

Available online at: <http://reactor.poltekabdg.ac.id/>

REACTOR

Journal of Research on Chemistry and Engineering

| ISSN Online 2746-0401 |



Sintesis Zn-BDC dengan Metode Sonokimia dan Aplikasinya Pada Proses Adsorpsi Ion Logam Pb^{2+}

Fauzi Abdilah, Mentik Hulupi, Keryanti, Nida Nabilah, Tiana Hasana Nabilah

Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Bandung, Jl. Gegerkalong Hilir, Bandung, 40559, Indonesia

ARTICLE INFORMATION

Received: May 30, 2022

Revised: June 25, 2022

Available online: June 30, 2022

KEYWORDS

Adsorption, Frameworks, Heavy Metals, Lead, Metal Organic Frameworks

CORRESPONDENCE

Name: Fauzi Abdilah

E-mail: fauzi.abdilah@polban.ac.id

ABSTRACT

The heavy metal ion pollution such as lead (Pb^{2+}) in wastewater is an environmental problem that needs to be solved. The adsorption method has been reported to have good potential as an alternative method for reducing heavy metal contents in aquatic environment. The most widely used adsorbent media are porous materials with a large surface area and low density. Metal Organic Frameworks (MOFs) are a type of porous material that is widely applied in various fields, such as fuel purification, solvent recovery, gas storage, and adsorbents. Lead (II) is a heavy metal ion that can pollute the environment and endanger humans. This study aims to synthesize MOFs and apply it to the Pb^{2+} adsorption process. In this research, MOFs type Zn-BDC or MOF-5 were synthesized by sonochemistry method at 60 °C as adsorbent for Pb^{2+} ion. Characterization of the adsorbent by FTIR showed the presence of functional groups C=O, C-H, and Zn-O which indicated the formation of the MOF-5 compound. The concentrations of Pb^{2+} ions were analyzed using Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). The experimental results show the optimum conditions for the adsorption process at pH 5 for 60 minutes with adsorption efficiency reaching 93.41%. Testing the adsorption isotherm model showed that the Pb^{2+} ion adsorption process using Zn-BDC as an adsorbent followed the Langmuir isotherm model with the R^2 value of 0.9986.

PENDAHULUAN

Peningkatan aktivitas industri dan pertanian berdampak secara langsung pada meningkatnya polutan beracun yang mengakibatkan pencemaran air. Cemar air umumnya terdiri dari ion logam berat, pestisida, obat-obatan, hidrokarbon, dan pewarna organik [1]. Logam berat merupakan material yang tidak mudah didegradasi, tidak dapat terurai secara alami sehingga dapat terakumulasi pada ekosistem sebelum akhirnya masuk ke tubuh manusia melalui rantai makanan [2], [3].

Timbal (Pb) merupakan salah satu logam beracun yang sangat berbahaya bagi lingkungan dan makhluk hidup [4]. Ion logam berat Pb (II) dapat menyebabkan kerusakan yang signifikan terhadap kesehatan manusia dan ekosistem. Standar kualitas air minum Organisasi

Kesehatan Dunia (WHO) menetapkan bahwa kandungan Pb (II) maksimum yang diizinkan dalam air yang dipasok ke rumah tangga masing-masing adalah 0,01 mg/L [5]. Pencemaran lingkungan yang disebabkan oleh logam Pb dapat terjadi di perairan, udara, dan tanah. Hal ini telah menjadi topik menarik pada berbagai penelitian.

Sampai saat ini, berbagai metode telah dikembangkan untuk menghilangkan polutan ion logam berat beracun seperti timbal (Pb) di lingkungan, misalnya metode filtrasi menggunakan membran, koagulasi, bio-removal, reaksi pengendapan, resin pertukaran ion, dan perlakuan elektrokimia [6]–[9]. Metode-metode ini kurang efisien dan memerlukan biaya yang cukup tinggi sehingga membatasi aplikasi praktisnya. Metode adsorpsi ion logam menggunakan adsorben memiliki efisiensi yang cukup baik dan lebih ekonomis [10]. Di antara adsorben yang telah dikembangkan untuk mengatasi polusi logam

berat pada badan air, kerangka kerja logam-organik (metal organic frameworks /MOF) telah menarik perhatian besar dari para ilmuwan karena stabilitasnya yang sangat baik dan fungsionalitas yang dapat disesuaikan [11].

MOF dianggap sebagai kandidat adsorben utama pada proses adsorpsi ion logam berat karena struktur kristalnya yang teratur, porositas tinggi, struktur yang dapat disesuaikan dan sisi aktif yang melimpah [12]. MOF-5 atau Zn-BDC merupakan salah satu jenis MOF yang banyak dipelajari karena memiliki porositas dan stabilitas termal yang tinggi, struktur yang teratur, berukuran nano, serta memiliki luas permukaan yang besar [13]. Oleh karena itu, MOF-5 banyak diaplikasikan pada berbagai bidang, seperti pengolahan air limbah [14], pemurnian bahan bakar cair [15], penyimpanan gas hidrogen [16], katalis [17], dan degradasi Rhodamin B dalam air [18].

Sintesis MOF dapat dilakukan menggunakan metode solvotermal, sonokimia, elektrokimia, mekanokimia, *microwave*, dan evaporasi lambat. Sintesis MOF metode solvotermal lebih mudah dalam praktiknya, namun memerlukan waktu sintesis yang cukup lama (48-96 jam) dengan suhu sintesis mencapai 453 K. Pada sintesis MOF metode sonokimia memiliki keunggulan dari segi waktu yaitu sekitar 30-180 menit, dengan suhu 273 K-313 K dan menggunakan bantuan energi radiasi ultrasonik [19]. Sampel MOF yang disintesis secara sonokimia dilaporkan memiliki tekstur yang lebih baik daripada yang disiapkan secara konvensional [20]. Pada penelitian ini dilakukan sintesis Zn-BDC atau MOF-5 dengan metode sonokimia dan pemanfaatannya pada adsorpsi ion logam Pb^{2+} . MOFs hasil sintesis kemudian dimurnikan melalui pencucian dengan DMF dan kloroform. Serbuk adsorben yang diperoleh ditimbang untuk menghitung *yield* dan dikarakterisasi gugus fungsinya dengan menggunakan *Fourier-transform infrared spectroscopy* (FTIR).

METODOLOGI

Tahapan percobaan meliputi persiapan peralatan dan bahan yang digunakan, sintesis serbuk MOF-5 atau Zn-BDC, karakterisasi adsorben, dan aplikasi adsorben pada proses adsorpsi logam berat Pb^{2+} . Percobaan dilakukan di laboratorium penelitian Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Bandung.

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini meliputi, sonikator (BAKU BK-2000 Ultrasonic cleaner), neraca analitik, *hotplate stirrer*, oven listrik (Mettler un55), dan *shaker*. Bahan – bahan yang digunakan antara lain

H_2BDC atau asam tereftalat (Sigma Aldrich), $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck), akuades, N,N-dimetilformamida (Merck), $Pb(NO_3)_2$ (Merck), kloroform (Merck).

Sintesis Zn-BDC

Percobaan dilakukan dengan modifikasi metode sintesis yang dilaporkan oleh Yu et al dan George et al [20], [21]. Zink nitrat tetrahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) (3 mmol) dilarutkan dengan 2 ml akuades kemudian ditambahkan ke dalam larutan H_2BDC (1 mmol) dalam 15 ml DMF. Campuran reaksi dimasukkan ke dalam vial tutup silikon dan direaksikan di dalam sonikator selama 30 menit dan 60 menit (40 kHz, 100 W, T 60 °C). Serbuk yang dihasilkan dicuci dengan DMF kemudian dipisahkan dengan sentrifugasi. Padatan yang diperoleh lalu direndam dengan kloroform selama 24 jam kemudian disentrifugasi dan dikeringkan dengan menggunakan oven vakum pada suhu 60-70 °C selama 6 jam. Kristal Zn-BDC yang diperoleh disimpan di dalam desikator sampai setimbang dan ditempatkan dalam wadah kedap udara sampai akan digunakan.

Karakterisasi

Karakterisasi MOF-5 pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan beberapa instrumen. Analisis gugus fungsi dilakukan dengan menggunakan *Fourier-transform infrared spectroscopy* (FTIR), kualitas sintesis dilakukan menggunakan penimbangan untuk menghitung *yield* produk. Konsentrasi larutan baku Pb^{2+} , sampel dan hasil adsorpsi dilakukan dengan menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA).

Pembuatan Larutan Pb^{2+}

Larutan timbal (Pb^{2+}) 1000 ppm dibuat dengan melarutkan 1,5985 g $Pb(NO_3)_2$ dengan akuades kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 1000 mL dan diencerkan hingga tanda batas. Larutan induk 1000 ppm kemudian diencerkan menjadi larutan *intermediet* timbal 100 ppm. Pada percobaan ini digunakan larutan timbal 2 – 10 ppm pada proses kalibrasi dan konsentrasi 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, dan 20 ppm sebagai variasi konsentrasi larutan timbal. Deret larutan standar, sampel dan filtrat hasil adsorpsi diukur menggunakan SSA pada Panjang gelombang 217,0 nm.

Adsorpsi Logam Berat Pb^{2+}

Percobaan adsorpsi ion logam Pb^{2+} dilakukan secara batch pada berbagai variasi waktu kontak, konsentrasi larutan Pb^{2+} dan variasi pH. Sebagai umpan digunakan larutan Pb^{2+} 10 ppm dalam akuades. Hasil adsorpsi disentrifugasi dan larutannya dianalisis dengan menggunakan SSA. Sebelumnya, dilakukan pembuatan kurva kalibrasi dengan menggunakan larutan baku Pb^{2+} konsentrasi 2-10 ppm. Efisiensi proses adsorpsi (%)

dihitung menurut persamaan berikut (1). Di mana C_0 dan C_f (mg/L) adalah konsentrasi awal dan akhir larutan Pb^{2+} .

$$\text{Efisiensi adsorpsi (\%)} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

Kapasitas adsorpsi ditentukan dengan menggunakan model isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich. Adapun persamaan model isoterm Freundlich ditunjukkan pada persamaan (2). Persamaan (3) merupakan persamaan untuk menentukan kapasitas adsorpsi per massa adsorben (mg/g). Di mana V (mL) adalah volume suspensi, dan m (g) mewakili berat MOF-5 yang digunakan (0,2%b/v). K_f adalah konstanta kesetimbangan Freundlich, q_e adalah kapasitas adsorpsi (mg/g), C_e adalah konsentrasi larutan Pb^{2+} pada saat kesetimbangan (mg/L), dan $1/n$ adalah intensitas adsorpsi. Untuk menentukan nilai K_f dan n , dibuat plot antara $\log q_e$ dan $\log C_e$.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_f}{m} \times V \quad (3)$$

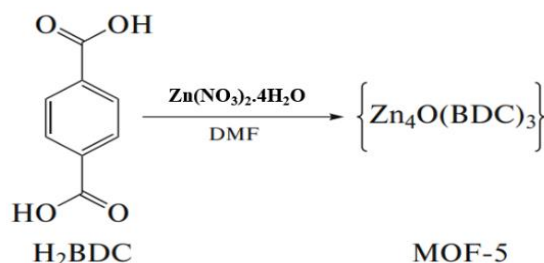
Model isoterm Langmuir ditunjukkan pada persamaan (4). Di mana K_L adalah konstanta kesetimbangan Langmuir, q_e adalah kapasitas adsorpsi (mg/g), C_e adalah konsentrasi larutan Pb^{2+} pada saat kesetimbangan (mg/L), dan q_m adalah kapasitas adsorpsi maksimum (mg/g). Untuk menentukan nilai K_L dan q_m , dibuat plot antara C_e/q_e dan C_e .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis dan Karakterisasi Zn-BDC

Sintesis MOF-5 pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan metode sonokimia. Sebagai prekursor digunakan zink nitrat tetrahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$), ligan organik digunakan asam tereftalat (H_2BDC) dalam DMF. Reaksi yang terjadi pada percobaan ini ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi sintesis Zn-BDC (MOF-5)

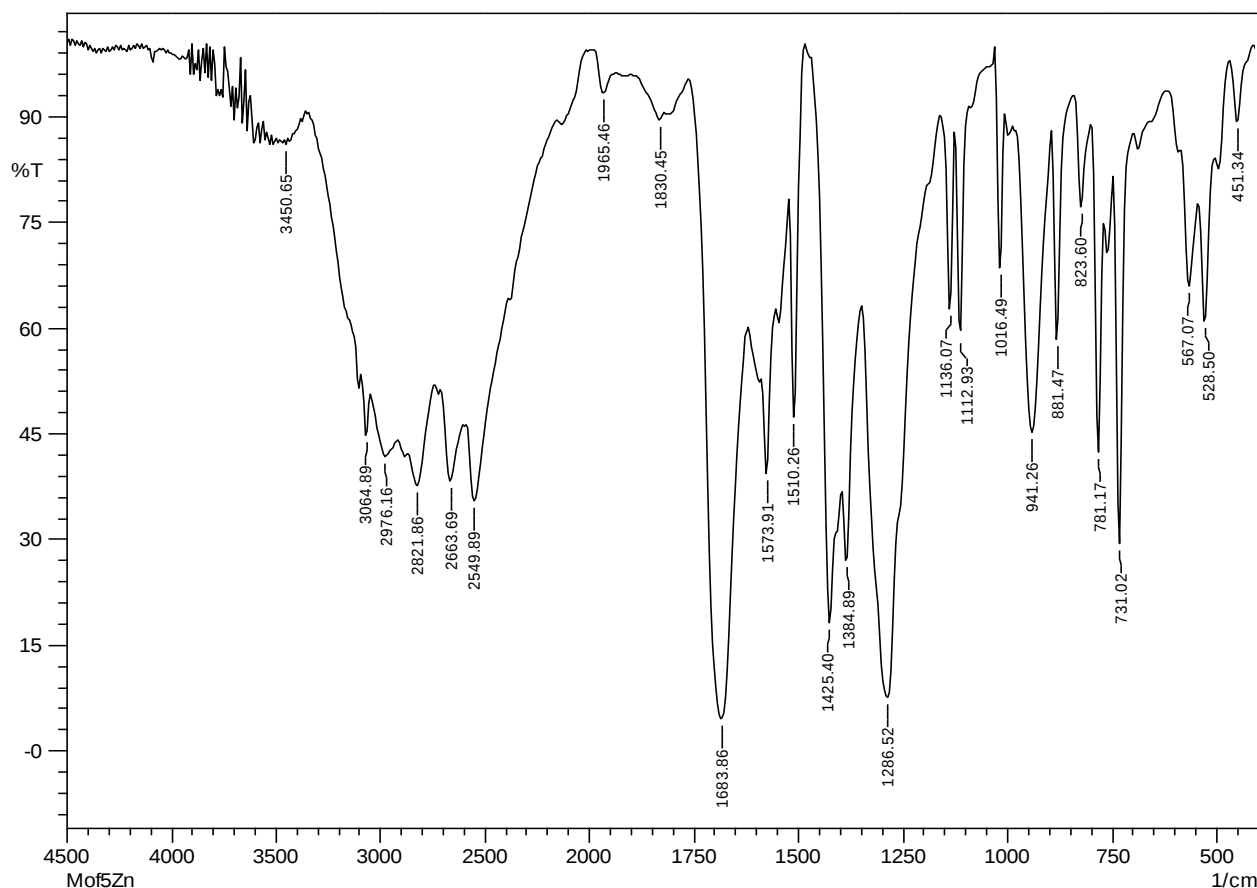
Secara visual, serbuk Zn-BDC yang dihasilkan berwarna putih cukup halus. Hasil penimbangan serbuk MOF hasil pengeringan untuk sonikasi selama 30 dan 60 menit diperoleh *yield* produk sebesar 47,35% dan 53,46%. Berdasarkan penelitian yang dilakukan dapat diketahui bahwa waktu reaksi menggunakan metode sonokimia mempengaruhi *yield* produk yang dihasilkan, di mana waktu sintesis terbaik pada penelitian ini adalah selama 60 menit pada suhu 60 °C. Berdasarkan penelitian ini dapat diketahui bahwa waktu sintesis secara sonokimia mempengaruhi *yield* yang dihasilkan. Semakin lama waktu sintesis, hasil yang diperoleh semakin tinggi.

Hasil analisis gugus fungsi menggunakan FTIR ditunjukkan pada Gambar 2. Berdasarkan hasil analisis FTIR pada serbuk adsorben Zn-BDC dapat dilihat bahwa terdapat serapan pada bilangan gelombang 600-400 cm^{-1} yang mengindikasikan vibrasi regangan Zn-O pada struktur tetrahedral dari Zn_4O . Adanya ikatan Zn-O dari spektrum FTIR produk yang dihasilkan menunjukkan bahwa ikatan O-H pada asam tereftalat telah digantikan oleh ikatan Zn-O. Puncak pada bilangan gelombang 3064 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus C-H aromatik cincin benzena dari asam tereftalat. Puncak pada bilangan gelombang 1384 cm^{-1} dan 1683 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi regangan C=O dari gugus karboksilat. Pada MOF-5 diharapkan terdapat gugus zink-karboksilat ($COOZn^{2+}$). Spektrum FTIR MOF-5 menunjukkan puncak pada bilangan gelombang 2900-3000 cm^{-1} yang menandakan adanya vibrasi gugus C-H alifatik. Hasil analisis dengan FTIR ini sesuai dengan hasil penelitian yang dilaporkan oleh beberapa peneliti MOF-5 sebelumnya [22], [23].

Adsorpsi Logam Berat Pb^{2+}

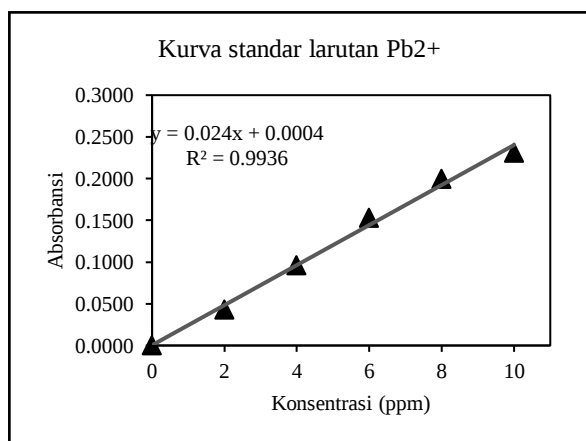
Serbuk Zn-BDC yang dihasilkan pada percobaan ini diaplikasikan sebagai adsorben pada proses adsorpsi ion logam berat Pb^{2+} . Pada penelitian ini ditentukan pH optimum, variasi konsentrasi awal larutan Pb^{2+} , dan waktu kontak adsorben. Data yang diperoleh digunakan untuk menentukan model isoterm adsorpsi Freundlich dan isoterm Langmuir.

Tahap awal dari penelitian ini adalah membuat kurva standar larutan Pb^{2+} . Deret larutan standar yang digunakan adalah larutan Pb^{2+} konsentrasi 2 ppm, 4 ppm, 6 ppm, 8 ppm, dan 10 ppm. Analisis kadar Pb^{2+} dilakukan dengan menggunakan SSA. Adapun kurva standar ditunjukkan pada Gambar 3.

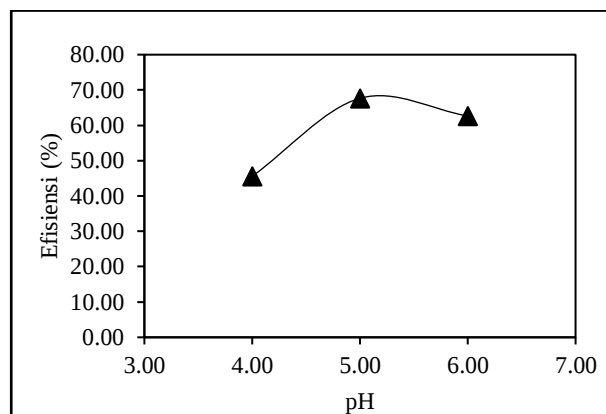


Gambar 2. Spektrum FTIR adsorben Zn-BDC hasil sintesis

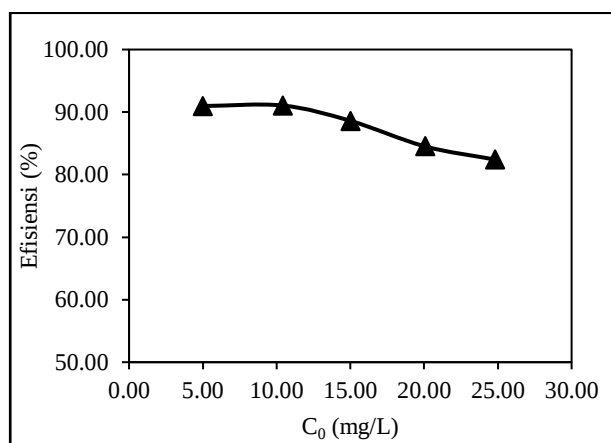
Kurva kalibrasi menunjukkan hubungan kadar larutan kerja dengan respon instrumen yang dinyatakan pada grafik linier. Persamaan yang didapat dari kurva kalibrasi tersebut yaitu $y = 0,0240x + 0,0004$ dengan nilai $R^2 = 0,9936$ dan nilai koefisien regresi (R) yaitu 0,9968. Nilai koefisien regresi yang didapat memenuhi syarat keberterimaan SNI yaitu $R \geq 0,995$. Sehingga, kurva tersebut dapat digunakan untuk penentuan kadar pada proses selanjutnya. Persamaan yang didapat pada pembuatan kurva standar ini akan digunakan untuk menentukan konsentrasi Pb pada proses adsorpsi Pb menggunakan MOF-5 untuk penentuan konsentrasi dan waktu kontak optimum.

Gambar 3. Kurva standar larutan Pb^{2+}

Kondisi lingkungan seperti nilai pH larutan dapat mempengaruhi proses adsorpsi karena mempengaruhi spesies ion logam berat tetapi juga muatan permukaan dan protonasi atau deprotonasi dari adsorben [17], [24]. Hasil penentuan pH optimum dapat dilihat pada Gambar 4. Berdasarkan hasil ini dapat diketahui bahwa pH optimum proses adsorpsi adalah pada pH 5. Pada percobaan ini digunakan percobaan pada pH 4 – 6 karena pada $\text{pH} > 6$, larutan Pb^{2+} akan membentuk $\text{Pb}(\text{OH})_2$ yang tidak larut dalam air [25].

Gambar 4. Grafik hubungan antara pH larutan Pb^{2+} terhadap efisiensi adsorpsi

Konsentrasi awal larutan Pb^{2+} dapat mempengaruhi efisiensi proses adsorpsi seperti ditunjukkan pada Gambar 5. Pada percobaan ini dilakukan variasi konsentrasi dari 5 ppm sampai 25 ppm. Berdasarkan percobaan yang dilakukan dapat diketahui bahwa efisiensi proses adsorpsi tertinggi terjadi pada konsentrasi awal larutan 10 ppm yaitu mencapai 91,04%, sedangkan efisiensi terendah terdapat pada larutan konsentrasi 25 ppm yaitu 82,40%. Hasil dari percobaan ini cukup berbeda dengan hasil penelitian yang dilaporkan oleh Wang et al [22], di mana pada konsentrasi 10 ppm efisiensi proses adsorpsi ion Pb^{2+} mencapai 99,95%. Hal ini dapat disebabkan karena perbedaan jenis MOF (adsorben) yang digunakan, pada penelitian Wang, et al digunakan Zr-MOFs yang telah difungsionalisasi oleh NH_2 sebagai adsorben [25]. Selain itu, waktu adsorpsi mencapai 120 menit, sedangkan penentuan konsentrasi awal pada penelitian ini dilakukan selama 30 menit.

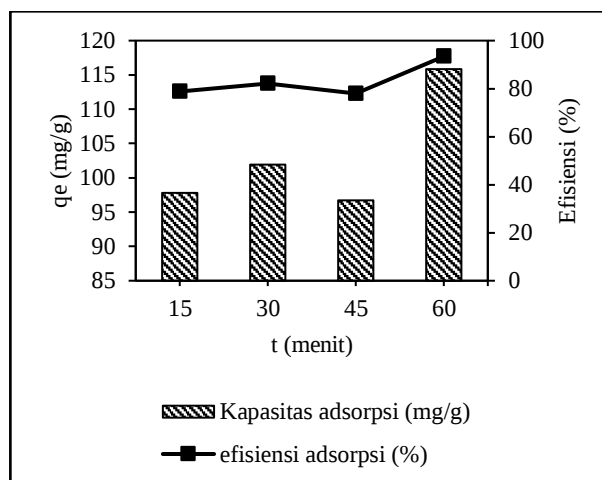


Gambar 5. Grafik pengaruh konsentrasi awal larutan Pb^{2+} terhadap efisiensi adsorpsi

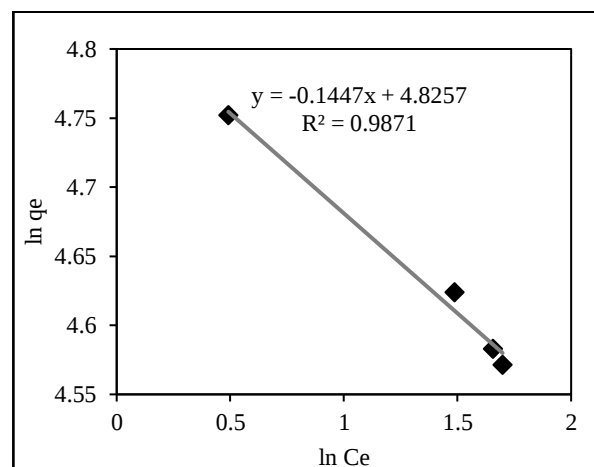
Pengaruh waktu kontak adsorben terhadap kapasitas adsorpsi dan efisiensi adsorpsi ditunjukkan pada Gambar 6. Efisiensi penurunan kadar Pb^{2+} tertinggi terdapat pada waktu kontak 60 menit, yaitu mencapai 93,41%. Kapasitas adsorpsi tertinggi juga ditunjukkan pada variasi waktu 60 menit, yaitu 115,85 mg/g. Berdasarkan grafik yang dihasilkan masih memungkinkan untuk meningkatkan efisiensi proses adsorpsi dengan menambahkan waktu adsorpsi.

Berdasarkan hasil percobaan waktu kontak pada Gambar 6, dilakukan perhitungan kapasitas adsorpsi untuk menentukan model adsorpsi isoterm Freundlich dan isoterm Langmuir. Hasil plot antara $\ln q_e$ vs $\ln C_e$ untuk adsorpsi isoterm Freundlich dapat dilihat pada Gambar 6. Persamaan garis yang diperoleh digunakan untuk menentukan nilai K_f dan $1/n$, yaitu dari nilai *intercept* dan

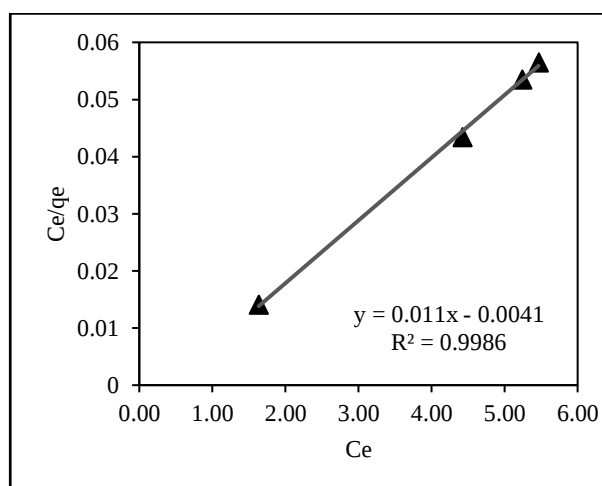
slope dari persamaan garis pada Gambar 7. Sedangkan plot C_e/q_e terhadap C_e untuk adsorpsi isoterm Langmuir dapat dilihat pada Gambar 8. Besarnya q_m dan K_L dapat diperoleh dari nilai *slope* dan *intercept* dari persamaan garis pada Gambar 8.



Gambar 6. Grafik pengaruh waktu kontak adsorben terhadap kapasitas dan efisiensi adsorpsi



Gambar 7. Grafik adsorpsi Isoterm Freundlich



Gambar 8. Grafik adsorpsi isoterm Langmuir

Tabel 1. Rangkuman parameter isoterm adsorpsi

Parameter	Freundlich	Langmuir
R^2	0,9871	0,9986
K_f (mg/g)	124,66	
n	-6,91	
K_L (L/mg)		-2,67
q_m (mg/g)		91,07

Adapun parameter untuk kedua model isoterm adsorpsi dirangkum pada Tabel 1. Berdasarkan tabel tersebut dapat diketahui bahwa nilai koefisien korelasi (R^2) tertinggi adalah isoterm Langmuir. Linearitas data percobaan (nilai R^2 mendekati 1) menunjukkan jenis isoterm adsorpsi yang terjadi pada penelitian ini. Model isoterm adsorpsi sangat ditentukan oleh jenis adsorben, kondisi operasi dan konsentrasi awal ion logam yang digunakan.

KESIMPULAN

Berdasarkan percobaan yang dilakukan, dapat disimpulkan bahwa Zn-BDC atau MOF-5 dapat disintesis dari zink nitrat tetrahidrat dan asam tereftalat dalam DMF dengan perbandingan mol 3:1 menggunakan metode sonokimia selama 60 menit. Proses adsorpsi ion logam Pb^{2+} dengan menggunakan Zn-BDC sebagai adsorben sangat dipengaruhi oleh nilai pH larutan, waktu kontak, dan konsentrasi awal larutan Pb^{2+} . Hasil adsorpsi ion logam Pb^{2+} dalam larutan menunjukkan efisiensi penyerapan optimum terjadi pada pH 6, konsentrasi awal 10 ppm. Proses adsorpsi pada kondisi operasi tersebut selama 60 menit yaitu 93,41%. Model isoterm adsorpsi yang cocok dari percobaan ini adalah isoterm Langmuir.

ACKNOWLEDGEMENT

Penelitian ini didanai oleh Pusat Penelitian dan Pengabdian Masyarakat (P3M) Politeknik Negeri Bandung.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] N. Yuan, X. Gong, W. Sun, and C. Yu, "Advanced applications of Zr-based MOFs in the removal of water pollutants," *Chemosphere*, vol. 267. Elsevier Ltd, Mar. 01, 2021. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128863.
- [2] A. T. Jan, M. Azam, K. Siddiqui, A. Ali, I. Choi, and Q. M. R. Haq, "Heavy metals and human health: Mechanistic insight into toxicity and counter defense system of antioxidants," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 16, no. 12. MDPI AG, pp. 29592–29630, Dec. 10, 2015. doi: 10.3390/ijms161226183.
- [3] S. Ashraf, Q. Ali, Z. A. Zahir, S. Ashraf, and H. N. Asghar, "Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 174. Academic Press, pp. 714–727, Jun. 15, 2019. doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.02.068.
- [4] Z. Kovacova, S. Demcak, and M. Balintova, "Removal of Copper from Water Solutions by Adsorption on Spruce Sawdust," Jul. 2019, p. 52. doi: 10.3390/proceedings2019016052.
- [5] Y. Zheng, F. Rao, M. Zhang, J. Li, and W. Huang, "Efficient, selective, and reusable metal–organic framework-based adsorbent for the removal of Pb (II) and Cr (VI) heavy-metal pollutants from wastewater," *Cleaner Engineering and Technology*, vol. 5, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.clet.2021.100344.
- [6] A. H. Hashem, E. Saied, and M. S. Hasanin, "Green and ecofriendly bio-removal of methylene blue dye from aqueous solution using biologically activated banana peel waste," *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 18, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.scp.2020.100333.
- [7] Z. liang Liao, Z. chao Zhao, J. cheng Zhu, H. Chen, and D. zong Meng, "Complexing characteristics between Cu(II) ions and dissolved organic matter in combined sewer overflows: Implications for the removal of heavy metals by enhanced coagulation," *Chemosphere*, vol. 265, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129023.
- [8] M. Bazrgar Bajestani, A. Moheb, and M. Dinari, "Preparation of lithium ion-selective cation exchange membrane for lithium recovery from sodium contaminated lithium bromide solution by electrodialysis process," *Desalination*, vol. 486, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.desal.2020.114476.
- [9] D. P. Rocha, A. L. Squizzato, S. M. da Silva, E. M. Richter, and R. A. A. Munoz, "Improved electrochemical detection of metals in biological samples using 3D-printed electrode: Chemical/electrochemical treatment exposes carbon-black conductive sites," *Electrochimica Acta*, vol. 335, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.135688.
- [10] P. S. Chauhan, R. Kant, A. Rai, A. Gupta, and S. Bhattacharya, "Facile synthesis of ZnO/GO nanoflowers over Si substrate for improved photocatalytic decolorization of MB dye and industrial wastewater under solar irradiation," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 89, pp. 6–17, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.mssp.2018.08.022.
- [11] Y. Zheng, F. Rao, M. Zhang, J. Li, and W. Huang, "Efficient, selective, and reusable metal–organic framework-based adsorbent for the removal of Pb (II) and Cr (VI) heavy-metal pollutants from wastewater," *Cleaner Engineering and*

- Technology*, vol. 5, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.clet.2021.100344.
- [12] X. He *et al.*, "Cerium (IV) Enhances the Catalytic Oxidation Activity of Single-Site Cu Active Sites in MOFs," *ACS Catalysis*, vol. 10, no. 14, pp. 7820–7825, Jul. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c02493.
- [13] E. Burgaz, A. Erciyes, M. Andac, and O. Andac, "Synthesis and characterization of nano-sized metal organic framework-5 (MOF-5) by using consecutive combination of ultrasound and microwave irradiation methods," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 485, pp. 118–124, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.ica.2018.10.014.
- [14] D. Chen, W. Shen, S. Wu, C. Chen, X. Luo, and L. Guo, "Ion exchange induced removal of Pb(II) by MOF-derived magnetic inorganic sorbents," *Nanoscale*, vol. 8, no. 13, pp. 7172–7179, Apr. 2016, doi: 10.1039/c6nr00695g.
- [15] K. Xie, C. Shan, J. Qi, S. Qiao, Q. Zeng, and L. Zhang, "Study of adsorptive removal of phenol by MOF-5," *Desalination and Water Treatment*, vol. 54, no. 3, pp. 654–659, Apr. 2015, doi: 10.1080/19443994.2014.886292.
- [16] M. el Kassaoui, M. Lakhal, A. Benyoussef, A. el Kenz, and M. Loulidi, "Effect of zinc substitution by magnesium and cadmium on hydrogen storage properties of connector-metal-organic framework-5," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 874, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159902.
- [17] C. Ben-Youssef, A. Chávez-Yam, A. Zepeda, J. M. Rivera, and S. Rincón, "Simultaneous esterification/transesterification of waste cooking oil and *Jatropha curcas* oil with MOF-5 as a heterogeneous acid catalyst," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 18, no. 11, pp. 3313–3326, Nov. 2021, doi: 10.1007/s13762-020-03088-y.
- [18] G. Kumar and D. T. Masram, "Sustainable Synthesis of MOF-5@GO Nanocomposites for Efficient Removal of Rhodamine B from Water," *ACS Omega*, vol. 6, no. 14, pp. 9587–9599, Apr. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c00143.
- [19] J. Bedia, V. Muelas-Ramos, M. Peñas-Garzón, A. Gómez-Avilés, J. J. Rodríguez, and C. Belver, "A review on the synthesis and characterization of metal organic frameworks for photocatalytic water purification," *Catalysts*, vol. 9, no. 1. MDPI, Jan. 01, 2019. doi: 10.3390/catal9010052.
- [20] K. Yu, Y. R. Lee, J. Y. Seo, K. Y. Baek, Y. M. Chung, and W. S. Ahn, "Sonochemical synthesis of Zr-based porphyrinic MOF-525 and MOF-545: Enhancement in catalytic and adsorption properties," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 316, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.micromeso.2021.110985.
- [21] P. George, R. K. Das, and P. Chowdhury, "Facile microwave synthesis of Ca-BDC metal organic framework for adsorption and controlled release of Curcumin," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 281, pp. 161–171, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.02.028.
- [22] S. Wang, X. Xie, W. Xia, J. Cui, S. Zhang, and X. Du, "Study on the structure activity relationship of the crystal MOF-5 synthesis, thermal stability and N₂adsorption property," *High Temperature Materials and Processes*, vol. 39, no. 2020, pp. 171–177, Jan. 2020, doi: 10.1515/htmp-2020-0034.
- [23] F. Haftan, M. Kazemi, and N. The, "The sorbent based on MOF-5 and its polyurethane nanocomposite for copper adsorption from aqueous solution sorbent based on MOF-5 and its polyurethane nanocomposite for copper adsorption from aqueous solution," *Nanomed Res J*, vol. 6, no. 3, pp. 287–295, 2021, doi: 10.22034/nmrj.2021.03.009.
- [24] H. Zhu, J. Yuan, X. Tan, W. Zhang, M. Fang, and X. Wang, "Efficient removal of Pb²⁺ by Tb-MOFs: identifying the adsorption mechanism through experimental and theoretical investigations," *Environmental Science: Nano*, vol. 6, no. 1, pp. 261–272, 2019, doi: 10.1039/c8en01066h.
- [25] K. Wang, J. Gu, and N. Yin, "Efficient Removal of Pb (II) and Cd (II) Using NH₂-Functionalized Zr-MOFs via Rapid Microwave-Promoted Synthesis," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 56, no. 7, pp. 1880–1887, Feb. 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.6b04997.