλεκτρονιακής πυκνότητας και A είναι ο δέκτης ηλεκτρονιακής πυκνότητας).

Η απόσβεση στην φωταύγεια του AI-MOF συμβαίνει λόγω μεταφοράς διεγερμένων ηλεκτρονίων από τον υποκαταστάτη (δότη) σε παραπλήσιας ενέργειας άδεια τροχιακά του δέκτη, δηλαδή των ανιόντων Cr(VI) και από εκεί τα ηλεκτρόνια επιστρέφουν σε τροχιακά HOMO του δότη μέσω μιας μη ακτινοβόλου διεργασίας. Αυτό έχει ως λογικό αποτέλεσμα τη μείωση του αναμενομένου φθορισμού που θα οφειλόταν σε $\pi-\pi^*$ μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων του υποκαταστάτη.

3.10 Σύγκριση του AI-MOF ως Αισθητήρα Ανίχνευσης H₂O/Cr(VI) με Άλλους Αισθητήρες Ανίχνευσης Βασισμένους σε MOFs στη Βιβλιογραφία.

Όσον αφορά το AI-MOF ως αισθητήρα ανίχνευσης Cr(VI), φαίνεται πως υπερσχύει των περισσότερων υλικών που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία μέχρι στιγμής με πολύ χαμηλότερα όρια ανίχνευσης (σαφώς κάτω από τα αποδεκτά όρια Cr(VI)) και πολύ υψηλές σταθερές K_{sv} , υποδηλώνοντας την εξαιρετική του ευαισθησία. Το συγκεκριμένο υλικό είναι ικανό να ανιχνεύσει πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις Cr(VI)

ακόμα και σε πραγματικά δείγματα όπως νερό λίμνης, θάλασσας και εμφιαλωμένο νερό. Παρόμοια δυνατότητα διαθέτει μόνο ένα ακόμη υλικό (MOR-2), καθώς για τα υπόλοιπα **MOFs** δεν έχουν πραγματοποιηθεί αντίστοιχες μελέτες. Αυτό το χαρακτηριστικό σε συνδυασμό με την καλή εκλεκτικότητα του **Al-MOF**, το καθιστούν ως ένα υποψήφιο αισθητήρα για την ανίχνευση Cr(VI) σε πραγματικά δείγματα αποβλήτων. Ικανοποιητικά αποτελέσματα προέκυψαν και από τα πειράματα ανίχνευσης νερού, με τις τιμές LOD σε τρεις διαφορετικούς άνυδρους διαλύτες να κυμαίνονται σε παρόμοια πλαίσια με αυτά στη βιβλιογραφία.

Πίνακας 3.11: Επιλεγμένα χαρακτηριστικά των **MOFs** που έχουν μελετηθεί για την ανίχνευση Cr(VI) σε απιονισμένο νερό και σε πραγματικά δείγματα, συγκριτικά με το **Al-MOF** (NA: not available).

MOF Sensor	LOD (ppb Cr(VI))	Selectivity vs.	Mechanism	$K_{sv} \text{ M}^{-1} \text{ Cr(VI)}$	Ref.
MONT-1	19.8	Various comp. ions	PET (quenching)	9.85×10^3	[68]
NU-1000	187.16	Various comp. ions	PET (quenching)	6.68×10^3	[70]
NH ₂ -Zn-MOF	405.5 (in DMF)	Various comp. ions	PET (quenching)	3.79×10^3	[100]
Eu-MOF-1	654	Various comp. ions	Fluorescence Quenching	2.86×10^3	[101]
Zn(II)-MOF	415.9	Various comp. ions	PET (quenching)	4.5×10^6	[102]
MOR-2	4 ^a , 6 ^b , 35 ^c	SO ₄ ²⁻	PET (quenching)	NA	[9]
Al-MOF	12.2 ^a , 8.35 ^d , 17.17 ^e , 3.85 ^f	Various comp. ions	PET (quenching)	5.6 × 10 ⁵ ^a 5.3 × 10 ⁵ ^d 3.3 × 10 ⁵ ^e 1.5 × 10 ⁶ ^f	This Work

a= distilled water, b= Cr(VI) waste/distilled water, c= Cr(VI) waste/bottled water,

d= bottled water, e= lake water and f=sea water

Πίνακας 3.12: Επιλεγμένα χαρακτηριστικά των **MOFs** που έχουν μελετηθεί για την ανίχνευση H_2O σε οργανικούς διαλύτες, συγκριτικά με το **Al-MOF** (NA: not available).

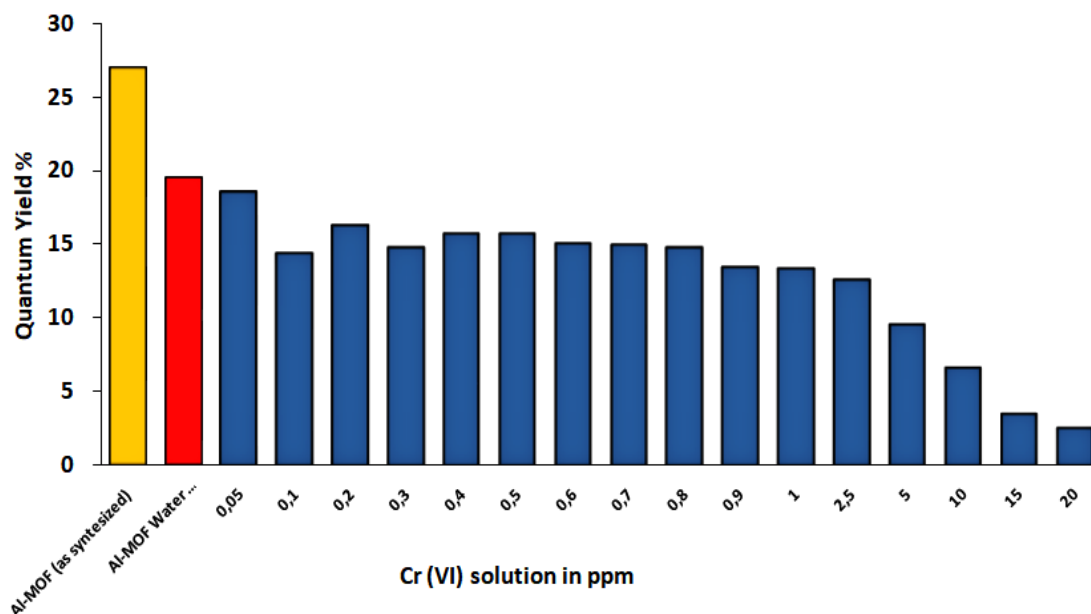
MOF Sensor	LOD (H_2O v/v %)	Dry Organic Solvents	Mechanism	$K_{sv} M^{-1} H_2O$	Ref.
AEMOF-1	<0.05	THF, EtOH, THF	ESIPT (Turn on, Red Shift)	NA	[73]
LIFM-CL1	<0.05	Various solvents	ESIPT (Turn on, Blue Shift)	NA	[74]
Eu-MOF	<0.05	DMF, EtOH, Acetone	ICT (Turn on, Blue Shift)	NA	[75]
Al-MOF	0.18-0.25	THF, CH_3CN, EtOH	Self-Absorption (quenching)	450-1020	This Work

3.11 Μετρήσεις Κβαντικής Απόδοσης

3.11.1 Επίδραση της Ροφημένης Ποσότητας Cr(VI)

Η επίδραση των ανιόντων Cr(VI), στην φωταύγεια του **Al-MOF**, εξετάστηκε και σε στερεά κατάσταση με τον προσδιορισμό της κβαντικής απόδοσης του **MOF** μετά από ανάδευση με διαλύματα Cr(VI) συγκεντρώσεων από 50 ppb έως 20 ppm. Για τη μελέτη της επίδρασης της ροφημένης ποσότητας Cr(VI) επιλέχθηκαν διαλύματα CrO_4^{2-} pH~7, δεδομένου ότι το υλικό παρουσίασε υψηλότερη ροφητική ικανότητα για τα ιόντα αυτά έναντι των $Cr_2O_7^{2-}$. Τα αποτελέσματα δείχνουν μία πτωτική τάση στην κβαντική απόδοση ξεκινώντας με την συγκέντρωση των 50 ppb η οποία σχετικά σταθεροποιείται μέχρι και τα 1000 ppb. Η παρατηρούμενη απόσβεση οφείλεται ελάχιστα στο χρώμιο, αλλά κατά κύριο λόγο στην αλληλεπίδραση των μορίων H_2O με το πλέγμα η οποία οδηγεί στο φαινόμενο της αυτοαπορρόφησης και της απόσβεσης λόγω των υψηλών ενεργειακών δονήσεων του νερού. Για το λόγο αυτό δεν καταγράφεται μεγάλη διακύμανση ($\pm 10\%$ οργανολογικό σφάλμα) στις τιμές των

κβαντικών αποδόσεων των στερεών. Στην παρακάτω εικόνα, εκτός των άλλων, παρατίθεται και η κβαντική απόδοση του MOF μετά την κατεργασία με απιονισμένο νερό για ένα τέταρτο της ώρας, με σκοπό την καλύτερη κατανόηση των πειραματικών αποτελεσμάτων.



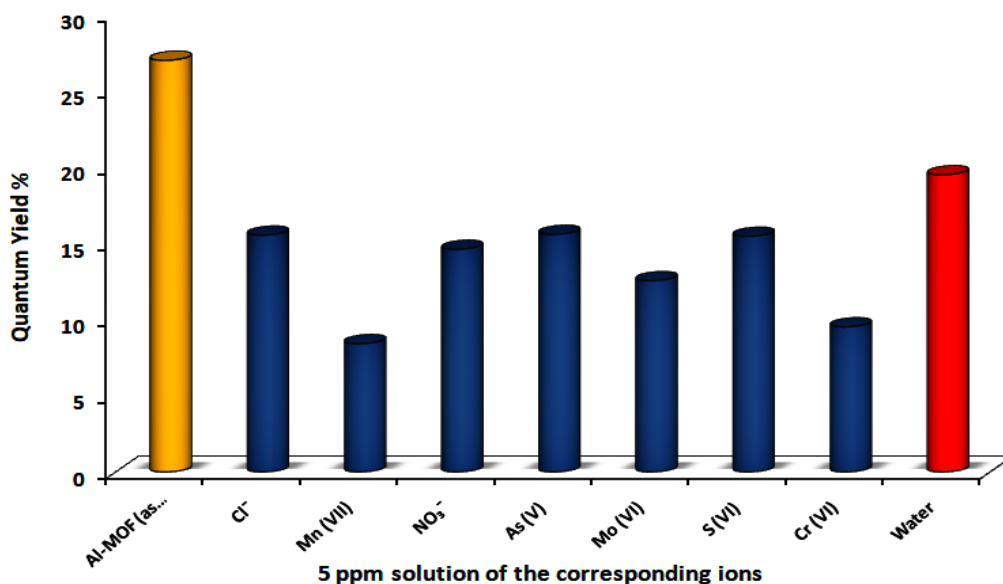
Εικόνα 3.85: Οι κβαντικές αποδόσεις των στερεών ($\lambda_{exc} = 310 \text{ nm}$) μετά τη ρόφηση (μπλε χρώμα), στην ισόθερμο ρόφησης χρωμικών για συγκεντρώσεις από 50 έως 20000 $\mu\text{g/L}$ Cr(VI). Με κίτρινο χρώμα απεικονίζεται η κβαντική απόδοση του Al-MOF όπως αυτό συντίθεται ενώ με κόκκινο αυτή του υλικού που έχει κατεργαστεί με απιονισμένο νερό για 15 λεπτά.

Έτσι, βλέπουμε μια διαφορετική συμπεριφορά στην απόσβεση του στερεού υλικού σε σύγκριση με το εναιώρημα. Παρ' όλα αυτά σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 1 ppm παρατηρείται εντονότερη απόσβεση με τη κβαντική απόδοση σχεδόν να μηδενίζεται στα 20 ppm, γεγονός που υποδηλώνεται και από την αλλαγή στο χρώμα του στερεού που γίνεται πιο έντονο σταδιακά. Στην προκειμένη περίπτωση η ισχυρή απόσβεση προφανώς οφείλεται στη δημιουργία μεγάλης προσυγκέντρωσης Cr(VI) στο στερεό υλικό και άρα σε μείωση της εκπομπής λόγω απορρόφησης φωτός (ενέργεια διέγερσης) από τα ιόντα Cr(VI) και όχι σε φαινόμενα PET όπως στο εναιώρημα.

3.11.2 Επίδραση Άλλων Ιόντων Εκτός του Cr(VI)

Τέλος, μελετήθηκε και ο φθορισμός του στερεού Al-MOF μετά από ιοντοανταλλαγή με υδατικά διαλύματα διαφόρων ανιόντων ($\text{pH} > 6$) όπως Cl^- , NO_3^- , MoO_4^- , MnO_4^{2-} ,

HAsO_4^{2-} και SO_4^{2-} . Τα διαλύματα είχαν συγκέντρωση ~ 5 ppm ως προς τα Cl^- , NO_3^- , Mo(VI) , Mn(VII) , S(VI) και As(V) ώστε να είναι δόκιμη η σύγκριση τους με τα δεδομένα για το Cr(VI) . Στις περιπτώσεις των Cl^- , NO_3^- , MoO_4^- , HAsO_4^{2-} και SO_4^{2-} η απόσβεση που παρατηρείται είναι αποτέλεσμα κυρίως του φαινομένου της αυτοαπορρόφησης μετά την ανάδευση με τα υδατικά διαλύματα. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς τα συγκεκριμένα ιόντα είναι ηλεκτροχημικά αδρανή, σε αντίθεση με τα MnO_4^- και τα CrO_4^{2-} τα οποία προκαλούν ισχυρότερη απόσβεση μέσω του φαινομένου PET, με την κβαντική απόδοση να μειώνεται για αμφότερα κάτω από το 10%. Επίσης, για τα ιόντα αυτά σημαντικό ρόλο στην απόσβεση των στερεών ίσως έχει και το φαινόμενο εσωτερικού φίλτρου καθώς απορροφούν ισχυρά στο ορατό.



Εικόνα 3.86: Οι κβαντικές αποδόσεις του στερεού υλικού ($\lambda_{exc}=310$ nm) μετά την ανάδευση με υδατικά διαλύματα ($\text{pH}>6$) Cl^- , NO_3^- , MoO_4^- , MnO_4^{2-} , HAsO_4^{2-} και SO_4^{2-} . Με κίτρινο χρώμα απεικονίζεται η κβαντική απόδοση του **Al-MOF** όπως αυτό συντίθεται ενώ με κόκκινο χρώμα αυτή του υλικού που έχει κατεργαστεί με απιονισμένο νερό για 15 λεπτά.

4. Συμπεράσματα

4. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διατριβή συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν τα εξής μεταλλο-οργανικά υλικά: το **Al-MOF (as synthesized)** ή $[\text{Al}(\text{OH})(\text{PATP})] \cdot 0.4\text{DMF} \cdot 0.1\text{HCl} \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$, το **Al-MOF (deprotonated)** ή $[\text{Al}(\text{OH})(\text{PATP})] \cdot 0.1\text{MeOH} \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ και το **Al-MOF (hydrothermal synthesis)** ή $[\text{Al}(\text{OH})(\text{PATP})] \cdot x\text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Για τη μελέτη των ιδιοτήτων ρόφησης As(V)/Cr(VI) και ανίχνευσης H₂O/Cr(VI) επιλέχθηκε το **Al-MOF (as synthesized)**. Επίσης πραγματοποιήθηκε και ακινητοποίηση του **Al-MOF** επάνω σε βαμβακερό υπόστρωμα με επικάλυψη πολυνοτοπαμίνης, με αποτέλεσμα την απομόνωση του **Al-MOF@PDA-Cotton**. Μετά τον αναλυτικό χαρακτηρισμό του τροποποιημένου με **MOF** υφάσματος, διερευνήθηκαν οι ροφητικές του ιδιότητες με πειράματα διαλείποντος έργου (As(V) και Cr(VI)) αλλά και συνεχούς ροής (As(V)).

Όσον αφορά το μεταλλο-οργανικό πλέγμα, αυτό φαίνεται να διαθέτει ενισχυμένη χημική και θερμική σταθερότητα και από τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων-X αποδεικνύεται πως ανήκει στην οικογένεια των υλικών MIL-53. Επίσης, διαθέτει πόρους πολύ μικρού μεγέθους (1.9-3.3 Å), με αποτέλεσμα η ρόφηση των αναλυτών να είναι αποκλειστικά επιφανειακή διεργασία. Το θετικό επιφανειακό φορτίο που φέρει το υλικό, παίζει σημαντικό ρόλο στη δέσμευση των επιθυμητών αναλυτών. Μέσω πειραμάτων ρόφησης διαλείποντος έργου, προσδιορίστηκαν οι κινητικές των αντιδράσεων και οι μέγιστες ροφητικές ικανότητες για τα ιόντα Cr(VI) και As(V). Επίσης, η ρόφηση μελετήθηκε κάτω από διάφορες συνθήκες, όπως μεταβλητό pH, με πειράματα από όξινα έως και αλκαλικά διαλύματα και παρουσία διαφόρων παρεμποδιστικών ιόντων, είτε σε μεμονωμένα πειράματα ρόφησης είτε σε μίγματα ανταγωνιστικών ιόντων τα οποία προσομοίαζαν τα πραγματικά δείγματα νερού.

Το **Al-MOF (as synthesized)** αποδείχθηκε ένας εξαιρετικά γρήγορος ροφητής Cr(VI) με τη ροφητική ισορροπία να επέρχεται σε λιγότερο από 3 λεπτά, τόσο στα CrO₄²⁻ όσο και στα Cr₂O₇²⁻. Λόγω της πολύ γρήγορης διεργασίας δεν γίνεται αποτελεσματική προσομοίωση των δεδομένων σε κάποιο κινητικό μοντέλο. Το υλικό φαίνεται να μην επηρεάζεται σημαντικά από το pH, παρατηρώντας πολύ υψηλά ποσοστά ρόφησης >96% σε pH=3-10. Επίσης, διαθέτει καλή εκλεκτικότητα έναντι NO₃⁻ και Cl⁻ (έως και 100 φορές περίσσεια των ανταγωνιστικών ιόντων) με ποσοστά δέσμευσης μεγαλύτερα από 91.5% και 75%, για CrO₄²⁻ και Cr₂O₇²⁻ αντίστοιχα. Τα SO₄²⁻ και HCO₃⁻ παρουσιάζουν εντονότερη παρεμποδιστική δράση ελαχιστοποιώντας

την ικανότητα ρόφησης του **Al-MOF** σε μεγάλες γραμμομοριακές αναλογίες συγκριτικά με το Cr(VI). Στο πείραμα που πραγματοποιήθηκε σε φυσικό μεταλλικό νερό το οποίο επιμολύνθηκε με 1ppm Cr(VI), το υλικό κατάφερε να δεσμεύσει περίπου το 50% της αρχικής ποσότητας χρωμίου, παρά την επιρροή πολλαπλών ανταγωνιστικών ιόντων. Τέλος, οι μελέτες ισόθερμων ρόφησης που διεξήχθησαν, απέδειξαν πως το **Al-MOF** παρουσιάζει υψηλές ροφητικές ικανότητες για τα ιόντα Cr(VI), με 277.65 ± 19.19 mg CrO₄²⁻/g **Al-MOF** (Langmuir) και 130.78 ± 4.17 mg Cr₂O₇²⁻/g **Al-MOF** (Langmuir).

Στην περίπτωση του As(V), το **Al-MOF** αποδείχθηκε εξίσου αποτελεσματικός ροφητής με πολύ υψηλή ροφητική ικανότητα, 134.29 ± 7.09 mg/g HAsO₄²⁻/g **Al-MOF**, η οποία προέκυψε μετά την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με το μοντέλο Langmuir-Freundlich. Ακόμα, διαθέτει πολύ γρήγορη κινητική ρόφησης 1ης τάξης (η ισορροπία επέρχεται σε ~3 λεπτά), σημαντική ρόφηση σε όξινα και βασικά διαλύματα (μόνο σε pH~2 παρατηρείται ουσιαστική μείωση) και εξαιρετική εκλεκτικότητα για τα ιόντα As(V) ως προς SO₄²⁻ και Cl⁻, με ποσοστά απομάκρυνσης μεγαλύτερα του 92 % για αναλογία έως 1000:1. Τέλος, στο πείραμα που προσομοιάζει τις πραγματικές συνθήκες με την χρήση εμφιαλωμένου νερού που επιμολύνθηκε με 1ppm As(V), παρατηρήθηκε ρόφηση 86%.

Μεταξύ άλλων, εξετάστηκε και η δυνατότητα εκρόφησης των αναλυτών με υδατικά διαλύματα διαφόρων pH, με μίγμα ανταγωνιστικών ιόντων (εμφιαλωμένο νερό) και με πυκνό διάλυμα NaCl (1M). Τα αποτελέσματα υπέδειξαν πως το Cr(VI) εκροφάται σε μεγαλύτερο βαθμό από το As(V), ποσοστά εκρόφησης 10.6 και 13.2% για CrO₄²⁻ και Cr₂O₇²⁻ αντίστοιχα (για το μίγμα ανταγωνιστικών ιόντων). Το As(V) φαίνεται πως συγκρατείται ισχυρότερα με το μεγαλύτερο ποσοστό εκρόφησης που παρατηρήθηκε να είναι μόλις 1.46%. Τα αποτελέσματα αυτά συμβαδίζουν με τα αποτελέσματα της εκλεκτικότητας των αναλυτών.

Το **Al-MOF@PDA-Cotton** παρουσίασε εξίσου καλές ιδιότητες ρόφησης As(V) με τα πειράματα διαλείποντος έργου να αποκαλύπτουν ποσοστά απομάκρυνσης μεγαλύτερα του 96.5% (1ppm As(V) αρχική συγκέντρωση), ακόμα και υπό την επίδραση μεγάλης περίσσειας ανταγωνιστικών ιόντων. Η αποτελεσματικότητα του τροποποιημένου υφάσματος αποδείχθηκε και σε πειράματα συνεχούς ροής σε σύριγγα, με διάλυμα 1ppm As(V), όπου απομακρύνθηκε το μεγαλύτερο μέρος της

αρχικής συγκέντρωσης (86%, 5ος κύκλος). Για το Cr(VI), τα αποτελέσματα στα πειράματα διαλείποντος έργου ήταν εξίσου ενθαρρυντικά για τα CrO_4^{2-} με σχεδόν 100% ρόφηση σε απιονισμένο νερό, ενώ για τη ρόφηση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ δεν μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα μιας και η πολυντοπαμίνη απο μόνη της παρουσιάζει σημαντική ροφητική ικανότητα.

Τέλος, ο πιθανός μηχανισμός ρόφησης για το **Al-MOF** φαίνεται να περιλαμβάνει δύο σκέλη, όπου σε όξινα και ουδέτερα διαλύματα κυριαρχούν οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, ενώ σε αλκαλικές συνθήκες, η ρόφηση πιθανώς πραγματοποιείται μέσω χημειορόφησης. Η ισχυρή εκλεκτικότητα που παρουσιάζει το **MOF** για το As(V) δικαιολογείται από τα υψηλότερα φορτία των ατόμων οξυγόνου στο ιόν αυτό συγκριτικά με τα αντίστοιχα φορτία στα ανταγωνιστικά ιόντα, το οποίο έχει ως απόρροια ενισχυμένες αλληλεπιδράσεις του As(V) με το **MOF**. Πέραν των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων και των δεσμών ένταξης (χημειορόφηση), στην εκλεκτική δέσμευση του As(V) πιθανώς συνεισφέρουν και οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζουν οι ελεύθερες $-\text{OH}$ των HAsO_4^{2-} , με τις αμινομάδες και τις καρβοξυλομάδες (COO^-) του πλέγματος.

Πραγματοποιήθηκαν επίσης μελέτες ανίχνευσης μέσω φθορισμού Cr(VI) και νερού. Τα κίνητρα για αυτές τις μελέτες ήταν α) η σημαντική ροφητική ικανότητα του **MOF** για Cr(VI) σε συνδυασμό με την ιδιότητα δέκτη ηλεκτρονίων αυτών των οξοανιόντων και β) οι πιθανώς ισχυρές αλληλεπιδράσεις του νερού με τις πολλαπλές πολικές ομάδες του **MOF** που μπορεί να επιδράσουν δραματικά στο φθορισμό του. Από τα πειραματικά δεδομένα της απόσβεσης υπολογίστηκαν τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης, LOD και LOQ αντίστοιχα. Επίσης εφαρμόστηκε και το μοντέλο Stern-Volmer (γραμμική εξίσωση) για την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων της απόσβεσης.

Η ανίχνευση νερού πραγματοποιήθηκε σε εναιωρήματα του **Al-MOF** σε άνυδρους διαλύτες (THF, CH_3CN και EtOH) με το **Al-MOF** να είναι ικανό να ανιχνεύσει πολύ μικρές περιεκτικότητες νερού ($\text{LOD} < 0.25\% \text{ v/v}$) με πολύ γρήγορη απόκριση. Άλλη μία ένδειξη της υψηλής ευαισθησίας του υλικού ήταν οι υψηλές σταθερές απόσβεσης K_{sv} .

Οι τιτλοδοτήσεις ανίχνευσης για το Cr(VI) πραγματοποιήθηκαν σε υδατικά εναιωρήματα του υλικού (pH~2) όπου μελετήθηκε η επίδραση των ανταγωνιστικών

ιόντων και διεξήχθησαν τιτλοδοτήσεις με πραγματικά δείγματα νερού λίμνης, θάλασσας και εμφιαλωμένου νερού. Το **Al-MOF** φαίνεται να αποτελεί έναν αποτελεσματικό αισθητήρα ανίχνευσης χρωμίου με το LOD σε απιονισμένο νερό να υπολογίζεται στα 12.22 ppb Cr(VI). Αντίστοιχη αποτελεσματικότητα παρατηρείται και στο μεταλλικό νερό με το LOD να υπολογίζεται χαμηλότερα, στα 8.35 ppb, γεγονός που πιθανώς οφείλεται και σε κάποια συνεισφορά των SO_4^{2-} (υπήρχαν σε σχετικά υψηλή συγκέντρωση στο φυσικό μεταλλικό νερό), όπως αποδείχθηκε από μεμονωμένα πειράματα απόσβεσης για διάφορα ανταγωνιστικά ιόντα. Τα όρια ανίχνευσης στα επιμολυσμένα δείγματα θαλασσινού νερού και νερού λίμνης είναι αμφότερα κάτω από τα αποδεκτά όρια Cr(VI) αλλά δεν οφείλονται εξολοκλήρου στην ικανότητα ανίχνευσης Cr(VI) από το **MOF**, μιας και υπάρχει συνεισφορά από διάφορα ανόργανα και οργανικά συστατικά αυτών των δειγμάτων (ιδιαίτερα στο θαλασσινό νερό). Τέλος, διεξήχθη και τιτλοδότηση με As(V) το οποίο, όπως αναμενόταν, δεν είχε καμία επίδραση στο φθορισμό του δείγματος. Όσον αφορά τους μηχανισμούς απόσβεσης, η ανίχνευση νερού βασίζεται στο φαινόμενο της αυτοαπορρόφησης (ενίσχυση της επικάλυψης των ζωνών εκπομπής και απορρόφησης του **Al-MOF**), καθώς και στις υψηλής ενέργειας δονήσεις του H_2O . Αντιθέτως, η αντίστοιχη απόσβεση για το Cr(VI) οφείλεται στο φαινόμενο PET, όπου παρατηρείται μεταφορά ενέργειας (διεγερμένων ηλεκτρονίων) από τον δότη (υποκαταστάτη) σε παραπλήσιας ενέργειας άδεια τροχιακά του δέκτη (ανιόντα Cr(VI)).

Συμπερασματικά, η συγκεκριμένη εργασία θα μπορούσε να αποτελέσει μία εναλλακτική προσέγγιση για την εκλεκτική απομάκρυνση και ανίχνευση του Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα με τη χρήση **MOFs**. Επίσης, το υλικό που παρουσιάζεται στην παρούσα διατριβή θα μπορούσε να αποτελέσει έναν υποσχόμενο ροφητή As(V), μιας και διαθέτει ιδιαίτερα γρήγορη κινητική (την πιο γρήγορη ανάμεσα στα **MOFs**), εξαιρετική εκλεκτικότητα και ροφητική ικανότητα (τη δεύτερη μεγαλύτερη μέχρι σήμερα για **MOFs**). Παράλληλα, η εναπόθεση του υλικού στο ύφασμα με επίστρωση πολυντοπαμίνης, δίνει τη δυνατότητα αποτελεσματικής και εκλεκτικής ρόφησης As(V) υπό ροή, με δυναμική βιομηχανική εφαρμογή. Ακόμα, το **MOF** που περιγράφηκε στην παρούσα διατριβή αποδείχθηκε ένας ιδιαίτερα υποσχόμενος αισθητήρας υγρασίας με πιθανή εφαρμογή στον τομέα των καυσίμων και στη χημική βιομηχανία. Τέλος, η εργασία αυτή θα μπορούσε να αποτελέσει έναυσμα για την

ανάπτυξη νέων πλεγμάτων Al^{3+} με πολυκαρβοξυλικούς υποκατάστατες, με σκοπό τη μελέτη των φωτοφυσικών τους ιδιοτήτων και την ικανότητα ρόφησης πολλαπλών ρύπων.

5. Βιβλιογραφία

5. Βιβλιογραφία

- [1] X. Luo, L. Ding, J. Luo, Adsorptive removal of Pb(II) ions from aqueous samples with amino-functionalization of metal-organic frameworks MIL-101(Cr), *J. Chem. Eng. Data.* 60 (2015) 1732–1743.
- [2] N.R. Nicomel, K. Leus, K. Folens, P. Van Der Voort, G. Du Laing, Technologies for arsenic removal from water: Current status and future perspectives, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 13 (2015) 1–24.
- [3] P. Kumar, A. Pournara, K.H. Kim, V. Bansal, S. Rapti, M.J. Manos, Metal-organic frameworks: Challenges and opportunities for ion-exchange/sorption applications, *Prog. Mater. Sci.* 86 (2017) 25–74. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.01.002>.
- [4] A.D. Pournara, A. Margariti, G.D. Tarlas, A. Kourtellaris, V. Petkov, C. Kokkinos, A. Economou, G.S. Papaefstathiou, M.J. Manos, A Ca²⁺ MOF combining highly efficient sorption and capability for voltammetric determination of heavy metal ions in aqueous media, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 15432–15443.
- [5] V. Rashmi, D. Pratima, Heavy metal water pollution-A case study, *Recent Res. Sci. Technol.* 5 (2013) 98–99.
- [6] S. Rapti, A. Pournara, D. Sarma, I.T. Papadas, G.S. Armatas, A.C. Tsipis, T. Lazarides, M.G. Kanatzidis, M.J. Manos, Selective capture of hexavalent chromium from an anion-exchange column of metal organic resin-alginic acid composite, *Chem. Sci.* 7 (2016) 2427–2436.
- [7] G. Férey, Hybrid porous solids: Past, present, future, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 191–214.
- [8] M. Safaei, M.M. Foroughi, N. Ebrahimpoor, S. Jahani, A. Omid, M. Khatami, A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 118 (2019) 401–425.
- [9] S. Rapti, D. Sarma, S.A. Diamantis, E. Skliri, G.S. Armatas, A.C. Tsipis, Y.S. Hassan, M. Alkordi, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis, T. Lazarides, J.C. Plakatouras, M.J. Manos, All in one porous material: Exceptional sorption and selective sensing of hexavalent chromium by using a Zr⁴⁺ MOF, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 14707–14719.
- [10] P. Yang, Y. Shu, Q. Zhuang, Y. Li, J. Gu, Metal-Organic Frameworks Bearing Dense Alkyl Thiol for the Efficient Degradation and Concomitant Removal of Toxic Cr(VI), *Langmuir.* 35 (2019) 16226–16233.
- [11] J. Li, Y.N. Wu, Z. Li, M. Zhu, F. Li, Characteristics of arsenate removal from water by metal-organic frameworks (MOFs), *Water Sci. Technol.* 70 (2014) 1391–1397.
- [12] T. Davydiuk, X. Chen, L. Huang, Q. Shuai, X.C. Le, Removal of inorganic arsenic from water using metal organic frameworks, *J. Environ. Sci. (China).* 97 (2020) 162–168.
- [13] J. B, Chromium toxicity and its health hazards, *Int. J. Adv. Res.* 3 (2015) 167.
- [14] R. Saravanakumar, S. Sankararaman, *Molecule matters, Resonance.* 12 (2007) 77–86.
- [15] C. R. Theocharis, *The Measurement of Mesoporosity*, Department of Chemistry, Porous Solids Group, University of Cyprus, 1993.

- [16] G. Maurin, C. Serre, A. Cooper, G. Férey, The new age of MOFs and of their porous-related solids, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 3104–3107.
- [17] H.C.J. Zhou, S. Kitagawa, Metal-Organic Frameworks (MOFs), *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5415–5418.
- [18] H. Daglar, S. Keskin, Recent advances, opportunities, and challenges in high-throughput computational screening of MOFs for gas separations, *Coord. Chem. Rev.* 422 (2020) 213470.
- [19] C. Janiak, Engineering coordination polymers towards applications, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 3 (2003) 2781–2804.
- [20] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Metal-organic frameworks: A new class of porous materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 73 (2004) 3–14.
- [21] Q. Liu, B. Jin, Q. Zhang, Y. Shang, Z. Guo, B. Tan, R. Peng, Nitrogen-rich energetic metal-organic framework: Synthesis, structure, properties, and thermal behaviors of Pb(II) complex based on N,N-Bis(1H-tetrazole-5-yl)-amine, *Materials (Basel)*. 9 (2016) 1–15.
- [22] C. Dey, T. Kundu, B.P. Biswal, A. Mallick, R. Banerjee, Crystalline metal-Organic frameworks (MOFs): Synthesis, structure and function, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 70 (2014) 3–10.
- [23] J. Bedia, V. Muelas-Ramos, M. Peñas-Garzón, A. Gómez-Avilés, J.J. Rodríguez, C. Belver, A review on the synthesis and characterization of metal organic frameworks for photocatalytic water purification, *Catalysts*. 9 (2019).
- [24] T.A. Vu, G.H. Le, C.D. Dao, L.Q. Dang, K.T. Nguyen, Q.K. Nguyen, P.T. Dang, H.T.K. Tran, Q.T. Duong, T. V. Nguyen, G.D. Lee, Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption using novel MIL-53(Fe) as a highly efficient adsorbent, *RSC Adv.* 5 (2015) 5261–5268.
- [25] R.J. Kuppler, D.J. Timmons, Q.R. Fang, J.R. Li, T.A. Makal, M.D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.C. Zhou, Potential applications of metal-organic frameworks, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 3042–3066.
- [26] J.H. Qin, L.F. Ma, Y. Hu, L.Y. Wang, Syntheses, structures and photoluminescence of five zinc(II) coordination polymers based on 5-methoxyisophthalate and flexible N-donor ancillary ligands, *CrystEngComm*. 14 (2012) 2891–2898.
- [27] Mingyan Ma, Preparation and Characterization of Metal-Organic Frameworks for Biological Applications, Doctoral Thesis, Ruhr-Universität Bochum, 2011.
- [28] I. Abánades Lázaro, R.S. Forgan, Application of zirconium MOFs in drug delivery and biomedicine, *Coord. Chem. Rev.* 380 (2019) 230–259.
- [29] C. Janiak, J.K. Vieth, MOFs, MILs and more: Concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs), *New J. Chem.* 34 (2010) 2366–2388.
- [30] B. Liu, Metal-organic framework-based devices: Separation and sensors, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 10094–10101.
- [31] S.A. Diamantis, A. Margariti, A.D. Pournara, G.S. Papaefstathiou, M.J. Manos, T.

- Lazarides, Luminescent metal-organic frameworks as chemical sensors: Common pitfalls and proposed best practices, *Inorg. Chem. Front.* 5 (2018) 1493–1511.
- [32] S. Chaemchuen, N.A. Kabir, K. Zhou, F. Verpoort, Metal-organic frameworks for upgrading biogas via CO₂ adsorption to biogas green energy, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 9304–9332.
- [33] T. Ladrak, S. Smulders, O. Roubeau, S.J. Teat, P. Gamez, J. Reedijk, Manganese-based metal-organic frameworks as heterogeneous catalysts for the cyanosilylation of acetaldehyde, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 3804–3812.
- [34] M. Dinca, A. Dailly, Y. Liu, C. M Brown, D.A Neumann, J.R Long, Hydrogen Storage in a Microporous Metal-Organic Framework with Exposed Mn²⁺ Coordination Sites, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006), 16876–16883.
- [35] A. Ahmed, S. Seth, J. Purewal, A.G. Wong-Foy, M. Veenstra, A.J. Matzger, D.J. Siegel, Exceptional hydrogen storage achieved by screening nearly half a million metal-organic frameworks, *Nat. Commun.* 10 (2019).
- [36] J. Lou, H. Xu, Y. Liu, Y. Zhao, L.L. Daemen, C. Brown, T. V. Timofeeva, S. Ma, H.C. Zhou, Hydrogen adsorption in a highly stable porous rare-earth metal-organic framework: Sorption properties and neutron diffraction studies, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 9626–9627.
- [37] A.G. Wong-foy, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, Exceptional H₂ Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006), 3494–3495. <https://doi.org/10.1021/ja058213h>
- [38] H. Furukawa, M.A. Miller, O.M. Yaghi, Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3197–3204.
- [39] H.K. Chae, D.Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y.B. Go, M. Eddaoudi, A.J. Matzger, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals, *Nature.* 427 (2004) 523–527.
- [40] H. Furukawa, N. Ko, Y.B. Go, N. Aratani, S.B. Choi, E. Choi, A.Ö. Yazaydin, R.Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O.M. Yaghi, Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks, *Science.* 329 (2010) 424–428.
- [41] A. Schoedel, Z. Ji, O.M. Yaghi, The role of metal-organic frameworks in a carbon-neutral energy cycle, *Nat. Energy.* 1 (2016) 1–13.
- [42] R. Vaidyanathan, S.S. Iremonger, G.K.H. Shimizu, P.G. Boyd, S. Alavi, T.K. Woo, Direct observation and quantification of CO₂ binding within an amine-functionalized nanoporous solid, *Science.* 330 (2010) 650–653.
- [43] H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, High-capacity methane storage in metal-organic frameworks M₂(dhtp): The important role of open metal sites, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 4995–5000.
- [44] S. Ma, D. Sun, J.M. Simmons, C.D. Collier, D. Yuan, H.C. Zhou, Metal-organic framework from an anthracene derivative containing nanoscopic cages exhibiting high methane uptake, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1012–1016.

- [45] J.A. Mason, M. Veenstra, J.R. Long, Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage, *Chem. Sci.* 5 (2014) 32–51.
- [46] F. Gándara, B. Gomez-Lor, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M.A. Monge, D.M. Proserpio, N. Snejko, An indium layered MOF as recyclable lewis acid catalyst, *Chem. Mater.* 20 (2008) 72–76.
- [47] C.Y. Sun, C. Qin, X.L. Wang, Z.M. Su, Metal-organic frameworks as potential drug delivery systems, *Expert Opin. Drug Deliv.* 10 (2013) 89–101.
- [48] X. Zhu, J. Gu, Y. Wang, B. Li, Y. Li, W. Zhao, J. Shi, Inherent anchorages in UiO-66 nanoparticles for efficient capture of alendronate and its mediated release, *Chem. Commun.* 50 (2014) 8779–8782.
- [49] W.I.R.S. Wissen, UiO-66 : a case study metal-organic framework, (2016) 2–46.
- [50] X. Zhao, X. Bu, T. Wu, S.T. Zheng, L. Wang, P. Feng, Selective anion exchange with nanogated isorecticular positive metal-organic frameworks, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1–9.
- [51] F. Millange, C. Serre, G. Férey, synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: the first Cr(III) hybrid inorganic-organic microporous solids: $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})\cdot\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}_x\cdot\{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_y$, *Chem. Commun.* 8 (2002) 822–823.
- [52] F. Millange, R.I. Walton, MIL-53 and its Isorecticular Analogues: a Review of the Chemistry and Structure of a Prototypical Flexible Metal-Organic Framework, *Isr. J. Chem.* 58 (2018) 1019–1035.
- [53] A. Boutin, F.X. Coudert, M.A. Springuel-Huet, A. V. Neimark, G. Férey, A.H. Fuchs, The behavior of flexible MIL-53(Al) upon CH_4 and CO_2 adsorption, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 22237–22244.
- [54] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-Based solids: MIL-53 or $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})\cdot\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}_x\cdot\{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_y\cdot\text{H}_2\text{O}_z$, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13519–13526.
- [55] K.T. Thuy, P. Trens, N. Tanchoux, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, S. Loera-Serna, C. Serre, T. Loiseau, F. Fajula, G. Férey, Hydrocarbon adsorption in the flexible metal organic frameworks MIL-53(Al, Cr), *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 16926–16932.
- [56] J. Li, X. Wang, G. Zhao, C. Chen, Z. Chai, A. Alsaedi, T. Hayat, X. Wang, Metal-organic framework-based materials: Superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 2322–2356.
- [57] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103 (2006) 10186–10191.
- [58] J. Li, Y.N. Wu, Z. Li, B. Zhang, M. Zhu, X. Hu, Y. Zhang, F. Li, Zeolitic imidazolate framework-8 with high efficiency in trace arsenate adsorption and removal from water, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 27382–27387.
- [59] M. Jian, B. Liu, G. Zhang, R. Liu, X. Zhang, Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles, *Colloids Surfaces A*

- Physicochem. Eng. Asp. 465 (2015) 67–76.
- [60] S. Li, Y. Chen, X. Pei, S. Zhang, X. Feng, J. Zhou, B. Wang, Water Purification: Adsorption over Metal-Organic Frameworks, *Chinese J. Chem.* 34 (2016) 175–185.
- [61] S. Sharma, A. V. Desai, B. Joarder, S.K. Ghosh, A Water-Stable Ionic MOF for the Selective Capture of Toxic Oxoanions of Se^{VI} and As^{V} and Crystallographic Insight into the Ion-Exchange Mechanism, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 59 (2020) 7788–7792.
- [62] P.F. Shi, B. Zhao, G. Xiong, Y.L. Hou, P. Cheng, Fast capture and separation of, and luminescent probe for, pollutant chromate using a multi-functional cationic heterometal-organic framework, *Chem. Commun.* 48 (2012) 8231–8233.
- [63] T. Rasheed, A.A. Hassan, M. Bilal, T. Hussain, K. Rizwan, Metal-organic frameworks based adsorbents: A review from removal perspective of various environmental contaminants from wastewater, *Chemosphere.* 259 (2020) 127369.
- [64] H.R. Fu, Z.X. Xu, J. Zhang, Water-stable metal-organic frameworks for fast and high dichromate trapping via single-crystal-to-single-crystal ion exchange, *Chem. Mater.* 27 (2015) 205–210.
- [65] X. Li, H. Xu, F. Kong, R. Wang, A cationic metal-organic framework consisting of nanoscale cages: Capture, separation, and luminescent probing of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ through a single-crystal to single-crystal process, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 13769–13773.
- [66] S. Rapti, A. Pournara, D. Sarma, I.T. Papadas, G.S. Armatas, Y.S. Hassan, M.H. Alkordi, M.G. Kanatzidis, M.J. Manos, Rapid, green and inexpensive synthesis of high quality UiO-66 amino-functionalized materials with exceptional capability for removal of hexavalent chromium from industrial waste, *Inorg. Chem. Front.* 3 (2016) 635–644.
- [67] L. Aboutorabi, A. Morsali, E. Tahmasebi, O. Büyükgüngör, Metal-Organic Framework Based on Isonicotinate N-Oxide for Fast and Highly Efficient Aqueous Phase Cr(VI) Adsorption, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 5507–5513.
- [68] B. Ding, C. Guo, S.X. Liu, Y. Cheng, X.X. Wu, X.M. Su, Y.Y. Liu, Y. Li, A unique multi-functional cationic luminescent metal-organic nanotube for highly sensitive detection of dichromate and selective high capacity adsorption of Congo red, *RSC Adv.* 6 (2016) 33888–33900.
- [69] J.E. Mondloch, W. Bury, D. Fairen-Jimenez, S. Kwon, E.J. Demarco, M.H. Weston, A.A. Sarjeant, S.T. Nguyen, P.C. Stair, R.Q. Snurr, O.K. Farha, J.T. Hupp, Vapor-phase metalation by atomic layer deposition in a metal-organic framework, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 10294–10297.
- [70] Z.J. Lin, H.Q. Zheng, H.Y. Zheng, L.P. Lin, Q. Xin, R. Cao, Efficient Capture and Effective Sensing of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ from Water Using a Zirconium Metal-Organic Framework, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 14178–14188.
- [71] C. Wang, X. Liu, N. Keser Demir, J.P. Chen, K. Li, Applications of water stable metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 5107–5134.
- [72] P. Kumar, A. Ghosh, D.A. Jose, Chemical Sensors for Water Detection in Organic Solvents and their Applications, *ChemistrySelect.* 6 (2021) 820–842.

- [73] A. Douvali, A.C. Tsipis, S. V. Eliseeva, S. Petoud, G.S. Papaefstathiou, C.D. Malliakas, I. Papadas, G.S. Armatas, I. Margiolaki, M.G. Kanatzidis, T. Lazarides, M.J. Manos, Turn-on luminescence sensing and real-time detection of traces of water in organic solvents by a flexible metal-organic framework, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54 (2015) 1651–1656.
- [74] L. Chen, J.W. Ye, H.P. Wang, M. Pan, S.Y. Yin, Z.W. Wei, L.Y. Zhang, K. Wu, Y.N. Fan, C.Y. Su, Ultrafast water sensing and thermal imaging by a metal-organic framework with switchable luminescence, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1–10.
- [75] Y. Zhou, D. Zhang, W. Xing, J. Cuan, Y. Hu, Y. Cao, N. Gan, Ratiometric and Turn-On Luminescence Detection of Water in Organic Solvents Using a Responsive Europium-Organic Framework, *Anal. Chem.* 91 (2019) 4845–4851.
- [76] M.J. McGuire, N.K. Blute, G. Qin, P. Kavounas, D. Froelich, L. Fong, Hexavalent Chromium Removal Using Anion Exchange and Reduction With Coagulation and Filtration, *Water Res. Found. Proj.* #3167. (2007) 140.
- [77] X. Yuan, Y. Wang, J. Wang, C. Zhou, Q. Tang, X. Rao, Calcined graphene/MgAl-layered double hydroxides for enhanced Cr(VI) removal, *Chem. Eng. J.* 221 (2013) 204–213.
- [78] B.P. Kafle, *Chemical analysis and material characterization by spectrophotometry*, 2019.
- [79] Y. Guo, J. Zhang, L.Z. Dong, Y. Xu, W. Han, M. Fang, H.K. Liu, Y. Wu, Y.Q. Lan, Syntheses of Exceptionally Stable Aluminum(III) Metal–Organic Frameworks: How to Grow High-Quality, Large, Single Crystals, *Chem. - A Eur. J.* 23 (2017) 15518–15528.
- [80] K.I. Hadjiivanov, D.A. Panayotov, M.Y. Mihaylov, E.Z. Ivanova, K.K. Chakarova, S.M. Andonova, N.L. Drenchev, Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal-Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules, *Chem. Rev.* 121 (2021) 1286–1424.
- [81] Edinburgh Instruments, FLS980 Series Reference Guide, Edinburgh Instruments. (2016).
- [82] J. Maillard, K. Klehs, C. Rumble, E. Vauthey, M. Heilemann, A. Fürstenberg, Universal quenching of common fluorescent probes by water and alcohols, *Chem. Sci.* 12 (2021) 1352–1362.
- [83] A.D. Pournara, S. Rapti, A. Valmas, I. Margiolaki, E. Andreou, G.S. Armatas, A.C. Tsipis, J.C. Plakatouras, D.L. Giokas, M.J. Manos, Alkylamino-terephthalate ligands stabilize 8-connected Zr⁴⁺ MOFs with highly efficient sorption for toxic Se species, *J. Mater. Chem. A.* 1000 (2021) 3379–3387.
- [84] H. Saitua, R. Gil, A.P. Padilla, Experimental investigation on arsenic removal with a nanofiltration pilot plant from naturally contaminated groundwater, *Desalination.* 274 (2011) 1–6.
- [85] Y. Marcus, Thermodynamics of Solvation of Ions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89 (1993) 713–718.
- [86] E.R. Nightingale, Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1381–1387.

- [87] U.C. Singh, P.A. Kollman, An approach to computing electrostatic charges for molecules, *J. Comput. Chem.* 5 (1984) 129–145.
- [88] L.M. Camacho, R.R. Parra, S. Deng, Arsenic removal from groundwater by MnO₂-modified natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration, *J. Hazard. Mater.* 189 (2011) 286–293.
- [89] L.L. Li, X.Q. Feng, R.P. Han, S.Q. Zang, G. Yang, Cr(VI) removal via anion exchange on a silver-triazolate MOF, *J. Hazard. Mater.* 321 (2017) 622–628.
- [90] H. Fei, M.R. Bresler, S.R.J. Oliver, A new paradigm for anion trapping in high capacity and selectivity: Crystal-to-crystal transformation of cationic materials, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 11110–11113.
- [91] A. V. Desai, B. Manna, A. Karmakar, A. Sahu, S.K. Ghosh, A Water-Stable Cationic Metal–Organic Framework as a Dual Adsorbent of Oxoanion Pollutants, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 7811–7815.
- [92] Q. Zhang, J. Yu, J. Cai, L. Zhang, Y. Cui, Y. Yang, B. Chen, G. Qian, A porous Zr-cluster-based cationic metal-organic framework for highly efficient Cr₂O₇²⁻ removal from water, *Chem. Commun.* 51 (2015) 14732–14734.
- [93] B.J. Zhu, X.Y. Yu, Y. Jia, F.M. Peng, B. Sun, M.Y. Zhang, T. Luo, J.H. Liu, X.J. Huang, Iron and 1,3,5-benzenetricarboxylic metal-organic coordination polymers prepared by solvothermal method and their application in efficient As(V) removal from aqueous solutions, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 8601–8607.
- [94] H. Atallah, M. Elcheikh Mahmoud, A. Jelle, A. Lough, M. Hmadeh, A highly stable indium based metal organic framework for efficient arsenic removal from water, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 799–806.
- [95] J. Cai, X. Mao, W.G. Song, Adsorption behavior and structure transformation of mesoporous metal-organic frameworks towards arsenates and organic pollutants in aqueous solution, *Mater. Chem. Front.* 2 (2018) 1389–1396.
- [96] C. Wang, X. Liu, J.P. Chen, K. Li, Superior removal of arsenic from water with zirconium metal-organic framework UiO-66, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–10.
- [97] A. Shrivastava, V. Gupta, Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods, *Chronicles Young Sci.* 2 (2011) 21.
- [98] T. Xia, T. Song, G. Zhang, Y. Cui, Y. Yang, Z. Wang, G. Qian, A Terbium Metal–Organic Framework for Highly Selective and Sensitive Luminescence Sensing of Hg²⁺ Ions in Aqueous Solution, *Chem. - A Eur. J.* 22 (2016) 18429–18434.
- [99] J.K. Chen, S.M. Yang, B.H. Li, C.H. Lin, S. Lee, Fluorescence Quenching Investigation of Methyl Red Adsorption on Aluminum-Based Metal–Organic Frameworks, *Langmuir.* 34 (2018) 1441–1446.
- [100] R. Lv, J. Wang, Y. Zhang, H. Li, L. Yang, S. Liao, W. Gu, X. Liu, An amino-decorated dual-functional metal-organic framework for highly selective sensing of Cr(III) and Cr(VI) ions and detection of nitroaromatic explosives, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 15494–15500.
- [101] J.-J. Zhao, P.-Y. Liu, L.-J. Song, L. Zhang, Z.-L. Liu, Y.-Q. Wang, A water stable Eu(III)–

- organic framework as a recyclable multi-responsive luminescent sensor for efficient detection of p -aminophenol in simulated urine, and Mn^{VII} and Cr^{VI} anions in aqueous solutions , Dalt. Trans. (2021) 5236–5243.
- [102] S. Safaei, J. Wang, P.C. Junk, Incorporation of thiazolothiazole fluorophores into a MOF structure: A highly luminescent Zn(II)-based MOF as a selective and reversible sensor for Cr₂O₇²⁻ and MnO₄⁻ anions, J. Solid State Chem. 294 (2021) 121762.