



حذف سرب با نانو ساختارهای آلی فلزی آهن و بنزن تری کربوکسیلات از محلول آبی

رضا علیزاده^{۱*}

۱- عضو هیات علمی گروه مهندسی عمران دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه صنعتی قم-قم-ایران

چکیده

فلزات سنگین به‌طور شیمیایی تخریب نمی‌شوند به‌منظور جلوگیری از ورود و انباشته شدن این آلاینده سمی همراه با پساب کارخانه‌ها به محیط زیست تاکنون روش‌های مختلفی بکارگیری شده است، ولی یافتن روش‌های نوین با کارایی بیشتر در این حوزه ضروری است. در این تحقیق دسته نوینی از ترکیبات موسوم به مواد آلی فلزی برای حذف سرب پساب صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است. این مواد آلی فلزی، حاوی آهن و بنزن تری کربوکسیلات است. برای شناسایی مشخصات این مواد از تصاویر میکروسکوپ الکترونی و هم‌دماهای جذب و واجذب نیتروژن استفاده شده است. جهت تعیین شرایط بهینه به‌کارگیری این مواد در حذف سرب از پساب، اثر پارامترهای: زمان (۱۰-۱۲۰ دقیقه)، مقدار جاذب (۰/۵-۰/۲ میلی‌گرم بر لیتر)، pH (۵/۳-۵/۱۲) و درجه حرارت (۱۰-۷۵ سانتیگراد) بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که ترکیب (MIL-100Fe) دارای کارایی بهتری نسبت به دیگر مواد این تحقیق بوده و حذف کامل سرب با غلظت اولیه mg/110 و با دوز جاذب mg/125/0، در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد، pH ۳/۴ و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه حاصل شد. ویژگی‌های دیگر این ماده در حذف سرب پساب صنعتی مانند: خواص مغناطیسی، قابلیت استفاده مجدد در پنج دوره متوالی، سطح وسیع، هزینه پائین، راندمان بالا و بکارگیری آسان، آن را گزینه ایده‌آلی برای استفاده در مقیاس گسترده ساخته است.

کلید واژه‌ها: مواد آلی فلزی، تصفیه پساب، جذب سطحی، سرب، هم‌دما

*پست الکترونیکی نویسنده مسئول: Alizadeh_environment@yahoo.com



Removal of lead with organic metallic nanostructures of iron and benzene tricarboxylate from aqueous solution

Reza alizadeh^{*1}

1- Faculty member, Department of civil engineering, Faculty of engineering, Qom university of Technology, Qom-IRAN

Abstract

Heavy metals are not chemically degraded, in order to prevent the entry and accumulation of this toxic pollutant along with factory effluents into the environment, so far, different methods have been used, but finding new methods with more efficiency in this area is necessary. In this research, a new class of compounds called organic metallic materials has been used to remove industrial effluent lead. These organic metallic materials contain iron and benzene tricarboxylate. To identify the characteristics of these materials, electron microscope images and Nitrogen adsorption and desorption isotherms has been used. To determine the optimal conditions for using these materials for lead removal from the effluent, the effect of parameters: time (10-120 min), the amount of adsorbent (0.2-0.5 mg/L), pH (3.5 -12.5) and temperature (10-75 ° C) were evaluated. The results show that the composition of MIL-100 (Fe) has a better performance than the other materials in this study and complete removal of lead was achieved with an initial concentration of 10 mg/l and an adsorbent dose of 0.25 mg / l, at a temperature of 50 ° C, pH =4.3 and contact time of 120 min. Other properties of this material in removal of industrial effluent lead such as magnetic properties, reusability in five consecutive periods, large surface area, low cost, high efficiency and easy to use, make it an ideal option for large-scale use.

Keywords: Organic metallic materials, Wastewater treatment, Adsorption, Lead, Isotherm

* Corresponding author E-mail address: Alizadeh_environment@yahoo.com

مقدمه

آلودگی فلزات سنگین در محیط زیست به ویژه در آب یک تهدید جدی برای سامانه‌های محیط زیست و بهداشت عمومی به شمار می‌رود. فلزات سنگین همچون، سرب، مس، کادمیم، روی و نیکل عامل اصلی آلودگی‌های عمومی در فاضلاب‌های صنعتی هستند. زیرا یون‌های این فلزات، سمی و غیر قابل تجزیه بوده و تمایل به تجمع در بدن میکروارگانیسم‌ها را دارند. از منابع اصلی آلودگی فلزات سنگین، صنایع و فعالیت‌های انسانی است. مقدار قابل توجهی از فلزات سنگین از طریق صنایع فلزی، نفت، پتروشیمی، سوزاندن زغال سنگ و خودروها وارد محیط زیست می‌شود. فلزات سنگین به آسانی و از راه‌های گوناگون وارد زنجیره غذایی شده و اگر موجودات زنده به مدت طولانی در معرض محیط آلوده به این فلزات قرار گیرند، این فلزات به دلیل انباشت تدریجی، موجب اثرات سمی خواهد شد.

در میان فلزات سنگین سرب دارای اهمیت ویژه می‌باشد، سرب در گروه چهارم و دوره ششم جدول تناوبی عناصر قرار دارد. سرب فلزی است با قابلیت لوله شدن، چکش خواری و تورق و به علاوه در برابر فرسایش مقاومت زیادی دارد. بعد از آهن دومین فلز پرمصرف صنعتی است که از سنگ معدن تهیه می‌شود. با توجه به میزان بالای مصرف صنعتی سرب در سال‌های اخیر از آلودگی‌های محیط زیست ناشی از آن، گزارش‌های زیادی وجود دارد. سرب به عنوان دومین ماده از بیست نوع ماده خطرناک در آژانس مواد سمی و ثبت بیماری، با اختلالات بیش فعالی، کاهش ضریب هوشی، کاهش عملکرد شناختی و رشد رفتاری کودکان مرتبط است و به علت نارس بودن و عدم رشد کامل اندام‌های ایمنی، عصب مرکزی، تنفسی و سم زدایی، کودکان بیشتر در معرض خطر ورود و جذب سرب هستند. آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا حد مجاز سرب در آب‌های سطحی را 0.1 میلی‌گرم بر لیتر (100 ppb) اعلام کرده است. طبق استاندارد سازمان محیط زیست آمریکا، حداکثر میزان مجاز سرب در آب آشامیدنی باید کمتر از 0.15 میلی‌گرم در لیتر باشد. همچنین طبق آمار رسمی هر متر مکعب از فاضلاب تصفیه نشده حاوی سرب می‌تواند 40 تا 60 متر مکعب آب آشامیدنی پاک را آلوده کند. از میان فلزات سنگین، سرب به دلیل فراوانی مصرف در صنعت، یکی از مهمترین آلوده کننده‌های محیط زیست به شمار می‌آید. مکانیزم اثر سمیت فلزات سنگین، ناشی از تمایل شدید کاتیون‌های این فلزات به گوگرد و در نتیجه مختل کردن فعالیت آنزیم‌های حیاتی در موجودات زنده می‌باشد.

بنابراین حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی بحث مهمی در بهداشت عمومی جامعه محسوب می‌شود فلز سرب از جمله فلزات سنگینی است که کاربردهای متنوعی در صنایع گوناگون باتری‌سازی، رنگ‌سازی، جوشکاری، اسلحه‌سازی، رادیاتور سازی و بلور سازی دارد و به همین دلیل مقدار زیادی از آن در پساب حاصل از این صنایع دیده می‌شود. همچنین سرب در اثر فرآیندهای صنعتی و دود حاصل از وسایل نقلیه موتوری نیز تولید می‌شود. به دلیل سمی بودن این فلز، تخلیه پساب‌های صنعتی حاوی سرب خطرات جبران‌ناپذیری برای محیط زیست و اکوسیستم‌های زنده در بر دارد. این فلز اثرات منفی زیادی بر فرآیندهای فیزیولوژیک جانداران مانند، باروری، قلبی عروقی، سیستم خون‌ساز و سنتز هموگلوبین، ایمنی، عملکرد کلیه، مفاصل و هوشی داشته و در نهایت موجب مرگ می‌شود. از جنبه سلامتی جدی ترین اثر سرب بر سیستم اعصاب مرکزی و جانبی است، سمیت حاد و مزمن سرب سبب بروز بیماری‌های روانی می‌گردد، اما تا به امروز مکانیسم دقیق اثر سرب بر روی پارامترهای خونی اثبات نشده است. سرب بلافاصله بعد از بلعیده شدن، با مولکول‌های زیستی موجود در بدن مانند پروتئین‌ها و آنزیم‌ها به ترکیبات بیوتوکسیک پایدار تبدیل می‌شود و در نتیجه ساختار آنها تغییر یافته و فعل و انفعال زیستی دارای نقص می‌شود. در کودکان سمیت سرب باعث کاهش رشد سلول‌های مغز و در نتیجه بهره هوشی پائین می‌شود. در گیاهان سرب به مقدار کم جذب می‌شود و غلظت آن در محصولات گیاهی کمتر از 0.3 میلی‌گرم بر کیلوگرم ماده خشک است. آلوده شدن رودخانه‌ها به واسطه عبور در مسیر معادن سرب و راهیابی فاضلاب کارخانه‌هایی که ترکیبات سرب دار دارند، موجب آلودگی خاک و آب مصرفی دام‌ها می‌شود. علاوه بر آب، ترکیبات سرب دار قارچ کش‌های مصرفی در مزارع نیز سبب آلودگی مواد غذایی مصرفی دام می‌شود. سرب یک علت شایع مسمومیت ناگهانی در حیوانات است. دام‌ها به عنوان منبع انتقال سرب به انسان شناخته شده اند. مسمومیت سربی از بیشترین مسمومیت‌های گزارش شده در مزارع حیوانات است که بر روی گاوها به دلیل دسترسی به منابعی از سرب همچون باتری‌های قدیمی و حلب‌های رنگ، بیشترین اثر را دارد. سرب فلزی طبیعی است که در آب و خاک دیده می‌شود و از راه دستگاه گوارش یا تنفس وارد بدن می‌شود. سرب موجود در غذا به طور موثری جذب نمی‌شود، اما سرب موجود در آب مصرفی بیشتر در دسترس است. مسمومیت حاد سرب به وسیله خون‌ریزی دستگاه گوارش و کم خونی همراه با مرگ بافت یا نکروزیس کبد و اختلال در عمل کلیه‌ها تشخیص داده می‌شود. شایع‌ترین نشانه وجود مسمومیت مزمن املاح سرب شامل ضعف عضلانی، اختلال عصبی، لرزش، لاغری، سردرد و عوارض بطنی می‌باشد. انسان‌ها روزانه به‌طور غیرمستقیم از طریق ترکیبات زیستی مختلف، غذا، آب و هوا در معرض آلودگی سرب قرار دارند. فلزات سنگین و سرب ماده اصلی تشکیل‌دهنده پوسته زمین هستند. به‌طور کلی منابع طبیعی که در ایجاد ذرات معلق سرب دخالت دارند عبارتند از: سیلیکات‌ها، هالوژن‌ها، فعالیت‌های آتش‌فشانی، آتش‌سوزی جنگل‌ها، نمک‌های دریایی، دود حوادث جوی و سنگ‌های آسمانی و ایزوتوپ سرب حاصل از انهدام و تجزیه رادون. آلودگی فلزات سنگین یکی از مشکلات اصلی محیط زیست است که سلامتی افراد جامعه

را به خطر می‌اندازد. تصفیه فاضلاب و حذف یون‌های سنگین از منابع آبی یک عامل موثر برای حفاظت از محیط زیست و سلامت انسان محسوب می‌شود. بنابراین شناخت و تشخیص روش‌های با کارایی بالا و قیمت پایین تر برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی اهمیت بسیار زیادی دارد. تاکنون روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مانند، الکتروشیمیایی، الکترودیالیز، جذب، تبخیر، تبادل یونی، غشایی، رسوبدهی شیمیایی و روش‌های زیستی در حذف و جداسازی کاتیون سرب از پساب بکار گرفته شده است. از روش‌های متداول مورد استفاده برای تصفیه پساب‌های آلوده به سرب می‌توان به روش‌های شیمیایی-فیزیکی شامل خنثی سازی ترسیبی با استفاده از آهک و کربنات سدیم و روش‌های زیستی اشاره کرد. این روش‌ها با وجود کارایی نسبی مطلوب دارای معایب زیر می‌باشند:

- ۱- هزینه مواد شیمیایی و تجهیزات مورد استفاده در آن‌ها زیاد است.
- ۲- اگر واکنش بین مواد شیمیایی و فلز کامل نباشد، مواد شیمیایی افزوده شده یک آلاینده ثانویه محسوب خواهد شد.
- ۳- بازیابی فلز حذف شده دشوار و غیر عملیاتی است، زیرا سرب ممکن است با ماده شیمیایی افزوده شده ترکیب پایداری را به وجود آورد.
- ۴- سامانه‌های زیستی به دلیل حساسیت بالای میکروارگانیسم‌ها به تغییرات ناگهانی pH، دما و میزان اکسیژن محلول، راهبری پرهزینه ای دارد.
- ۵- امکان ایجاد پدیده تورم لجن و کاهش ناگهانی راندمان سیستم وجود دارد.
- ۶- تولید لجن زیاد که دفع آن هزینه‌های زیادی را بر سیستم تحمیل می‌کند.
- ۷- استفاده از این روش در پساب‌هایی که بار آلودگی سرب بالایی دارند، نامناسب و غیر فنی است، زیرا میکروارگانیسم‌های موجود قابلیت فعالیت در این محیط را ندارند و باید با رقیق کردن پساب، غلظت آن کنترل شود که این خود سبب افزایش شدت جریان پساب روزانه می‌شود. روش جذب در حذف فلز سرب نسبتاً ارزان است. جاذب‌های مختلفی مانند رس، زئولیت‌ها، گیاه خشک، زباله‌های کشاورزی، زیست پلیمرها، اکسیدهای فلزی، میکروارگانیسم‌ها، لجن فاضلاب، خاکستر و کربن فعال برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته است، در پژوهش‌های اخیر، استفاده از ماده هماتیت در حذف سرب در $\text{pH}=6$ و با مدل سرعت درجه دوم و مدل جذب لانگمویر تا غلظت سرب 100 ppm با راندمان 94% انجام شده است. (احمد خدادادی دربان و همکاران). در پژوهش دیگری از جاذب طبیعی لیاف درخت خرما در حالت معمولی و اصلاح شده اسیدی، برای حذف سرب و کروم استفاده شده است، نتایج به دست آمده نشان داده که لیاف درخت خرما برای حذف سرب از محلول آبی نیاز به اصلاح بوسیله اسید دارد. (مختاریان و همکاران). تمامی روش‌های گفته شده، دارای معایبی مانند هزینه زیاد مواد شیمیایی و تجهیزات مورد نیاز، عدم امکان بازیافت جاذب و جذب شونده و همچنین راندمان کم می‌باشند. فرایندهای جذب سطحی یکی از روش‌های موثر در حذف سرب است. در میان مواد جاذب سطحی، مواد مزوپور سیلیسی و غربال‌های مولکولی ام سی ام به دلیل مساحت سطح بالا، تخلخل زیاد، توزیع همگن اندازه روزه‌ها و سطح قابل کنترل در این حوزه مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. این خواص موجب شده که این مواد گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان جاذب باشند. به منظور افزایش و بهبود این خواص می‌توان تغییراتی در داخل دیواره کانال‌ها و یا اتصال گروه‌های عاملی مختلف بر روی سطوح آنها ایجاد کرد. جاذب‌های نانو ساختار با دارا بودن خواصی مانند سطح ویژه زیاد، قدرت جذب بیشتر، کارایی بالا، تولید ضایعات کمتر و امکان بازیابی و استفاده مجدد، از لحاظ فنی و اقتصادی کاربرد گسترده‌ای یافته است. شهبازی^(۱) و همکاران. در سال‌های اخیر استفاده از نانو ذرات مغناطیسی آهن در حذف سرب و بازیافت آن مورد مطالعه قرار گرفته است. (علیزاده و همکاران). در مطالعات دیگری نانوذرات مغناطیسی آهن عامل دار شده با ماده ۲-مرکاپتوبنزوتیازول جهت حذف سرب مورد بررسی قرار گرفته است. ترکی و همکاران، این روش‌ها نیز با وجود مزایای فراوان هیچ یک راندمان کامل را در حذف سرب ندارد، از این رو در این پژوهش تلاش گردیده است تا با در نظر گرفتن کاستی‌های روش‌های مرسوم، به روشی بهینه به منظور حذف سرب دست یافت. چارچوب‌های آلی فلزی به عنوان دسته‌ی نوینی از مواد متخلخل پیشرفته، کاربردهای وسیعی در فرایندهای جذب و جداسازی فلزات سنگین دارا می‌باشند. در این ترکیبات، فلز به عنوان گره و عامل آلی بعنوان ارتباط دهنده استفاده می‌شود که دارای خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه ای هستند. اندازه و شکل حفره‌ها در این ترکیبات را می‌توان مهندسی کرد. اولین ماده آلی فلزی با نام (فایو) در سال ۱۹۹۹ توسط یاقی و همکاران معرفی و در سال ۲۰۰۱ تهیه گردیده است. این ماده به روش حلال گرمایی و با استفاده از فلز روی و اتصال دهنده ی اسید کربوکسیلیک در حلال دی متیل فرمامید تهیه گردیده است. این ماده در دمای 350 تا 400 سانتیگراد تجزیه می‌شود. تجزیه ماده در این دما نشان دهنده پایداری حرارتی بالای آن است. این مواد با خواصی مانند: گزینش‌پذیری عالی و فعل و انفعال ضعیف میان جاذب و جذب شونده، دارای پایداری بالایی هستند. Liu X et al. (2017). در این تحقیق با توجه به سمیت ناچیز و انطباق پذیری زیستی آهن، جذب سرب با استفاده از چارچوب‌های آلی فلزی حاوی آهن انجام شده است.

اولین ترکیب ساخته شده Fe_3O_4/BTC است که شامل دسته‌ی وسیعی از اکسیدهای فلزی به شکل هسته-پوسته بوده و خواص شاخصی را دارا می‌باشند. به این ترتیب نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی به ماده‌ای مغناطیسی با پوشش بازی شدید تبدیل می‌شود که قابلیت جداسازی و بازیافت آهن ربایی را نیز دارد (Feng M. et al (2018).

دومین ساختار Fe-BTC است که یک ماده غیر کریستالی و نیمه آمورف با خواص نورکافتی است، نانوذرات Fe-BTC عملکرد نورکافتی بسیار خوبی نشان داده‌اند و سومین ترکیب MIL-100(Fe) یک ماده زئولیتی به شکل هشت‌وجهی است. (Cheng M. et al (2018) و Cui K. et al (2018)

مواد و روش‌ها

• مواد

مواد شیمیایی این پژوهش عبارت است از: Fe_3O_4/BTC ، MIL-100(Fe)، Fe-BTC، HNO_3 ، HCl، NaOH که تولید شرکت مرک می‌باشند.

- ابزار و دستگاه‌ها

برخی تجهیزات که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته است عبارتند از: آهنربای الکتریکی، دستگاه جذب اتمی (Atomic Absorption-perkin)، pH متر، ترازوی دیجیتال (دقت ۰/۱)، دسیکاتور، شیکر انکوباتور، سانتریفوژ

• روش‌ها

- روش پژوهش

از نرم‌افزار مینی تب برای طراحی آزمایش و ارزیابی ۴ متغیر وابسته در ۵ سطح استفاده شده و پاسخ نهایی با معادله زیر محاسبه شده است:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_j \cdot X_j + \sum \beta_{jj} \cdot X_j^2 + \sum \beta_{jk} \cdot X_j \cdot X_k$$

در این رابطه: Y: راندمان، β_0 : نقطه تقاطع، β_j : ضریب خطی، β_{jj} : مجذور ضریب، β_{jk} : ضریب برهم کنش و X_i ، X_j^2 ، X_j ، X_k : سطح متغیرهای مستقل است. براساس جدول (۱) تعداد نمونه‌ها برآورد شده است. (زمان بر حسب دقیقه، دما بر حسب سانتیگراد و مقدار جذب mg/l است)

جدول ۱- محدوده متغیرها

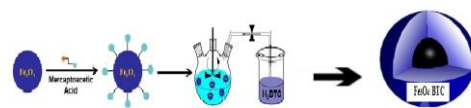
	سطوح				
	+α	۱	۰	-۱	-α
pH	۱۲/۵	۸	۷	۴	۳/۵
زمان	۱۲۰	۹۰	۶۰	۳۰	۱۰
دما	۷۵	۶۵	۵۰	۳۵	۱۰
جاذب	۰/۵	۰/۴	۰/۳۵	۰/۳	۰/۲

- مواد جاذب

مواد بکار رفته در این تحقیق شامل سه نوع ماده آلی فلزی Fe_3O_4/BTC ، MIL-100(Fe) و Fe-BTC بوده است.

- روش ساخت Fe_3O_4/BTC

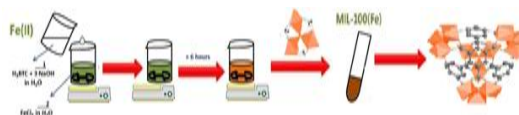
ابتدا به روش هم‌رسوبی Fe_3O_4 تهیه می‌شود: ۱۶/۹۶ گرم از کلرید آهن شش آبه و ۴/۵۰ گرم از کلرید آهن چهار آبه، به حجم ۸۰۰ میلی لیتر رسانده شده و دو ساعت در ۸۵ درجه سانتیگراد باز چرخانی و با افزودن آمونیاک ۰/۲۸٪، یک گرم رسوب نانوذرات آهن تشکیل می‌شود (با آهنربا قابل جداسازی است)، سپس این رسوب با اتانول تیوگلیکولیک اسید ۳۰ دقیقه تحت فراصوت با اسید تری‌متسیک تا تشکیل Fe_3O_4/BTC مخلوط می‌گردد. (شکل ۱). [۵].

شکل ۱- تهیه Fe₃O₄/BTC در ۷۰ درجه سانتیگراد [۶]

روش ساخت MIL-100(Fe)

در تهیه این ماده از دو محلول استفاده شده است:

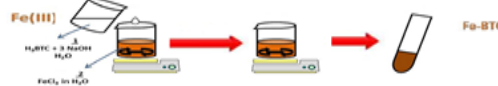
الف- محلول قلیایی حاوی تریمتسیک اسید به مقدار ۱/۶۷۶ گرم در ۲۳/۷۲ گرم سود یک مولار (محلول اسیدی حاصل از حل کردن ۲/۲۶ گرم FeCl₂·۴H₂O در ۹۷/۲ گرم آب، سپس محلول الف به ب افزوده شده و MIL-100(Fe) با pH=۵/۲ تشکیل می‌شود. [۷-۸].



شکل ۲- فرایند تهیه MIL-100(Fe)

روش ساخت Fe-BTC

در تهیه Fe-BTC نیز از دو محلول استفاده شده است: الف) محلول ۰/۲۶۳ گرم اسید تریمتسیک در ۱۰/۱۵ گرم NaOH یک مولار (محلول اسیدی انحلال ۵۰۸/۵ گرم FeCl₃·۶H₂O در ۱۰ گرم آب، با افزایش دو محلول، رسوب قهوه ای رنگ Fe-BTC تولید می‌شود.



شکل ۳- فرایند تهیه Fe-BTC

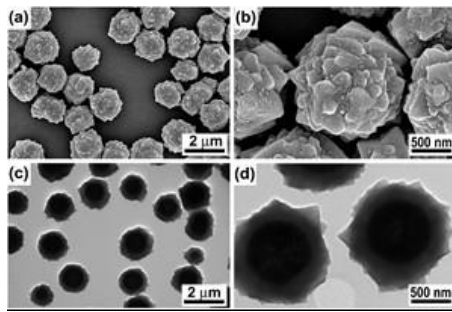
در آزمایش اثر مواد جاذب بر حذف سرب پساب، غلظت آن‌ها قبل و بعد از جذب، توسط دستگاه جذب اتمی در طول موج ۵۲۰ نانومتر اندازه گیری شده است. [۹].

یافته‌ها

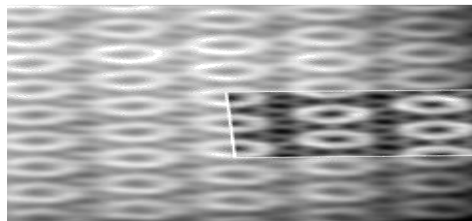
وجود حلقه بنزن با خواص الکترون دهنده در ساختار جاذب و بیشتر بودن الکترون‌گاتیویته سرب از آهن موجب به دام افتادن فلز سرب گردیده است. (الکترون‌گاتیویته سرب (۲/۳۳) و آهن (۱/۸۳) است). حذف سرب از درون پساب غیر الکترواستاتیکی است که تا حد اشباع سطح جاذب روند افزایشی داشته و بعد از آن بدلیل حذف کامل سرب ثابت شده است. کارایی این فرایند به شدت وابسته به میزان سرب موجود در پساب است. با افزایش مکان‌های موجود بر سطح جاذب و برخوردی موثر میان این مکان‌های خالی با کاتیون سرب درون محیط، حذف سرب بیشتر شده است. در pH های بالاتر بدلیل احتمال شکل گیری هیدروکسید سرب میزان جذب کاهش می‌یابد. با افزایش مقدار جاذب تعداد مکان‌های آزاد برای جذب افزایش می‌یابد، تا جایی که تمام سرب در مکان‌های فعال بر روی سطح جاذب، جذب شده و افزایش بیشتر سطوح آزاد، خالی ماندن آن‌ها را در پی دارد. با افزایش دما نیز جذب بیشتر شده، در صورتی که دمای بیشتر در جذب سطحی موجب کاهش میزان جذب شونده می‌شود، پس جذب از نوع فیزیکی است. نتایج این مطالعه با نتایج تحقیقات حذف سرب بوسیله نانوذرات مغناطیسی آهن علیزاده و همکاران، که در pH اسیدی راندمان جذب سرب ۷۰ درصد است و همچنین حذف سرب با نانوذرات آهن عامل دار با ۲-مرکاپتوبنزنوتیازول ترکی و همکاران، همخوانی دارد. در این مطالعه، افزایش زمان تماس راندمان جذب سرب را افزایش می‌دهد، همچنین این نتایج با پژوهش حمزه و هوبیکی جهت حذف سرب همخوانی دارد. همبستگی بالای بین حذف سرب و غلظت اولیه آن درون پساب با تعداد مکان‌های حذف در سطح جاذب مرتبط است. با افزایش غلظت سرب، درصد حذف آن افزایش می‌یابد، که این به دلیل افزایش نیروی محرکه ای است که بر اثر افت فشار غلظت به وجود می‌آید و راندمان فرایند افزایش می‌یابد.

میکروسکوپ الکترونی

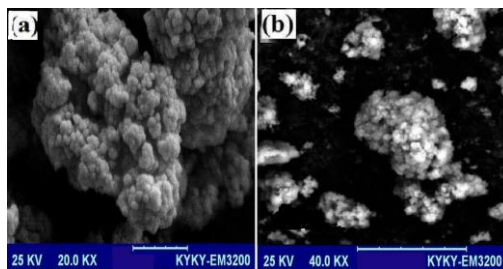
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی (تعیین شکل و اندازه ذرات) و میکروسکوپ الکترونی تونلی (اندازه گیری مستقیم کریستال) نشان می‌دهد که ساختار مواد جاذب آلی فلزی بسیار پایدار و Fe₃O₄/BTC از کره‌های بدون حاشیه، Fe-BTC خوشه‌ای و MIL-100(Fe) ابری شکل است. [۱۱] دو منگ^(۱)



شکل ۴- میکروسکوپ الکترونی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BTC}$: روبشی (بالا) روبشی (پائین) تونلی



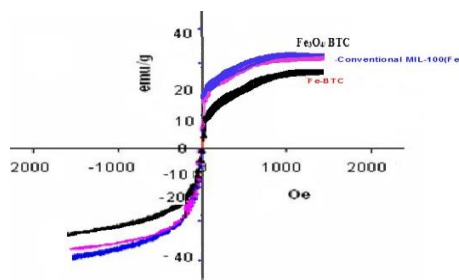
شکل ۵- میکروسکوپ الکترونی تونلی MIL-100(Fe)



شکل ۶- میکروسکوپ الکترونی Fe - BTC: (a) روبشی (b) تونلی

مغناطیس سنجی و توزیع اندازه ذرات

مغناطیس ترکیبات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BTC}$ ، Fe-BTC، و MIL-100(Fe) با استفاده از فرمول لانگوین (معادله ۳) محاسبه شده است. (شکل ۷).



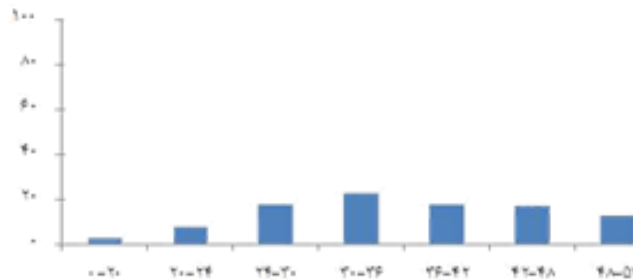
شکل ۷- نمودار مغناطیس مواد (گزیالی و فیکه^(۲))

مواد دارای خواص مغناطیسی بوده که با افزایش میدان، این خواص افزایش می‌یابد. در $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BTC}$ و MIL-100(Fe) میزان مغناطیس اشباع بیشتر است (۳۱/۲)، دلایل این افزایش عبارت است از: ۱- اندازه ذرات بزرگ ۲- بهبود نظم کریستالی ۳- ساختار هسته و پوسته بیرونی (عامل آلی). با توجه به عبور منحنی‌های مغناطیس از مبدا مختصات، میدان پسماندی مشاهده نمی‌شود و بنابراین ترکیبات سوپر پارامغناطیس هستند. راندمان جذب سرب با معادله (۱) و میزان سرب جذب شده (mg/g) با معادله (۲) محاسبه شده است، در این معادله‌ها: C_e ، غلظت تعادلی و C_0 غلظت اولیه سرب بر حسب ppm است، M ، حاصل تقسیم وزن جاذب بر حسب گرم بر حجم محلول است و q_e نیز ظرفیت جذب بر حسب mg/g است. [۱۰].

$$(R\%) = \frac{(C_0 - C_E) \times 100}{C_0} \quad (1)$$

$$(q_E) = \frac{(C_0 - C_E)}{M} \quad (2)$$

با توجه به نتایج توزیع اندازه ذرات مواد تهیه شده، این نمونه‌ها دارای قطر متوسط معادل ۳۶-۳۰ نانومتر بر حسب شدت و در دسته مزوپورها (قطر $2 < d < 50$ نانومتر) می‌باشند. (شکل ۸)

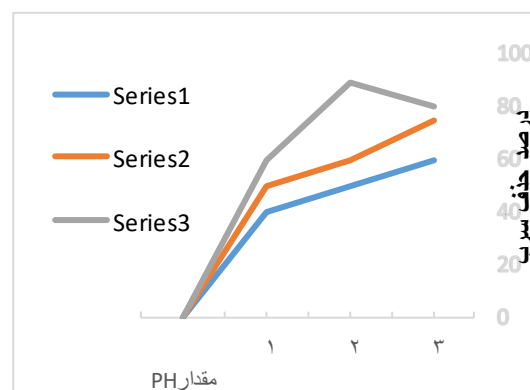


شکل ۸- اندازه ذرات بر حسب نانومتر (گزیالی و فیکه)

- اثر پارامترهای مختلف بر حذف سرب

- اثر pH

pH_{pzc} نقطه ای است که بارهای سطحی جاذب صفر می‌باشد، بررسی اثر pH نشان داده که بیشترین درصد حذف سرب در محیط اسیدی و در pH= ۳/۴ انجام شده، زیرا در هنگام تماس جاذب و سرب در pH اسیدی، میزان یون هیدرونیوم دارای بار مثبت در محیط بالا بوده و بنزن تری کربوکسیلات مستقر در سطح جاذب با سه بار منفی تمایل به خنثی شدن دارد، با خنثی شدن این بارهای منفی جاذب پایدار می‌شود و در نتیجه افزایش میزان حذف سرب بوجود می‌آید. البته بنا بر بررسی دانیل دی نامور، با توجه به ثابت حاصل ضرب حلالیت هیدروکسید سرب (۱۰E-۲۰)، اینکه حذف سرب در pH بالاتر از ۷ و محیط قلیایی، مربوط به جذب یا ترسیب است به روشنی مشخص نیست. شکل (۹) لی و همکاران

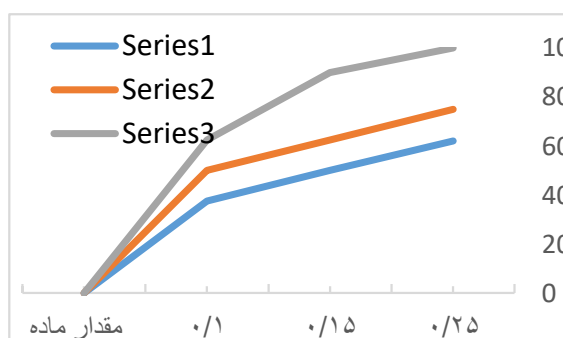


شکل ۹- اثر pH بر حذف سرب (غلظت اولیه سرب ۴ میلی‌گرم بر لیتر و زمان سی دقیقه)

(MIL-100(Fe) با رنگ سیاه، Fe-BTC قرمز و BTC/Fe₃O₄ آبی)

- اثر دز جاذب

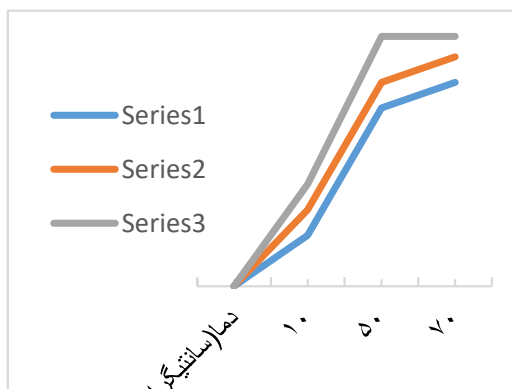
در بررسی اثر دز جاذب، غلظت اولیه جاذب ۰/۱۰ میلی‌گرم بر لیتر انتخاب شده است. با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱۵ به ۰/۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، میزان حذف سرب از ۹۰ به ۱۰۰ درصد افزایش یافت و با افزودن بیشتر جاذب، درصد حذف سرب تغییری نکرده است. شکل (۱۰). با افزایش جاذب، تعداد مکان‌های آزاد برای جذب سرب افزایش یافته، تا جایی که تمام سرب موجود درون مکان‌های فعال سطح جاذب جذب شده و افزایش بیشتر مقدار جاذب، موجب خالی ماندن آن‌ها می‌شود. به همین دلیل درصد جذب ثابت مانده است. (شکل ۱۰)



شکل ۱۰- اثر دوز جاذب بر حذف سرب (غلظت اولیه سرب ۱۰ میلیگرم در لیتر و $\text{pH}=3.4$)
 (MIL-100(Fe) با رنگ سیاه، Fe-BTC قرمز و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BTC}$ آبی)

۲-۳-۳- اثر دما

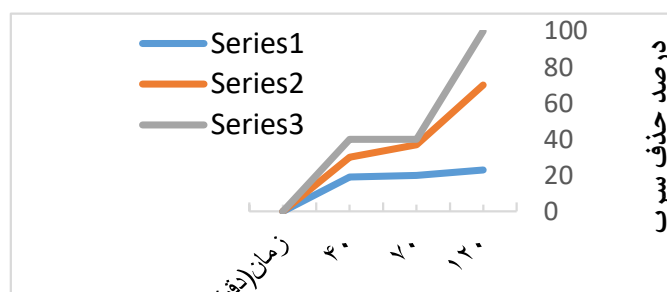
اثر دما در محدوده ۷۵-۱۰ سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش دما حذف سرب افزایش یافته و بیشترین میزان حذف سرب در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد اتفاق افتاده است. اصولاً پدیده جذب سطحی با افزایش دما کاهش می‌یابد، بنابراین حذف سرب از طریق مکانیزم تعویض یون عامل‌دار شده و به‌صورت فیزیکی صورت گرفته است. در محدوده ۷۰-۵۰ سانتیگراد امکان تبخیر مقداری از حجم محیط آبی و کاهش حجم پساب نیز وجود دارد. شکل (۱۱).



شکل ۱۱- اثر دما بر حذف سرب (غلظت اولیه سرب ۱۰ میلیگرم در لیتر و $\text{pH}=3.4$)
 (MIL-100(Fe) با رنگ سیاه، Fe-BTC قرمز و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BTC}$ آبی)

۲-۳-۴- اثر زمان

محدوده ۱۲۰-۱۰ دقیقه جهت حذف سرب بررسی شده است. با افزایش زمان، تماس ماده جاذب و سرب افزایش یافته و درصد حذف سرب بیشتر خواهد شد. روند افزایش حذف با زمان در MIL-100(Fe) از دو ماده دیگر بیشتر بوده است. شکل (۱۲)، این نشان می‌دهد که افزایش زمان، تعداد برخوردهای موثر جاذب و سرب را افزایش داده است. (شکل ۱۲)



شکل ۱۲- اثر زمان بر حذف سرب (دوز جاذب ۰/۲۵ میلیگرم بر لیتر و $\text{pH}=3.4$)
 (MIL-100(Fe) با رنگ سیاه، Fe-BTC قرمز و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BTC}$ آبی)

- وا جذب سرب و سنتیک واکنش

الف- وا جذب و جذب سرب

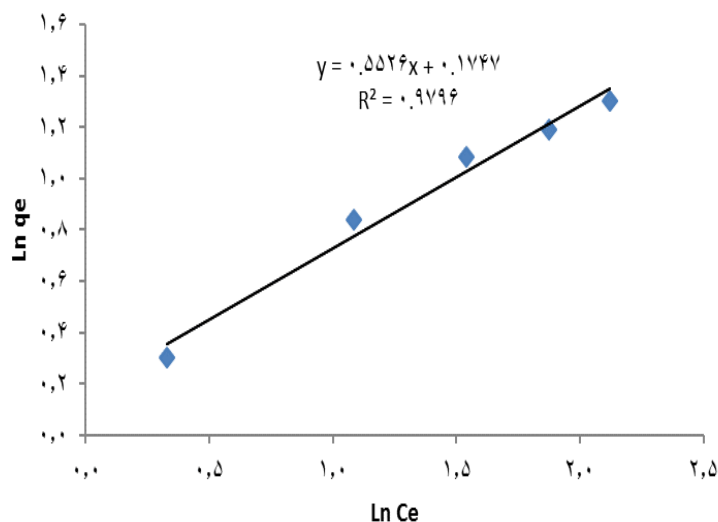
با توجه به خواص مغناطیسی هر سه ماده آلی فلزی، پس از جذب سرب درون پساب توسط این مواد، به جای عملیات پر هزینه فیلتراسیون می توان این مواد را با کمک میدان مغناطیسی یک تسلا (یا الکتریکی) جداسازی و وا جذب کرد. سپس با شستشوی آهنربای حاوی نانو مواد جاذب با ۵ میلی گرم بر لیتر اسید نیتریک (۰/۲ مولار) در زمان ۵ دقیقه و جدا شدن سرب، ساختارهای احیا شده قابلیت استفاده مجدد را نیز خواهند داشت. در این تحقیق $Fe_3O_4@BTC$ بدون افت عملکرد تا چهار تکرار متوالی، Fe-BTCT تا چهار تکرار و MIL-100(Fe) نیز تا پنج مرحله قابلیت احیا و استفاده دوباره را دارا بود.

ب- بررسی ایزوترم جذب سرب

ایزوترم های جذب مبتنی بر خواص جذبی و داده های تعادلی می توانند به توصیف چگونگی واکنش جذب شونده با جاذب کمک کنند و در بهینه سازی میزان مصرف جاذب نقش اساسی دارند تحلیل جذب بوسیله مدل های همدمای دو پارامتری لانگمویر (۳) و فروندلیچ (۴) انجام شده است و برای انطباق معادله لانگمویر و فروندلیچ از نرم افزار Excel استفاده گردید.

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{معادله (۳)}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{معادله (۴)}$$



شکل ۱۳- نمونه منحنی همدمای جذب فروندلیچ

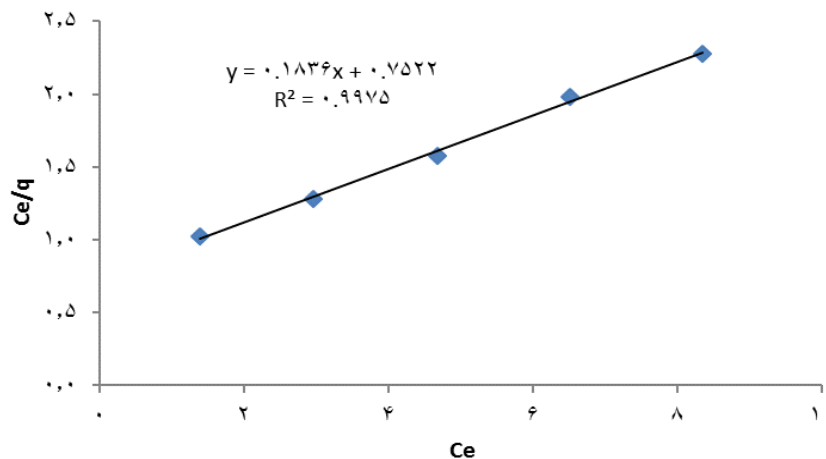
جدول ۲- پارامترهای مدل فروندلیچ

R ²	1/n	K _F mg/g(mg/l) ⁿ	پارامتر
			جاذب
۰/۷۳	۰/۸	۵۲۳	Fe ₃ O ₄ /BTC
۰/۹۷/۹۷	۰/۴۳	۵۹	MIL-100Fe
۰/۹۳/۹۳	۰/۴	۰/۳۸	Fe-BTC

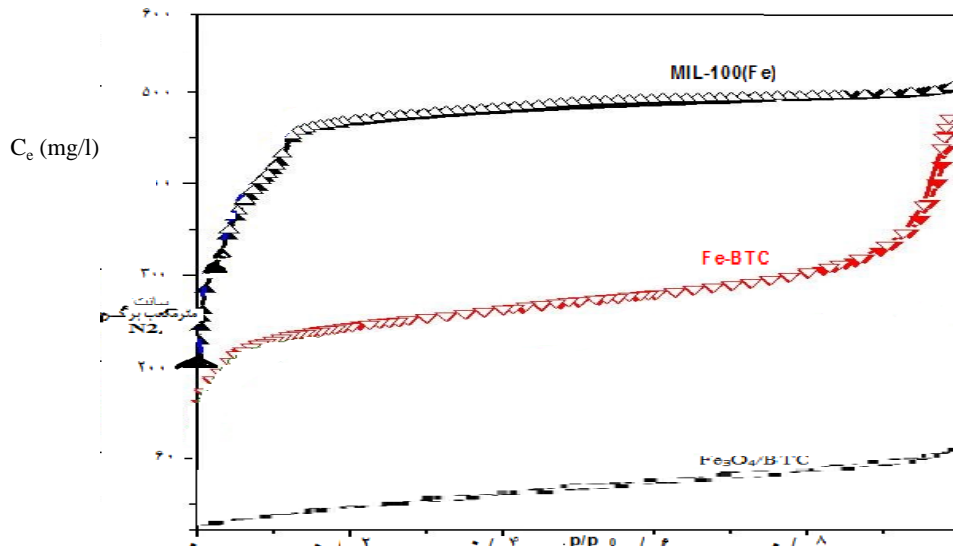
بر اساس نتایج جدول (۲) و (۳) جذب سرب در $Fe_3O_4@BTC$ با ضریب همبستگی ۰/۸۰ از مدل لانگمویر، در Fe-BTC با ضریب همبستگی ۰/۹۹۵/۹۹۵ از مدل لانگمویر و در MIL-100Fe نیز با ضریب همبستگی ۰/۹۹۳ همبستگی از مدل لانگمویر پیروی می کند. نتایج بررسی همدمای جذب در غلظت سرب (mg/l) ۵۰، ۷۵، ۱۵۰، pH اسیدی، دور همزن ۱۵۰ بر دقیقه، زمان بازچرخانی ۲ ساعت، دماهای ۳۰، ۴۰، ۵۰ سانتیگراد، و غلظت جاذب ۰/۲۵ میلی گرم بر لیتر، در شکل های ۱۳ تا ۱۵ نشان داده شده است.

جدول ۳- پارامترهای مدل لانگمویر

R ²	K _L (L/mg)	q _m (mg/g)	پارامتر
			جاذب
۰/۰۸۰/۸۰	۰/۰۰۰۵	۵۵۵۵۵۵	Fe ₃ O ₄ /BTC
۰/۹۹۳	۰/۰۰۱	۱۹۷۴۱۹۷۴	MIL-100Fe
۰/۰۹۹۵/۹۹۵	۰/۰۰۲	۹۲۵۹۲۵	Fe-BTC



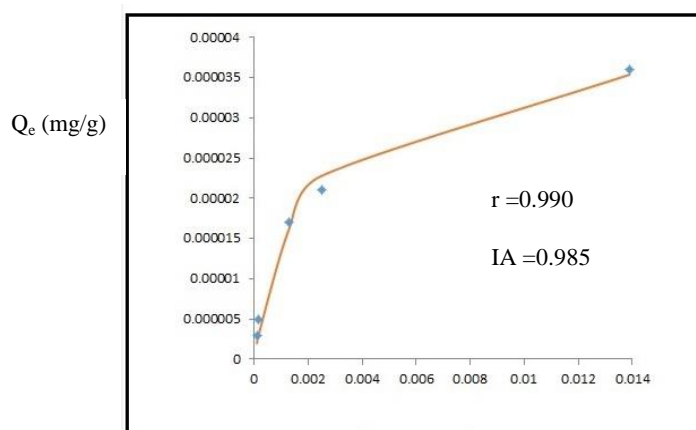
شکل ۱۴- نمونه منحنی همدمای جاذب لانگمویر



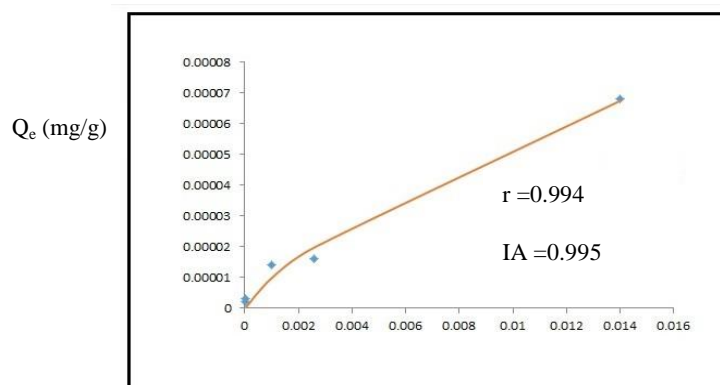
شکل ۱۵- منحنی همدمای جاذب سه ماده آلی فلزی

-سنتیک واکنش جاذب سرب

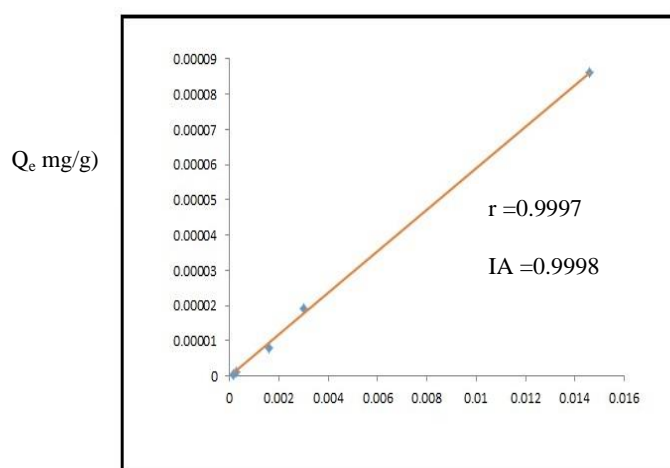
برای بررسی مکانیسم سرعت واکنش، از مدل‌های سنتیک درجه اول و دوم استفاده شد و سرعت واکنش حذف سرب از جهت شبه درجه اول و یا شبه درجه دوم (معادله ۶ و ۵) بررسی گردید. خلاصه بررسی‌ها و نتایج بدست آمده در شکل‌های ۱۶ تا ۲۰ و جدول ۵ آمده است.



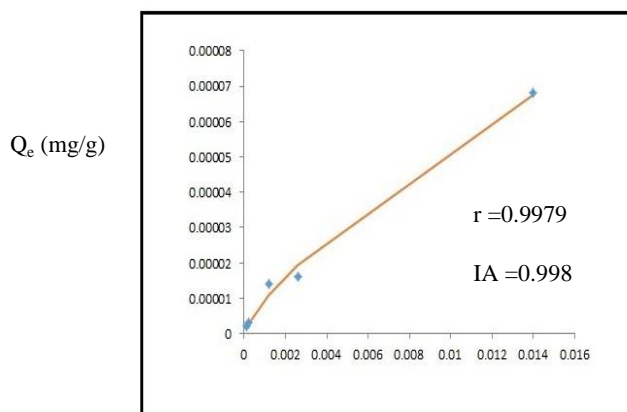
شکل ۱۶- Fe-BTC و مدل سنتیک درجه اول



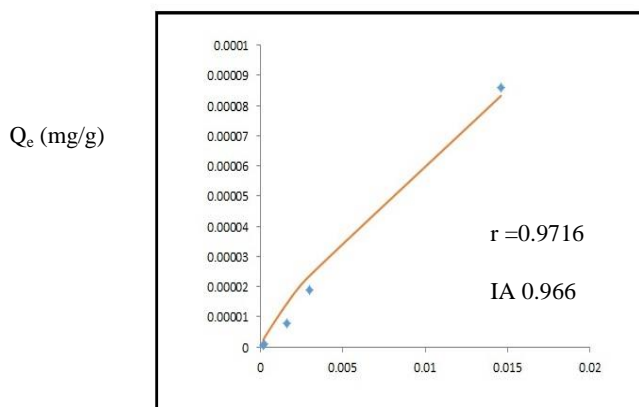
شکل ۱۷- پیروی Fe-BTC از مدل سنتیک درجه دوم



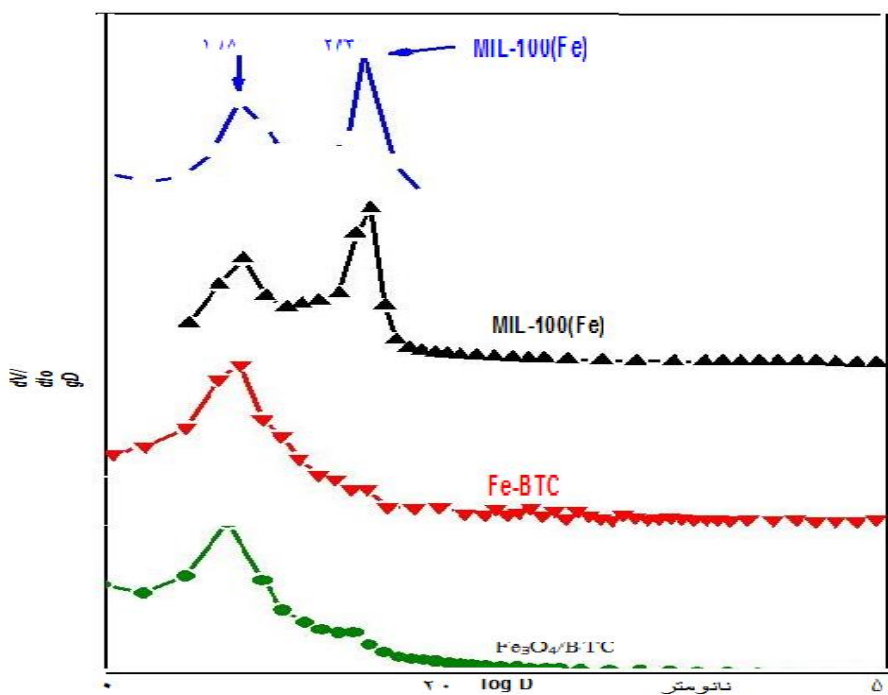
شکل ۱۸- پیروی ماده Fe_3O_4/BTC از سنتیک درجه دوم



شکل ۱۹- پیروی ماده MIL100(Fe) از سنتیک درجه دوم



شکل ۲۰- MIL100(Fe) و مدل سنتیک درجه اول



شکل ۲۱- اندازه حفره در مواد آلی فلزی

جدول ۵- پارامترهای سرعت واکنش سه ماده

ماده جاذب	سینتیک درجه اول			سینتیک درجه دوم		
	k_1 l/min	Q_e mg/g	t_R	k_2 g/mg.min	q_e	t_R
Fe-BTC	۰/۰۲	۳۲/۲	۰/۹۷	۰/۸۸	۰/۴۰	۰/۹۹
Fe ₃ O ₄ /BTC	۰/۰۳	۶۱/۳	۰/۹۶	۰/۸۹	۰/۷۹	۰/۹۹
MIL100(Fe)	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۹۳	۰/۸۸	۰/۴۰	۰/۹۵

بنا بر بررسی‌های صورت گرفته و اندازه گیری ضرایب معادله سرعت درجه اول و دوم در MIL-100(Fe) دو روزنه ۸/۶ و ۲۹ انگسترومی و جذب در فشار ۰/۰۶ و ۱/۲ دیده شده است (پیک‌های ۱/۸ و ۲/۲ نانومتر). و در Fe-BTC با سطح و حجم حفره کمتر، دو روزنه ۲۵ و ۵/۸*۴/۸ انگسترومی دیده شده است. در Fe₃O₄@BTC نیز سه روزنه ۲۰ نانومتری دیده شده است (شکل ۲۱). [۱۴-۲۷] با توجه به ضرایب همبستگی، سرعت در Fe₃O₄@BTC از سینتیک درجه دوم، در Fe-BTC از سینتیک درجه دوم و در MIL-100(Fe) نیز از مدل سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند.

$$(۶) \quad (t/q) = t/q_e + 1/(k_2 q_e^2) \quad (۵) \quad \ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$$

بحث و نتیجه گیری

در میان سه ماده جاذب آلی فلزی جهت حذف سرب از پساب، با توجه به نتایج بدست آمده، سطح ویژه لانگمویر در Fe₃O₄/BTC مقدار ۸۰۰ و در MIL-100(Fe) مقدار ۲۶۶۲ و در Fe-BTC مقدار ۹۰۰ را دارا بود (این نتایج از منحنی توزیع اندازه حفره و از ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن محاسبه شده است). ساختارهای آلی فلزی دارای خواص مغناطیسی بوده و پس از جذب سرب از محلول آبی، به جای عملیات پر هزینه فیلتراسیون می‌توان با استفاده از میدان الکتریکی یا مغناطیسی (در این تحقیق میزان ۱ تسلا) آن‌ها را جداسازی کرد. احیای این مواد از شستشوی آهنربای جاذب نانو مواد با ۵ میلی گرم بر لیتر از اسید نیتریک (۲-۱ مولار) به مدت ۵ دقیقه و جداسازی سرب انجام می‌شود. البته نانوساختارهای حاوی آهن اصلاح شده با عامل BTC با رفتاری تقریباً مشابه در حذف سرب عمل کرده اند که این می‌تواند به دلیل داشتن سطح بالا، قابلیت جداسازی و بازیافت، کاهش هزینه‌های اقتصادی و امکان استفاده تا چهار مرحله بدون افت ظرفیت جذب باشد. این مواد در مقایسه با دیگر مواد جاذب و روش‌های حذف سرب از پساب، بدلیل عدم تولید مواد دور ریختنی و همچنین بکارگیری آسان، موادی مناسب تری می‌باشند. نتایج آزمایشگاهی این تحقیق در مقیاس نیمه صنعتی در کارخانه مورد مطالعه اجرا شده است.

سپاسگزاری

از ریاست محترم دانشگاه صنعتی قم و معاونت محترم آموزشی و پژوهشی که شرایط انجام تحقیق را فراهم آوردند کمال تشکر را دارم.

منابع

- 1-Liu X., Zhou Y., Zhang J., Lin T., Lin L., Zeng G.(2017). [Iron containing metal-organic frameworks: structure, synthesis, and applications in environmental remediation.](#)(ACS App Mater Interfaces),20(2),800-813
- 2-Feng M., Zhang P., Zhou HC., Sharma VK.(2018), [Water-stable metal-organic frameworks for aqueous removal of heavy metals and radionuclides.](#)(A review Chemosphere),209:783 .
https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.114 Cross Ref Google Scholar
- 3-Cheng M., Lai C., Liu Y., Zeng G., Huang D., Zhang C., Qin L., Hu L., Zhou C.,Xiong W.(2018). [Metal organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fenton-like catalysis.](#)(Coord Chem Rev),368,80-92) .
https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.04.01Cross Ref Google Scholar
- 4-Cui K., Yan B., Xie Y., Qian H., Wang X., Huang Q., He Y., Jin S., Zeng H.(2018), [Regenerable urchin-like Fe₃O₄@ PDA-Ag hollow microspheres as catalyst and adsorbent for enhanced removal of organic dyes.](#)(J Hazard Mater),232,300-321) https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.02.011 Google Scholar
- 5-Xiaoli Zhao., Shuangliu Liu., Zhi Tang., Hongyun Niu., Yaqi Cai., Wei Meng., Feng Chang Wu., and John P Giesy.(2015),[Synthesis of magnetic metal-organic framework \(MOF\) for efficient removal of organic dyes](#)

- 6-Fei Ke., Jing Jiang., Yizhi Li., Jing Liang., Xiaochun Wan., Sanghoon Ko.(2017). [Highly selective removal of Hg²⁺ and Pb²⁺ by thiol-functionalized Fe₃O₄@metal-organic framework core-shell magnetic microspheres](#).(Applied Surface Science),413, 266–274
- 7-Kiros Guesh.,Clarice A D Caiuby.,Alvaro Mayoral.,Manuel Díaz-García.,Isabel Díaz.,Manuel Sanchez .(2017).[Sustainable preparation of MIL-100\(Fe\) and its photocatalytic behavior in the degradation of methyl orange in water](#).(Crystal Growth & Design),17(4),1806-1813
- 8-Mahmodi Niyaz Mohammad. (2018). [Metal-organic framework dye degradation ability in colored textile wastewater and recycling](#).(Materials Research Bulletin),100, 357–366
- 9-Meng Du., Lina Li., Mingxing Li ., Rui Si.(2016).[Adsorption mechanism on metal organic frameworks of Cu-BTC, Fe-BTC and ZIF-8 for CO₂ capture investigated by X-ray absorption fine structure](#).(RSC Adv),. 6, 62705–62716 .
- 10-Jiangbo H., Haojie C., Minglai F.,Baoling Y. (2017). [The fabrication of magnetic metal-organic frameworks composites and their application in environment](#).(Sci Sin Chim),.47(7),830–843. <https://doi.org/10.1360/N032016-00199> Cross Ref Google Scholar
- 11-Ke F., Qiu L-G., Yuan Y-P., Jiang X., Zhu J-F. (2012).[Fe₃O₄ @ MOF core-shell magnetic microspheres with a designable metal-organic framework shell](#).(J Mater Chem),.22(19),9497–9500 . <https://doi.org/10.1039/C2JM31167D> Cross Ref Google Scholar
- 12-Johnson E Efome.,Dipak Rana., Takeshi Matsuura., Christopher Q Lan. (2018). [Metal-organic, frameworks supported on nanofibers to remove heavy metals](#).(Journal of Materials Chemistry, A)
- 13-D J Tranchemontagne.,J R Hunt., O M Yaghi(2018).[Room temperature synthesis of metal-organic Frameworks:MOF-5, MOF-74,MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0](#).(Elsevier),.64,8553–8557
- 14-Birsa Celic T.,Rangus M.,Lazar K.,Kaucic V.,Zabukovec Logar N. (2012). [Spectroscopic Evidence for the Structure Directing Role of the Solvent in the Synthesis of Two Iron Carboxylates](#).(A new Chem. Ed Int),.51,12490-12494
- 15-Shao Y.,Zhou L., Bao C., Ma J., Liu M., Wang F (2016) . [Magnetic responsive metal-organic frameworks nano sphere with core-shell structure for highly efficient removal of methylene blue](#).(Chem Eng J),.283,1127–1136 .<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.051> Cross Ref Google Scholar
- 16-Jiang Z., Li Y Facile.(2016). [synthesis of magnetic hybrid Fe₃O₄/MIL-101 via heterogeneous coprecipitation assembly for efficient adsorption of anionic dyes](#).(J Taiwan Inst Chem Eng),.59,373–379 <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.09.002> Cross Ref Google Scholar
- 17- Hui Sun.,Hengyuan Zhang.,Huimin Mao.,Bin Yu.,Jian Han.,Gajanan Bhat.(2019).[Facile synthesis of the magnetic metal- organic framework Fe₃O₄/Cu₃\(BTC\)₂ for efficient dye removal](#).(Environmental Chemistry Letters),.17(2),1091–1096.
- 18-H.X. Deng, C.J. Doonan, H. Furukawa, R.B Ferreira, J. Towne, C.B. Knobler, B. Wang, O.M. Yaghi. (2010), Multiple functional groups of varying ratios in metal–organic frameworks,Science327,846–850 .
- 19-H.C. Zhou, J.R. Long, O.M. Yaghi. (2012), Introduction to metal–organic frameworks, Chem Rev. 112, 673–674
- 20-M. O’Keeffe, O.M. Yaghi.(2012), constructing the crystal structures of metal–organic frameworks and related materials into their underlying nets, Chem. Rev. 112, 675–702
- 21-D. Tian, Q. Chen, Y. Li, Y.H. Zhang, Z. Chang, X.H. Bu.(2014), A mixed molecular building block strategy for the design of nested polyhedron metal–organic frameworks, Angew. Chem. Int. Ed. 53 , 837–841.
- 22-Y. Liu, M. Pan, Q.Y. Yang, L. Fu, K. Li, S.C. Wei, C.Y. Su. (2012), Dual-emission from a single-phase Eu–Ag metal–organic framework: an alternative way to get white-light phosphor, Chem. Mater. 24 ,1954–1960
- 23-Z.X. Kang, M. Xue, L.L. Fan, L. Huang,L.J. Guo, G.Y. Wei, B.L. Chen, S.L. Qiu, Highly. (2014),se-lective sieving of small gas molecules by using an ultra-microporous metal–organic framework membrane, Energy Environ. Sci.7,4053–4060.
- 24-M. Xue, S.Q. Ma, R.M. Schaffino, G.S. Zhu, S.L. Qiu, B.L. Chen, A.(2008), robust metal–organic framework enforced by triple framework interpenetration exhibiting high H₂stor-age density, Inorg.Chem.47 , 6825–6828.
- 25-C.D. Wu, W. Lin. (2007), Heterogeneous asymmetric catalysis with homo chiral metal–organic frameworks: network-structure-dependent catalytic activity, Angew. Chem. Int. Ed. 46 1075–1078.
- 26-D. Cunha, M.B. Yahia, S. Hall, S.R. Miller, H. Chevreau, E. Elkaim, G. Maurin, P.Horcajada, C. Serre. (2013), Rationale of drug encapsulation and release from bio compatible porous metal–organic frameworks, Chem. Mater. 25,2767–2776.
- 27-S.R. Miller, D. Heurtaux, T. Baati, P. Horcajada, J.M. Grenèche, C. Serre.(2010) , Biodegradable therapeutic MOFs for the delivery of bioactive molecules, Chem. Commun.46, 4526–4528.
- 28-X.F. Wang, X.Y. Yu, J.K. Hu, H. Zhang. (2013), Syntheses, crystal structures and luminescent properties of two new cadmium(II) complexes based on bis (imidazole) and di carboxylate ligands, J. Coord. Chem. 66, 2118–212

- 29-Y.Z. Zheng, M.L. Tong, W.X. Zhang, X.M. Chen. (2006), Coexistence of spin frustration and long-range magnetic ordering in a triangular $\text{CoII}_3(\mu_3\text{-OH})$ -based two-dimensional compound, *Chem. Commun*, 165–167
- 30-W.G. Lu, Z.W. Wei, Z.Y. Gu, T.F. Liu, J. Park, J. Tian, M.W. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle III, M. Boscha, H.C. Zhou.(2014), Tuning the structure and function of metal–organic frame-works via linker design, *Chem. Soc. Rev.* 43 , 5561–5593.
- 31-L. Chen, K.Z. Shao, G.J. Xu, Y.H. Zhao, G.S. Yang, Y.Q. Lan, X.L. Wang, Z.M. Su.(2010), pH-dependent self-assembly of divalent metals with a new ligand containing poly carboxylate: syntheses, crystal structures, luminescent and magnetic proper-ties, *CrystEngComm*.12,2157–2165 .
- 32-Y.B. He, B. Li, M. O'Keefe, B.L. Chen.(2014), Multifunctional metal–organic frame works constructed from meta-benzene di carboxylate units, *Chem. Soc. Rev.* 43 ,5618–5656.
- 33-J.Y. Sun, L. Wang, D.J. Zhang, D. Li, Y. Cao, L.Y. Zhang, S.L. Zeng, G.S. Pang, Y. Fan, J.N. Xu, T.Y. Song.(2013), Construction of metal–organic coordination polymers derived from 4-substituted tetra zole–benzoate ligands: synthesis, structure, luminescence, and magnetic behaviors, *CrystEngComm*.15 , 3402–3411.
- 34-T. Jiang, Y.F. Zhao, X.M. Zhang.(2007), Blue-green photo luminescent 5- and 10-connected metal 5-(4'-carboxy-phenyl) tetra zolate coordination polymers, *Inorg. Chem. Commun.* 10 , 1194–1197.
- 35-X.L. Zhao, W.Y. Sun.(2014), The organic ligands with mixed N-/O-donors used in construc- tion of functional metal–organic frameworks, *CrystEng Comm*.16 ,3247–3258.
- 36-Tan, Y., Chen, M., and Hao, Y. (2012). “High efficient removal of Pb (II) by amino-functionalized Fe_3O_4 magnetic nano-particles”. *Chemical Engineering Journal* 91:104-1