# اثر گروه­های عاملی چارچوب فلزآلی در جذب سطحی فلزات سنگین

# آذر حکیمی فر، نجمه ورناصری،علی مرسلی

# دانشگاه تربیت مدرس

# دانشگاه زنجان

# دانشگاه تربیت مدرس

varnaserinajme@yahoo.com

**چکیده**

ارزیابی ارتباط بین ساختار و عملکرد چارچوب های فلزی-آلی موضوعی جالب است که در این کار مورد بحث قرار گرفته است. چهار چارچوب فلز-آلی روی، [Zn(oba)(4-bpmb)0.5]•(DMF)1.5 (TMU-6), [Zn(oba)(bpmn)0.5]•(DMF)1.5 (TMU-21) [Zn2(oba)2(bpfb)]•(DMF)5(TMU-23) and [Zn2(oba)2(bpfn)]•(DMF)2 (TMU-24) با توپولوژی *pcu* به روش مکانوشیمیایی با موفقیت سنتز شد. راندمان جذب سطحی این چهار MOF برای برخی از یون­های فلزی سنگین به منظور بررسی تأثیر نوع گروههای عاملی در پیلارهای مختلف در فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد چارچوب­های دارای گروه عاملی آمید نسبت به چارچوب­هایی که گروه عاملی ایمین در ساختارشان بود نتیجه بهتری داشتند.در ادامه TMU-21 به عنوان یک جاذب کارامد برای حذف یون­های فلزات سنگین  
,Cd+2, Cu+2, Cr+3, Fe+2 and Pb+2) (Co+2 استفاده شد.

**کلید واژگان**: چارچوب های فلزی-آلی، جذب سطحی، حذف فلزات سنگین

**1- مقدمه**

سطح جهانی آلودگی محیطی به فلزات در دو قرن اخیر بشدت افزایش یافته است. حضور برخی از فلزات سنگین در اکوسیستمهای آبی، تهدیدی همیشگی برای سلامت جوامع بشری است. بسیاری از این فلزات ، مانند کروم (Cr) ، مس (Cu) ، آهن (Fe) و کبالت (Co) برای گیاهان ، موجودات زنده و بدن انسان ضروری هستند (1**).** در حالی که مقادیر زیاد این فلزات برای سلول های زنده سمی و خطرآفرین است**.** مقادیرجزئی از فلزات سنگین نظیر کادمیوم، سرب، مس و کروم که بطور معمول در خاک­های آلوده وجود دارند، میتوانند در میکروبها و گیاهان نیز مضر باشند(2**)**. بطوری که میتوانند علائم کمبود آهن را تشدید و در نتیجه باعث افت رشد آنها گردند**.** علاوه بر این فلزات سنگین میتوانند با گروه­های سولفوهیدریل پروتئین­ها ترکیب شوند و باعث کاهش فعالیت آنزیمی نیز گردند. کادمیوم و سرب حتی در غلظت کم سمیت شدید نشان می دهند(3**)**. در حالی که تعیین میزان دقیق یون های فلزات سنگین در نمونه های محیطی بسیار مورد نظر است، اما با دو مشکل اصلی مواجه است : 1- اثرات برهمکنش با زمینه 2- غلظت های کم معمول یون های فلزات سنگین که ممکن است پایین تر از حد تشخیص بسیاری از تکنیک های تحلیلی باشد(4**)**.

پلیمرهای کوئوردینانسیونی متخلخل و یا چارچوب­های فلز-آلی (MOF) طبقه جدیدی از مواد بلوری و میکرومتخلخل شامل واحدهای ساختاری ثانویه معدنی هستند که توسط بخش­های آلی به صورت آرایه­های سه بعدی، از طریق پیوندهای کوئوردینانسیونی به هم متصل شده­اند(5**)**. این زمینه تحقیقاتی در دو دهه اخیر توجه بسیاری از محققین را به خود جلب نموده­است. چارچوب­های فلز-آلی تنوع ساختاری زیادی دارند و دارای حجم منافذ بالا هستند. تاکنون MOFهای زیادی با مساحت سطح بزرگتر از m2/g 1000 گزارش شده­اند(6). این ترکیبات با داشتن خواصی مانند تطبیق­پذیری و انعطاف­پذیری ذاتی، امکان قرار دادن مراکزکایرال در بخش­های آلی و نشاندن گروه­های عاملی متنوع در چارچوب­ها، در مقایسه با دیگر جامدات بلورین دارای جایگاه برتری هستند. MOFها به دلیل ساختارهای متنوع و جالب و خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب در بسیاری از زمینه­ها از جمله ذخیره­سازی گاز، کاتالیز، حسگرها، رسانایی الکتریکی، لومینسانس و رهایش دارو کاربرد دارند.(7-8) یکی از جذابترین کاربردهای MOFها در زمینه به دام انداختن یون فلزات سنگین است که در طی این فرایند یون های فلزات سنگین بین یون فلزی و گروه عاملی در لیگاند در چارچوب فلزی-آلی کی لیت می­شود. شکل و اندازه منافذ منجر به انتخاب پذیری بالا می­شود که در نهایت باعث جذب سطحی مهمان می­شود. در این مقاله به دو موضوع چرداخته می شود.1: سنتز MOFها با گروه عاملی مختلف 2. بررسی اثرات گروه­های عاملی مختلف در عمکرد و بازده جذب سطحی(9**)**

گزارش­های زیادی در مورد جداسازی و حذف یون های فلزی سنگین با MOF وجود دارد، اما در این تحقیق سعی می­شود تا تاثیر تغییرات ساختاری کوچک در لیگاند بررسی شود(10**)**.

**2- بخش تجربی**

همه مواد استفاده شده ،روی (II)نیترات 6آبه ، روی (II)استات دو آبه، 4و4- اکسی بیس(بنزوئیک اسید) از شرکت سیگما آلدریچ تهیه شد. لیگاندهای -N′,Nبیس-(4-پیریدیل فرمامید)1-و4-بنزن­دی­آمین (bpfb) ،-N′,Nبیس-(4-پیریدیل فرمامید)-1و5- نفتالن­دی­آمین (bpfn) ، -N′,Nبیس-(4-پیریدیل متیلن) 1-و4-بنزن­دی­آمین (bpmb) و ، -N′,Nبیس-(4-پیریدیل متیلن)-1و5- نفتالن­دی­آمین (bpmn) و چهار چوب­های ,TMU-21,TMU-6 TMU-23و TMU-24طبق مقالات قبلی سنتز شد(11**)**. ساختار این لیگاندها در شکل 1 مشاهده می شود.

محلول استانداردmgL-1) 1000) از یون­های Fe(II), Cr(III), Cu(II), Cd(II), Co(II),و Pb(II) با حل کردن مقدار مشخصی از نمک های Cd(NO3)2·4H2O, Co(NO3)2·6H2O, Cr (NO3)3·9H2O, Fe(NO3)2.9H2O, Cu(NO3)2·3H2O و Pb(NO3)2 تهیه شد.

  
شکل 1: ساختار شیمیایی H2oba bpfb, bpfn, bpmb ,bpmn

استخراج فاز جامد یون­های فلزات سنگین با مراحل زیر انجام شد: ابتدا 100 میلی­لیتر از محلول یون­های فلزی به یک بشر 200 میلی­لیتری حاوی 10 میلی­گرم MOF به عنوان جاذب اضافه شد. مقدار pH محلول 8 تنظیم شد. پس از هم زدن محلول به مدت 10 دقیقه برای سرعت بخشیدن به جذب آنالیت­ها بر روی MOF ، محلول در 6000 دور در دقیقه به مدت 2 دقیقه سانتریفیوژ شد. سپس جاذب از محلول جدا شد. آنالیت­های جذب شده توسط جاذب با 200 میکرولیتر از ماده شوینده حاوی 4/0 متیل اسید اتیلن دی آمین­تتراستیک (EDTA) جدا شدند. برای بررسی ظرفیت جذب هر سهMOF ، 3میلی گرم از هر MOF به 15 میلی لیتر از محلول­های یون فلزی در غلظت­های مختلف در محدوده 20-200 میلی­گرم بر لیتر اضافه شد و سپس pH حدود 6 تنظیم شد ، و محلول به مدت 15 دقیقه در دمای اتاق هم­زده شد. با رسیدن نقطه تعادل، جاذب به وسیله سانتریفیوژ جدا شد و غلظت یون­های باقیمانده در محلول توسط ICP-OES تعیین گردید.

**3- نتايج و بحث**

به منظور دستیابی به سنتز راحت­تر این MOFها ، تمام MOFها به روش مکانوشیمیایی تهیه شدند. آنالیز حرارتی (TGA) از MOF های سنتز شده در شکل 2 مشاهده می­شود. در محدوده 370-30 هیچ کاهشی وزنی دیده نشد که نشان می­دهد منافذ آنها فاقد هرگونه مولکول مهمان بود. بالاتر از این دما ، MOF ها شروع به تجزیه کردند. MOF های تهیه شده در آب و بعضی از حلال های آلی مانند اتانول ، استونیتریل و دی کلرومتان برای حداقل 24 ساعت در دمای اتاق غوطه ور شدند تا مشخص شود آیا در این حلال ها پایدار هستند. الگوهای XRD قبل و بعد از غوطه وری سازگار بودند ، تأیید می­کند کهMOF ها در این حلال ها دارای پایداری بالایی هستند.(شکل 3)



شکل 2 :آنالیز حرارتی (a) TMU-6 , (b) TMU-21 (c) TMU-23 و (d) TMU-24

برای به دست آوردن بالاترین حساسیت و دقت، باید زمان تعادل فرآیند جذب تعیین شود. برای این منظور، آزمایش­های بعدی برای تغییر زمان استخراج با تغییر زمان در محدوده 2-20 دقیقه انجام شد. مشاهده شد که افزایش بازده استخراج همراه با افزایش زمان استخراج از 10- 2دقیقه وجود دارد در حالی که با افزایش بیشتر در زمان بهبودی در بازده مشاهده نشد. بنابراین ، زمان 10 دقیقه برای آزمایش های بیشتر استفاده شد. این فرآیند جذب سریع را می توان به مسیر انتشار کوتاه یون­های فلزی و تخلخل زیاد و مساحت سطح MOF نسبت داد که باعث رسیدن به تعادل در زمان تماس کوتاهتر می شوند. تأثیر زمان واجذب نیز مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که پس از 2 دقیقه ، هیچ تغییر اساسی در راندمان واجذب رخ نمی دهد.(شکل 4)



شکل 3: الگوی XRD (c) TMU-23(b) TMU-21, (a) TMU-6 و (d) TMU-24 در حلال های مختلف به مدت 24 ساعت



شکل 4: اثر زمان بر روی بازده استخراج

**4- نتيجه‌گيری**

در اینجا، ما رفتار جذب برخی MOFها که دارای گروه­های عاملی مختلف در ساختارهای پیلار خود دارند برای جذب برخی از یون های فلزی سنگین را بررسی کردیم. برای این منظور ، چهار MOF با استفاده از روش مکانوشیمیایی سنتز شدند به طوری که اختلافات آنها در نوع گروه عاملی (ایمین یا آمید) و گروه فنیل یا نفتالی در ساختار پیلار آنها است. نتایج نشان داد وجود گروه­های آمید و فنیل درپیلارها باعث تمایل بیشتر آن به جذب یون­های فلزی در مقایسه با MOF با گروه های ایمین و نفتالی می شود. این را می توان به بازیسیته گروه آمید نسبت به گروه ایمین نسبت داد که منجر به تعامل بیشتر یون های فلزی با سایت­های کوردینانسیونی درMOF می­شود. از طرف دیگر، افزایش رزونانس الکترون در گروه­های عاملی توسط گروه نفتالی نسبت به فنیل باعث کاهش توانایی جذب MOF می شود.

**مراجع**

1. Soylak, M.; Ercan, O. Selective separation and preconcentration of copper (II) in environmental  
   samples by the solid phase extraction on multi-walled carbon nanotubes. Journal of hazardous materials 2009, 168,1527-1531.
2. Rao, Z.; Feng, K.; Tang, B.; Wu, P. Surface decoration of amino-functionalized metal-organic  
   framework/graphene oxide composite onto polydopamine coated membrane substrate for highly efficient heavy metal removal. ACS Applied Materials & Interfaces 2016.
3. Cai, X.; Li, J.; Zhang, Z.; Yang, F.; Dong, R.; Chen, L. Novel Pb2+ ion imprinted polymers based  
   on ionic interaction via synergy of dual functional monomers for selective solid-phase extraction of Pb2+ in water samples. ACS applied materials & interfaces 2013, 6, 305-313.
4. Duran, C.; Gundogdu, A.; Bulut, V. N.; Soylak, M.; Elci, L.; Sentürk, H. B.; Tüfekci, M. Solidphase extraction of Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Cd (II) and Pb (II) ions from environmental samples by flame  
   atomic absorption spectrometry (FAAS). Journal of Hazardous Materials 2007, 146, 347-355.
5. Huang, K.; Li, B.; Zhou, F.; Mei, S.; Zhou, Y.; Jing, T. Selective solid-phase extraction of lead  
   ions in water samples using three-dimensional ion-imprinted polymers. Analytical chemistry 2016.
6. Wang, P.; Du, M.; Zhu, H.; Bao, S.; Yang, T.; Zou, M. Structure regulation of silica nanotubes  
   and their adsorption behaviors for heavy metal ions: pH effect, kinetics, isotherms and mechanism. Journal of hazardous materials 2015, 286, 533-544.
7. Mo, Q.; Wei, J.; Jiang, K.; Zhuang, Z.; Yu, Y. Hollow α-Fe2O3 Nanoboxes Derived from Metal–  
   Organic Framework and Its Superior Ability to Fast Extraction and Magnetic Separation of Trace Pb2+. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2016.
8. Thurman, E. M. Solid-phase extraction: principles and practice. Chemical analysis; 147 1998.
9. Zhang, H.; McDowell, R. G.; Martin, L. R.; Qiang, Y. Selective Extraction of Heavy and Light  
   Lanthanides from Aqueous Solution by Advanced Magnetic Nanosorbents. ACS applied materials & interfaces2016, 8, 9523-9531.
10. Wang, X.; Wei, Y.; Lin, Q.; Zhang, J.; Duan, Y. Simple, fast matrix conversion and membrane  
    separation method for ultrasensitive metal detection in aqueous samples by laser-induced breakdown spectroscopy.Analytical chemistry 2015, 87, 5577-5583.
11. Safarifard, V.; Rodríguez-Hermida, S.; Guillerm, V.; Imaz, I.; Bigdeli, M.; Tehrani, A. A.;  
    Juanhuix, J.; Morsali, A.; Casco, M. E.; Silvestre-Albero, J.; Ramos-Fernandez, E. V.; Maspoch, D. Influence of the Amide Groups in the CO2/N2 Selectivity of a Series of Isoreticular, Interpenetrated Metal–Organic Frameworks. Cryst. Growth Des. 2016, 16, 6016-6023