

# The Study of Photocatalytic Performance of ZIF-67 and Zn/Co-ZIF for the Removal of Organic Pollutants from Wastewater

M. Elahian<sup>1</sup>, M. Rahmani<sup>2</sup>, B. Nasernejad<sup>3</sup>

1. Former Graduate Student in Chemical Engineering, Dept. of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran
2. Assoc. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran (Corresponding Author) m.rahmani@aut.ac.ir
3. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

(Received July 10, 2020 Accepted Jan. 13, 2021)

#### To cite this article:

Elahian, M., Rahmani, M., Nasernejad, B. 2021. "The study of photocatalytic performance of ZIF-67 and Zn/Co-ZIF for the removal of organic pollutants from wastewater" Journal of Water and Wastewater, 32(3), 125-137. Doi: 10.22093/wwj.2020.238382.3049. (In Persian)

#### Abstract

Due to environmental issues caused by pollution of water resources with organic pollutants, research to provide effective methods for removing these pollutants has received considerable attention. In the present work, the application of Metal Organic Frameworks for the photocatalytic treatment of wastewater containing organic pollutants was studied. Due to the high porosity, suitable band gap, good thermal and chemical stability, ZIF-67 was selected for photocatalytic removal of organic pollutants from wastewater. The ZIF-67 photocatalyst was synthesized and characterized by XRD, FTIR, BET, ICP and UV-DRS techniques. To study the photocatalytic activity of ZIF-67, degradation of methylene blue as an organic model compound has been performed and the effects of catalyst loading, dye concentration and pH on MB removal were studied. Also, the effect of zinc addition to ZIF-67 structure on the performance of photocatalytic activity was studied. According to the BET results, the specific surface area of catalyst was measured about 1750 m<sup>2</sup>/g which indicates the high porous structure of ZIF-67. A catalyst loading of 0.5 g/L resulted in 68% removal of MB with initial concentration of 15 ppm after 2 hours of exposure. By addition of zinc to the structure, Zn/Co-ZIF was synthesized and not only showed better crystallization, but also photocatalytic activity increased to 79%. Also, increasing pH and catalyst loading resulted in higher removal efficiency. Both ZIF-67 and Zn/Co-ZIF structures exhibited higher activity in the basic environment (pH 8-12). Although increasing catalyst loading increases removal efficiency, it entails the increase of turbidity which could affect the removal efficiency inversely for higher values. Band gap measurements by UV-DRS analysis indicated that both ZIF-67 and Zn/ZIF-67 can be active under visible light irradiation, and hence may be applicable for degradation of organic pollutant in wastewater.

**Keywords:** Metal Organic Frameworks, Porous Materials, Photocatalyst, Organic Pollutant, Wastewater Treatment.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۲، شماره ۳، صفحه: ۱۳۷-۱۲۵

## بررسی عملکرد فتوکاتالیستی ZIF-67 و Zn/Co-ZIF در حذف آلاینده‌های آلی از پساب

مرتضی الهیان<sup>۱</sup>، محمد رحمانی<sup>۲</sup>، بهرام ناصرزاد<sup>۳</sup>

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲- دانشیار، گروه ترموسینتیک و پدیده‌های انتقال، دانشکده مهندسی شیمی

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

m.rahmani@aut.ac.ir (نویسنده مسئول)

۳- استاد، گروه بیوتکنولوژی و محیط‌زیست، دانشکده مهندسی شیمی،

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

پذیرش ۹۹/۱۰/۲۴

(دریافت ۹۹/۴/۲۰)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

الهیان، م، رحمانی، م، ناصرزاد، ب، ۱۴۰۰، "بررسی عملکرد فتوکاتالیستی ZIF-67 و Zn/Co-ZIF در حذف آلاینده‌های آلی از پساب"

مجله آب و فاضلاب، ۳۲(۳)، ۱۲۵-۱۳۷. doi: 10.22093/wwj.2020.238382.3049

### چکیده

با توجه به مشکلات محیط‌زیستی ناشی از آلودگی منابع آبی با آلاینده‌های آلی، پژوهش در جهت ارائه روش‌های کارآمد برای حذف این آلاینده‌ها بسیار حائز اهمیت است. در این پژوهش استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی برای تصفیه فتوکاتالیستی پساب حاوی آلاینده آلی و عوامل مؤثر بر فرایند حذف آلاینده بررسی شد. با توجه به تداخل بالا، گاف انرژی و مقاومت حرارتی و شیمیایی مناسب، ZIF-67 انتخاب شد تا در حذف فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی از پساب استفاده شود. فتوکاتالیست ZIF-67 سنتز و شناسایی با آنالیزهای XRD، FTIR، BET، ICP و UV-DRS انجام شد. به منظور بررسی عملکرد فتوکاتالیستی ZIF-67، حذف فتوکاتالیستی متیلن‌بلو به‌عنوان آلاینده آلی مدل و تأثیر پارامترهای عملیاتی شامل دوز کاتالیست، غلظت آلاینده و pH بررسی شد. به منظور بهبود عملکرد ZIF-67 اثر اضافه کردن فلز روی به ساختار بر فعالیت فتوکاتالیستی نیز بررسی شد. طبق نتایج BET، سطح ویژه کاتالیست حدود  $1750 \text{ m}^2/\text{g}$  و قطر متوسط حفرات  $1/59 \text{ nm}$  است که بر اساس دسته‌بندی IUPAC ساختار سنتز شده در دسته میکروحفرات قرار می‌گیرد. با دوز کاتالیست به میزان  $0/5$  گرم بر لیتر حدود ۶۸ درصد از متیلن‌بلو موجود در پساب با غلظت اولیه ۱۵ ppm و زمان تابش ۲ ساعت حذف شد. با اضافه کردن فلز روی و سنتز ساختار Zn/Co-ZIF علاوه بر شکل‌گیری بهتر کریستال‌ها، افزایش بازده حذف فتوکاتالیستی تا ۷۹ درصد نیز مشاهده شد. همچنین افزایش pH از ۴ به ۸ و دوز کاتالیست از  $0/1$  گرم بر لیتر به ۱ گرم بر لیتر نیز باعث رسیدن بازده فرآیند به محدوده ۹۰ درصد شد. هر دو ساختار ZIF-67 و Zn/Co-ZIF به‌عنوان فتوکاتالیست با افزایش pH و در محدوده بازی pH معادل ۸ تا ۱۲ عملکرد مناسب‌تری داشتند. اگرچه با افزایش دوز کاتالیست بازده افزایش می‌یابد اما کدورت ایجاد شده در مقدار بالا می‌تواند تأثیر منفی بر بازده بگذارد. نتایج مربوط به آنالیز گاف انرژی نشان داد که هر دو ساختار ZIF-67 و Zn/Co-ZIF می‌توانند تحت تابش نور مرئی فعال باشند و ممکن است بتوانند در حذف آلاینده‌های آلی به کار روند.

**واژه‌های کلیدی:** چارچوب فلزی-آلی، سطوح متخلخل، فتوکاتالیست، آلاینده آلی، تصفیه پساب



## ۱- مقدمه

آلودگی آب یکی از گسترده‌ترین مشکلات جهانی است که به صورت مستقیم بر زندگی کلیه موجودات تأثیرگذار است. پساب‌های بسیاری از صنایع و کارخانجات به صورت مستقیم یا غیرمستقیم به منابع آبی تخلیه می‌شوند و در نتیجه ترکیبات سمی و خطرناک بسیاری اعم از مواد آلی، پاتوژن‌ها، ضایعات کارخانه‌ها و صنایع به آب‌های سطحی و زیرزمینی راه می‌یابند (Ameta et al., 2013).

از خطرناک‌ترین آلاینده‌های آلی می‌توان به رنگ‌های مصنوعی<sup>۱</sup> اشاره کرد که در صنایع نساجی، صنایع کاغذ، صنایع غذایی، سموم کشاورزی و آزمایشگاه‌ها استفاده می‌شوند و تنوع ساختاری قابل توجهی دارند (Forgacs et al., 2004).

یکی از پرکاربردترین رنگ‌ها در صنعت نساجی، رنگ‌ریزی و موارد آزمایشگاهی متیلن بلو با فرمول شیمیایی  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  است. از متیلن بلو و در غلظت کمتر از ۲ ppm در موارد پزشکی برای کمک به درمان آلزایمر، تشخیص عکس در رادیولوژی و درمان بعضی از بیماری‌های آبزیان استفاده می‌شود (Ginimuge and Jyothi, 2010).

در غلظت بیش از ۲ ppm عوارض مختلفی از این ماده مشاهده شده است. در غلظت‌های کم ۲ تا ۴ ppm سبب کم‌خونی و مشکلات پوستی در نوزادان، در غلظت ۷ ppm سبب تهوع، درد قفسه‌سینه و تب، در غلظت ۲۰ ppm سبب افت فشارخون و در غلظت ۸۰ ppm باعث تغییر رنگ پوست به آبی می‌شود (Jing et al., 2014).

در سال‌های اخیر تکنیک‌های زیادی برای حذف آلاینده‌های آلی از آب آشامیدنی و پساب بررسی شده است. روش‌های قدیمی تصفیه مشکلاتی از قبیل هزینه زیاد، تولید آلاینده‌های ثانویه، انتقال آلاینده از یک فاز به فاز دیگر و در بعضی مواقع ناسازگاری با محیط‌زیست در پی دارند. در سال‌های اخیر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته<sup>۲</sup> مانند فنتون و فتوفنتون، اوزون‌زنی، اکسیداسیون فتوشیمیایی و فتوکاتالیستی به منظور حذف آلاینده‌های آلی مقاوم توجه فراوانی را به خود جلب کردند (Zhang et al., 2019).

پیشرفته‌ای است که در آن یک جسم نیمه‌هادی تحت تابش نور به‌عنوان کاتالیست عمل می‌کند و با استفاده از آن آلاینده‌های آلی به‌طور کامل تجزیه شده و از بین می‌روند. محصولات نهایی در این روش  $H_2O$  و  $CO_2$  است. در این روش از یک منبع نوری (بیشتر نور فرا بنفش<sup>۳</sup>) استفاده می‌شود و با استفاده از این تکنیک می‌توان مواد آلاینده پرخطر را به مواد بی‌خطر تبدیل کرد (Ravelli et al., 2009).

چارچوب‌های فلزی-آلی<sup>۴</sup> دسته جدیدی از کریستال‌های متخلخل هستند که با داشتن خواص فتوکاتالیستی، قدرت جذب بالا، ساختار اصلاح‌پذیر و قابلیت جداسازی توجه زیادی را در زمینه توسعه پایدار و بهبود مسائل محیط‌زیستی به خود جلب کردند (Yaghi et al., 2003, Murray et al., 2009, Lee et al., 2009, Ravelli et al., 2009).

پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهد که استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی نتایج قابل قبولی در حذف آلاینده‌ها نشان می‌دهد (Ravelli et al., 2009).

یک زیرمجموعه از چارچوب‌های فلزی-آلی متخلخل، چارچوب‌های ایمیدازول زئولیتی<sup>۵</sup> هستند که خواص منحصر به فرد و بسیار قابل توجهی از هر دو مجموعه زئولیت‌ها و چارچوب‌های فلزی-آلی مانند سطح ویژه بسیار بالا، بلورینگی بالا و پایداری حرارتی و شیمیایی مناسبی را دارند. این مواد به دلیل یکنواخت بودن کریستال‌های شکل گرفته در آن، محتوای فلزی بالا، سطح ویژه بسیار زیاد، قابلیت تنظیم حفرات و تنوع ترکیب و ساختار برای استفاده به‌عنوان کاتالیست مناسب هستند (Yao et al., 2013).

در میان این چارچوب‌ها، ZIF-67 که از یون‌های فلزی چهاروجهی و اتصال‌دهنده‌های ایمیدازول تشکیل شده، به‌عنوان یکی از فتوکاتالیست‌های مناسب معرفی شده است. این ساختارها پایداری حرارتی و شیمیایی خوب، سطح ویژه بالا، گاف انرژی پایین (۱/۹۸ eV)، سازگار با محیط‌زیست دارند و فرایند سنتز آنها برای دستیابی به یک ساختار منظم و ظرفیت بالای جذب نور در مقایسه با سایر چارچوب‌های فلزی-آلی آسان است

<sup>3</sup> Ultra Violet<sup>4</sup> Metal Organic Framework (MOF)<sup>5</sup> Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF)<sup>1</sup> Synthetic Dyes<sup>2</sup> Advanced Oxidation

(Yang et al., 2015).

ZIF فعالیت فتوکاتالیستی آن بررسی شد. همچنین تأثیر پارامترهای pH، دوز کاتالیست و غلظت آلاینده بر میزان حذف فتوکاتالیستی بررسی شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد مورد استفاده

برای سنتز ZIF-67 و Zn/Co-ZIF، نمک نیترات کبالت شش آب، نمک نیترات روی شش آب و لیگاند آلی ۲-متیل ایمیدازول از شرکت مرک<sup>۴</sup> آلمان تهیه و بدون تصفیه اضافه استفاده شد. برای تهیه محلول از این مواد، شستشوی ساختار سنتز شده و تهیه محلول پساب از آب دی‌یونیزه<sup>۵</sup> استفاده شد. پساب مورد نظر با تهیه محلول از متیلن بلو سه آب شرکت Samehun آماده و استفاده شد. از اتانول با خلوص ۹۶ درصد شرکت ایرانی نصر برای شستشوی ساختار سنتز شده استفاده شد. تنظیم pH نیز به وسیله کلریدریک اسید و سدیم هیدروکسید تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج<sup>۶</sup> و با استفاده از pH متر ساخت شرکت هچ<sup>۷</sup> آمریکا انجام شد.

### ۲-۲- روش سنتز

ابتدا ۲/۵ میلی‌مول از نمک نیترات کبالت و ۱۰۰ میلی‌مول از لیگاند آلی دومتیل ایمیدازول به ترتیب در ۱۰ و ۹۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه و با قرار گرفتن روی همزن مغناطیسی حل شدند. پس از هم خوردن به مدت ۱ ساعت و انحلال کامل مواد، محلول حاوی کبالت به آرامی به محلول ایمیدازول اضافه و تغییر رنگ بسیار سریع محلول به بنفش مشاهده شد. برای شکل‌گیری کامل ساختار کریستالی مورد نظر محلول نهایی به مدت ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. البته با بررسی زمان‌های مختلف مشاهده شده است که زمان بیشتر از ۳ ساعت تأثیری بر افزایش بازده سنتز و بهبود تشکیل کریستال ندارد.

با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ، با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۲۰ دقیقه کریستال‌های تشکیل شده جدا شد. برای خارج کردن مواد باقیمانده در خلل و فرج، ساختار تشکیل شده یک بار به وسیله آب دی‌یونیزه و دوبار با استفاده از اتانول ۹۶ درصد حجمی

در سال ۲۰۱۵ لین و چانگ از ظرفیت جذب بسیار زیاد ZIF-67 برای حذف مالاخیت سبز<sup>۱</sup> از آب استفاده کردند و عوامل مؤثر بر جذب مانند زمان اختلاط، غلظت اولیه، حضور نمک‌ها و pH محلول نیز بررسی شد و در نهایت قابلیت جذب زیاد ZIF-67 در دمای ۲۰ درجه سلسیوس (۲۳۴۰ mg/L) نشان‌دهنده قدرت جذب بالای ZIF-67 در مقایسه با دیگر جاذب‌ها است (Lin and Chang, 2015a).

در سال ۲۰۱۵ شن و همکاران فعالیت فتوکاتالیستی ZIF-67 و Cu/ZIF-67 را برای حذف فتوکاتالیستی متیل اورانژ تحت تابش نور فرابنفش - مرئی بررسی کردند که فعالیت فتوکاتالیستی Cu/ZIF-67 در مقایسه با ZIF-67 بسیار افزایش یافت. در هنگام استفاده از فتوکاتالیست Cu/ZIF-67 پس از ۲۵ دقیقه تابش، متیل اورانژ<sup>۲</sup> ناپدید شد. در مقابل ZIF-67 نتوانست به چنین تخریب فتوکاتالیستی تحت تابش نور فرابنفش برسد که نشان‌دهنده اهمیت فلز مس در تنظیم فعالیت فتوکاتالیستی ZIF-67 است هرچند که هر دو ساختار ZIF-67 و Cu/ZIF-67، توپولوژی و گاف انرژی مشابه دارند (Schejn et al., 2015).

در سال ۲۰۱۶ کیم و همکاران خاصیت فتوکاتالیستی ZIF-67 را برای تصفیه آلاینده کروم (VI) تحت طیف کامل نور<sup>۳</sup> با تابش لیزر به کار بردند. ذرات نانو تحت تابش لیزر کاهش کروم مؤثری را از خود نشان دادند و به ترتیب به بازدهی ۴۰/۷۹ درصد، ۶۹/۵۲ درصد، ۷۱/۲۲ درصد بعد از ۱۲۰ دقیقه تابش رسیدند. ظرفیت فوق‌العاده جذب طیف کامل نور و پایداری طولانی مدت ZIF-67 آن را به یک فتوکاتالیست بالقوه برای کارهای تصفیه آب تبدیل می‌کند (Park et al., 2016).

در این پروژه ابتدا ساختار فلزی-آلی ZIF-67 سنتز و سپس عملکرد فتوکاتالیستی این ماده با بررسی قابلیت حذف یک آلاینده آلی مدل (متیلن بلو) تحت تابش ۳۰ وات نور فرابنفش بررسی شد. پس از مشاهده عملکرد ZIF-67 در حذف آلاینده، به منظور بهبود خواص فتوکاتالیستی آن، فلز روی به ساختار کاتالیست اضافه شد و پس از انجام آنالیزهای شناسایی بر روی ساختار جدید Zn/Co-

<sup>4</sup> Merck  
<sup>5</sup> Demineralized Water  
<sup>6</sup> Sigma Aldrich  
<sup>7</sup> Hach

<sup>1</sup> Malachite Green  
<sup>2</sup> Methylene Orange (MO)  
<sup>3</sup> UV-VIS-NIR



غلظت متیلن بلو باقیمانده نیز با استفاده از دستگاه UV/Vis Spectrometer Lambda 25 ساخت کشور آمریکا و در طول موج ۶۶۵ نانومتر تعیین شد. بازده فرایند حذف با استفاده از معادله ۱ تعیین شد

$$X = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

که در آن

$C_0$  غلظت اولیه و  $C_t$  غلظت باقیمانده متیلن بلو در زمان‌های مختلف بود.

#### ۲-۴- تعیین مشخصات فتوکاتالیست

برای حصول اطمینان از تطابق ساختار سنتز شده با منابع مرجع، آزمون XRD توسط دستگاه EQUINOX 3000 شرکت اینل و تحت پرتوی تابشی  $CuK\alpha$  با طول موج  $0.15418 \text{ nm}$  و ولتاژ و جریانی به ترتیب برابر با  $40 \text{ kV}$  و  $30 \text{ mA}$  میلی‌آمپر انجام شد. گروه‌های عاملی موجود در سطح کاتالیست، با استفاده از روش FTIR و با استفاده از دستگاه Thermo Nicolet (مدل Nexus 670) ساخت کشور آمریکا تعیین شد. سطح ویژه و توزیع اندازه حفرات ZIF-67 توسط جذب نیتروژن به روش BET و با دستگاه ساخت BEL مدل Belsorp mini II ساخت کشور ژاپن تعیین شد. اندازه‌گیری مقدار عنصر کبالت در ZIF-67 و مقدار دو عنصر کبالت و روی در Zn/Co-ZIF با دستگاه طیف‌سنج نشری پلاسمای جفت شده القایی ICP-OES مدل 730-ES ساخت شرکت Varian کشور آمریکا انجام شد. برای اندازه‌گیری گاف انرژی نیز از دستگاه اندازه‌گیری اسپکترومتر Avantes مدل Avaspec-2048-TEC با AvaLamp DH-S Setup ساخت کشور آمریکا استفاده شد. برای تصویربرداری از ساختار ZIF-67 و Zn/Co-ZIF نیز از دستگاه FESEM مدل MIRA3TESCAN-XMU ساخت کشور چک استفاده شد.

#### ۳- نتایج

##### ۳-۱- آنالیز XRD

طیف XRD دو نمونه سنتز شده Zn/Co-ZIF و ZIF-67 در شکل ۱ نشان داده شده است. بر اساس طیف XRD قله‌های پراش مربوط به صفحات ۰۰۱، ۰۰۲، ۰۱۲، ۰۲۲، ۰۱۳، ۰۲۲، ۰۱۴، ۰۲۳،

شستشو داده شد. پس از انجام عمل شستشو، ساختار سنتز شده به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای  $80^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس قرار گرفت. آماده‌سازی نهایی ZIF-67 برای بررسی تست‌های شناسایی و خاصیت فتوکاتالیستی با قرار دادن در آون خلاء با دمای  $120^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس و به مدت ۲۴ ساعت انجام شد.

برای سنتز Zn/Co-ZIF محلول نمک فلز با نسبت مولی  $Co-Zn=85:15$  در  $10 \text{ mL}$  میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه آماده شد. سایر مراحل سنتز و آماده‌سازی مانند توضیحات بالا انجام شد.

#### ۲-۳- مشخصات راکتور و روش کار

فرایند فتوکاتالیستی در یک راکتور دوغابی انجام شد. راکتور مورد نظر برای پساب با حجم  $500$  تا  $1000 \text{ mL}$  میلی‌لیتر طراحی شد. برای این کار ابتدا از یک بشر دو لیتری به عنوان ظرف واکنش و درپوشی دولایه از جنس پلکسی گلاس برای آن استفاده شد. نور مورد نیاز برای واکنش از طریق  $6 \text{ Lamps}$  وات فرابنفش ضد آب تأمین شد. محل قرارگیری لامپ‌ها به صورت یک شش ضلعی در نظر گرفته شد. همچنین محل عبور لوله هوادهی، سنسور دماسنج و محل نمونه‌برداری بر روی درپوش تعبیه شد و برای جلوگیری از تابش نور UV به محیط، کل راکتور با استفاده از ورقه آلومینیومی پوشانده شد. برای اختلاط کامل و تولید سوسپانسیون یکنواخت، محتوای راکتور با استفاده از همزن مغناطیسی در طول فرایند هم زده شد.

با توجه به حرارت تولیدی توسط لامپ‌ها، محفظه واکنش برای ثابت نگه داشتن دما در حمام آب خنک قرار داده شد. برای بررسی اثر pH و میزان دوز کاتالیست، غلظت پساب روی  $15 \text{ ppm}$  تنظیم شد. تنظیم pH نیز با استفاده از اسید کلریدریک و سدیم هیدروکسید انجام شد. برای بررسی اثر غلظت آلاینده pH پساب روی  $8$  و دوز کاتالیست نیز به میزان  $0.5 \text{ g/L}$  گرم در لیتر تنظیم شدند. در کلیه آزمایش‌ها به منظور برقراری تعادل جذب-واجذب، بعد از اضافه کردن کاتالیست به پساب، محلول به مدت  $1 \text{ h}$  ساعت در محیط تاریک و به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد. لازم به ذکر است که به دلیل افزایش ناچیز میزان جذب شده در زمان‌های بیشتر از یک ساعت، مدت زمان در نظر گرفته شده برای برقراری تعادل جذب-واجذب یک ساعت در نظر گرفته شد. نمونه‌برداری در آزمایش‌ها نیز در بازه‌های زمانی  $20$  دقیقه‌ای و با استفاده از پیپت انجام شد.



جدول ۱- اندازه کریستالی نانوذرات ZIF-67 و Zn/Co-ZIF

Table 1. Crystal size of ZIF-67 and Zn/Co-ZIF

Catalyst	2θ	β	λ(nm)	d(nm)
Zn/Co-ZIF	7.5	0.003	0.154	46.62
ZIF-67	7.46	0.007	0.154	19.97

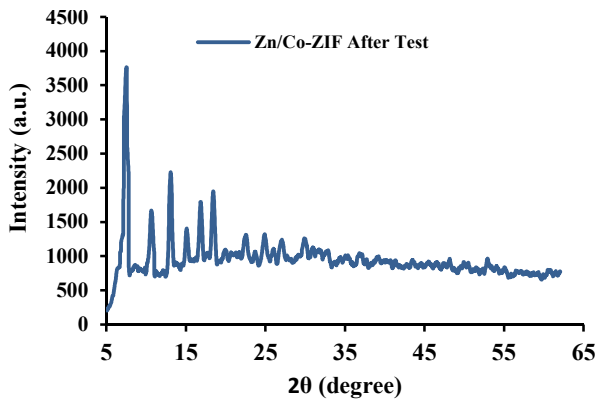


Fig. 2. XRD diagram of synthesized Zn/Co-ZIF after photocatalytic process

شکل ۲- نمودار XRD نمونه Zn/Co-ZIF پس از فرایند فتوکاتالیستی

پیک‌های نمودار منطبق با پیک‌های شکل ۱ است که نشان‌دهنده پایداری ساختار در طول فرایند است.

### ۲-۳- آنالیز FTIR

در شکل ۳ طیف به دست آمده در دستگاه طیف‌سنجی FTIR دو نمونه سنتز شده ZIF-67 و Zn/Co-ZIF نشان داده شده است. با توجه به شکل ۲ پیک کششی ایجاد شده در دو عدد موجی  $2930\text{ cm}^{-1}$  و  $3130\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش پیوندهای هیدروژنی است که بین گروه‌های پیرولی و نیتروژن پیریدینی ایجاد می‌شود. پیک کششی  $426\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند Co-N است که این پیک در مقایسه با طیف FTIR مربوط به دو متیل ایمیدازول به‌خاطر ایجاد پیوند Co-N در طیف FTIR مربوط به ZIF-67 ایجاد شده است. ارتعاش کششی C=N در  $1585\text{ cm}^{-1}$  و حالت خارج از صفحه در  $755\text{ cm}^{-1}$  که ضعیف و به‌صورت لنگه است و به‌خاطر ایجاد پیوند Co-N در ساختار کاتالیست است (Li et al., 2015, Park et al., 2016)

سایر پیک‌های موجود در محدوده  $1350\text{ cm}^{-1}$  تا  $1500\text{ cm}^{-1}$  به‌خاطر وجود حالت‌های کشش‌ها و پیوندهای حلقه ایمیدازول است

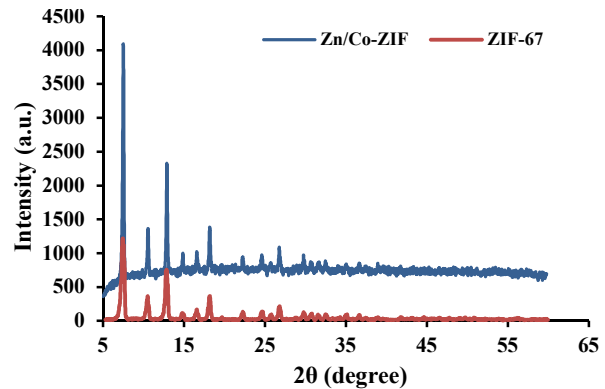


Fig. 1. XRD diagrams of synthesized ZIF-67 and Zn/Co-ZIF

شکل ۱- نمودار XRD نمونه‌های سنتز شده ZIF-67 و Zn/ZIF-67

همچنین با توجه به شباهت ساختاری زیاد کبالت و روی، ساختار کریستالی هر دو نمونه بسیار مشابه بوده و پیک‌های نمودار در زوایای یکسان مشاهده می‌شود و تنها شدت پیک‌ها متفاوت است. با استفاده از معادله شرر<sup>۱</sup> نیز اندازه کریستالیت‌های<sup>۲</sup> سنتز شده محاسبه شد (Schejn et al., 2015, Zhou et al., 2017)

همچنین با توجه به شباهت ساختاری زیاد کبالت و روی، ساختار کریستالی هر دو نمونه بسیار مشابه بوده و پیک‌های نمودار در زوایای یکسان مشاهده می‌شود و تنها شدت پیک‌ها متفاوت است. با استفاده از معادله شرر<sup>۱</sup> نیز اندازه کریستالیت‌های<sup>۲</sup> سنتز شده محاسبه شد

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

که در آن

$\lambda$  طول موج برحسب آنگستروم،  $\theta$  زاویه پراش،  $\beta$  پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکسیمم (برحسب رادیان) پیک است. بر این اساس اندازه کریستالی نانوذرات در جدول ۱ محاسبه و ذکر شده است. همچنین به‌منظور بررسی پایداری ساختار سنتز شده در طول فرایند فتوکاتالیستی، پس از اتمام فرایند، کاتالیست Zn/Co-ZIF استفاده شده جمع‌آوری و پس از خشک کردن آن در آون، ساختار کریستالی آن با آنالیز XRD مجدداً بررسی شد که در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج حاصل شده نشان می‌دهد که کاتالیست سنتز شده بعد از تست نیز ساختار کریستالی خود را حفظ کرده و

<sup>1</sup> Scherrer Equation  
<sup>2</sup> Crystallites



## جدول ۲- نتایج آنالیز BET برای ZIF-67 و Zn/Co-ZIF

Table 2. Summarized surface areas and porosity properties of ZIF-67 and Zn/Co-ZIF

Catalyst	BET ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Pore volume ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Pore size (nm)
ZIF-67	1750	0.6958	1.59
Zn/Co-ZIF	1763	0.6801	1.54

به  $1763$  مترمربع بر گرم رسید که نسبت به ZIF-67 افزایش بسیار ناچیزی داشته است. سایز حفرات نیز با کاهش ناچیزی به  $1/54$  نانومتر رسیده است.

## ۳-۴- آنالیز ICP

نتایج حاصل از آنالیز ICP در جدول ۳ آمده است. با توجه به اعداد گزارش شده در جدول ۳ وجود کبالت در ساختار کاتالیست‌های ZIF-67 و Zn-ZIF-67 و نیز وجود روی در ساختار Zn-ZIF-67 اثبات شده است. دلیل تفاوت در مقدار گزارش شده و مقدار استفاده شده در سنتز را می‌توان مواردی چون بازده واکنش و ایجاد پیوند با اتصال‌دهنده آلی و نیز فرایند شستشوی کاتالیست در نظر گرفت (مقدار گزارش شده به صورت درصد وزنی است).

## ۳-۵- آنالیز UV-DRS

در شکل ۴ نتایج حاصل از آنالیز UV-DRS برای تعیین گاف انرژی نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای ZIF-67 میزان گاف انرژی  $1/96$  eV است که با مقدار ارائه شده در مراجع (Yang et al., 2012, Park et al., 2016) هم‌خوانی و نزدیکی قابل‌قبولی دارد. همچنین پس از افزایش روی میزان گاف انرژی از  $1/96$  eV به  $2/01$  eV افزایش یافته است. در واقع با توجه به گاف انرژی پایین هر دو ساختار، امکان استفاده از هر دو کاتالیست تحت تابش نور مرئی وجود دارد.

۳-۶- آنالیز FESEM<sup>۲</sup>

سطح نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی بررسی شد. شکل ۵ نشان‌دهنده مورفولوژی نمونه‌های ZIF-67 و Zn/Co-ZIF است. تمامی نمونه‌های سنتز شده شامل کریستال‌های یکنواخت نانویی هستند که به صورت  $12$  وجهی

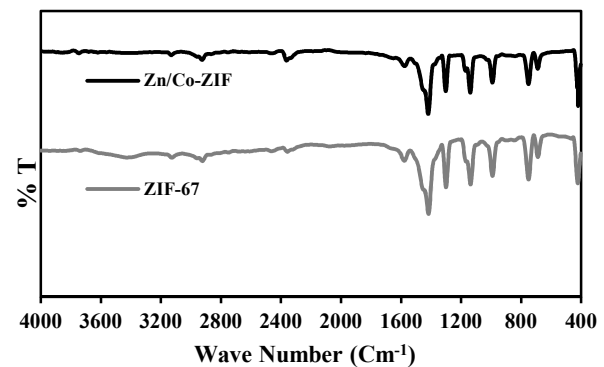


Fig. 3. FTIR spectra of ZIF-67 and Zn/Co-ZIF

شکل ۳- طیف FT-IR نمونه سنتز شده ZIF-67 و Zn/Co-ZIF

(Li et al., 2015, Lin and Chang, 2015a, Lin and Chang, 2015b, Park et al., 2016)

محدوده طیفی  $900$  تا  $1350 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش‌های درون صفحه‌ای حلقه ایمیدازول هستند در حالی که محدوده طیفی زیر  $800 \text{ cm}^{-1}$  به کشش‌های خارج صفحه‌ای نسبت داده شده است. همچنین با توجه به شکل ۳ پیک کششی  $421 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند Zn-N است (Hu et al., 2011).

۳-۳- آنالیز BET<sup>۱</sup>

بررسی میزان تخلخل و سطح ویژه ساختارهای سنتز شده از طریق آزمون BET ارزیابی شد که نتیجه آن در جدول ۲ ارائه شده است. طبق آنالیز انجام شده میزان سطح ویژه برای ZIF-67 به  $1750 \text{ m}^2/\text{g}$  می‌رسد که در مقایسه با سایر روش‌های استفاده شده در محیط آبی افزایش چشمگیری داشته و به مقدار اندازه‌گیری شده برای سنتز در محیط متانول و سایر حلال‌های آلی بسیار نزدیک است. بر اساس تعریف IUPAC حفره‌ها به سه دسته میکرو (کمتر از  $2$  نانومتر)، مزو (بین  $2$  تا  $50$  نانومتر) و ماکرو (بیشتر از  $50$  نانومتر) تقسیم می‌شوند. قطر متوسط حفره‌ها نیز  $1/59$  نانومتر محاسبه شده است و ساختار ZIF-67 در دسته مواد میکروحفره قرار می‌گیرد. مقدار حجم حفرات نیز حدود  $0/69$  سانتی‌مترمکعب بر گرم است که با مقدار گزارش شده هم‌خوانی بسیار خوبی دارد (Zhou et al., 2017). پس از اضافه کردن Zn به ساختار، آنالیز BET تکرار شد که طبق نتایج آنالیز، سطح ویژه برای Zn/Co-ZIF

<sup>2</sup> Field Emission Electron Microscope (FESEM)

<sup>1</sup> BET



جدول ۳- نتایج حاصل از آنالیز ICP برای کاتالیست‌های ZIF-67 و Zn/Co-ZIF

Table 3. Result of ICP analysis of ZIF-67 and Zn/Co-ZIF

Catalyst	Zn (wt%)			Co (wt%)		
	Used	Measured	Measured/used	Used	Measured	Measured/used
ZIF-67	-	-	-	26.36	23.68	89.8
Zn/Co-ZIF	4.28	2.90	67.7	22.23	20.43	91.5

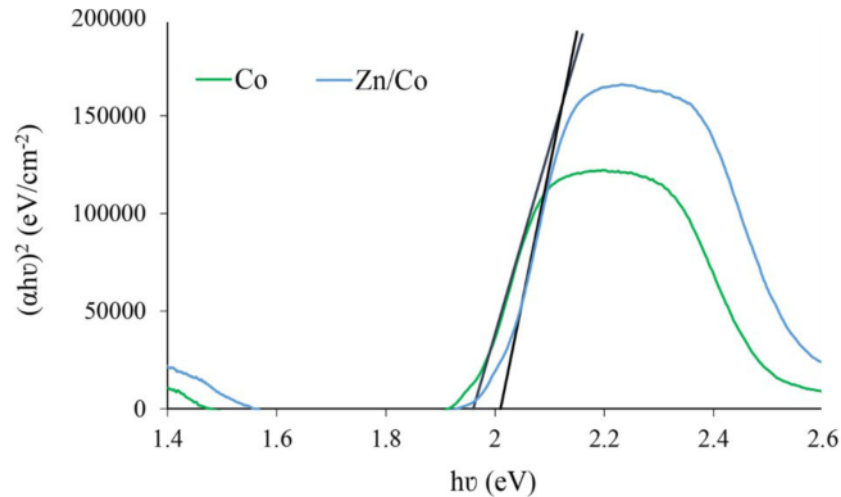


Fig. 4. Kubelka-Munk-Transformed diffuse reflectance spectra of ZIF-67 (Co) and Zn/Co-ZIF

شکل ۴- نمودار تعیین باندگپ با استفاده از آنالیز DRS

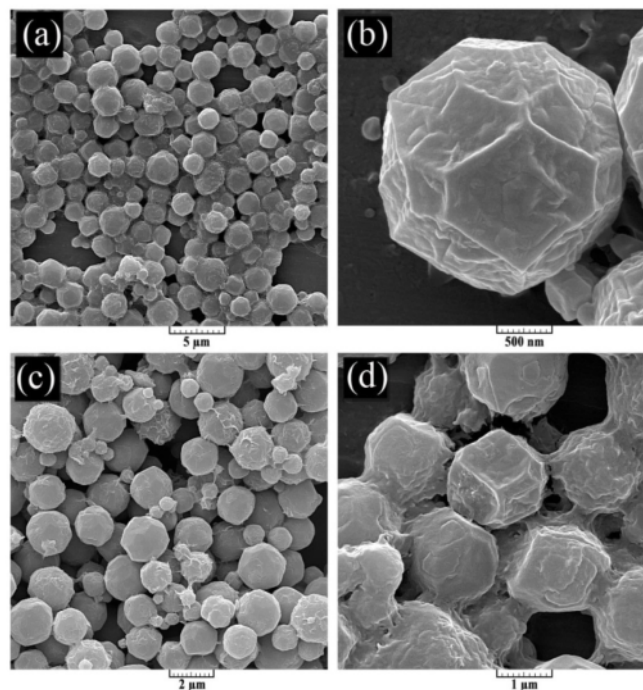


Fig. 5. FESEM images of a) and b) ZIF-67, c) and d) Zn/Co-ZIF  
شکل ۵- تصاویر FESEM نمونه‌های (a) و (b) ZIF-67 و (c) و (d) Zn/Co-ZIF





سطح کاتالیست بار منفی دارد. نتیجه کار نیز با پژوهش‌های مشابه انجام شده توسط جینگ و همکاران (Jing et al., 2014)، دوگان (Vučurović et al., 2012) و وسنا (Doğan et al., 2007) مقایسه شد و روند افزایش میزان حذف با افزایش pH به خوبی تطابق داشت.

### ۳-۸- بررسی میزان دوز کاتالیست

برای بررسی اثر مقدار کاتالیست موجود در سیستم، میزان دوز کاتالیست در مقدار ۰/۱ تا ۱ گرم در لیتر و برای پساب با غلظت ۱۵ ppm انجام شد که تغییرات میزان حذف آلاینده در شکل ۷ نشان داده شده است. برای ZIF-67 با افزایش میزان دوز کاتالیست از ۰/۱ گرم به ۱ گرم بازده واکنش از ۵۳ درصد به ۷۸ درصد افزایش یافت. برای Zn/Co-ZIF نیز بازده فرایند از ۵۹ درصد به حدود ۹۰ درصد می‌رسد.

در واقع با افزایش میزان کاتالیست، تعداد سایت‌های فعال فتوکاتالیستی و میزان جذب نور افزایش می‌یابد، به عبارتی دیگر، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) افزایش یافته و در نتیجه حذف آلاینده بهتر انجام می‌شود (Chakrabarti and Dutta, 2004).

البته باید در نظر داشت در صورتی که دوز کاتالیست بیش از حد مجاز شود بازده فرایند کاهش می‌یابد. علت این امر، ایجاد کدورت و پراکنش نور توسط کاتالیست‌های اضافه و در نتیجه جلوگیری از تشکیل جفت الکترون - حفره توسط سایت‌های فعال است که نرخ واکنش و در پی آن حذف آلاینده کاهش می‌یابد. علت کاهش شیب نمودار نیز همین عامل است و می‌توان میزان بهینه‌ای برای دوز کاتالیست تعیین کرد (Chakrabarti and Dutta, 2004).

(Umar and Aziz, 2013)

در واقع افزایش دوز کاتالیست بیشتر از مقدار بهینه سبب افزایش کدورت، کلوخه شدن کاتالیست و پراکنش نور شده و در پی آن نرخ واکنش و در نتیجه میزان حذف کاهش می‌یابد. در دوز کمتر از مقدار بهینه نیز میزان فتوکاتالیست کمتری در اختیار است که نرخ تولید الکترون - حفره کاهش یافته و موجب کاهش بازده فرایند می‌شود.

لوزی‌گون<sup>۱</sup> درآمده‌اند. با بزرگ‌نمایی در شکل‌های ۵-b مشخص شد که این ۱۲ وجهی لوزی‌گون دارای مرزهای مشخص، سطوح و لبه‌های صاف هستند. یک ساختار ۱۲ وجهی لوزی‌گون به‌طور کاملاً دقیق با ۱۲ صفحه ۱۱۰ احاطه شده است که این تعریف کاملاً با نانوساختارهای سنتز شده مطابقت دارد (Li et al., 2015, Park et al., 2016).

پس از اضافه کردن روی به ساختار، مورفولوژی سطح دوباره بررسی شد. با اضافه شدن روی، ساختار ۱۲ وجهی لوزی‌گون بهم نریخته است (شکل ۵-c) که این خود نشان‌دهنده قرارگیری روی در ساختار چارچوب آلی فلزی است. با توجه به تصاویر FESEM اندازه متوسط ذرات Zn/Co-ZIF و ZIF-67 با عدد محاسبه شده از طریق معادله شرر متفاوت است که علت آن تشکیل ذره از چندین کریستالیت<sup>۲</sup> است (Yang et al., 2012, Park et al., 2016, Zhou et al., 2017).

### ۳-۷- بررسی تأثیر pH بر میزان حذف آلاینده

به دلیل تأثیر pH بر روی بار ذرات فتوکاتالیست، اندازه ذرات، میزان رسانایی و نرخ و مکانیسم تولید رادیکال هیدروکسیل در فرایند تصفیه پساب تا حد بسیار زیادی به این پارامتر وابسته است (Umar and Aziz, 2013).

در این پژوهش اثر pH بر میزان حذف آلاینده با تنظیم pH محلول در مقدار ۴، ۸ و ۱۲ و برای پساب با غلظت ۱۵ ppm بررسی شد که میزان حذف متیلن‌بلو در pHهای مختلف در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود میزان حذف متیلن‌بلو در pH برابر ۴ کمتر بوده و با افزایش pH و قلیایی شدن محیط، میزان آلاینده بیشتری حذف می‌شود. با توجه به کاتیونیک بودن متیلن‌بلو (Gürses et al., 2006) و تعادل اسید-باز متیلن‌بلو  $MBH^2+ \leftrightarrow MB^+ + H^+$  به انحلال فرم پروتون‌زدایی شده آلاینده مربوط می‌شود (Zaghbani et al., 2007). همچنین یکی از دلایل جذب زیاد متیلن‌بلو در محیط بازی، ایجاد نیروهای الکترواستاتیکی بین ذرات ZIF-67 با بار سطحی منفی و ذرات کاتیونیک متیلن‌بلو است (Jing et al., 2014). زیرا pH محلول بیشتر از  $pH_{PZC}$  بوده و

<sup>1</sup> Rhombic Dodecahedral

<sup>2</sup> Poly Crystallites



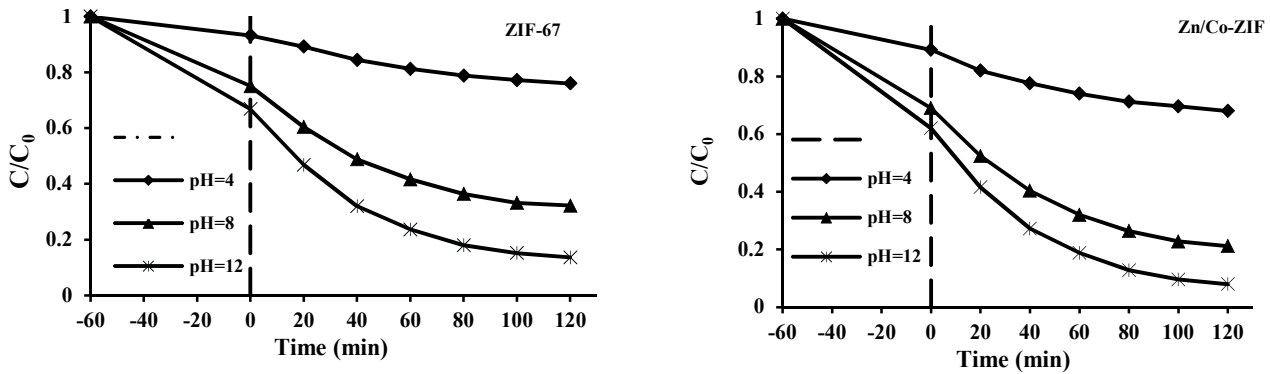


Fig. 6. Effect of pH on the pollutant removal from wastewater

شکل ۶- اثر pH بر حذف آلاینده از پساب

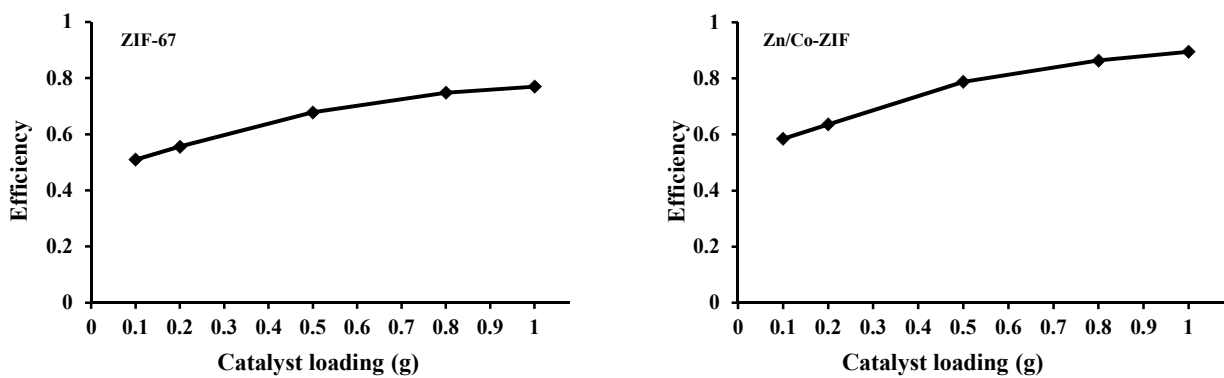


Fig. 7. Effect of catalyst loading on the pollutant removal

شکل ۷- اثر دوز کاتالیست بر میزان حذف آلاینده

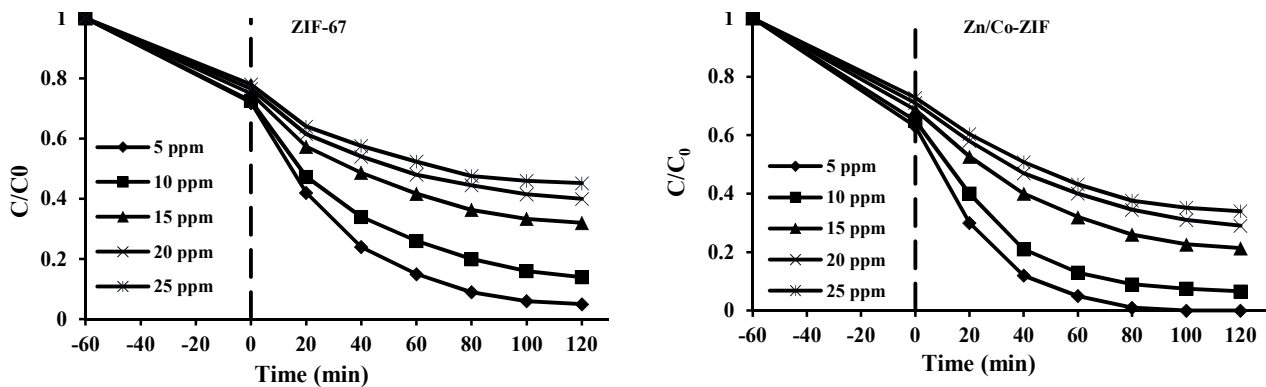


Fig. 8. Effect of initial dye concentration on photocatalytic activity

شکل ۸- اثر غلظت اولیه آلاینده بر میزان فعالیت فتوکاتالیستی

غلظت‌های مختلف در پساب با فتوکاتالیست‌های ZIF-67 و Zn/Co-ZIF است. طبق این نمودارها میزان حذف آلاینده و فعالیت فتوکاتالیستی به طرز چشم‌گیری به غلظت اولیه پساب وابسته است. با افزایش غلظت اولیه آلاینده از ۵ ppm به ۲۵ ppm

### ۹-۳- بررسی غلظت آلاینده

غلظت اولیه آلاینده یکی از مهمترین عوامل مؤثر بر فرایند حذف و تصفیه پساب به شمار می‌رود که در این پژوهش بررسی شد. شکل ۸ نشان‌دهنده میزان متیلن‌بلو حذف شده در طول زمان برای



۰/۵ گرم بر لیتر کاتالیست را دارد که افزودن Zn به ساختار سبب بهبود عملکرد فتوکاتالیستی و در نتیجه افزایش بازده فرآیند به ۷۹ درصد شد.

همچنین تأثیر پارامترهای pH، دوز کاتالیست و غلظت اولیه پساب بر بازده فرایند فتوکاتالیستی نیز بررسی شد که نتایج نشان داد با افزایش pH و قلبایی شدن محیط میزان بازده حذف آلاینده نیز بهتر می‌شود که علت آن  $pH_{PZC}$  هر دو نمونه ZIF-67 و Zn/Co-ZIF و کاتیونیک بودن آلاینده متیلن‌بلو است.

اثر دوز کاتالیست نیز در بازه ۰/۱ تا ۱ گرم بر لیتر بررسی شد که مشاهده شد با افزایش میزان دوز کاتالیست در بازه انتخابی میزان حذف متیلن‌بلو نیز افزایش می‌یابد. ولی طبق تغییرات شیب نمودار مشخص می‌شود که افزایش بیش از حد کاتالیست با توجه به ایجاد کدورت و پراکنش نور توسط سایت‌های فعال، تأثیر منفی خواهد داشت.

در بررسی تأثیر غلظت اولیه آلاینده در پساب بر بازده فرایند نیز مشاهده شد که افزایش غلظت اولیه آلاینده در پساب به دلیل ایجاد اختلال در جذب نور، اشباع کردن سطوح فعال کاتالیست و کاهش دادن نرخ تشکیل رادیکال هیدروکسیل سبب کاهش چشم‌گیر بازده فرایند حذف آلاینده می‌شود. نتایج حاصل از آنالیز گاف انرژی نیز نشان داد که گاف انرژی فتوکاتالیست‌های ZIF-67 و Zn/Co-ZIF به ترتیب برابر با ۱/۹۶ eV و ۲/۰۱ eV است و امکان استفاده از این دو کاتالیست تحت تابش نور مرئی نیز استفاده کرد.

#### ۵- قدردانی

این پژوهش در آزمایشگاه تحقیقات شماره دو، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران) انجام شد. نویسندگان مراتب قدردانی خود را از مساعدت‌های بی‌دریغ این مجموعه اعلام می‌کنند.

#### References

- Ameta, A., Ameta, R. & Ahuja, M. 2013. Photocatalytic degradation of methylene blue over ferric tungstate. *Scientific Reviews and Chemical Communications*, 3, 172-180.
- Chakrabarti, S. & Dutta, B. K. 2004. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 112, 269-278.

بازده فرایند به وضوح کاهش می‌یابد. در واقع افزایش غلظت آلاینده موجب اشباع شدن سطح فتوکاتالیست و در پی آن کاهش بازده و دی‌اکتیو شدن کاتالیست می‌شود (Daneshvar et al., 2004).

همچنین با توجه به رنگ بسیار تیره‌ای که متیلن‌بلو به خصوص در غلظت‌های زیاد دارد، افزایش غلظت سبب کاهش نفوذ و رسیدن نور به سطح کاتالیست و در نتیجه کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل و جفت الکترون - حفره شده و بازده فرایند کاهش می‌یابد (Sobana et al., 2013). علاوه بر این افزایش غلظت آلاینده نیاز به مقدار بیشتری از سطح فعال فتوکاتالیستی دارد. در نتیجه با توجه به ثابت بودن مدت تابش، شدت نور و مقدار کاتالیست دوز شده، میزان تولید رادیکال هیدروکسیل کاهش یافته و تعداد رادیکال‌های مهاجم به‌ازای مولکول‌های آلاینده کمتر می‌شود و در نتیجه میزان حذف آلاینده نیز کمتر خواهد شد (Toor et al., 2006).

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی خواص فتوکاتالیستی چارچوب فلزی-آلی ZIF-67 پرداخته شد که در محیط آبی سنتز و با آنالیزهای XRD, FTIR, BET, UV-DRS, FESEM ساختار سنتز شده شناسایی شد.

نتایج XRD حاکی از تشکیل یک ساختار کریستالی منظم بود. سطح ویژه نمونه سنتز شده با آنالیز BET بررسی و مقدار آن ۱۷۵۰ متر مربع بر گرم برآورد شد که در مقایسه با نتایج منتشر شده در محیط آبی افزایش قابل توجهی داشته است. پس از اضافه کردن Zn به ساختار نیز سطح ویژه به ۱۷۶۳ مترمربع بر گرم رسید که نشان از بسته نشدن خلل و فرج توسط فلز اضافه شده دارد.

بررسی خاصیت فتوکاتالیستی ZIF-67 نشان داد که این ماده قابلیت حذف ۶۸ درصد از آلاینده را در غلظت ۱۵ ppm و با دوز



- Daneshvar, N., Salari, D. & Khataee, A. 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, 317-322.
- Doğan, M., Özdemir, Y. & Alkan, M. 2007. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments*, 75, 701-713.
- Forgacs, E., Cserhati, T. & Oros, G. 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, 30, 953-971.
- Ginimuge, P. R. & Jyothi, S. 2010. Methylene blue: revisited. *Journal of Anaesthesiology, Clinical Pharmacology*, 26, 517.
- Gürses, A., Doğan, Ç., Yalçın, M., Açıkıldız, M., Bayrak, R. & Karaca, S. 2006. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials*, 131, 217-228.
- Hu, Y., Kazemian, H., Rohani, S., Huang, Y. & Song, Y. 2011. In situ high pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy. *Chemical Communications*, 47, 12694-12696.
- Jing, H. P., Wang, C. C., Zhang, Y. W., Wang, P. & Li, R. 2014. Photocatalytic degradation of methylene blue in ZIF-8. *RSC Advances*, 4, 54454-54462.
- Lee, J., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T. & Hupp, J. T. 2009. Metal-organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews*, 38, 1450-1459.
- Li, X., Gao, X., Ai, L. & Jiang, J. 2015. Mechanistic insight into the interaction and adsorption of Cr(VI) with zeolitic imidazolate framework-67 microcrystals from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 274, 238-246.
- Lin, K. Y. A. & Chang, H. A. 2015a. Ultra-high adsorption capacity of zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for removal of malachite green from water. *Chemosphere*, 139, 624-631.
- Lin, K. Y. A. & Chang, H. A. 2015b. Zeolitic Imidazole Framework-67 (ZIF-67) as a heterogeneous catalyst to activate peroxymonosulfate for degradation of Rhodamine B in water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, 40-45.
- Murray, L. J., Dincă, M. & Long, J. R. 2009. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38, 1294-1314.
- Park, H., Reddy, D. A., Kim, Y., Ma, R., Choi, J., Kim, T. K., et al. 2016. Zeolitic imidazolate framework-67- (ZIF-67) rhombic dodecahedrons as full-spectrum light harvesting photocatalyst for environmental remediation. *Solid State Sciences*, 62, 82-89.
- Ravelli, D., Dondi, D., Fagnoni, M. & Albini, A. 2009. Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry. *Chemical Society Reviews*, 38, 1999-2011.
- Schejn, A., Aboulaich, A., Balan, L., Falk, V., Lalevee, J., Medjahdi, G., et al. 2015. Cu<sup>2+</sup>-doped zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8): efficient and stable catalysts for cycloadditions and condensation reactions. *Catalysis Science and Technology*, 5, 1829-1839.
- Sobana, N., Krishnakumar, B. & Swaminathan, M. 2013. Synergism and effect of operational parameters on solar photocatalytic degradation of an azo dye (Direct Yellow 4) using activated carbon-loaded zinc oxide. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16, 1046-1051.
- Toor, A. P., Verma, A., Jotshi, C., Bajpai, P. & Singh, V. 2006. Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO<sub>2</sub> in a shallow pond slurry reactor. *Dyes and Pigments*, 68, 53-60.



- Umar, M. & Aziz, H. A. 2013. Photocatalytic degradation of organic pollutants in water. *Organic Pollutions-Monitoring, Risk and Treatemnt*, 8, 196-197.
- Vučurović, V. M., Razmovski, R. N. & Tekić, M. N. 2012. Methylene blue (cationic dye) adsorption onto sugar beet pulp: equilibrium isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 108-111.
- Yaghi, O. M., O'keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M. & Kim, J. 2003. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 42(3), 705-714.
- Yang, H., He, X. W. Wang, F., Kang, Y. & Zhang, J. 2012. Doping copper into ZIF-67 for enhancing gas uptake capacity and visible-light-driven photocatalytic degradation of organic dye. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 21849-21851.
- Yang, H., Kruger, P. E. & Telfer, S. G. 2015. Metal-organic framework nanocrystals as sacrificial templates for hollow and exceptionally porous titania and composite materials. *Inorganic Chemistry*, 54, 9483-9490.
- Yao, J., He, M., Wang, K., Chen, R., Zhong, Z. & Wang, H. 2013. High-yield synthesis of zeolitic imidazolate frameworks from stoichiometric metal and ligand precursor aqueous solutions at room temperature. *Cryst Eng Comm*, 15, 3601-3606.
- Zaghibani, N., Hafiane, A. & Dhahbi, M. 2007. Separation of methylene blue from aqueous solution by micellar enhanced ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, 55, 117-124.
- Zhang, M. H., Dong, H., Zhao, L., Wang, D. X. & Meng, D. 2019. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of the Total Environment*, 670, 110-121.
- Zhou, K., Mousavi, B., Luo, Z., Phatanasri, S., Chaemchuen, S. & Verpoort, F. 2017. Characterization and properties of Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks vs. ZIF-8 and ZIF-67. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 952-957.

