

## نانو ساختارهای چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی به عنوان نانو جاذب برای حذف مواد رنگزای آلی از پساب‌های صنعتی

مریم حیدری<sup>۱</sup>، مهرناز قراگوزلو<sup>۲\*</sup>، مهدی قهاری<sup>۲</sup>

۱-دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

۲- دانشیار، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۲/۱۰ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۹/۰۱/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۲/۱۳ در دسترس به صورت الکترونیکی: ۹۹/۰۳/۲۱

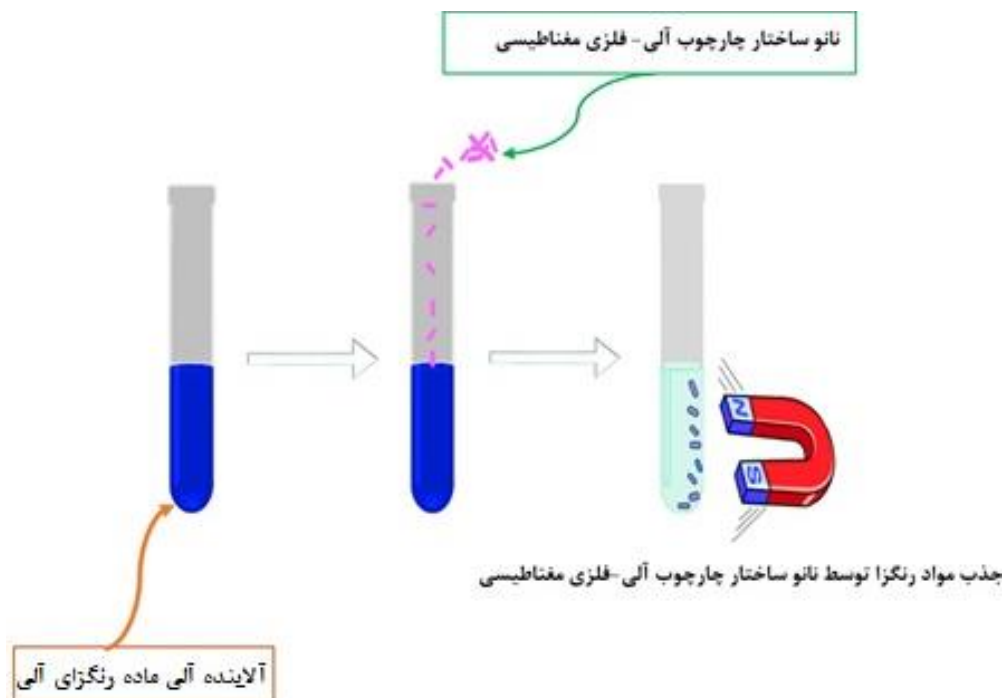
### چکیده

امروزه به دلیل افزایش رشد جمعیت و همچنین افزایش تقاضای انسان‌ها، صنایع گوناگون به شدت در حال رشد و توسعه هستند که این موضوع باعث کاهش آب‌های خالص شده و در نتیجه لزوم بازیافت آب‌ها در اولویت قرار گرفته است. مواد رنگزا ترکیبات آلی پیچیده‌ای هستند که در صنایع مختلف از آنها استفاده می‌شود. نانو ساختارهای چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی می‌تواند به عنوان یک ماده اصلی برای توسعه پایدار و حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی استفاده شود. این چارچوب‌ها به دلیل حضور نانو ذرات مغناطیسی، هوشمند عمل کرده و با استفاده از یک میدان مغناطیسی متناوب خارجی جمع آوری شده و این مواد جاذب قابلیت بازسازی مجدد و احیا دارند. با استفاده از این کامپوزیت‌های مغناطیسی می‌توان آلودگی‌ها را در محیط کنترل و جداسازی کرد. نانو ساختارهای چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی به دلیل سنتز و جداسازی آسان و دارا بودن دو رفتار جذبی و تخریبی، مساحت سطح بالا، واکنش سریع آنها با مواد رنگزای آلی و بازده بالا، نسل جدیدی از مواد را برای تصفیه پساب‌های صنعتی به وجود آورده‌اند. در این مطالعه سعی شده است که نانو ساختارهای چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی و همچنین کاربرد آنها به عنوان نانو جاذب برای حذف مواد رنگزای آلی از پساب‌های صنعتی بررسی شود.

### واژه‌های کلیدی

نانو ساختارها، چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی، نانو جاذب‌های آلی، نانو ذرات مغناطیسی، تصفیه پساب صنعتی.

### چکیده تصویری





## Nano-structures of Magnetic Metal-Organic Frameworks as Nano-Adsorbents for the Removal of Organic Dyes from Industrial Effluents

Maryam Heydari, Mehrnaz Ghargozlou\*, Mehdi Ghahari

Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Colour Science and Technology, P. o. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

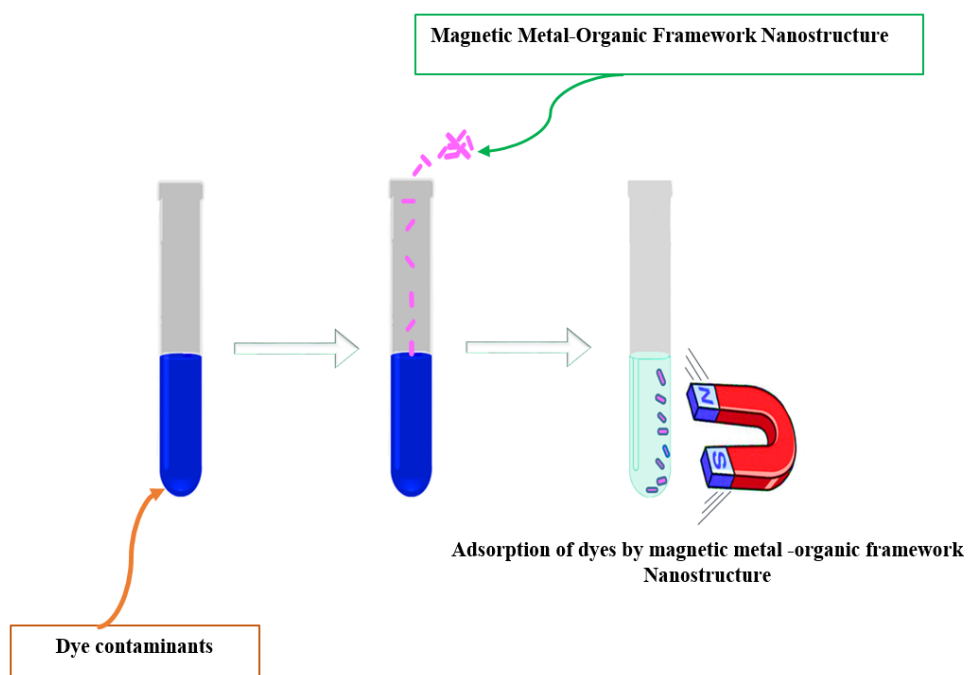
### Abstract

Today, due to increasing population growth as well as increasing human demand, various industries are growing rapidly, which has led to a decrease in clean water, and as a result, the need to recycle water has become a priority. Dyes are complex organic compounds that are used in various industries. The nanostructures of magnetic metal-organic frameworks can be used as the main material for sustainable development and the elimination of environmental pollutants. These frameworks are intelligent due to the presence of magnetic nanoparticles and have been collected using an alternating external magnetic field, which can be reconstructed and regenerated. These magnetic composites can be used to control and isolate contaminants in the environment. The nanostructures of magnetic metal-organic frameworks, due to their easy synthesis and separation and their two attractive and destructive behaviors, high surface area, their rapid reaction with organic dyes and high efficiency, give a new generation of materials to industrial effluent treatment. In this study, an attempt has been made to investigate the nanostructures of magnetic metal-organic frameworks as well as their application as nano sorbents to remove organic dyes from industrial effluents.

### Keywords

Nanostructures, Magnetic metal organic frameworks, Organic nano adsorbents, Magnetic nanoparticles, Industrial wastewater treatment.

### Graphical abstract



## ۱- مقدمه

های فلز-آلی دارا هستند. از این رو چنانچه نانوذرات مغناطیسی وارد بستر چارچوب‌های آلی-فلزی شود باعث القا خواص مغناطیسی به نانوکامپوزیت حاصل می‌شود. در نتیجه نانوکامپوزیت مغناطیسی حاصل بعنوان یک جاذب ناهمگن قوی تر عمل کرده و به راحتی برای حذف مواد رنگزای سمی و آلاینده عمل نموده و در نهایت با یک آهنربای خارجی به راحتی جداسازی می‌شود که باعث صرفه‌جویی در وقت و انرژی شده و از لحاظ اقتصادی قابل توجیه است [۱۴].

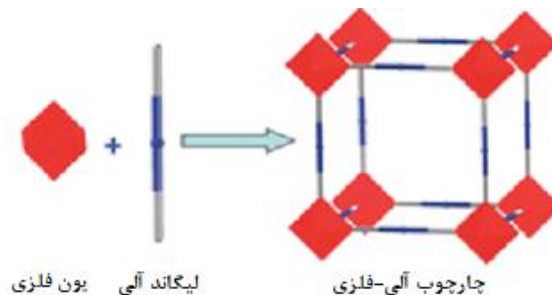
استفاده از نانو ذرات مغناطیسی مانند اکسیدهای فلزی و نانو ذرات فلزی از جمله نانو اکسیدهای آهن و نانو ذرات آهن، به دلیل فراوانی، دسترسی آسان، غیرسمی و ارزان بودن، واکنش سریع آنها و حذف آلاینده‌های آلی از محیط‌های آبی آلوده، همچنین ظرفیت جذب بالا و داشتن خاصیت مغناطیسی مورد توجه می‌باشند [۱۸-۱۵]. بنابراین در این مقاله به حذف مواد رنگزای آلی در صنایع با استفاده از نانو ساختارهای چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی که یکی از روش‌های نوین حذف انواع مواد رنگزا می‌باشد، پرداخته شده است.

## ۲- نانو ساختارهای چارچوب آلی-فلزی

چارچوب‌های آلی-فلزی جامدات بلورین با فضاهای خالی در ابعاد نانومتری هستند که از دو عامل یون‌های فلزی و لیگاند‌های آلی به عنوان اتصال‌دهنده‌های آلی ساخته می‌شوند. شکل ۱ طرح‌واره تشکیل و قرارگیری چارچوب‌های آلی-فلزی را نشان می‌دهد [۲۱-۱۹]. چارچوب‌های آلی-فلزی با پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دارای حفراتی در محدوده اندازه مزو و میکرو متخلخل هستند. ساختار و خواص چارچوب‌های آلی-فلزی به دو عامل مواد اولیه و روش سنتز وابسته هستند. در چارچوب‌های آلی-فلزی برهمکنش‌های ضعیف مانند پیوندهای هیدروژنی و نیروهای واندروالس باعث ایجاد پایداری، حفظ تخلخل و انعطاف‌پذیری آنها شده، بر این اساس اصلاح ساختار با خارج شدن و جایگزین کردن مولکول‌های حلال صورت می‌گیرد. برای سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی روش‌های گوناگونی وجود دارد که براساس نوع و کاربرد مورد نظر روش سنتز را انتخاب و طراحی می‌کنند. روش‌های سنتز عبارتند از: هیدروترمال، میکروویو، تبخیر حلال، اختلاط فیزیکی و فراصوت و غیره. چارچوب‌های آلی-فلزی به دلیل مساحت سطح زیاد، پایداری و متخلخل بودن، دارای کاربردهای زیادی از جمله ذخیره و جداسازی گازهای مختلف، کاتالیزور، حسگر، به عنوان منبع نشر لومینسانس، جاذب و نگهداری و آزادسازی دارو هستند [۲۲-۱۹].

یکی از مهم‌ترین صنایع پایه هر کشور، صنعت نساجی آن است که این صنعت بزرگترین مصرف‌کننده آب در جهان بوده و همین موضوع باعث شده که به یکی از بزرگ‌ترین آلوده‌کنندگان آب‌های جهان تبدیل شود. همچنین تولیدات گسترده جهانی و استفاده از مواد رنگزای آلی، مقدار زیادی پساب حاوی ماده رنگزا، که باعث آلودگی و مشکلات زیست‌محیطی می‌شود را تولید می‌کند [۱۱]. به صورت تخمینی سالانه ۲۸۰ هزار تن پساب حاوی انواع مواد رنگزای صنعتی و سمی به محیط‌زیست وارد می‌شود [۴-۲]. از سوی دیگر، میزان مصرف آب در صنایع نساجی و رنگرزی بسیار بالا است چرا که آب برای شستشو و پاک‌سازی مواد خام اولیه و همچنین در ادامه و در تمام طول فرآیند تولید به عنوان عنصری اصلی و ضروری مورد نیاز می‌باشد. به طور میانگین برای رنگرزی ۱ کیلوگرم پارچه به چیزی در حدود ۲۰۰ لیتر آب نیاز است. به علاوه وجود ترکیبات سمی و ترکیبات سخت تجزیه‌پذیر شیمیایی نیز از مهم‌ترین عواملی می‌باشد که بایستی در طراحی و اجرای روش‌های تصفیه پساب صنعتی و رنگرزی مد نظر قرار بگیرد [۵-۱].

تصفیه پساب‌های رنگی با استفاده از روش‌های مؤثر یکی از مهم‌ترین چالش‌های پیش روی مهندسان محیط‌زیست است. امروزه روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی برای تصفیه آلاینده‌های آلی و معدنی موجود در محیط‌های آبی و خاکی وجود دارد [۶، ۷]. یکی از این روش‌ها استفاده از فناوری نانو است. ویژگی‌های استفاده از نانوذرات، نسبت سطح به حجم زیاد این مواد می‌باشد. بنابراین با توجه به ویژگی‌های برجسته و خواص بی‌نظیر دیگر این مواد، نانو جاذب‌ها از توانایی بالقوه‌ای برای جذب آلاینده‌ها از محیط‌های آلوده برخوردار هستند [۱۱-۸]. مطالعات متعددی در زمینه از بین بردن یا جذب آلاینده‌های هالوژن دار، فلزات سنگین، آنیون‌های سمی مانند نیترات‌ها، سموم دفع آفات، انواع مواد رنگزای آلی و آنتی‌بیوتیک‌ها انجام شده است [۱۲، ۱۳]. اخیراً تمرکز فناوری نانو بر روی حذف آلاینده‌ها به ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها، آلاینده‌های آلی و رنگی با استفاده از نانو ساختارهای چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی می‌باشد. نانو ساختارهای چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی حاوی نانو ذرات مغناطیسی و چارچوب آلی-فلزی می‌باشند. استفاده از نانو ساختارهای چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی نسبت به چارچوب‌های آلی-فلزی بهتر بوده زیرا چارچوب‌های آلی-فلزی در کاربردهای جاذب به صورت همگن عمل کرده لذا جداسازی آنها با صرف وقت و انرژی همراه بوده و به صرفه اقتصادی نیست. از طرفی نانوذرات مغناطیسی با ساختار نانومتخلخل کمتر، جذب کمتری نسبت به چارچوب



شکل ۱- طرح‌واره تشکیل چارچوب‌های آلی-فلزی [۲۰].

### ۳- نانو ساختارهای چارچوب‌های آلای-فلزی مغناطیسی

طراحی نانو کامپوزیت‌ها بر پایه نانو ساختارهای چارچوب آلای-فلزی یک مسیر جدید و کم هزینه برای ساخت نانو ساختارهای جدیدی از چارچوب‌های آلای-فلزی است که علاوه بر داشتن نوآوری، ویژگی‌های خاص و منحصر به فردی را داراست. ترکیب چارچوب آلای-فلزی را می‌توان با عاملیت‌های کاربردی متفاوت مانند نانو ذرات، نانو الیاف‌ها یا نانو لوله‌ها مهندسی و طراحی کرد و با غنی‌سازی بلورها، امکان تهیه مواد نانو کامپوزیت جدید با خواص بی‌نظیر را فراهم کرد. یکی از این مواد ترکیب و هم افزایی نانو ذرات مغناطیسی با بلورهای چارچوب آلای-فلزی است [۲۵-۲۳]. به این صورت که برای ایجاد نانو کامپوزیت حاصل، می‌توان عامل‌هایی به چارچوب آلای-فلزی افزود، که چارچوب آلای-فلزی توسط یک میدان مغناطیسی خارجی پاسخ‌هایی را دریافت کند [۲۶]. به این مواد چارچوب‌های آلای-فلزی مغناطیسی<sup>۱</sup> گفته می‌شود [۲۷] که در دهه‌های اخیر مورد توجه محققان زیادی قرار گرفته است [۲۸، ۲۹]. این مواد به دلیل دارا بودن ویژگی‌های مغناطیسی امکان گسترش دامنه کاربرد چارچوب‌های آلای-فلزی را ارائه کرده است [۳۰]. کاربردهای زیادی از جمله تحویل دارو، جذب و جداسازی آلاینده‌های زیست‌محیطی، کاتالیزور و سنجش و ساخت دستگاه‌های کوچک به عنوان حسگر برای این نانو ساختارها متصور است. به طور کلی ترکیب نانو مواد مغناطیسی همراه با چارچوب‌های آلای-فلزی بسیار ارزشمند و حائز اهمیت است زیرا نانو کامپوزیت حاصل دارای خاصیت مغناطیسی بوده که با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی به راحتی قابل تنظیم و جمع آوری می‌باشند [۳۱]. علاوه بر این پایداری ساختار چارچوب آلای-فلزی در برابر رطوبت، آب، پایداری حرارتی و همچنین ماندگاری طولانی در هنگام واکنش فراهم می‌شود. زیرا بسته به کاربرد مدنظر، چارچوب آلای-فلزی باید پایداری خود را در محیط حفظ کند. نانو ساختارهای چارچوب‌های آلای-فلزی مغناطیسی دارای مزایای زیر هستند:

- این مواد قابلیت طراحی و مهندسی داشته به گونه‌ای که متناسب با کاربرد و هدف مورد نظر آن را طراحی و شرایط سنتز را می‌توان تنظیم کرد، بنابراین بازده این مواد برای کاربردهای خاص از جمله کاتالیزورها، جاذب‌ها و رهایش دارو افزایش یابد [۳۲].
- میزان نفوذ و انتقال جرم مواد را می‌توان با انتخاب نانو ذرات مغناطیسی و

نانو ساختار چارچوب‌های آلای-فلزی مغناطیسی تنظیم کرد. (۳) امکان نوآوری در تهیه نانو ساختارهای چارچوب‌های آلای-فلزی مغناطیسی فراهم است و تقریباً برای تولید هر چارچوب آلای-فلزی مغناطیسی یک روش سنتز می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد [۳۳]. (۴) دارا بودن قابلیت استفاده مجدد نانو جاذب به عنوان مثال، در آزمایش‌ها، بازیافت چارچوب‌های آلای-فلزی و هدف قرار دادن واکنش‌گرها در یک محیط پیچیده بدون ذرات مغناطیسی دشوار است. بنابراین پس از آماده‌سازی چارچوب‌های آلای-فلزی مغناطیسی برای هدفی خاص، می‌توان با استفاده از یک میدان مغناطیسی آن را از محلول فاز آبی یا سوسپانسیون جداسازی و بازیافت کرد [۳۴]. نانو ساختارهای چارچوب‌های آلای-فلزی مغناطیسی را می‌توان به طور مستقیم پس از جداسازی و شست‌شو مجدد به سامانه تزریق کرد که باعث صرفه‌جویی قابل توجهی در زمان و هزینه می‌شود. نانو ذرات مغناطیسی مورد استفاده در نانو ساختارهای چارچوب آلای-فلزی به طور معمول آهن، کبالت، نیکل و اکسیدهای آن‌ها نظیر پرواکسیدها مانند  $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) با خاصیت فرومغناطیس یا پارامغناطیس هستند [۳۵]. در فرآیند استفاده از نانو ذرات مغناطیسی، ممکن است به دلیل خاصیت مغناطیسی تجمع رخ دهد که این باعث کاهش کارایی این ذرات خواهد شد به همین دلیل برای ترکیب‌هایی که دارای نانو ذرات مغناطیسی هستند، روی سطح نانو ذرات مغناطیسی، اغلب به وسیله پوشش‌های معدنی یا آلای مناسب پوششی قرار داده می‌شود [۳۰].

نانو ساختارهای چارچوب‌های آلای-فلزی مغناطیسی در کاربردهای پزشکی نیز بسیار حائز اهمیت هستند [۳۲-۳۰]؛ زیرا در مقایسه با چارچوب‌های آلای-فلزی اولیه که به عنوان جاذب‌های سنتی دارو استفاده می‌شدند؛ دارو جذب جاذب‌های سنتی شده و مقداری از دارو به هدر می‌رود در حالی که با غنی‌سازی چارچوب آلای-فلزی به وسیله نانو ذرات مغناطیسی این اتفاق به صورت چشم‌گیری کاهش یافته و با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی دارو بر روی سلول هدف قرار گرفته که این امر باعث کاهش هدر رفتن دارو می‌شود [۳۶-۳۳]. بنابراین اثر هم افزایی چارچوب‌های آلای-فلزی و نانو ذرات مغناطیسی این امکان را فراهم می‌آورد که نانو ساختارهای چارچوب‌های آلای-فلزی مغناطیسی برای کاربردهای هدفمند طراحی شده و با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی هدایت شود [۲۹-۲۶]. در جدول ۱ انواع نانو کامپوزیت چارچوب‌های آلای-فلزی مغناطیسی با کاربردها و فلز مرکزی و اتصال‌دهنده‌های متنوع آورده شده است.

<sup>1</sup> Magnetic metal organic framework

جدول ۱- انواع نانو ساختارهای کامپوزیت چارچوب‌های آلای-فلزی مغناطیسی.

کاربرد	چارچوب آلای-فلزی	نانو ذرات مغناطیسی	سال	مرجع
جاذب فلزات سنگین	MIL-88	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	۲۰۱۹	[۳۷]
جاذب مواد رنگزا	MIL-53	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	۲۰۱۸	[۳۸]
جاذب فلزات سنگین	ZIF-8	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	۲۰۱۹	[۳۹]
جاذب	MOF-199	$\text{Fe}_3\text{O}_4@Go$	۲۰۱۸	[۴۰]
جاذب دارو	MIL-100	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	۲۰۱۹	[۴۱]
جاذب ماده رنگزا	HKUST-1	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	۲۰۱۹	[۴۲]
جاذب $(\text{Pd}^{2+})$	UiO-66	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	۲۰۲۰	[۴۳]

#### ۴- نانو اکسیدهای فلزی در چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی

نانو مواد اکسید فلزی با شکل، اندازه، بلوری شدن و عملکردی قابل کنترل، به طور گسترده در کاربردهایی مانند الکترونیک، نورشناسی، تبدیل و ذخیره انرژی، انرژی خورشیدی، کاتالیزور و غیره کاربرد دارند [۱۷]. به منظور بهبود خواص و ویژگی‌های جدید، برخی محققین در تلاش هستند که اکسیدهای فلزی به ویژه آنهایی که دارای خاصیت مغناطیسی یا نیمه‌رسانا هستند را در چارچوب‌های آلی-فلزی، در ساختارهای هسته پوسته ادغام کنند و مورد بهره‌برداری قرار دهند. یکی از راه‌های ساخت و قرار گیری نانو اکسید فلزی در حفره‌های چارچوب آلی-فلزی از طریق فرآیندهای اکسایش به وسیله عملیات حرارتی یا فرآیندهای تجزیه این ذرات را بارگذاری می‌کنند [۴۵، ۴۴]. نانو ذرات معمولا با گروه‌های عاملی مناسب سطح (مانند آمین و اسید کربوکسیلیک) عامل‌دار می‌شوند که با استفاده از این روش می‌توان ارتباط بین نانو ذرات و چارچوب‌های آلی-فلزی و رشد بلورها را بهبود بخشید [۴۶، ۱۷]. اصلاح سطحی اکسیدهای فلزی با موادی صورت می‌گیرد که با چارچوب آلی-فلزی دارای سازگاری بالا باشند و همچنین رشد چارچوب آلی-فلزی را در اطراف نانو ذرات اکسید فلزی تسهیل کند. یکی از بهترین روش‌های سنتز، فرآیند خودآرایی هم‌رسوبی می‌باشد که یک انتخاب هوشمندانه برای به دست آوردن نانو ساختارهای هسته پوسته چارچوب آلی-فلزی است. علاوه بر نانو ساختارهای اکسید فلزی هسته پوسته، می‌توان چارچوب‌های آلی-فلزی دارای اکسید فلزی با شکل‌های ظاهری خاص که چارچوب‌های آلی-فلزی به عنوان قالب‌هایی برای بارگذاری اکسیدهای فلزی استفاده شوند را سنتز و طراحی کرد [۴۶-۴۹].

#### ۵- نحوه ساخت و کامپوزیت کردن چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی

برای ساخت و تهیه نانو ساختارهای چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی می‌توان آنها را به راحتی مهندسی و طراحی کرد. طراحی و مهندسی چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی وابسته به کاربرد بوده که با انتخاب فلز مرکزی و لیگاند اتصال‌دهنده و نانو ذرات مغناطیسی مناسب، می‌توان نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی مناسب را سنتز کرد [۵۰]. انواع نانو ذراتی که برای ساخت نانو کامپوزیت‌های چارچوب‌های آلی-فلزی به کار گرفته می‌شوند عبارتند از: نقاط کوانتومی [۱۳]، نانو ذرات فلزی یا نانو لوله‌ها [۵۱-۵۵]، گرافن [۵۶، ۵۷]، نانو ذرات کروی سیلیس‌دار متخلخل [۵۸-۶۰] و ذرات مغناطیسی [۵۵]. روش‌های مختلفی برای سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی وجود دارد، که نیاز به ذرات یا لیاف با خاصیت مغناطیسی دارد. در سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی، چارچوب‌های آلی-فلزی بر روی ذرات مغناطیسی یا نانو لوله‌های مغناطیسی پوشش داده شده رشد خواهند کرد. برای طراحی چارچوب‌های آلی-فلزی چهار رویکرد اصلی که بسته به شرایط و تعاملات متقابل بین نانو ذرات مغناطیسی و چارچوب آلی-فلزی در طول سنتز رخ می‌دهد، وجود دارد. در شکل ۲ طرح واره سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی با رویکردهای گوناگون آورده شده است. این چهار رویکرد عبارتند از:

(۱) روش تعبیه‌کردن<sup>۱</sup> [۶۳-۶۱]، (۲) روش لایه به لایه<sup>۲</sup> [۷۲-۶۴]، (۳) روش کپسوله‌کردن<sup>۳</sup> [۷۳، ۱۴] و (۴) روش اختلاط<sup>۴</sup> [۷۴-۸۰].

#### ۵-۱- روش تعبیه‌کردن

در این روش نانو ذرات مغناطیسی به محلولی که دارای چارچوب آلی-فلزی می‌باشد، افزوده می‌شود. همانطور که در شکل ۲ قسمت (الف) مشاهده می‌شود، نانو ساختارهای چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی نهایی ترکیب شده از پلی بلورهای چارچوب آلی-فلزی که با ذرات مغناطیسی محصور شده و برخی درون چارچوب آلی-فلزی قرار گرفته‌اند. بنابراین شکل ذرات نهایی چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی از لحاظ شکل ظاهری به ساختمان بلورهای چارچوب آلی-فلزی اصلی شباهت دارند [۶۱].

جیان<sup>۵</sup> و همکارانش با استفاده از روش تعبیه کردن نانو ذرات مغناطیسی کبالت را بر روی میکرو لوله‌های کربنی قرار دادند و سپس میکرو لوله‌های کربنی (CO<sub>3</sub>(BTC)(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>) را ساخته و همان‌گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، شکل ذرات نهایی از لحاظ ظاهری به ساختمان اولیه میکرولوله‌های کربنی شباهت دارد. بنابراین با توجه به مغناطیسی بودن این نانوذرات آزمون مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) و همچنین با توجه به متخلخل بودن آنها آزمون اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه بررسی شد و دریافتند که این نانوکامپوزیت‌های چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی دارای اشباع مغناطیسی ۷۴/۷ emu.g<sup>-1</sup> و مساحت سطح ویژه ۱۳۶ m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> و حجم حفرات ۱ mm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> می‌باشد. از این رو نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده جز مواد مزومتخلخل می‌باشد. در نهایت با استفاده از این کامپوزیت مغناطیسی اقدام به جذب مواد رنگزای مختلف مانند متیلن آبی و مالاشیت سبز و رودامین بی کردند [۶۲].

زلوتی<sup>۶</sup> و همکارانش اقدام به سنتز نانو کامپوزیت مغناطیسی چارچوب آلی-فلزی MIL-100 (Al) حاوی نانو ذرات پالادیم به روش تعبیه نانو ذرات در چارچوب آلی-فلزی کردند. در این سنتز، چارچوب آلی-فلزی MIL-100 (Al) به عنوان میزبان برای نانوذرات (Pd) در نظر گرفته شد، به اینگونه که نانوذرات (Pd) در داخل منافذ MIL جاسازی گردید. اصلاح چارچوب آلی-فلزی (MIL-100(Al)) توسط نانو ذرات (Pd) منجر به تغییرات قابل توجهی در خواص جذب گاز می‌شود. در دمای اتاق، میزان جذب هیدروژن در نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (MIL-100 (Al) / Pd) تقریبا دو برابر چارچوب آلی-فلزی اصلاح نشده است [۶۳].

#### ۵-۲- روش لایه به لایه

سنتز نانو ساختارهای چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی با استفاده از روش لایه به لایه به این گونه است که سطح نانو ذرات مغناطیسی با گروه‌هایی مانند گروه‌های آمینی یا اسید کربوکسیلیک تزئین می‌شوند تا رشد بلورک‌های کنترل شده را تقویت کنند [۶۴-۶۹].

<sup>1</sup> Embedding

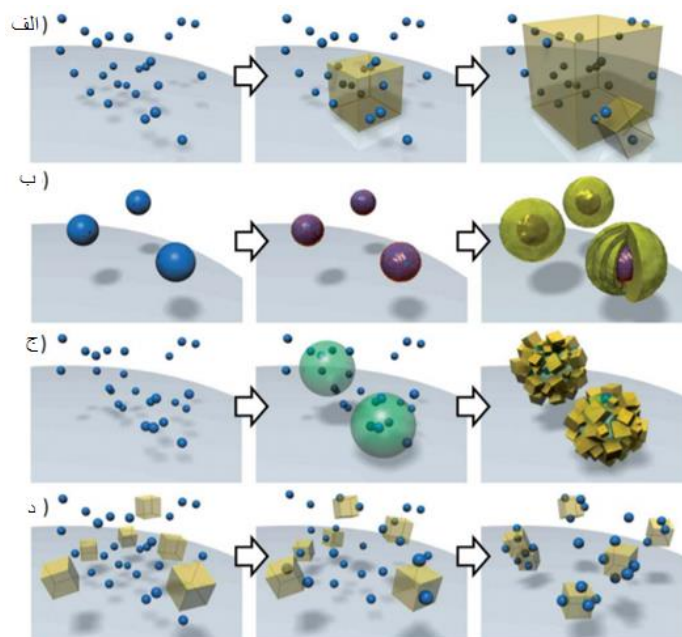
<sup>2</sup> Layer-by-Layer

<sup>3</sup> Encapsulation

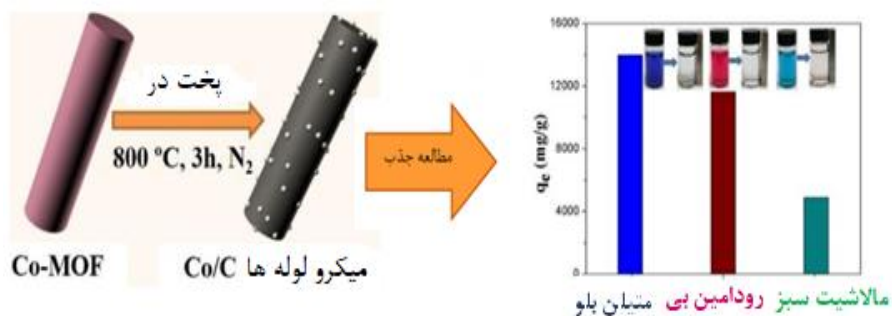
<sup>4</sup> Mixing

<sup>5</sup> Jian

<sup>6</sup> Zlotea

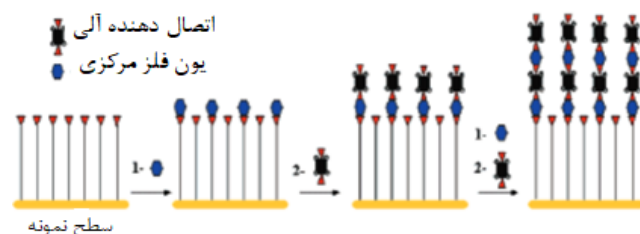


شکل ۲- طرح وارده سنتز کامپوزیت‌های چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی با رویکرد (الف) روش تعبیه کردن، (ب) روش لایه به لایه، (ج) روش کیسوله‌سازی و (د) روش اختلاط [۱۴].



شکل ۳- طرح‌واره ساخت و مطالعه نانو جاذب کامپوزیت مغناطیسی  $(CO_3(BTC)(H_2O)_{12})$  در حذف مواد رنگزا [۶۲].

فلزی مغناطیسی آنها را شناسایی و مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که این نانو ساختارها دارای اشباع مغناطیسی  $(35 \text{ emu.g}^{-1})$  و خاصیت سوپرپارامغناطیس می‌باشند که این مقدار از اشباع مغناطیسی نانو ذرات اکسید آهن  $(40 \text{ emu.g}^{-1})$  کمتر می‌باشد و این کاهش اشباع مغناطیسی را به دلیل حضور چارچوب آلی-فلزی دانستند. در شکل ۵ نمودار آزمون مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی برای نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی سنتز شده آورده شده است [۷۰].



شکل ۴- طرح وارده و نحوه تشکیل نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی به صورت لایه به لایه بر روی سطح نمونه [۷۱].

همان‌طور که در شکل ۲ قسمت (ب) مشاهده می‌شود ساختار و شکل‌گیری این نانو ذرات به صورت هسته پوسته است و به صورت لایه لایه ای رشد می‌کنند و بلورهای چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی حاصل شده می‌توانند شکل ذرات مغناطیسی را حفظ کنند [۶۷].

نعیمی<sup>۱</sup> و همکارانش نانو ساختارهای چارچوب آلی-فلزی (HKUST-1) اصلاح شده به وسیله نانو ذرات مغناطیسی  $(Fe_3O_4/KniFC)$  را به صورت لایه به لایه سنتز نمودند. در این پژوهش آنها پس از سنتز، شناسایی و رشد چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی  $(HKUST-1@ Fe_3O_4/KniFC)$  از آن برای حذف فلزات سنگین مانند  $(Cr^{2+})$  استفاده کردند. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، استات مس  $(CuAc)$  و ۱، ۳، ۵- بنزن تری کربوکسیلیک اسید (BTC) را به صورت لایه به لایه بر روی سطح مقطع نمونه رسوب داده و در نهایت چارچوب آلی-فلزی  $(HKUST-1@ Fe_3O_4/KniFC)$  را سنتز و شناسایی کردند [۷۰]. پس از سنتز این نانو ساختارهای چارچوب آلی-

<sup>1</sup> Naeimi

مشاهده الگوی پراش پرتو ایکس دریافتند که نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی به درستی سنتز شده و همچنین حلقه پسماند مغناطیسی آن نشان داد که اشباع مغناطیسی نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلز نسبت به نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن، به دلیل حضور چارچوب آلی-فلز کاهش یافته و نانو کامپوزیت سنتز شده دارای خاصیت سوپرپارا مغناطیس می‌باشد. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری آن نیز صحت تشکیل ساختار هسته پوسته را تأیید کرد [۷۲].

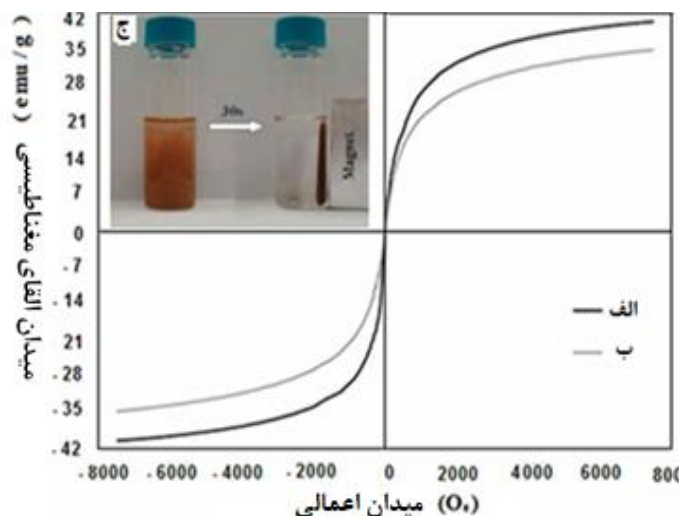
### ۵-۳- روش کپسوله‌سازی

در این روش از یک حامل با یک رابط بافر بین ذرات مغناطیسی و چارچوب آلی-فلزی متخلخل استفاده می‌شود. این رابط رشد چارچوب آلی-فلزی را در اطراف حامل را تسهیل کرده و نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی را ایجاد می‌کند. همان طور که در شکل ۲ قسمت ج) مشاهده می‌شود نانو ساختارهای مغناطیسی در ماده توسط چارچوب آلی-فلزی احاطه می‌شوند از این رو نانو ساختارهای چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی به مرکزیت نانو ذرات مغناطیسی رشد می‌کنند. این روش اغلب برای تولید نانو کامپوزیت بر پایه چارچوب آلی-فلزی استفاده می‌شود [۷۳].

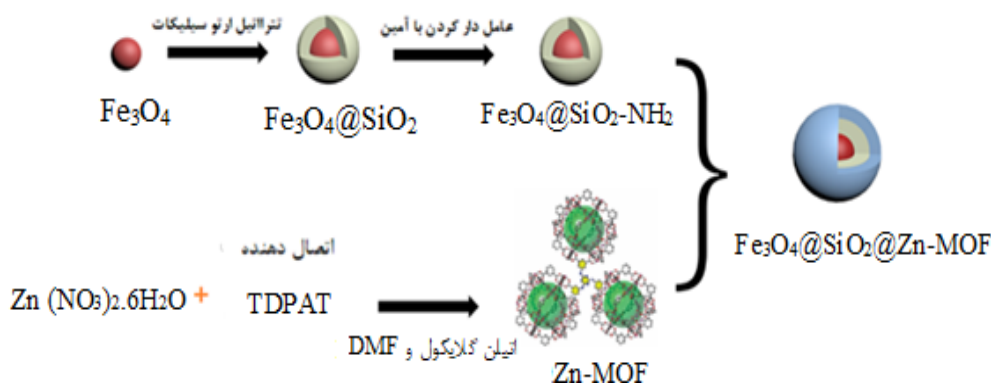
رونک<sup>۱</sup> و همکارانش ساختار هسته پوسته  $(Fe_3O_4@SiO_2)$  را با استفاده از روش سنتز لایه به لایه ساخته و سپس چارچوب آلی-فلزی بر پایه  $(Zn)$  را بر روی آن قرار دادند. همان طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن در مرکز قرار گرفته و سپس لایه سیلیس دار و لایه نهایی چارچوب آلی-فلزی قرار می‌گیرد. در نهایت نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی هسته پوسته  $(Fe_3O_4@SiO_2@Zn-MOF)$  را به عنوان نانو جاذب برای حذف مواد رنگزای آلی متیلن بلو و کنگو رد<sup>۲</sup> استفاده کردند [۷۲].

از این رو آنها برای شناسایی نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی  $(Fe_3O_4@SiO_2@Zn-MOF)$  از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، (TEM) و برای بررسی ویژگی مغناطیسی آن از آزمون مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی استفاده شد. در شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، الگوی پراش پرتو ایکس و نمودار حلقه پسماند نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده ارائه شده است [۷۲]. آنها با

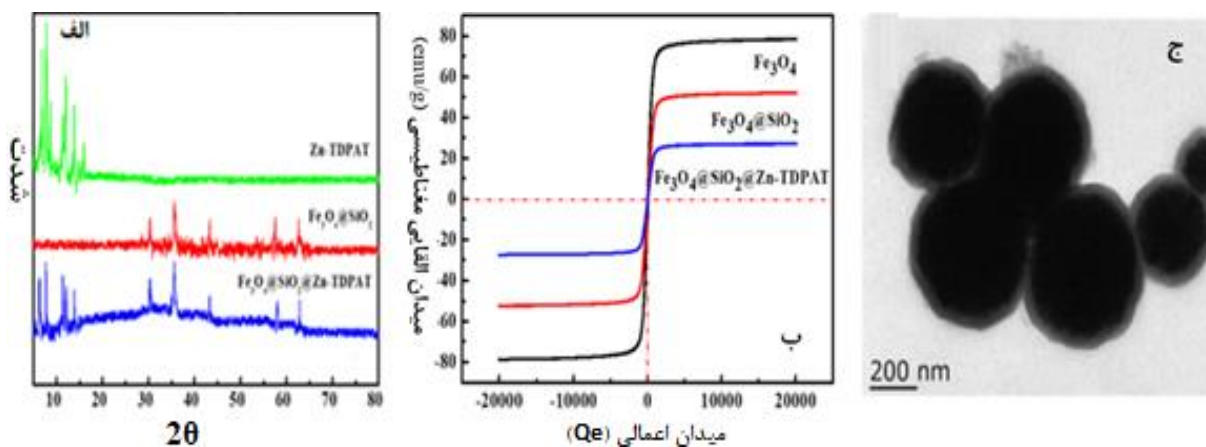
<sup>1</sup> Rong  
<sup>2</sup> Congo red



شکل ۵- نمودارهای آزمون VSM (الف) حلقه پسماند مغناطیسی  $Fe_3O_4$ ، (ب) حلقه پسماند مغناطیسی  $Fe_3O_4/KniFC@HKUST-1$  و (ج) جداسازی مغناطیسی  $HKUST-1@Fe_3O_4/KniFC$  در حضور میدان مغناطیسی [۷۰].



شکل ۶- طرح واره تشکیل ساختار هسته پوسته نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی  $(Fe_3O_4@SiO_2@Zn-MOF)$  [۷۲]



شکل ۷- نمودارهای شناسایی نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی ( $Fe_3O_4@SiO_2@Zn-MOF$ ) الگوی (الف) الگوی (XRD)، (ب) نمودار حلقه پسماند و (ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری [۷۲].

شرایط خاصی مخلوط شد و سپس با نانو ذرات ( $Fe_3O_4$ ) مخلوط گردید. در نهایت نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی ( $Fe_3O_4@MIL-101(Cr)$ ) سنتز و شناسایی شد [۷۹]. نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده دارای خاصیت سوپراپارا مغناطیسی می‌باشد که این ویژگی سبب می‌شود، نانو کامپوزیت مغناطیسی سنتز شده را بتوان پس از مخلوط کردن با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی جمع آوری و جداسازی کرد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی سنتز شده در شکل ۹ نشان داده شده است. هووپینگ<sup>۲</sup> و همکارانش با مخلوط کردن ذرات کلرید زیرکونیم ( $ZrCl_4$ ) به همراه لیگاند اتصال‌دهنده بنزن دی کربوکسیلیک اسید (BDC) و نانو ذرات (Pt) پایدار شده بر روی پلی وینیل پیرولیدین (PVP) تحت شرایط مد نظر و حلال دی متیل فرم آمید (DMF) توانستند نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی ( $Pt@UiO-66-NH_2$ ) را سنتز و شناسایی کنند. پس از آن از نانو کامپوزیت حاصل در جذب یون سمی و آلاینده زیست‌محیطی ( $Hg^{2+}$ ) استفاده شد [۸۰]. طرح واره و نحوه سنتز و تشکیل چارچوب آلی-فلزی ( $Pt@UiO-66-NH_2$ ) در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

#### ۶- کاربردهای نانو ساختارهای چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی

نانو ساختارهای چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی در جاهایی که نیاز به سطح ویژه بالا و بازیابی آسان از طریق میدان مغناطیسی است، مورد توجه قرار می‌گیرند. تا کنون این دسته از نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های فناوری‌های مختلف نظیر دارورسانی، تصویربرداری (MRI)، کاتالیست، حسگر و نانو جاذب‌های محیط‌زیستی دارند. چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی توانایی بالقوه‌ای برای نگهداری و جذب آلاینده‌ها از آب‌های آلوده از خود نشان می‌دهند.

یی‌نان<sup>۱</sup> و همکارانش نانو ذرات سوپر پارامغناطیس ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) را با استفاده از روش کپسوله کردن در درون چارچوب‌های آلی-فلزی متفاوتی قرار داده و کاربرد دارو رسانی آنها را بررسی نمودند. آنها در ابتدا ذرات سوپر پارا مغناطیس ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) را درون چارچوب آلی-فلزی ZIF-8 و سپس آنها را درون چارچوب آلی-فلزی MIL-53(Al) قرار دادند و به ترتیب چارچوب‌های آلی-فلزی ( $\gamma-Fe_2O_3@ZIF-8$ ) و ( $\gamma-Fe_2O_3@MIL-53(Al)$ ) سنتز و شناسایی کردند [۷۳]. در شکل ۸ طرح واره قرارگیری و کپسوله شدن نانو ذرات مغناطیسی ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) نشان داده شده است.

#### ۵-۴- روش اختلاط

در این روش نانو ذرات مغناطیسی و بلورهای چارچوب آلی-فلزی به طور جداگانه سنتز شده و سپس آنها را با استفاده از امواج فراصوت مخلوط کرده و یک توده بزرگ و متراکمی که نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی می‌باشد را ایجاد می‌کنند که در شکل ۲ در قسمت (د) مشاهده می‌شود. یکی از مشکلات این روش آن است که بایستی تعاملات بین چارچوب آلی-فلزی و نانو ذرات مغناطیسی با دقت کنترل شود زیرا ممکن است پس از تشکیل نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی این توده بزرگ و متراکم دوام زیادی نداشته باشد و یا برخی از نانو ذرات مغناطیسی بدون واکنش باقی می‌مانند، از طرفی ممکن است چارچوب آلی-فلزی بدون واکنش باقی بماند به همین علت شست‌شو و سانتریفیوژ برای حذف ناخالصی‌ها و مواد اولیه واکنش نداده حتما بایستی انجام شود [۷۴-۷۸].

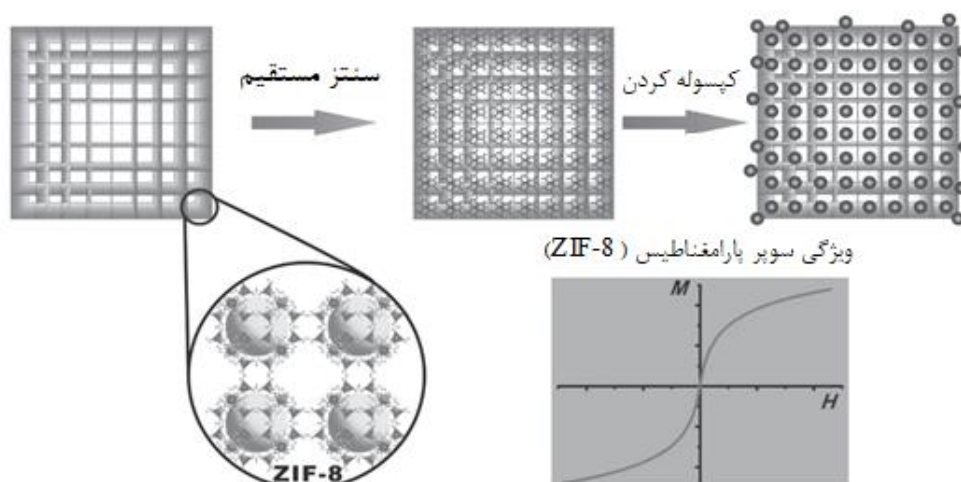
سایکیا<sup>۲</sup> و همکارانش با استفاده از روش اختلاط موفق به ساخت نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی حاوی نانو ذرات ( $Fe_3O_4$ ) شدند. برای این منظور کلرید نیکل در محلول چارچوب آلی-فلزی دارای (Cr) تحت

<sup>3</sup> Huaping

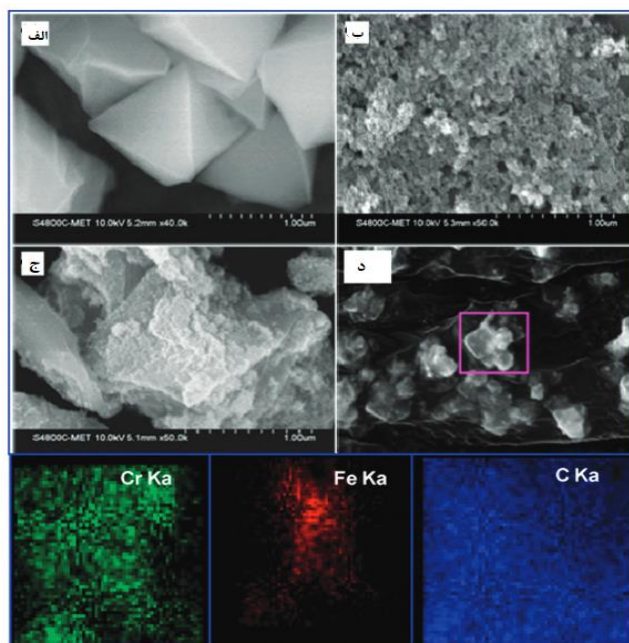
<sup>1</sup> Yi nan

<sup>2</sup> Saikia

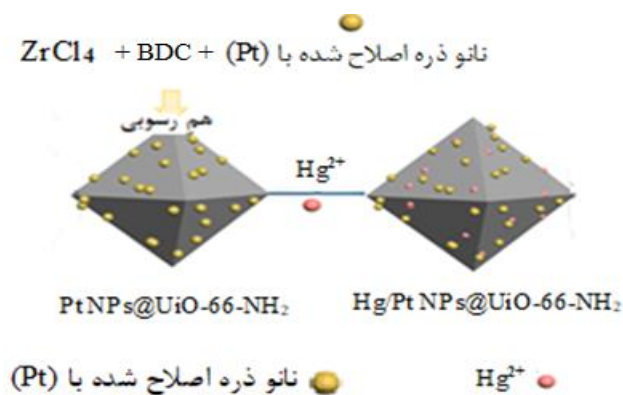




شکل ۸- طرح واره کپسوله کردن نانو ذرات مغناطیسی ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) درون چارچوب آلی-فلزی (ZIF-8) [۷۳].



شکل ۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (الف) چارچوب آلی-فلزی ( $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ ، ب) نانوذرات مغناطیسی ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )، ج) نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MIL-101}(\text{Cr})$ ) و د) تصویر نقشه برداری ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MIL-101}(\text{C})$ ) [۷۹].



شکل ۱۰- طرح واره سنتر چارچوب آلی-فلزی ( $\text{Pt}@ \text{UiO-66-NH}_2$ ) و جذب یون سمی جیوه بر روی این نانو کامپوزیت [۸۰]

## مقاله

### ۷- جاذب مواد رنگزای آلی

کلیه مواد رنگزای آلی که در صنعت برای رنگ کردن کالاها به کار می‌روند به دو دسته مواد رنگزا و رنگدانه‌ها تقسیم می‌شوند. مواد رنگزا معمولا در آب یا در محیط کاربردی، به صورت محلول هستند [۴]. حدود ۱۰ تا ۱۵ درصد این ترکیبات در فرآیند رنگرزی از بین می‌روند و وارد پساب شده و باعث آلودگی آب‌ها می‌شوند. مواد رنگزا نه تنها رنگ نامطلوبی به آب می‌دهند، بلکه سمی هستند و برای موجودات زنده سرطان‌زا می‌باشند [۸۱]. حضور مواد رنگزای شیمیایی افزون بر آن که بر آلودگی منابع آبی تاثیر می‌گذارند با متوقف کردن فرآیند تولید اکسیژن و جلوگیری از نفوذ نور خورشید به داخل آب موجب مرگ موجودات زنده و وارد آمدن صدمه‌های جدی به محیط‌زیست و بوم‌سازگان طبیعی می‌گردند [۸۲].

در این ترکیبات به دلیل وجود ساختار بنزن و مشتقات آن، به عنوان ترکیبات محلول در آب، سمی در نظر گرفته شده اند که از طریق فرآیندهای تصفیه آب به صورت کامل از بین نمی‌روند از این رو نانو ساختارهای مغناطیسی می‌توانند به عنوان جاذب آلاینده‌های آبی عمل کرده و به راحتی با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی هدایت، جداسازی و حذف شوند. لذا چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی در حذف و جذب دسته‌های مختلف مواد رنگزا به کار گرفته می‌شوند. در این پژوهش از بین مواد رنگزای مختلف دو دسته مواد رنگزای اسیدی و مواد رنگزای بازی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند [۸۲].

۷-۱- مواد رنگزای اسیدی

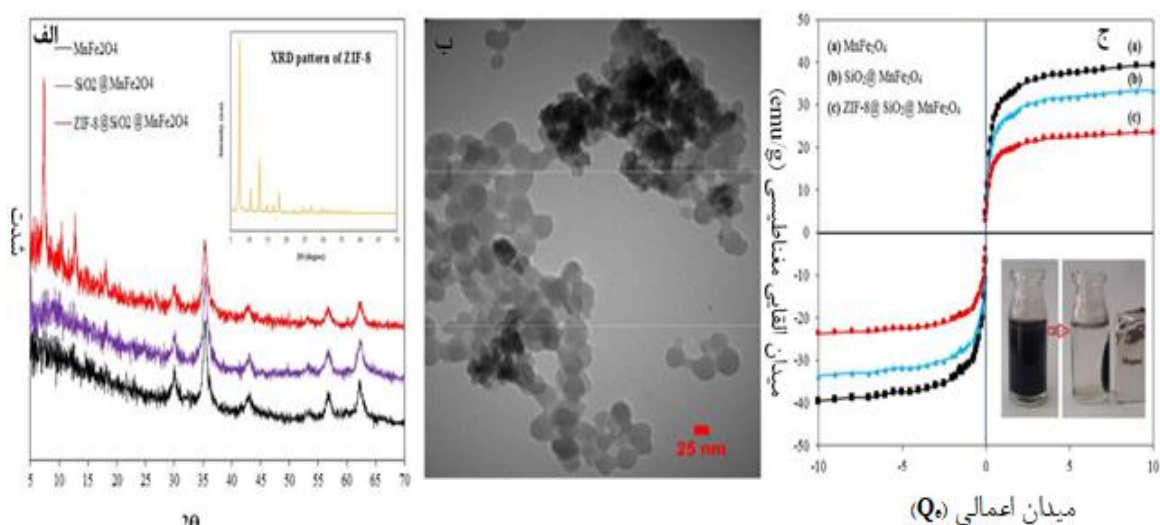
از آنجایی که عموماً این دسته از مواد رنگرزی از طریق حمام شامل اسیدهای معدنی یا آلی رنگرزی می‌شوند و همه آنها نمک‌های سدیم اسیدهای آلی هستند که جز رنگی فعال به صورت آنیون است، نام اسیدی گرفته اند. مواد رنگزای اسیدی که دارای وزن مولکولی بالایی هستند قابلیت مهاجرت خوبی ندارند، در نتیجه اگر به هنگام رنگرزی کنترل و دقت کافی نشود نتیجه رنگرزی نایکنواخت خواهد بود لذا مواد رنگزای بیشتری وارد پساب شده و حجم آلاینده رنگی افزایش می‌یابد. مواد رنگزای اسیدی اغلب دارای گروه‌های اسید سولفونیک یا اسید کربوکسیلیک بوده و در آب محلول هستند. این مواد رنگزا در آب یونیزه شده و بار منفی را ایجاد می‌کنند. عبودی و همکارانش نانو کامپوزیت‌های چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@ZIF-8) حاوی نانو ذرات فریت فلزی

را با استفاده از روش استوبر<sup>۱</sup> سنتز و توسط روش‌های دستگاهی (TEM, SEM, FTIR, XRD) شناسایی نمودند [۸۳]. این روش سنتز به گونه‌ای است که ابتدا نانو ذرات مغناطیسی (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) تهیه شده و سپس سنتز نانو ذرات مغناطیسی در بستر سیلیکا، بر اساس آبکافت و پلیمریزاسیون تترااتیل ارتو سیلیکا (TEOS) در محیط شامل الکل و آب مقطر صورت می‌گیرد. در نهایت نانو ذرات فریت فلزی قرار گرفته در بستر سیلیکا به همراه نیترات روی و ۲-متیل ایمیدازول در حضور حلال‌ها تشکیل نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@ZIF-8) دادند و سپس همان طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود نانو ذرات مغناطیسی قرار گرفته در بستر سیلیکا داخل چارچوب آلی-فلزی (ZIF-8) جایگذاری شدند. در شکل ۱۲ نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده شناسایی و مورد بررسی قرار گرفت [۸۳]. پس از شناسایی مشخص شد که نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده دارای ویژگی سوپرپارامغناطیس با ساختار کروی بوده و الگوی پراش نیز هم صحت سنتز را تأیید کرد. آنها نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده را به عنوان نانو جاذب در نظر گرفتند و طی ۱۵ دقیقه با استفاده از ۰/۰۵ گرم جاذب، مخلوطی از مواد رنگزا که شامل متیل نارنجی و مالاشیت سبز بود را در غلظت‌های مختلفی از ماده رنگزا، رنگبری کردند [۸۳]. همان طور که در شکل ۱۳ مشخص است آنها دریافتند که جاذب سنتز شده برای ماده رنگزای مالاکیت سبز بهتر عمل کرده و بازده حذف بالا تری نسبت به متیل نارنجی دارد و در ادامه به بررسی سنتیک و ایزوترم جذب پرداختند [۸۳]. زویی-کینگ<sup>۲</sup> و همکارانش با استفاده از چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی اقدام به حذف ماده رنگزای اسیدی OA<sub>7</sub> کردند. آنها در ابتدا نانو ذرات اکسید آهن را به روش لایه به لایه اصلاح سطحی کردند و سپس با استفاده از روش کپسوله‌سازی این ذرات را درون چارچوب آلی-فلزی (UiO-66) قرار دادند. طرح واژه روش سنتز این چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی در شکل ۱۴ نشان داده شده است [۸۴]. آنها برای بررسی صحت سنتز از آزمون‌هایی نظیر: الگوی پراش پرتو ایکس، آنالیز مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی، طیف‌سنجی زیر قرمز و میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده کردند و دریافتند که چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده دارای خاصیت مغناطیسی سوپرپارامغناطیس و با اشباع مغناطیسی ۱<sup>-۱</sup> emu.g می‌باشد.

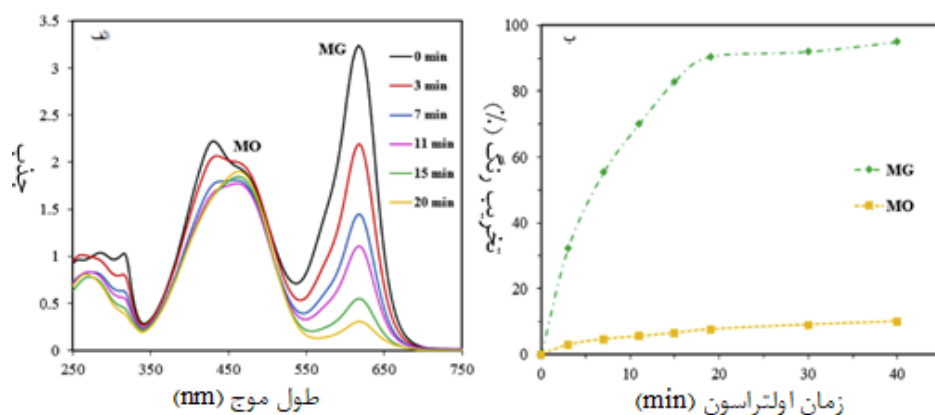


شکل ۱۱- طرح واژه نحوه تشکیل نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@ZIF-8) [۸۳].

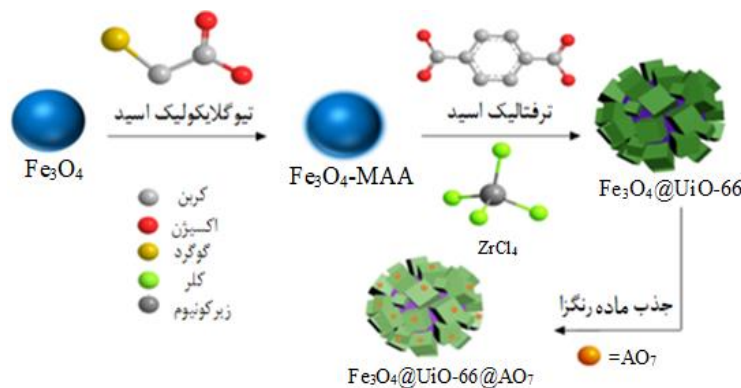
<sup>1</sup> Stauber  
<sup>2</sup> Xue-Qing



شکل ۱۲ - شناسایی نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (الف) الگوی پراش پرتو ایکس، (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@ZIF-8) و (ج) نمودارهای حلقه پسماند مغناطیسی نانو کامپوزیت‌های سنتز شده [۸۳].



شکل ۱۳ - بررسی جذب مواد رنگزا توسط نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (الف) (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@ZIF-8) نمودار طیف جذبی متیل نارنجی و ملاکیت سبز در زمان‌های مختلف و (ب) نمودار درصد حذف ماده رنگزای متیل نارنجی و ملاکیت سبز طی زمان [۸۳].



شکل ۱۴ - طرح وارہ سنتز چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@UiO-66) [۸۴].

شکل ۱۵ آزمون‌های شناسایی چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده نشان می‌دهد [۸۴]. پس از سنتز و شناسایی این چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی کاربرد جذب رنگ آن بررسی شد. همانطور که در شکل ۱۶ مشاهده می‌شود، مشخص شد که هر دو ساختار، چارچوب آلی-فلزی (UiO-66) بدون نانو ذرات مغناطیسی و نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی با استفاده کرد، نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی را می‌توان با

طرفیت جذب تقریباً برابری عمل می‌کنند. در حالیکه پس از بررسی رهائش ماده رنگزا، سرعت رهائش ماده رنگزای (OA<sub>7</sub>) در نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی بیشتر بوده و در نتیجه می‌توان از آن در کاربردهایی نظیر دارو رسانی استفاده کرد.

## مقاله

سولوترمال تهیه کردند و سپس آن را با چارچوب آلی-فلزی (ZIF-67) مخلوط کرده و نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی ( $Fe_3O_4@ZIF-67$ ) را سنتز کردند. کاربرد چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده برای جذب انتخابی مواد رنگزا بررسی شد. آنها محلول مختلفی از ماده رنگزای متیلن آبی و متیل نارنجی را تهیه کرده و سپس نانو کامپوزیت مغناطیسی سنتز شده را به آن افزودند و تغییرات جذب را مطالعه و بررسی کردند [۸۶]. در شکل ۱۸ نحوه جذب انتخابی نانو ساختار چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی ( $Fe_3O_4@ZIF-67$ ) نشان داده شده است. همان گونه که در شکل ۱۸ مشاهده می‌شود چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده ماده رنگزای متیل نارنجی را به خود جذب کرده در حالی که برای ماده رنگزای متیلن آبی هیچ جذبی رخ نمی‌دهد. این اثر به دلیل بار سطحی نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی و بار مواد رنگزای کاتیونی و آنیونی می‌باشد [۸۶].

یانگ می<sup>۳</sup> و همکارانش اقدام به سنتز چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی ( $Fe_3O_4@MIL-100(Fe)$ ) با استفاده از نانوذرات مغناطیسی ( $Fe_3O_4$ ) به روش هم رسوبی به صورت لایه به لایه کردند. همانطور که در شکل ۱۹ مشاهده می‌شود، ابتدا سطح نانو ذرات ( $Fe_3O_4$ ) را با استفاده از اسید پلی آکریلیک (PAA) عامل‌دار کرده و سپس چارچوب آلی-فلزی را بر روی آن تشکیل دادند [۸۷]. آنها پس از سنتز و شناسایی نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی ( $Fe_3O_4@MIL-100(Fe)$ ) از آن به عنوان جاذب برای ماده رنگزای کاتیونی متیلن آبی استفاده کردند و مطالعات سینتیک جذب، ایزوترم و ترمودینامیک آن را بررسی کردند.

استفاده از میدان مغناطیسی خارجی جداسازی کرد و مجدداً پس از شست و شو از آن استفاده کرد [۸۴].

### ۷-۲- مواد رنگزای بازیگ

مواد رنگزای بازیگ همان ماده رنگزای کاتیونی است که در آب محلول هستند. مواد رنگزای بازیگ در محلول آبی یونیزه شده و در آب ایجاد بار مثبت می‌کنند. مواد رنگزای بازیگ شامل مالاکیت سبز، متیلن آبی، زرد (۱ و ۲) و قرمز (۹) و غیره می‌باشند.

سیبا<sup>۱</sup> و همکارانش در ابتدا با استفاده از روش هیدروترمال نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی ( $Fe_3O_4@MIL-100(Fe)$ ) را به صورت ساختار هسته پوسته سنتز و مورد شناسایی قرار دادند. سپس، با استفاده از این نانو کامپوزیت مغناطیسی ماده رنگزای متیلن آبی را به عنوان آلاینده محیط‌زیست جذب کرده و مطالعات سینتیک و ترمودینامیک آن را مورد بررسی قرار دادند [۸۵]. در شکل ۱۷ طرح واره سنتز و تشکیل ( $Fe_3O_4@MIL-100(Fe)$ ) و همچنین حذف ماده رنگزای متیلن آبی توسط این کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی نشان داده شده است.

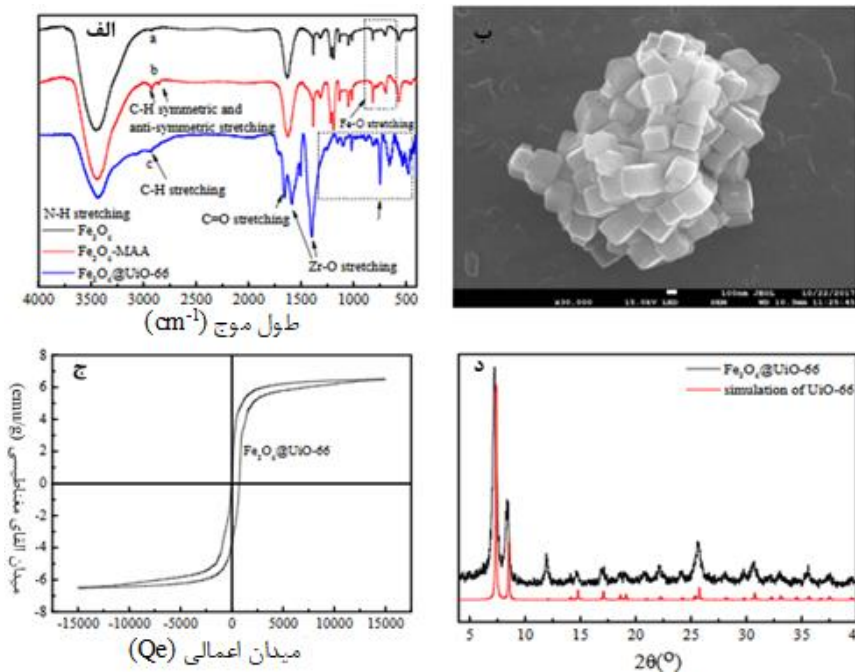
اثر عوامل مختلف مانند pH و دما برای جذب بهتر ماده رنگزای کاتیونی متیلن آبی بررسی شد و نتایج نشان داد با افزایش دما میزان حذف ماده رنگزا از محلول رنگی افزایش می‌یابد و همچنین هرچه محیط اسیدی‌تر باشد حذف ماده رنگزای متیلن آبی راحت‌تر و در مدت زمان کوتاه‌تری صورت می‌گیرد [۸۵].

یانگ<sup>۲</sup> و همکارانش در ابتدا نانو ذرات مغناطیسی ( $Fe_3O_4$ ) را به روش

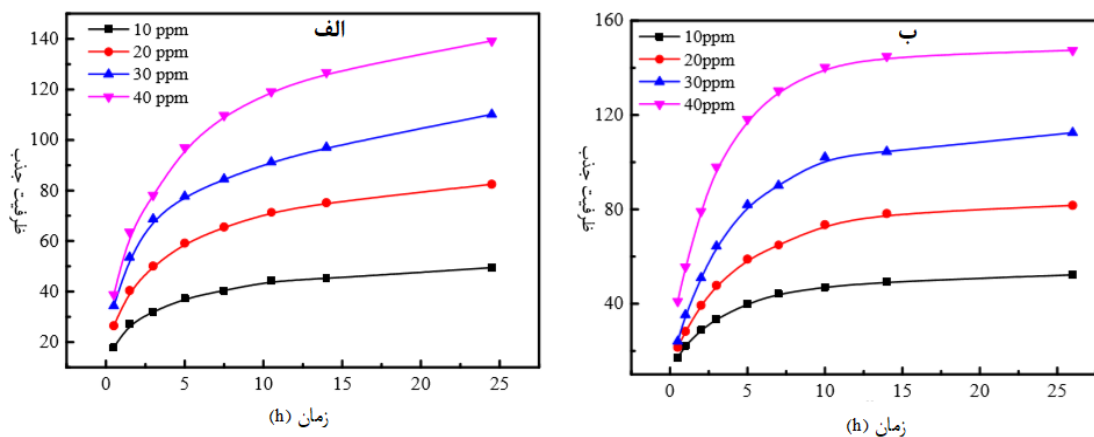
<sup>3</sup> Yanming

<sup>1</sup> Sobia

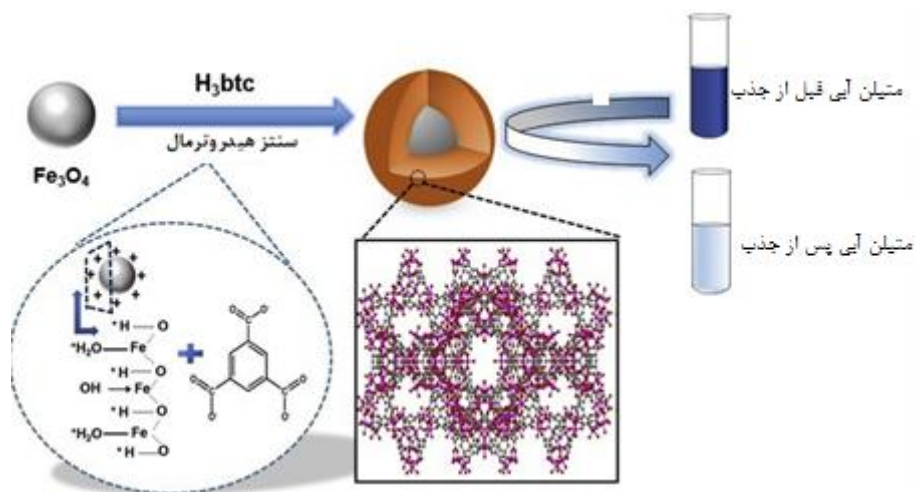
<sup>2</sup> Yang



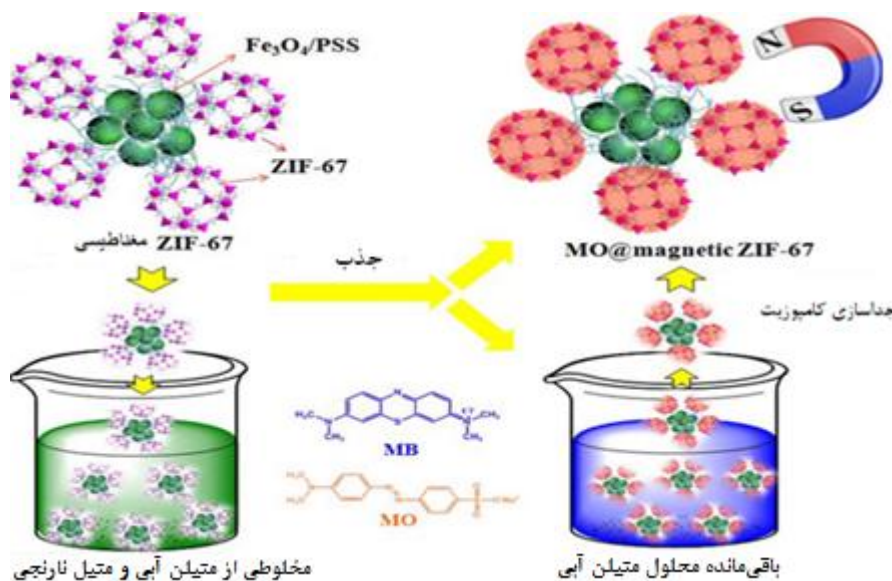
شکل ۱۵- شناسایی چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی ( $Fe_3O_4@UiO-66$ ) الف) آنالیز FTIR، ب) تصویر TEM چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی ( $Fe_3O_4@UiO-66$ )، ج) آنالیز VSM و د) آنالیز XRD چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی سنتز شده [۸۴].



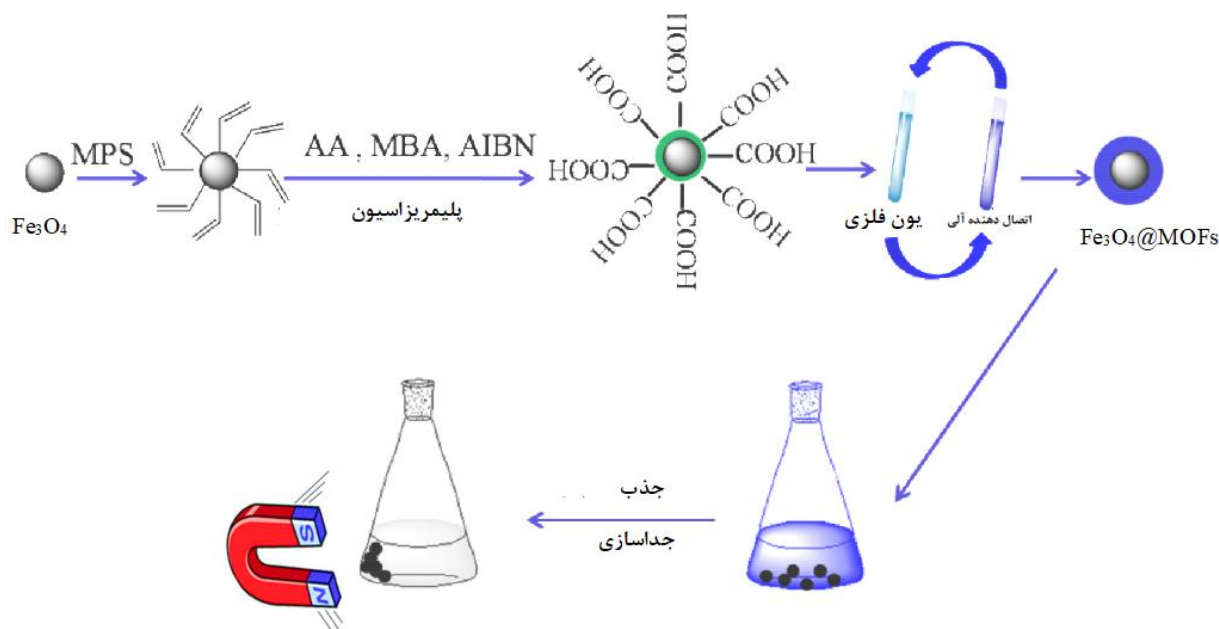
شکل ۱۶- بررسی سنتتیک حذف ماده رنگزای (OA<sub>7</sub>) با استفاده از الف) چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@UiO-66) و ب) چارچوب آلی-فلزی (UiO-66) [۸۴].



شکل ۱۷- نحوه تشکیل نانو کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100(Fe)) و جذب ماده رنگزا توسط آن [۸۵].



شکل ۱۸- نحوه جذب انتخابی چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZIF-67) در مخلوط محلول ماده رنگزا (متیلن آبی و متیل نارنجی) [۸۶].



شکل ۱۹- طرح وارده سنتز چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی و جذب و جداسازی آن [۱۷]

صرفه اقتصادی است. از سوی دیگر این نانوکامپوزیت‌های چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی به دلیل تنوع در انتخاب نوع لیگاند (اتصال‌دهنده‌های آلی) یون فلز مرکزی، نانو ذرات مغناطیسی و روش سنتز، قابلیت طراحی و مهندسی برای کاربردهای مدنظر محققان را داراست. بر این اساس نانو ساختارهای چارچوب‌های آلی-فلزی مغناطیسی جایگزینی مناسب برای چارچوب‌های آلی-فلزی بدون ذرات مغناطیسی است. با انتخاب صحیح مواد اولیه و فرآیند تهیه و ساخت نانو ساختارهای چارچوب آلی-فلزی، می‌توان بازده سنتز و ظرفیت آنها را در کاربردهایی مانند جاذب‌ها افزایش داد. همچنین برای افزایش پایداری نانو ذرات مغناطیسی در چارچوب‌های آلی-فلزی می‌توان با استفاده از روش‌های ذکر شده آن را اصلاح سطحی و در نهایت با چارچوب‌های آلی-فلزی ترکیب کرد. پیش‌بینی می‌شود که در آینده‌ای نه چندان دور، نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی چارچوب آلی-فلزی جایگزین کاتالیزورهای فعلی در مقیاس صنعتی شوند.

## ۸- نتیجه‌گیری

امروزه با توجه به محدود بودن منابع آبی و استفاده بی‌رویه از آنها، تصفیه و استفاده مجدد از آب‌های آلوده اهمیت فراوانی دارد. در دهه‌های اخیر بیشترین تمرکز بر روی چارچوب‌های آلی-فلزی به عنوان جاذب بوده است. با توجه به اینکه مواد متخلخل چارچوب‌های آلی-فلزی (MOF) در کاربردهای جاذب به صورت همگن عمل کرده لذا جداسازی آنها با صرف وقت و انرژی همراه بوده و به صرفه اقتصادی نیست. از طرفی نانوذرات مغناطیسی فریت‌ها با ساختار نانومتخلخل کمتر و لذا جذب کمتری نسبت به چارچوب‌های فلز-آلی دارا هستند. از این رو چنانچه نانوذرات مغناطیسی فریت وارد در بستر چارچوب‌های آلی-فلزی شود باعث القا خواص مغناطیسی به نانوکامپوزیت حاصل می‌شود. در نتیجه نانوکامپوزیت مغناطیسی حاصل به‌عنوان یک جاذب ناهمگن قوی‌تر عمل کرده و به راحتی برای حذف مواد رنگزای سمی و آلاینده عمل کرده و در نهایت با یک آهنربای خارجی به راحتی جداسازی می‌شود که باعث صرفه‌جویی در وقت و انرژی شده و به

## ۹- مراجع

1. S. Lyudmyla, S. Hutornoy, I. Mudrak, "Synthesis and Properties of Magnetically Operated Nanocomposites Based on Transition Metals Oxides", Mater. Sci. 19,15-18, **2013**.
2. J. Popplewell, L. Sakhnini, "The dependence of the physical and magnetic properties of magnetic fluids on particle size", Magn. Magn. Mater. 149, 72-78, **1995**.
3. س. لک عیان، ع. بهارلویی، ا. جلیل نژاد، "کاربرد پسماندهای کشاورزی به عنوان جاذب طبیعی در حذف مواد رنگزای صنعتی"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۶، ۴۳-۲۷، **۱۳۹۵**.
4. D. Zins, K. Nakatsuka, F. Gendron, M. Rivoire, "Evidence of reentrant behavior in nanoparticles of ferrite in ferrofluids", Magn. Mang. Mater. 201, 84-87, **1999**.
5. A. Kundu, S. Anand, H. C. Verma, "A citrate process to synthesize nanocrystalline zinc ferrite from 7 to 23 nm crystallite size", Powder Technol. 132, 131-136, **2003**.
6. Y. Shujing, G. Zeng, H. Wu, Ch. Zhang, J. Dai, J. Liang, J. Yu, "Biological technologies for the remediation of co-contaminated soil", Crit. Rev. Biotechnol. 37, 1062-1076, **2017**.
7. Y. Shujing, G. Zeng, H. Wu, C. Zhang, J. Liang, J. Dai, Zh. Liu, "Co-occurrence and interactions of pollutants, and their impacts on soil remediation—a review", Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 47, 1528-1553, **2017**.
8. R. Saravanan, V. K. Gupta, T. Prakash, V. Narayanan, A. Stephen, "Synthesis, characterization and photocatalytic

- activity of novel Hg doped ZnO nanorods prepared by thermal decomposition method", *J. Mol. Liq.* 178, 88-93, **2013**.
۹. ا. سهولی، ف. شه دوست فرد، ف. نظریان، "ارزیابی کارایی مهم ترین روش های حذف مواد رنگزا"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۱۳۹۷، ۷۷-۹۳، ۴.
10. R. Saravanan, E. Sacari, F. Gracia, M. Mansoob Khan, E. Mosquera, V. K. Gupta, "Conducting PANI stimulated ZnO system for visible light photocatalytic degradation of coloured dyes", *J. Mol. Liq.* 221, 1029-1033, **2016**.
  11. R. Saravanan, M. Mansoob Khan, F. Gracia, J. Qin, V. K. Gupta, S. Arumainathan, "Ce 3+-ion-induced visible-light photocatalytic degradation and electrochemical activity of ZnO/CeO<sub>2</sub> nanocomposite", *Sci. Rep.* 6, 31641, **2016**.
  12. H. Wu, C. Lai, G. Zeng, J. Liang, J. Chen, J. Xu, J. Dai, "The interactions of composting and biochar and their implications for soil amendment and pollution remediation: a review", *Crit. Rev. Biotechnol.* 37, 754-764, **2017**.
  13. Z. Yidong, X. Wang, A. Khan, P. Wang, Y. Liu, A. Alsaedi, T. Hayat, X. Wang, "Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review", *Rev. Environ. Sci. Technol.* 50, 7290-7304, **2016**.
  14. L. Jie, X. Wang, G. Zhao, Ch. Chen, Zh. Chai, A. Alsaedi, T. Hayat, X. Wang, "Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions", *Chem. Soc. Rev.* 47, 2322-2356, **2018**.
  15. K. Vinod, R. Jain, A. Nayak, Sh. Agarwal, M. Shrivastava, "Removal of the hazardous dye—tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface", *Mater. Sci.* 31, 1062-1067, **2011**.
  16. A. Tawfik, K. V. Gupta, "Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide", *Colloid. Interface. Sci.* 371, 101-106, **2012**.
  17. V. Kumar, N. Atar, M. L. Yola, Z. Üstündağ, L. Uzun, "A novel magnetic Fe@ Au core-shell nanoparticles anchored graphene oxide recyclable nanocatalyst for the reduction of nitrophenol compounds", *Water. Res.* 48, 210-217, **2014**.
  18. M. Ahmaruzzaman, V. K. Gupta, "Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment", *Eng. Chem. Res.* 50, 13589-13613, **2011**.
  19. A. Hernández, "Janus-type and Molecular MOF-based composites", Ph.D thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, **2017**.
  20. V. Butova, M. Aleksandrovich Soldatov, A. Aleksandrovich Guda, K. Andreevich Lomachenko, C. Lamberti, "Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization", *Chem. Rev.* 85, 280, **2016**.
  21. S. R. Batten, N. R. Champness, M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, "Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines", *Cryst. Eng. Comm.* 14, 3001-3004, **2012**.
  22. R. K. Motkuri, J. I. A. N. Liu, C. A. Fernandez, K. Nune, P. Thallapally, B. P. McGrail, "Metal organic frameworks-synthesis and applications", *Catalyst. Sep.* 61-103, **2014**.
  23. R. Jeffrey, M. O. Yaghi, "The pervasive chemistry of metal-organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.* 38, 1213-1214, **2009**.
  ۲۴. س. رسولی، ح. زارعی، "روش های تولید و کاربردهای نانو ذرات هسته-پوسته"، ۲، ۷۰-۶۱، ۱۳۹۶.
  25. K. Omar, J.T. Hupp, "Rational design, synthesis, purification, and activation of metal-organic framework materials", *Chem. Res.* 43, 1166-1175, **2010**.
  26. C. Miriam, S. Carregal-Romero, F. M. Casula, L. Gutiérrez, M. P. Morales, I. B. Böhm, J. T. Heverhagen, D. Prospero, W. J. Parak, "Biological applications of magnetic nanoparticles", *Chem. Soc. Rev.* 41, 4306-4334, **2012**.
  27. G. Mínguez, E. Coronado, "Magnetic functionalities in MOFs: from the framework to the pore", *Chem. Soc. Rev.* 47, 533-557, **2018**.
  28. R. Raffaele, L. Malfatti, M. Takahashi, A. J. Hill, P. Falcaro, "Applications of magnetic metal-organic framework composites", *Mater. Chem. A.* 1, 13033-13045, **2013**.
  29. K. Mohamedally, "Magnetic metal-organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.* 38, 1353-1379, **2009**.
  30. F. Paolo, F. Lapierre, B. Marmiroli, M. Styles, Y. Zhu, M. Takahashi, A. J. Hill, C. M. Doherty, "Positioning an individual metal-organic framework particle using a magnetic field", *Mater. Chem.* 1, 42-45, **2013**.
  31. A. Kundu, S. Anand, H. C. Verma, "A citrate process to synthesize nanocrystalline zinc ferrite from 7 to 23 nm crystallite size", *Powder. Technol.* 132, 131-136, **2003**.
  32. M. Fernando, C. P. Cabello, R. M. Frizzarin, J. M. Estela, G. T. Palomino, V. Cerdà, "Magnetic solid-phase extraction using metal-organic frameworks (MOFs) and their derived carbons", *Trends. Analyt. Chem.* 90, 142-152, **2017**.
  33. Zh. Xiaoli, Sh. Liu, Zh. Tang, H. Niu, Y. Cai, W. Meng, F. Wu, J. P. Giesy, "Synthesis of magnetic metal-organic framework (MOF) for efficient removal of organic dyes from water", *Sci. Rep.* 11849, **2015**.
  34. H. Ch. Lee, M. Fantin, M. Antonietti, K. Matyjaszewski, B. V. Schmidt, "Synergic effect between nucleophilic monomers and Cu (II) metal-organic framework for visible-light-triggered controlled photo polymerization", *Chem. Mater.* 29, 9445-9455, **2017**.
  35. Y. F. Huang, L. Zhang, L. Ma, Y. Li, Ch. Zhong, "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ Cu/C and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ CuO Composites Derived from Magnetic Metal-Organic Frameworks Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ HKUST-1 with Improved Peroxidase-Like Catalytic Activity", *Catal. Letters.* 150, 815-825, **2020**.
  36. H. X. Zhao, Q. Zou, Sh. K. Sun, Ch. Yu, X. Zhang, R. J. Li, Y. Y. Fu, "Theranostic metal-organic framework core-shell composites for magnetic resonance imaging and drug delivery", *Chem. Sci.* 7, 5294-5301, **2016**.
  37. E. M. Mohamed, F. Mohamed, M. Seleim, A. K. Mohamed, "Amino-decorated magnetic metal-organic framework as a potential novel platform for selective removal of chromium (VI), cadmium (II) and lead (II)", *Hazard. Mater.* 381, 120979, **2020**.
  38. V. H. Nguyen, L. Giang Bach, Q. Th. Phuong Bui, T. D. Nguyen, N. Dai-Viet, H. Thi Vu, Sy T. Do, "Composite photocatalysts containing MIL-53 (Fe) as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the decolorization of Rhodamine B under visible light irradiation", *Environ. Chem. Eng.* 6, 7434-7441, **2018**.
  39. E. Bahmani, Sh. Koushkbaghi, M. Darabi, A. ZabihiSahebi, A. Askari, M. Irani, "Fabrication of novel chitosan-g-PNVCL/ZIF-8 composite nanofibers for adsorption of Cr (VI), As (V) and phenol in a single and ternary systems", *Carbohydr. Polym.* 224, 115148, **2019**.
  40. L. Guangyang, L. Lingyun, X. Huang, Sh. Zheng, X. Donghui, X. Xiaomin, Y. Zhang, H. Lin, "Determination of triazole pesticides in aqueous solution based on magnetic graphene oxide functionalized MOF-199 as solid phase extraction sorbents", *Microporous Mesoporous Mater.* 270, 258-264, **2018**.
  41. K. Xiang, X. Song, N. Qin, Y. Cai, F. Ke, "Rational synthesis of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MOF nanoparticles for sustained drug delivery", *Porous. Mater.* 26, 813-818, **2019**.
  42. S. Hui, H. Zhang, H. Mao, B. Yu, J. Han, G. Bhat, "Facile synthesis of the magnetic metal-organic framework Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> for efficient dye removal", *Environ. Chem. Letters.* 17, 1091-1096, **2019**.

43. L. Lincheng, X. Yunlan, D. Zhong, N. Zhong, "CTAB-surface-functionalized magnetic MOF@ MOF composite adsorbent for Cr (VI) efficient removal from aqueous solution", *Colloids Surf A Physicochem. Eng. Asp.* 586, Doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124255, **2020**.
44. H. Stephan, F. Schröder, S. Amirjalayer, R. Schmid, R. A. Fischer, "Loading of porous metal-organic open frameworks with organometallic CVD precursors: inclusion compounds of the type [L n M] a@ MOF-5", *Mater. Chem.* 16, 2464-2472, **2006**.
45. W. Weixia, Y. Li, R. Zhang, D. He, H. Liu, Sh. Liao, "Metal-organic framework as a host for synthesis of nanoscale Co3O4 as an active catalyst for CO oxidation", *Catal. Comm.* 12, 875-879, **2011**.
46. K. Fei, L. G. Qiu, Y. P. Yuan, X. Jiang, J. F. Zhu, "Fe 3 O 4@ MOF core-shell magnetic microspheres with a designable metal-organic framework shell", *Mater. Chem.* 22, 9497-9500, **2012**.
47. Zh. Tong, X. Zhang, X. Yan, L. Kong, G. Zhang, H. Liu, J. Qiu, K. L. Yeung, "Synthesis of Fe3O4@ ZIF-8 magnetic core-shell microspheres and their potential application in a capillary micro reactor", *Chem. Eng.* 228, 398-404, **2013**.
48. Zh. Wen-wen, Q. Kuang, J. Zh. Zhou, X. J. Kong, Zh. X. Xie, L. S. Zheng, "Semiconductor@ metal-organic framework core-shell heterostructures: a case of ZnO@ ZIF-8 nanorods with selective photoelectrochemical response", *Am. Chem. Soc.* 135, 1926-1933, **2013**.
49. A. Shoji, A. Kondo, K. Maeda, T. E. Mallouk, "Microporous brookite-phase titania made by replication of a metal-organic framework", *Am. Chem. Soc.* 135, 16276-16279, **2013**.
50. D. Hexiang, Ch. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang, O. M. Yaghi, "Multiple functional groups of varying ratios in metal-organic frameworks", *Sci.* 327, 846-850, **2010**.
51. S. Kouta, Sh. Nagata, Y. Furukawa, K. Kokado, K. Sada, "Stable and functional gold nanorod composites with a metal-organic framework crystalline shell", *Chem. Mater.* 25, 2565-2570, **2013**.
52. H. Liangcan, Y. Liu, J. Liu, Y. Xiong, J. Zheng, Y. Liu, Zh. Tang, "Core-Shell Noble-Metal@ Metal-Organic-Framework Nanoparticles with Highly Selective Sensing Property", *Chem. Inter. Edition.* 52, 3741-3745, **2013**.
53. Q. L. Zhu, J. Li, Q. Xu, "Immobilizing metal nanoparticles to metal-organic frameworks with size and location control for optimizing catalytic performance", *Am. Chem. Soc.* 135, 10210-10213, **2013**.
54. M. Hoi Ri, D. W. Lim, M. P. Suh, "Fabrication of metal nanoparticles in metal-organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.* 42, 1807-1824, **2013**.
55. L. Guang, Sh. Li, Zh. Guo, O. K. Farha, B. G. Hauser, X. Qi, Y. Wang, "Imparting functionality to a metal-organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation", *Nat. Chem.* 4, 310-316, **2012**.
56. P. Camille, T. J. Bandoz, "MOF-graphite oxide composites: combining the uniqueness of graphene layers and metal-organic frameworks", *Adv. Mater.* 21, 4753-4757, **2009**.
57. Zh. Liu, K. P. Loh, "A Graphene oxide and copper-centered metal organic framework composite as a tri-functional catalyst for HER, OER, and ORR", *Adv. Fun. Mater.* 23, 5363-5372, **2013**.
58. B. Dario, K. M. Nairn, M. Gimona, A. J. Hill, P. Falcaro, "Fast synthesis of MOF-5 microcrystals using sol-gel SiO2 nanoparticles", *Chem. Mater.* 23, 929-934, **2011**.
59. A. Adham, M. Forster, R. Clowes, D. Bradshaw, P. Myers, H. Zhang, "Silica SOS@ HKUST-1 composite microspheres as easily packed stationary phases for fast separation", *Mater. Chem.* 1, 3276-3286, **2013**.
60. A. Sonia, J. Canivet, D. Farrusseng, "Engineering structured MOF at nano and macroscales for catalysis and separation", *Mater. Chem.* 21, 7582-7588, **2011**.
61. S. Norbert, Sh. Biswas, "Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites", *Chem. Rev.* 112, 933-969, **2012**.
62. Y. Jian, L. Jin, X. Zhao, X. Qian, M. Dong, "Superior adsorption performance of metal-organic-frameworks derived magnetic cobalt-embedded carbon microrods for tri phenylmethane dyes", *Colloid. Interface. Sci.* 536, 483-492, **2019**.
63. Z. Claudia, R. Campesi, F. Cuevas, E. Leroy, P. Dibandjo, Ch. Volklinger, Th. Loiseau, G. Férey, M. Latroche, "Pd nanoparticles embedded into a metal-organic framework: synthesis, structural characteristics, and hydrogen sorption properties", *Am. Chem. Soc.* 132, 2991-2997, **2010**.
64. O. Shekhah, H. Wang, M. Paradinas, C. Ocal, "B. Schupbach, A. Terfort, D. Zacher, RA Fischer and C. Woell", *Nat. Mater.* 8, 481-484, **2009**.
65. M. Carmen, O. Shekhah, H. Wang, Ch. Wöll, C. Ocal, "The controlled growth of oriented metal-organic frameworks on functionalized surfaces as followed by scanning force microscopy", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 7257-7261, **2008**.
66. O. Shekhah, H. Wang, T. Strunskus, P. Cyganik, D. Zacher, R. Fischer, and Ch Wöll, "Layer-by-layer growth of oriented metal organic polymers on a functionalized organic surface", *Langmuir.* 23, 7440-7442, **2007**.
67. Sh. Osama, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, Ch. Sternemann, "Step-by-step route for the synthesis of metal-organic frameworks", *Am. Chem. Soc.* 129, 15118-15119, **2007**.
68. M. Soichiro, R. Makiura, O. Sakata, H. Kitagawa, "Highly crystalline nanofilm by layering of porphyrin metal-organic framework sheets", *Am. Chem. Soc.* 133, 5640-5643, **2011**.
69. M. Rie, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata, H. Kitagawa, "Surface nano-architecture of a metal-organic framework", *Nat. Mater.* 9, 565-571, **2010**.
70. Sh. Naeimi, H. Faghihian, "Modification and magnetization of MOF (HKUST-1) for the removal of Sr2+ from aqueous solutions. Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies", *Sep. Sci. Technol.* 52, 2899-2908, **2017**.
71. Sh. Osama, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, Ch. Sternemann, "Step-by-step route for the synthesis of metal-organic frameworks", *Am. Chem. Soc.* 129, 15118-15119, **2007**.
72. W. Rong, Q. L. Li, Ch. Zhu, Y. Zhang, G. F. Qiao, K. Y. Lei, P. Du, W. Jiang, "Preparation and Characterization of Functionalized Metal-Organic Frameworks with Core/Shell Magnetic Particles (Fe3O4@ SiO2@ MOFs) for Removal of Congo Red and Methylene Blue from Water Solution", *Chem. Eng. Data.* 64, 2455-2463, **2019**.
73. Y. Wu, M. Zhou, Sh. Li, Z. Li, J. Li, B. Wu, G. Li, F. Li, X. Guan, "Magnetic Metal-Organic Frameworks:  $\gamma$ -Fe2O3@ MOFs via Confined In Situ Pyrolysis Method for Drug Delivery", *Small.* 10, 2927-2936, **2014**.
74. I. Inhar, J. Hernando, R. M. Daniel, D. Maspoch, "Metal-organic spheres as functional systems for guest encapsulation", *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 2325-2329, **2009**.
75. R. Martin, K. Gedrich, T. Freudenberg, E. Kockrick, T. Dellmann, S. Kaskel, "Heating and separation using nanomagnet-functionalized metal-organic frameworks", *Chem. Commun.* 47, 3075-3077, **2011**.
76. Zh. Wang, F. Liang, C. Li, L. G. Qiu, Y.P. Yuan, F.M. Peng, X. Jiang, A.J. Xie, Y.H. Shen, J.F. Zhu, "Microwave-enhanced synthesis of magnetic porous covalent triazine-based framework composites for fast separation of organic dye from aqueous solution", *Hazard. Mater.* 186, 984-990, **2011**.



77. F. Paolo, F. Normandin, M. Takahashi, P. Scopece, H. Amenitsch, S. Costacurta, C. M. Doherty, "Dynamic Control of MOF-5 Crystal Positioning Using a Magnetic Field", *Adv. Mater.* 23, 3901-3906, **2011**.
78. A. Bagheri, M. Taghizadeh, M. Behbahani, A. Asgharinezhad, M. Salarian, A. Dehghani, H. Ebrahimzadeh, M. Amini, "Synthesis and characterization of magnetic metal-organic framework (MOF) as a novel sorbent, and its optimization by experimental design methodology for determination of palladium in environmental samples", *Talanta*. 99, 132-139, **2012**.
79. S. Mrinal, D. Bhuyan, L. Saikia, "Facile synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on metal organic framework MIL-101 (Cr): characterization and catalytic activity", *Chem.* 39, 64-67, **2015**.
80. L. Huaping, H. Liu, J. Zhang, Y. Cheng, C. Zhang, X. Fei, Y. Xian, "Platinum nanoparticle encapsulated metal-organic frameworks for colorimetric measurement and facile removal of mercury (II)", *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9, 40716-40725, **2017**.
81. D. Gagan, J. P. Singh, R. C. Srivastava, H. M. Agrawal, R. J. Chaudhary, "Structural, magnetic and optical studies of nickel ferrite thin films", *Adv. Mater. Lett* 3, 21-26, **2012**.
82. D. Zins, K. Nakatsuka, F. Gendron, M. Rivoire, "Evidence of reentrant behavior in nanoparticles of ferrite in ferrofluids", *Magn. Mater.* 201, 84-87, **1999**.
83. J. Abdi, N. M. Mahmoodi, M. Vossoughi, I. Alemzadeh, "Synthesis of magnetic metal-organic framework nanocomposite (ZIF-8@ SiO<sub>2</sub>@ MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) as a novel adsorbent for selective dye removal from multicomponent systems", *Micropor. Mesopor. Mat.* 273, 177-188, **2019**.
84. X. Q. Zhan, X.Y. Yu, F. Ch. Tsai, N. Ma, H. L. Liu, Y. Han, L. Xie, T. Jiang, D. Shi, Y. Xiong, "Magnetic MOF for AO7 Removal and Targeted Delivery", *Crystals*. 8, Doi: 10.3390/cryst8060250, **2018**.
85. S. Aslam, J. Zeng, F. Subhan, M. Li, F. Lyu, Y. Li, Z. Yan, "In situ one-step synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MIL-100 (Fe) core-shells for adsorption of methylene blue from water", *Colloid Interface Sci. Commun.* 505, 186-195, **2017**.
86. Y. Qingxiang, Sh. Ren, Q. Zhao, R. Lu, Ch. Hang, Zh. Chen, H. Zheng, "Selective separation of methyl orange from water using magnetic ZIF-67 composites", *Chem. Eng.* 333, 49-57, **2018**.
87. Sh. Yanming, L. Zhou, Ch. Bao, J. Ma, M. Liu, F. Wang, "Magnetic responsive metal-organic frameworks nanosphere with core-shell structure for highly efficient removal of methylene blue", *Chem. Eng.* 283, 1127-1136, **2016**.