

Remoción de rojo congo en soluciones acuosas mediante un MOF derivado de acetato de zinc

J. S. Rodríguez Girón, R. Colorado Peralta, D. J. Ramírez Herrera, L. E. Chiñas Rojas, J. M. Rivera Villanueva*
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Prolongación Oriente 6, No. 1009, Colonia Rafael
Alvarado, CP 94340 Orizaba, Veracruz, México

*joserivera@uv.mx

Área de participación: Ingeniería Química

Resumen

En la presente investigación se realizó la remoción del colorante rojo congo (RC) en soluciones acuosas empleando como adsorbente el polímero metal-orgánico o MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3]_n[MeOH]_n$ obtenido por síntesis mecanoquímica a partir de la sal metálica de acetato de zinc (II) dihidratado y el ligante orgánico 4,4'-bipiridil (BPy). El MOF se caracterizó por la difracción de rayos X (DRX) de polvos cristalinos y microscopía electrónica de barrido (SEM). Por otro lado, en la remoción de colorante se evaluó los parámetros de eficiencia de remoción y la capacidad de adsorción del MOF. Los resultados obtenidos demostraron que el MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3]_n[MeOH]_n$ se sintetizó correctamente, posee una capacidad de adsorción cercana a los 2500 mg/g y presentó eficiencias de remoción del 99% de colorante en estudio.

Palabras clave: Polímero metal-orgánico, adsorbente, rojo congo, síntesis mecanoquímica

Abstract

In the present investigation, the congo red dye was removed in aqueous solutions using as an adsorbent the MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3]_n[MeOH]_n$, obtained by mechanochemical synthesis from the metal salt of zinc(II) acetate dihydrate and the organic ligand 4,4'-bipyridyl (BPy). The MOF was characterized by X-ray diffraction (XRD) of crystalline powders and Scanning Electron Microscopy (SEM). On the other hand, in the removal of the dye, it was evaluated the removal efficiency and the adsorption capacity. The results obtained showed that the MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3]_n[MeOH]_n$ was correctly synthesized, the MOF has an adsorption capacity close to 2500 mg/g and showed efficiencies of 99% removal of the dye studied.

Keys words: Metal-Organic Framework, adsorbent, congo red, mechanochemical synthesis.

Introducción

Los colorantes son uno de los contaminantes más abundantes de las aguas residuales, se estima que 7 x 10⁵ millones de toneladas de colorantes están disponibles en todo el mundo, y han atraído gran atención recientemente debido a que son generados por muchas industrias [Nandi y col., 2009]. La presencia de color en el agua, incluso en concentraciones bajas (menos de 1 mg/L para algunos colorantes) es altamente visible e indeseable desde el punto de vista ecológico, ya que bloquean la penetración de la luz solar, la cual es esencial para la fotosíntesis de la flora acuática [Robinson y col., 2001]. Los colorantes sintéticos descargados en el ambiente poseen un significativo riesgo para la salud debido a su toxicidad y su potencial cancerígeno, ya que son compuestos aromáticos sintéticos que están incorporados con diversos grupos funcionales. Algunos colorantes se reportan como causantes de alergias, dermatitis, irritación de la piel, cáncer y mutaciones en los seres humanos [Bhatnagar y Jain, 2005; Crini, 2006; Mittal y col., 2007]. Tales colorantes son difíciles de eliminar del agua, ya que la mayoría de ellos son estables y no biodegradables debido a su compleja estructura molecular aromática [Patel & Vashi, 2012].

El rojo congo (RC) es un colorante azoico que posee una alta solubilidad en agua, es una sal disódica del ácido bencidinadiazobis-1-naftilamina-4-sulfónico con una fórmula molecular $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S$; su estructura molecular está conformada por anillos aromáticos condensados y grupos azo que le confieren estabilidad frente a la biodegradación y fotodegradación [Cano y col., 2017; Chawla y col., 2017].

Debido a su alta solubilidad en medios acuosos, el RC es ampliamente utilizado en industrias como la textil, papel, caucho y plásticos, generando efluentes contaminados. Debido a que el RC está basado en bencidina, su descomposición da lugar a productos carcinogénicos. Además, es un mutágeno que afecta los sistemas reproductivos de los seres vivos. Causa irritaciones en la piel y ojos, también provoca problemas gastrointestinales. Otros problemas de salud relacionados con el RC es que influye en la coagulación de la sangre y puede provocar trastornos respiratorios [Kumari y col., 2016; Mahapatra y col., 2013].

En la actualidad, se utilizan diversos métodos de tratamiento químico, físico y biológico para eliminar los tintes, entre los métodos propuestos, la eliminación de colorantes por tecnologías de adsorción se considera como uno de los métodos competitivos debido a que la adsorción no necesita una temperatura de operación elevada y se pueden eliminar varios materiales colorantes simultáneamente [Crini, 2006; Jin y col., 2007].

Los polímeros metal-orgánicos (MOFs), son una nueva clase de materiales porosos cristalinos, basados en iones metálicos enlazados por ligantes orgánicos [Dias y Petit, 2015]. En los últimos años, los MOFs han sido ampliamente estudiados en diversos campos, incluyendo la catálisis, transporte de fármacos, adsorción, separación y luminiscencia [Zhao y col. 2017]. Entre estas aplicaciones, la adsorción es considerada como una de las aplicaciones más importantes de los MOFs, la cual se puede atribuir a la alta porosidad y grandes áreas superficiales que poseen estos materiales, debido a esto, los MOF han atraído cada vez más atención en el tratamiento de aguas residuales de la industria [Dias y Petit, 2015].

En el presente trabajo se realizó la remoción de colorante RC utilizando como adsorbente el $[Zn(BPy)_2(OAc)_3]_n[MeOH]_n$, el cual se sintetizó a partir del ligante orgánico 4,4'-bipiridil (BPy) y la sal metálica de acetato de zinc(II) dihidratado, cuya caracterización química, estructural y espectroscópica se reportó previamente por Peña en 2017. Por lo cual el MOF utilizado en este trabajo se caracterizó mediante DRX de polvos cristalinos, para corroborar su correcta síntesis.

La remoción de colorante RC se efectuó con el MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3]_n[MeOH]_n$ obtenido mecanoquímicamente debido a que la síntesis se lleva a cabo en un menor tiempo y se utiliza poco disolvente, en comparación con la síntesis por calentamiento convencional. Los parámetros evaluados durante la remoción del colorante fueron la capacidad de adsorción y la eficiencia de remoción del material en función del tiempo de contacto.

Metodología

Reactivos

Los reactivos y disolventes utilizados para sintetizar el MOF fueron adquiridos de Merck. El 4,4'-bipiridil posee una fórmula empírica de $C_{10}H_8N_2$ y presenta un peso molecular de 156.18 g/mol. El acetato de zinc(II) dihidratado tiene una fórmula empírica de $C_4H_{10}O_6Zn$ y un peso molecular de 219.51 g/mol. Como disolvente para la reacción se utilizó metanol, el cual tiene una fórmula empírica de CH_4O y un peso molecular es de 32.04 g/mol. El estándar de RC al 0.1% de colorante puro, adquirido de Laboratorios Hycel.

Equipos

Para la DRX de monocristal del MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3]_n[MeOH]_n$ se utilizó un equipo Enraf-Nonius Fr590 Kappa CCD $\lambda MoK\alpha = 0.71073$ Å, con un monocromador de gráfico, a temperatura de 293 K, rotación de imágenes CCD modo de exploración, la difracción se obtiene montando los cristales en un tubo LINDEMANN. La DRX de polvos se llevó a cabo en un equipo Bruker modelo D2 PHASER con detector XFlash: para DRX, EDDR y análisis FRX. El análisis de la morfología del MOF sintetizado mecanoquímicamente se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM-JEOL, 6490 LV) en modo electrónico secundario bajo alto vacío a una tensión de 20 kV. Para las pruebas de remoción se utilizaron parrillas con agitación magnética Thermo Scientific modelo SP131325. Para la separación de la solución acuosa se utilizó un equipo de centrifugación Hettich Zentrifugan modelo 1401-01. Las lecturas de absorbancias fueron realizadas en un espectrofotómetro de luz UV marca Thermo Scientific modelo Genesis 20.

Síntesis por calentamiento del MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3]_n[MeOH]_n$

La síntesis del MOF se realizó siguiendo la técnica reportada por Peña en 2017: Una mezcla de 0.2 g (1.28 mol) de BPy y 0.562 g (2.56 mmol) de acetato de zinc(II) dihidratado se disolvió con 20 mL de MeOH/H₂O (1:1) y se calentó a 70°C por 72 h. En la Figura 1 se observa el esquema de reacción.

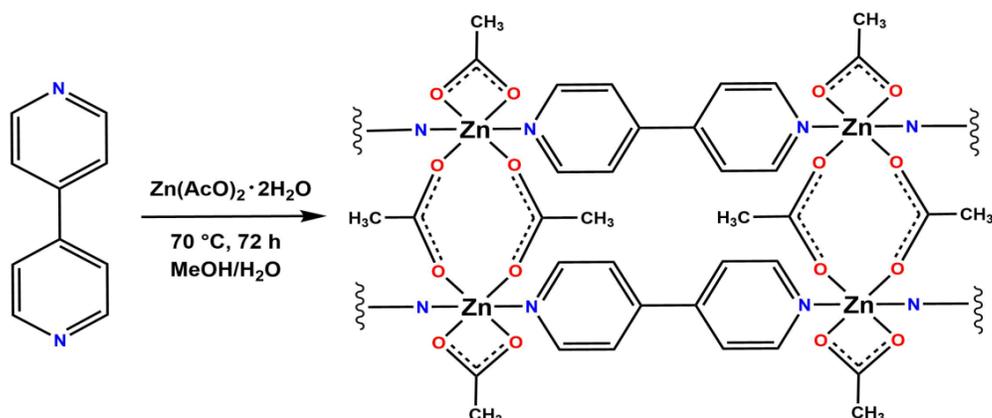


Figura 1. Esquema de reacción para la síntesis por calentamiento del MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3MeOH]_n$

Síntesis mecanoquímica del MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3]_n[MeOH]_n$

La síntesis del MOF se realizó siguiendo la técnica reportada por Peña en 2017: Una mezcla de 0.4011 g (2.568 mmol) de BPy y 0.9623 g (4.384 mmol) de acetato de zinc(II) dihidratado con 3 gotas de MeOH, fue pulverizada por 30 minutos. Posteriormente se le agregaron nuevamente 3 gotas de MeOH para repetir la pulverización por otros 30 minutos [Salgado, 2014]. En la Figura 2 se observa el esquema de reacción.

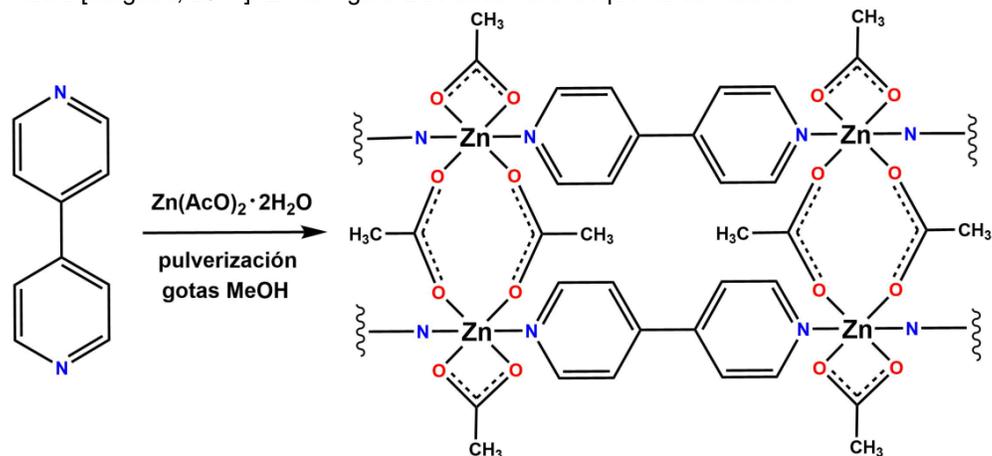


Figura 2. Esquema de reacción para la síntesis mecanoquímica del MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3]_n[MeOH]_n$

Activación del MOF

Para la activación el material se secó en estufa a 105°C por 12 h, posteriormente se agitó con 30 mL de cloroformo por 12 h, terminado el tiempo de agitación, fue filtrado y se secó en estufa a 105 °C por 24 h.

Pruebas de Adsorción

Se obtuvo una curva de calibración partiendo de una solución estándar al 0.1 % de colorante puro (1000 mg/L), las concentraciones para la curva fueron desde 0 hasta 50 mg/L. Disolviendo colorante RC en agua desionizada, se prepararon soluciones acuosas de 500 mg/L a 2500 mg/L. La concentración exacta de las soluciones fue determinada por medio de la lectura de absorbancia medida a 495nm de longitud de onda en un espectrofotómetro de luz UV.

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo por lotes usando matraces de 50 mL, en los que se agregó 10 mg del MOF y 10 mL de la solución acuosa de RC, estos fueron agitados a 600 rpm, por tiempos de 5 a 60

minutos, realizándose por triplicado cada tiempo, después de la agitación se centrifugó por 8 minutos a 4000 rpm para separar el material de la solución y obtener con el sobrenadante, la concentración remanente de colorante mediante la lectura de absorbancia medida a 494 nm de longitud de onda. Posteriormente la concentración exacta remanente de RC es obtenida mediante interpolación lineal en la curva de calibración, donde las coordenadas del eje X pertenecen a unidades de concentración expresadas en mg/L y las coordenadas del eje Y pertenecen a la absorbancia, en la ecuación 1 se observa la fórmula de interpolación lineal.

$$X_2 = \frac{(Y_3 - Y_1)(X_3 - X_1)}{(X_3 - X_1)} + X_1 \quad (1)$$

La cantidad de RC adsorbido por unidad de masa del MOF y la eficiencia de remoción fueron calculadas por las ecuaciones 2 y 3 respectivamente.

$$Q_t = \frac{(C_o - C_t) V}{(m)} \quad (2)$$

$$\% = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} * 100 \quad (3)$$

Donde Q_t es la capacidad de adsorción con respecto al tiempo y está definida en mg/g, C_o y C_e son las concentraciones iniciales y con respecto al tiempo definidas en mg/L, V es el volumen de la solución utilizado definido en litros (L) y m es la masa del adsorbente utilizado definido en mg.

Microscopía electrónica de barrido electrónico (SEM) del MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3MeOH]_n$

Para el análisis, la muestra del MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3MeOH]_n$ sintetizado mecanoquímicamente se unió a cinta de grafito y se montaron en un soporte de muestra de aluminio antes de ser transferidos a la cámara de SEM.

Resultados y discusión

Características del MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3MeOH]_n$ sintetizado por calentamiento

La síntesis por calentamiento dio como resultado un sólido transparente altamente cristalino, con un rendimiento del 70%, se determinó que su punto de fusión de 280°C, resultó ser insoluble en disolventes como agua, etanol y metanol. La DRX de monocristal proporcionó la celda unitaria del material (Figura 3a), la cual es la parte más pequeña de la molécula que posee una fórmula empírica de $C_{28}H_{28}N_4O_8Zn_2$, presenta un peso molecular de 226.45 g/mol, tiene un sistema cristalino triclinico, lo que significa que el cristal está descrito por vértices de longitud desigual, es decir ($a \neq b \neq c$) y tres ángulos desiguales entre si ($\alpha \neq \beta \neq \gamma$), su grupo espacial es P-1 donde la letra mayúscula P, indica la red que subyace la estructura, la letra nos indica que es primitiva, con esto se refiere a que la celda unitaria contiene un solo punto en la red; el número -1 se refiere a que tiene simetría solo cuando se rota a 360 grados desde un vértice de la celda unitaria, con este valor solo se representan elementos de simetría del grupo espacial ya sea un eje o un plano. En la tabla 1 se observan los datos cristalográficos obtenidos de la DRX de monocristal.

Tabla 1. Datos cristalográficos del MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3][MeOH]_n$

Formula empírica	$C_{28}H_{28}N_4O_8Zn_2$
Peso de la formula	226.45 g/mol
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P-1

En la Figura 3b se muestra la polimerización de la celda unitaria del MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3MeOH]_n$, la cual da una estructura en forma cilíndrica con poros bien definidos, lo anterior es favorable para la adsorción de moléculas.

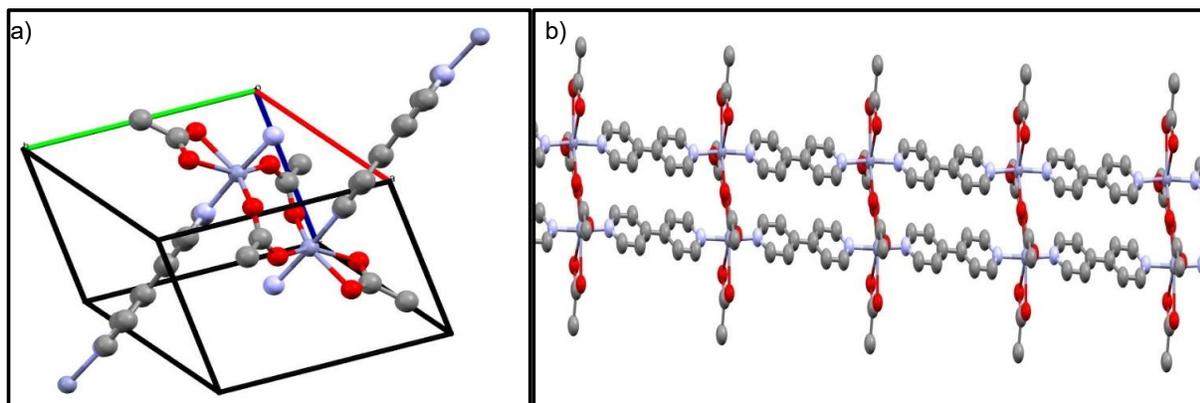


Figura 3. a) Celda unitaria y b) estructura polymerizada del MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3]_n[MeOH]_n$

Características del MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3]_n[MeOH]_n$ sintetizado por la técnica mecanoquímica

La síntesis mecanoquímica dio como resultado un polvo blanco, el cual es insoluble en disolventes como agua, metanol y etanol, se determinó que su punto de fusión es de 285°C, estas características son similares a las presentadas por el material obtenido de la síntesis por calentamiento. Para comprobar que el MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3]_n[MeOH]_n$ obtenido mecanoquímicamente es idéntico al obtenido por calentamiento, se compararon los patrones de difracción obtenido experimentalmente contra el simulado por el software Mercury 3.10.2. En la figura 4a y 4b se observan los difractogramas experimental y simulado respectivamente.

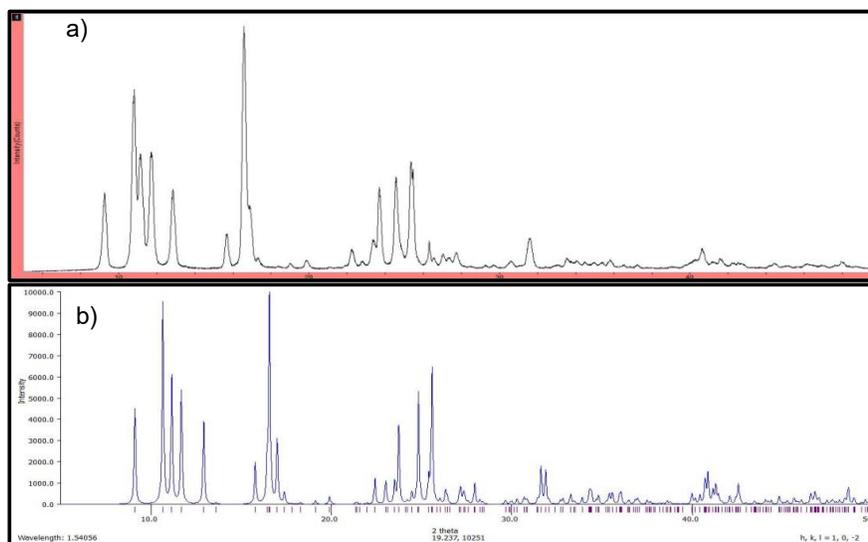


Figura 4. Patrón de difracción a) experimental, b) simulado.

En la tabla 2 se muestran las posiciones similares de los picos del difractograma experimental y el simulado de polvos en distintas zonas angulares e intensidades. Con esta comparación se observó que la mayoría de los picos se encuentran en la misma posición angular, solo se observa una variación en las intensidades que se demuestra con la altura de los picos, las variaciones se deben a la contaminación del material, el cual contiene materias primas, otro es porque puede existir un acumulado de los enlaces del ligante con el metal y estos formen un pico más alto. Sin embargo las similitudes mostradas en los patrones de difracción y en el punto de

fusión de ambos materiales se infiere que mediante la síntesis por calentamiento y por la vía de mecanoquímica se obtiene el MOF $[\text{Zn}(\text{BPy})_2(\text{OAc})_3]_n[\text{MeOH}]_n$ tal como lo reporta Peña en 2017.

Tabla 2. Posiciones y altura de los picos de los patrones de difracción simulado y experimental del MOF $[\text{Zn}(\text{BPy})_2(\text{OAc})_3\text{MeOH}]_n$

Experiment al 2θ (°)	Simula do 2θ (°)	Experiment al Intensidad	Simulado Intensidad
9	9	4700	4300
10.5	10.45	10600	9500
11.6	11.45	7110	6090
12.9	12.8	4949	3897
15.6	15.6	2286	2000
16.5	16.5	14658	10000
23.6	23.7	5042	3590
24.5	24.7	5630	5415
25.4	25.4	6500	6500
31.5	31.6	2000	1750

Microscopía electrónica de barrido electrónico (SEM)

En la Figura 5 se muestra la microscopía SEM del MOF $\text{Zn}(\text{BPy})_2(\text{OAc})_3]_n[\text{MeOH}]_n$ sintetizado mecanoquímicamente, donde se observa que la estructura del material asemeja a la de un cilindro, tal como lo demostró la DRX de monocristal del material sintetizado por calentamiento.

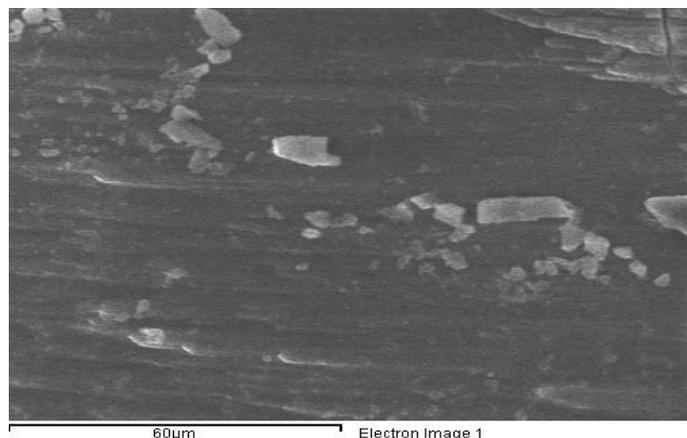


Figura 5. Microscopía SEM del MOF $\text{Zn}(\text{BPy})_2(\text{OAc})_3]_n[\text{MeOH}]_n$

Eficiencia de remoción de rojo congo

Las concentraciones exactas de las soluciones de RC empleadas en las pruebas de adsorción fueron las siguientes: 510 mg/L, 1023 mg/L, 1515 mg/L, 2025 mg/L y 2511 mg/L

La eficiencia de remoción del MOF en todas concentraciones utilizadas fue del 99% a todos los tiempos de contacto, lo cual indica una gran afinidad por parte del material para remover RC en medio acuoso, en la Figura 6 se observa la comparación de una solución con concentración de 2511 mg/L antes (lado izquierdo) y después (lado derecho) de una prueba de remoción donde la disminución de color es ampliamente notoria, debido a que la solución inicial presentaba un color rojo oscuro que no permitía el paso de luz y después de estar en contacto con el material la solución quedó transparente con muy poco residuo de color.

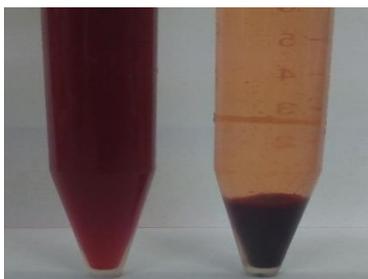


Figura 6 Remoción de color a simple vista

Capacidad de adsorción

La evaluación de la capacidad de adsorción de RC por unidad de masa del MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3]_n[MeOH]_n$ con respecto al tiempo se observa en la gráfica de la Figura 6. Los resultados obtenidos demuestran que el material alcanza una capacidad máxima de adsorción de 2502 mg/g en los tiempos de contacto empleados, logrando un equilibrio en la adsorción desde los 5 minutos y se mantiene hasta los 60 minutos. Este comportamiento fue constante en todas las concentraciones empleadas, demostrando una gran capacidad para adsorber el colorante presente en las soluciones.

La gran capacidad de adsorción del MOF para el colorante RC se debe a que el material presenta una estructura bien definida y con alta porosidad lo que es favorable para retener gran cantidad de moléculas de colorante en su superficie.

Comparando la capacidad máxima de adsorción del MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3]_n[MeOH]_n$ de 2502 mg/g contra la de otros previamente reportados, lo coloca como el material de su clase que más RC remueve hasta la fecha, rebasando al MOF MIL-101 que obtuvo 2248 mg/g [Yang y col., 2017], al MOF UV 11 con 1516 mg/g [Rodríguez y col., 2017] al MOF ZIF-8 con 1383 mg/g [Yang y col., 2017] y al MOF MIL-100 (Fe) con 743 mg/g [Moradi y col., 2015].

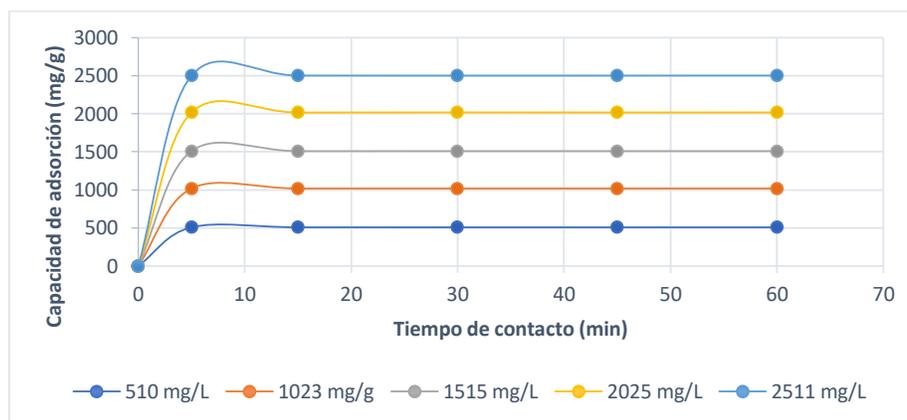


Figura 6. Capacidad de adsorción del MOF para el colorante RC con respecto al tiempo

Conclusiones

Se obtuvo mediante síntesis por calentamiento, los monocristales del MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3]_n[MeOH]_n$ y se caracterizó mediante DRX de monocristal, lográndose identificar la estructura, la fórmula empírica y el peso molecular, además los parámetros coincidieron con los reportado por Peña en 2017.

De igual manera se obtuvieron los polvos cristalinos del MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3]_n[MeOH]_n$ mediante síntesis mecanoquímica, los cuales fueron caracterizados mediante DRX de polvos cristalinos y microscopía SEM demostrando la correcta síntesis del material, coincidiendo con lo reportado previamente por Peña en 2017

El MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3]_n[MeOH]_n$ obtenido por mecanoquímica demostró ser un material con gran eficiencia para remover RC al presentar eficiencias de remoción del 99 % y una capacidad de adsorción de 2502 mg/g.

La máxima capacidad de adsorción del MOF $[Zn(BPy)_2(OAc)_3]_n[MeOH]_n$ para el colorante RC demostró ser superior a la de cualquier otro material de su clase reportado previamente en la literatura.

Referencias

1. Bhatnagar, A., & Jain, A. K. (2005). A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281(1), 49–55.
2. Cano, M., Castorena, J. H., Santiago, V., Ariza, J. A., & Cervantes, L. A. (2017). Comparative study of removal of bromocresol green and congo red between *Sechium edule* and *Trametes versicolor*. *Avances En Ciencias e Ingeniería*, 8(1), 1–7.
3. Chawla, S., Uppal, H., Yadav, M., Bahadur, N., & Singh, N. (2017). Zinc peroxide nanomaterial as an adsorbent for removal of Congo red dye from waste water. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 135, 68–74.
4. Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97(9), 1061–1085.
5. Dias, E. M., & Petit, C. (2015). Towards the use of metal-organic frameworks for water reuse: A review of the recent advances in the field of organic pollutants removal and degradation and the next steps in the field. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(45), 22484–22506.
6. Jin, X., Liu, G., & Xu, Z. (2007). Decolorization of a dye industry effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6, 239–243.
7. Kumari, S., Mankotia, D., & Chauhan, G. S. (2016). Crosslinked cellulose dialdehyde for Congo red removal from its aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 1126–1136.
8. Mahapatra, A., Mishra, B. G., & Hota, G. (2013). Adsorptive removal of Congo red dye from wastewater by mixed iron oxide-alumina nanocomposites. *Ceramics International*, 39(5), 5443–5451.
9. Mittal, A., Malviya, A., Kaur, D., Mittal, J., & Kurup, L. (2007). Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1–2), 229–240.
10. Moradi, S. E., Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., & Emami, S. (2015). Removal of congo red from aqueous solution by its sorption onto the metal organic framework MIL-100(Fe): equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 56(3), 709–721.
11. Nandi, B. K., Goswami, A., & Purkait, M. K. (2009). Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 42(3–4), 583–590.
12. Patel, H., & Vashi, R. T. (2012). Fixed bed column adsorption of Acid Yellow 17 dye onto Tamarind Seed Powder. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90(1), 180–185.
13. Peña R. (2017). Remoción de metales pesados presentes en aguas contaminadas mediante el diseño y utilización de nuevos materiales metal-orgánicos microporosos. Tesis Doctoral
14. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(3), 247–255.
15. Rodríguez, J. S., Morales, A. A., Chiñas, L. E., Ramirez Herra, D. J., & Rivera, J. M. (2017). Remoción de colorante rojo congo en solución acuosa utilizando un polímero metal-orgánico como adsorbente. *Journal CIM. Science, Technology and Educational Research*, 5(2), 1310–1317.
16. Yang, C., Yu, L., Chen, R., Cheng, J., Chen, Y., & Hu, Y. (2017). Congo red adsorption on metal-organic frameworks, MIL-101 and ZIF-8: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Desalination and water treatment*, 94, 211–221.
17. Zhao, S., Chen, D., Wei, F., Chen, N., Liang, Z., & Luo, Y. (2017). Removal of Congo red dye from aqueous solution with nickel-based metal-organic framework/graphene oxide composites prepared by ultrasonic wave-assisted ball milling. *Ultrasonics Sonochemistry*, 39, 845–852.