

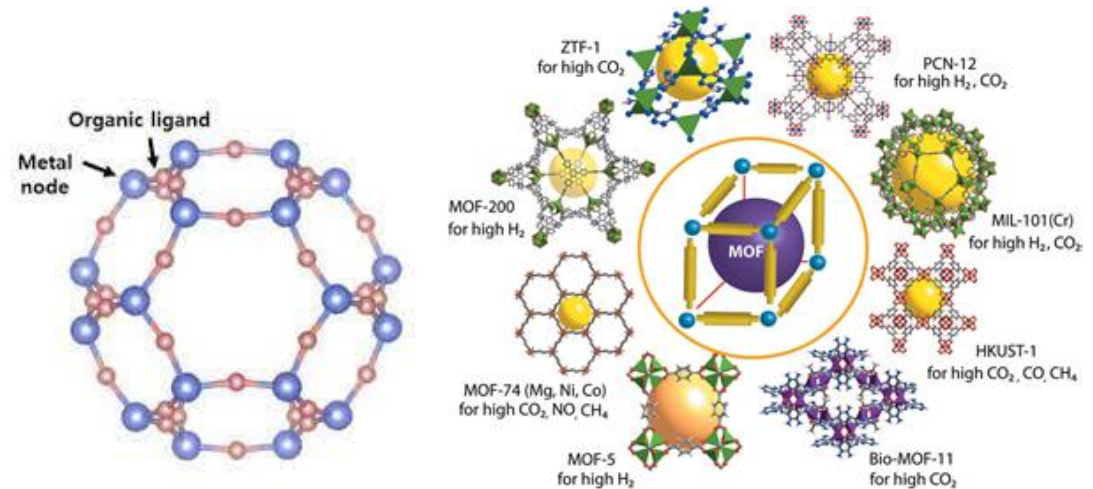
MOFs in de drinkwatersector

Samenvatting

MOFs zijn poreuze materialen die door de adsorptie van specifieke stoffen veel mogelijkheden bieden voor waterzuivering. ‘MOF’ staat voor metaal-organisch raamwerk, waarbij een metaalion of metaalcluster aan organische liganden gebonden wordt. De structuur van de MOF is zo te tunen dat er specifieke stoffen of stofgroepen gebonden kunnen worden. In de afgelopen tien jaar is veel onderzoek gedaan naar toepassingsmogelijkheden en de productie van MOFs op grote schaal. Voor waterbehandeling zijn er mogelijkheden voor de verwijdering van (organische) micro-verontreinigingen en zware metalen. Er worden ook steeds meer manieren gevonden om MOFs in te zetten, zoals in hydrogels, of in membranen. MOFs zijn daarmee veelbelovende innovatieve materialen.

Consequenties voor u

	Laag	Middel	Hoog	Beknopte uitleg
Impact			■	
Zekerheid		■		Principe werkt, weinig ervaring met toepassing op grote schaal



Structuur van een metal organic framework (MOF, links) met enkele voorbeelden (rechts) van veelgebruikte MOFs



Trendbeschrijving en achtergrond

Wat zijn MOFs

MOF staat voor Metal-Organic-Framework. Dit zijn hybride materialen waarbij een metaalion/ cluster gebonden is aan een organisch ligand. Deze componenten kunnen op een zo'n manier gebonden worden dat materialen ontstaan die een heel specifieke 1D, 2D of 3D structuur hebben. Veelgebruikte metalen zijn aluminium, koper, ijzer en zink. Organische structuren die gebruikt worden zijn onder andere BDC (terephthalic acid), BTC (trimesic acid), mIM (2-methylimidazole). MOFs worden veel toegepast voor gasadsorptie of gasscheiding, maar toepassing in water voor adsorptie of afbraak is ook mogelijk (Kadhom and Deng 2018, Russo, Hmoudah et al. 2020, Rego, Kuriya et al. 2021). MOFs vormen een kristallijn poreus materiaal. Ze hebben grote interne oppervlaktes tot 4500 m² / g (Chae et al., 2004) (ter vergelijking, actieve kool heeft een oppervlakte van 720 - 1710 m²/g, afhankelijk van het type (Quinlivan et al., 2005)). Doordat een MOF heel specifiek gemaakt kan worden, zijn er in theorie miljoenen MOFs te produceren. In augustus 2020 waren er al meer dan 90.000 beschikbaar en er worden tot 500.000 MOFs verwacht op basis van poriegeometrie, gebruikte metalen, organische liganden en functionele groepen (Moosavi, Nandy et al. 2020). Onderzoek naar MOFs neemt toe, met 400 artikelen in Scopus in 2010 en

meer dan 5100 in 2020 (zoekterm *metal organic frameworks* en *MOF* in Scopus).

ZIF-8 en UiO-66 zijn veelgebruikte MOFs in (onderzoek naar) waterbehandeling. Ze zijn stabiel in water en hebben een hoge hydrofobiciteit (in tegenstelling tot veel andere MOFs). De organische linkers 1,4-benzenedicarboxylate (BDC) bij UiO-66 en 2-methylimidazolate (MeIM) bij ZIF-8 zijn relatief goedkoop (Kadhom and Deng 2018).

Veel MOFs zijn niet erg stabiel in water, maar door ze te combineren met andere materialen kan de stabiliteit verhoogd worden. Combinatie met SiO₂, carbon nanotubes (CNTs), grafeen oxide (GO), of Fe₃O₄ magnetische nanodeeltjes (MNPs) leverde een verhoogde stabiliteit of adsorptiecapaciteit (Russo, Hmoudah et al. 2020).

Een belangrijke voorwaarde voor het gebruik van MOFs als adsorbent, is dat het materiaal te regenereren is, zodat het opnieuw gebruikt kan worden. Verschillende regeneratiemethodes worden onderzocht waarvan sommige beter toepasbaar zullen zijn in de praktijk van drinkwaterbereiding dan andere. Onderzochte methodes zijn regeneratie met een organisch oplosmiddel zoals methanol, ethanol of aceton (Du, Zhang et al. 2021), een pH switch (Han and Lah 2015), een fotochemische of thermische behandeling (Park, Yuan et al. 2012), vacuüm behandeling (Kumar, Anand et al. 2019), superkritische

CO₂ activatie, vriesdrogen of chemische activatie (Mondloch, Karagiari et al. 2013).

Door periodieke regeneratie en hergebruik van MOFs wordt voorkomen dat MOFs in het milieu eindigen. MOFs kunnen toxisch zijn door de toxiciteit van de gebruikte metalen of van de functionele groepen in de organische ligand. Daarnaast kunnen ook de kleine kristal grootte en het organische oplosmiddel wat gebruikt is bij de synthese, bijdragen aan de toxiciteit (Kumar, Anand et al. 2019).

De naamgeving van MOFs is niet gebonden aan richtlijnen en zegt daarom niet altijd iets over de structuur. De naam wordt gegeven op basis van volgorde van ontwikkeling (bv MOF-5), op basis van plaats of instituut die het ontwikkeld heeft (HKUST-n, MIL-101), op basis van (een afkorting van) het gebruikte materiaal (ZIF-8), of de chemische formule wordt gebruikt (Fe₂dobdc, Zn₂bdc₂dabco).



Relevantie

Verwijdering van persistente stoffen

In de huidige drinkwaterbehandeling worden veel componenten verwijderd. Drinkwaterzuiveringen zijn echter oorspronkelijk niet ontworpen voor het verwijderen van organische microverontreinigingen. Steeds meer drinkwaterproductielocaties passen daarom extra technieken toe zoals membraanfiltratie of actieve kool filtratie. Er zijn echter bepaalde microverontreinigingen die door deze technologieën niet, of niet voldoende, verwijderd worden. Dit zijn vaak relatief kleine, polaire componenten. Deze componenten kunnen soms verwijderd worden door technologieën die veel energie vragen zoals geavanceerde oxidatie, of er is geen goed alternatief (Graaff, Hofman et al. 2011). Selectieve adsorbentia, of reagentia, kunnen hier een oplossing voor bieden als polijstap (Hofman-Caris, Bäuerlein et al. 2015). MOFs kunnen heel specifiek getuned worden voor de verwijdering van een specifieke (groep van) componenten (Rego, Kuriya et al. 2021). Voor adsorptie van een specifieke verontreinigende stof kan de poriegrootte van MOFs worden afgestemd op een deze stof. MOF's kunnen ook worden gefunctionaliseerd om elektrostatische, zuur-base-, π - π -interacties of waterstofbindingen te verbeteren (Russo, Hmoudah et al. 2020).

Een andere toepassing is de combinatie van MOFs met fotokatalytische oxidatie. MOFs kunnen worden gecombineerd met metalen, anorganische halfgeleiders of organische liganden waardoor materialen ontstaan met een hoge fotokatalytische efficiëntie. Dit vraagt wel om een specifiek reactorontwerp om te zorgen dat de MOFs goed worden belicht {Claes, #29}.

MOFs kunnen worden gebruikt voor de adsorptie, of voor afbraak door fotokatalytische oxidatie van specifieke organische microverontreinigingen (OMV) zoals antibiotica en afbraak producten daarvan (Du, Zhang et al. 2021);(Zhao, Zheng et al. 2021) (Jin, Lee et al. 2020) .

Een groep stoffen die momenteel in de belangstelling staat, en alleen af te breken is onder extreme omstandigheden (>1000°C) zijn perfluorverbindingen, PFAS. Na adsorptie van PFOS aan MOF ARYSORB™ T125, en belichting met UV licht, werd het PFOS afgebroken (Framergy 2019). Verwijdering van PFAS door middel van adsorptie zou ook een mogelijkheid kunnen zijn. Of regeneratie van het MOF dan mogelijk is, en wat te doen met het regenerant waar PFAS in zit, moet dan nog onderzocht worden.

Met MOFs kunnen ook zware metalen worden verwijderd (Rani, Kaushal et al. 2020). Voor de verwijdering van lood werd MIL-101 toegepast waaraan een ethylenediamine groep was gebonden. Hierdoor was de selectiviteit van lood (II) ten opzichte van koper

(II), nikkel (II), cobalt (II) en zink (II) een factor 6,9 tot 24 hoger. (Luo, Ding et al. 2015). (Wang, Liu et al. 2015) gebruikte UiO-66 voor de verwijdering van arseen (V) uit water. De adsorptie capaciteit was 303 mg/g onder de gebruikte omstandigheden. Dit is hoger dan de meeste adsorbentia die meestal minder dan 100 mg/g arseen verwijderen. Beide gebruikte MOFs zijn stabiel in water. Ook cadmium, chroom en kwik werden verwijderd met MOFs (Rani, Kaushal et al. 2020).

Bij grondwaterbehandeling is de selectieve verwijdering van enkele specifieke ionen interessant. Fosfaat kan verwijderd worden met het in water stabiele ZIF67 met een hoge adsorptiecapaciteit en snelheid. De adsorptie werd daarbij verlaagd in aanwezigheid van carbonaat (Mazloomi, Yousefi et al. 2019). Ook ammonium en sulfide kunnen selectief verwijderd worden (Nguyen, Harreschou et al. 2020), evenals sulfaat (Howarth, Wang et al. 2015) en nitraat (Mehmandoust, Motakef Kazemi et al. 2018).

Wat is er nodig om MOFs toe te passen in de drinkwatersector?

Een nadeel van MOFs voor toepassing in waterbehandeling, is dat de kristallen vrij fragiel zijn, en dat ze als poeder worden geproduceerd. Dit maakt toepassing in de waterbehandeling lastig doordat een extra verwijderingsstap nodig is. Er zijn echter wel ontwikkelingen die toepassing in de waterbehandeling



beter mogelijk maken. Dit zijn bijvoorbeeld op MOF gebaseerde hydrogels, op MOF gebaseerde koolstoffen (MDCs), hydrofobe MOFs en magnetisch raamwerk composieten (MFCs) (Rego, Kuriya et al. 2021). Deze producten zijn echter alleen op labschaal beschikbaar en nog niet commercieel toepasbaar.

Een andere ontwikkeling is het gebruik van MOFs in drukgedreven membraanprocessen zoals nanofiltratie of omgekeerde osmose (Kadhom and Deng 2018) (Gu, Ng et al. 2020). Hierbij worden de MOFs gebruikt in de structuur van de membranen.

Door MOFs te verwerken in forward osmose membranen, werd een betere zout-rejectie gevonden, en een hogere waterflux door het membraan behaald. Wanneer MOFs werden toegepast in omgekeerde osmose membranen ging de waterflux omhoog ten opzichte van hetzelfde membraan zonder MOF. Tevens was de zoutretentie hoger. Ook in membranen voor nano-, ultra- en microfiltratie kunnen MOFs worden ingezet. In alle genoemde voorbeelden in de literatuur werd de werking van het membraan verbeterd, bijvoorbeeld door een hogere flux of een betere scheiding (Tajuddin, Jaafar et al. 2021).

MOFs werden daarnaast ingezet als elektrode materiaal in capacatieve deionisatie. Zowel het massatransport als de ion opname werd vergroot door gebruik van MOFs in het elektrode materiaal.

NH₂-MIL-53(Al) MOF werd toegepast in membraandestillatie membranen. Hierdoor werd de hydrofobiciteit van het membraan verhoogd en de waterflux en zoutretentie waren goed.

Beschikbaarheid

De meeste MOFs die gebruikt worden in onderzoeken, zijn slechts op laboratoriumschaal beschikbaar. De productiemethodes worden echter steeds beter en er zijn nu enkele bedrijven die ook grote hoeveelheden MOFs produceren op commerciële schaal.

De grootste leverancier van MOFs is BASF (Duitsland). BASF heeft een lijn van MOFs genaamd **BASOLITE**. Ze richten zich op gasscheidingen, en scheidingen in de petrochemische industrie. Daarnaast hebben ze een patent op een MOF waarmee water uit lucht gewonnen kan worden. Naast BASF zijn er verschillende kleine bedrijven, en start-ups die MOFs leveren.

Nanoshel (VK) levert 21 commerciële MOFs waarvan bij een aantal ook wordt aangegeven dat ze geschikt zijn voor in de waterbehandeling. Zo wordt bij MIL-53 Al aangegeven dat het geschikt kan zijn voor de verwijdering van zware metalen in waterbehandeling. De geleverde hoeveelheden zijn vanaf 10 gram, tot 1 kg en bulk hoeveelheden. **MOF Technologies** (Ierland) levert 17 commerciële MOF's. Het kan ze produceren op tonschaal. Ze produceren bijvoorbeeld ook ZIF8, wat ook stabiel is in water. Andere bedrijven die MOFs

produceren zijn **Numat Technologies** (VS), **MOFApps** (Noorwegen), **Framergy** (VS), **ASCYNAM** (Canada).

De ontwikkeling van nieuwe MOFs en de productie daarvan gaat erg snel. Het is te verwachten dat er steeds meer MOFs commercieel beschikbaar zijn. Daarnaast geeft bijvoorbeeld MOF Technologies aan dat ze op aanvraag specifieke MOFs kunnen produceren op grote schaal.

De prijzen van MOFs zijn nu nog relatief hoog in vergelijking met andere adsorbentia zoals actief kool. ASCYNAM geeft prijzen tussen de 7500 en 235900 €/kg (juni 2021). Dit is slechts één leverancier en door meer gebruik is te verwachten dat deze prijzen zullen gaan dalen. Het geeft echter wel een prijsindicatie op dit moment.

Relevant onderzoek voor drinkwaterbedrijven

Drinkwaterbedrijven zien zich op het moment geconfronteerd met toenemende concentraties PFAS in hun bronnen en stringenter wordende regelgeving voor het toegestane gehalte PFAS in drinkwater. Het is bekend dat actieve kool in staat is PFAS te adsorberen, maar dit materiaal is hiervoor niet bijzonder geschikt. Ze zijn dan ook op zoek naar alternatieven die een hogere adsorptiecapaciteit hebben voor PFAS. Het is mogelijk om MOFs mee te nemen in onderzoek in het kader van BTO, BO of misschien TKI. Andere onderzoeksrichtingen kunnen zijn, onderzoek naar de selectieve verwijdering



van zware metalen, of van specifieke organische microverontreinigingen. Daarnaast is onderzoek naar daadwerkelijke toepassing van MOFS, dus incorporatie in bestaande technologie, een interessante onderzoeksrichting.

Meer informatie

Du, C., Z. Zhang, G. Yu, H. Wu, H. Chen, L. Zhou, Y. Zhang, Y. Su, S. Tan, L. Yang, J. Song and S. Wang (2021). "A review of metal organic framework (MOFs)-based materials for antibiotics removal via adsorption and photocatalysis." *Chemosphere* **272**: 129501.

Framergy, I. (2019). "How Metal Organic Frameworks can Break Down PFAS Contaminants with UV." Retrieved 23-4-2021, from <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=18687>.

Graaff, M. d., R. Hofman and P. Bäuerlein (2011). Affinity adsorption for the removal of micropollutants from (waste)water – a feasibility study, KWR.

Gu, Q., H. Y. Ng, D. Zhao and J. Wang (2020). "Metal–Organic Frameworks (MOFs)-boosted filtration membrane technology for water sustainability." *APL Materials* **8**(4): 040902.

Han, S. and M. S. Lah (2015). "Simple and Efficient Regeneration of MOF-5 and HKUST-1 via Acid–Base Treatment." *Crystal Growth & Design* **15**(11): 5568-5572.

Hofman-Caris, R., P. Bäuerlein, W. Siegers, J. Ziaie, H. Tolkamp and P. D. Voogt (2015). "Affinity adsorption for the removal of organic micropollutants in drinking water sources; Proof of principle." *Water Science & Technology Water Supply* **15**.

Howarth, A., T. Wang, S. Al-Juaid, S. Aziz, J. Hupp and O. Farha (2015). "Efficient Extraction of Sulfate from Water using a Zr-Metal-Organic Framework." *Dalton Trans.* **45**.

Jin, E., S. Lee, E. Kang, Y. Kim and W. Choe (2020). "Metal-organic frameworks as advanced adsorbents for pharmaceutical and personal care products." *Coordination Chemistry Reviews* **425**: 213526.

Kadhom, M. and B. Deng (2018). "Metal-organic frameworks (MOFs) in water filtration membranes for desalination and other applications." *Applied Materials Today* **11**: 219-230.

Kumar, P., B. Anand, Y. F. Tsang, K.-H. Kim, S. Khullar and B. Wang (2019). "Regeneration, degradation, and toxicity effect of MOFs: Opportunities and challenges." *Environmental Research* **176**: 108488.

Luo, X., L. Ding and J. Luo (2015). "Adsorptive Removal of Pb(II) Ions from Aqueous Samples with Amino-Functionalization of Metal–Organic Frameworks MIL-101(Cr)." *Journal of Chemical & Engineering Data* **60**(6): 1732-1743.

Mazloomi, S., M. Yousefi, H. Nourmoradi and M. Shams (2019). "Evaluation of phosphate removal from aqueous solution using metal organic framework; isotherm, kinetic and thermodynamic study." *Journal of Environmental Health Science and Engineering* **17**.

Mehmandoust, M., N. Motakef Kazemi and F. Ashouri (2018). "Nitrate Adsorption from Aqueous Solution by Metal–Organic Framework MOF-5." *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science* **43**.

Mondloch, J. E., O. Karagiari, O. K. Farha and J. T. Hupp (2013). "Activation of metal–organic framework materials." *CrystEngComm* **15**(45): 9258-9264.

Moosavi, S. M., A. Nandy, K. M. Jablonka, D. Ongari, J. P. Janet, P. G. Boyd, Y. Lee, B. Smit and H. J. Kulik (2020). "Understanding the diversity of the metal-organic framework ecosystem." *Nature Communications* **11**(1): 4068.

Nguyen, T. N., I. M. Harreschou, J.-H. Lee, K. C. Stylianou and D. W. Stephan (2020). "A recyclable metal–organic



framework for ammonia vapour adsorption." Chemical Communications **56**(67): 9600-9603.

Park, J., D. Yuan, K. T. Pham, J.-R. Li, A. Yakovenko and H.-C. Zhou (2012). "Reversible Alteration of CO₂ Adsorption upon Photochemical or Thermal Treatment in a Metal–Organic Framework." Journal of the American Chemical Society **134**(1): 99-102.

Park, K. S., Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi (2006). "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks." Proceedings of the National Academy of Sciences **103**(27): 10186.

Rani, L., J. Kaushal, A. L. Srivastav and P. Mahajan (2020). "A critical review on recent developments in MOF adsorbents for the elimination of toxic heavy metals

from aqueous solutions." Environmental Science and Pollution Research **27**(36): 44771-44796.

Rego, R. M., G. Kuriya, M. D. Kurkuri and M. Kigga (2021). "MOF based engineered materials in water remediation: Recent trends." Journal of Hazardous Materials **403**: 123605.

Russo, V., M. Hmoudah, F. Broccoli, M. R. Iesce, O.-S. Jung and M. Di Serio (2020). "Applications of Metal Organic Frameworks in Wastewater Treatment: A Review on Adsorption and Photodegradation." Frontiers in Chemical Engineering **2**(15).

Tajuddin, M. H. A., J. Jaafar, H. Hasbullah, N. Awang, A. F. Ismail, M. H. D. Othman, M. A. Rahman, N. Yusof, F. Aziz and W. N. W. Salleh (2021). "Metal Organic Framework in Membrane Separation for Wastewater Treatment:

Potential and Way Forward." Arabian Journal for Science and Engineering **46**(7): 6109-6130.

Wang, C., X. Liu, J. Chen and K. Li (2015). "Superior removal of arsenic from water with zirconium metal-organic framework UiO-66." Scientific Reports **5**: 16613.

Zhao, X., M. Zheng, X. Gao, J. Zhang, E. Wang and Z. Gao (2021). "The application of MOFs-based materials for antibacterials adsorption." Coordination Chemistry Reviews **440**.

Keywords

Metal organic framework, MOF, adsorptie, waterbehandeling, organische microverontreiniging, PFAS