

مروری بر پیشرفت‌های اخیر در زمینه حذف جذبی و تخریب فوتوکاتالیستی مواد رنگزای آلی موجود در آب با استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی

طهورا صائمان^۱، مهرناز قراگوزلو^۲، مؤید حسینی صدر^{۳*}

۱- دانشجوی دکتری، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران، صندوق پستی ۵۳۷۵۱۷۱۳۷۹

۲- دانشیار، گروه پژوهشی نانو فناوری رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۳- استاد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران، صندوق پستی ۵۳۷۵۱۷۱۳۷۹

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۱/۱۵ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۹/۰۴/۰۸ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۴/۱۸ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۹/۰۴/۲۱

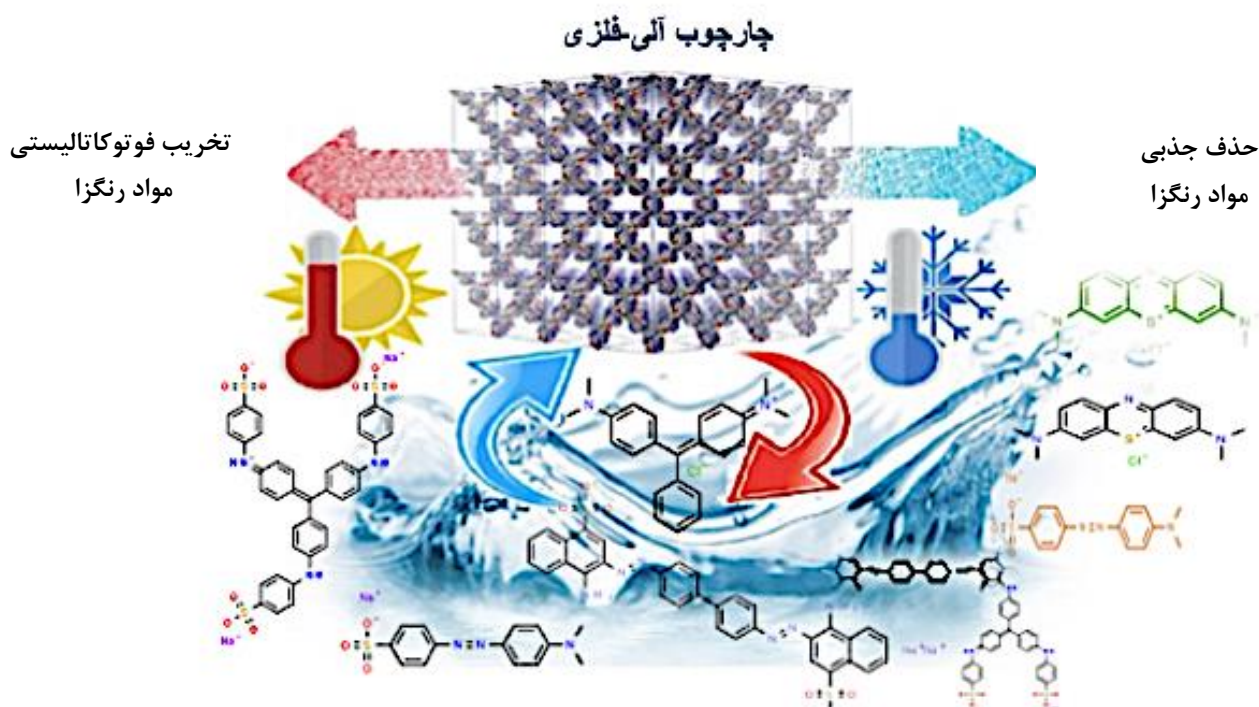
چکیده

در مناطقی از جهان که با مشکلات آب مواجه هستند، بازگردانی و استفاده مجدد آن یک ضرورت است. از این رو، تصفیه پساب برای دستیابی به خلوص مورد نیاز برای انواع مصارف از آبیاری سنتی گرفته تا آب آشامیدنی اهمیتی حیاتی دارد. مقاله مروری حاضر، مطالعات متعدد را در مورد استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی برای جذب و تخریب کاتالیزوری نوری مواد رنگزای آلی به عنوان عوامل آلاینده آب بررسی کرده است. آلاینده‌های آلی مقاوم شامل ترکیبات آلی هستند که در پساب‌های صنعتی، خانگی و کشاورزی رها می‌شوند. حذف جذبی و تخریب کاتالیزوری نوری آلاینده‌های آلی مقاوم موجود در آب به صورت یک فناوری مقرون به صرفه در آمده که توجه زیادی را در تصفیه پساب جلب کرده‌اند. تخلخل زیاد و همچنین ماهیت کاتالیزوری چارچوب‌های آلی-فلزی که به ترتیب در فرآیند جذب و فرآیند تخریب مؤثر هستند، منجر به جذابیت آن‌ها شده است.

واژه‌های کلیدی

چارچوب‌های آلی-فلزی، آلاینده آلی مقاوم، جذب، تخریب کاتالیزوری نوری، تصفیه آب.

چکیده تصویری





A Review of the Recent Advances in the Field of Adsorptive and Photocatalytic Removal of Organic Dyes in Water by Metal-Organic Frameworks

Tahoura Saemian¹, Mehrnaz Gharagozlou², Moayad Hossani sadr*¹

1- Department of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, P. O. Box: 5375171379, Tabriz, Iran.

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

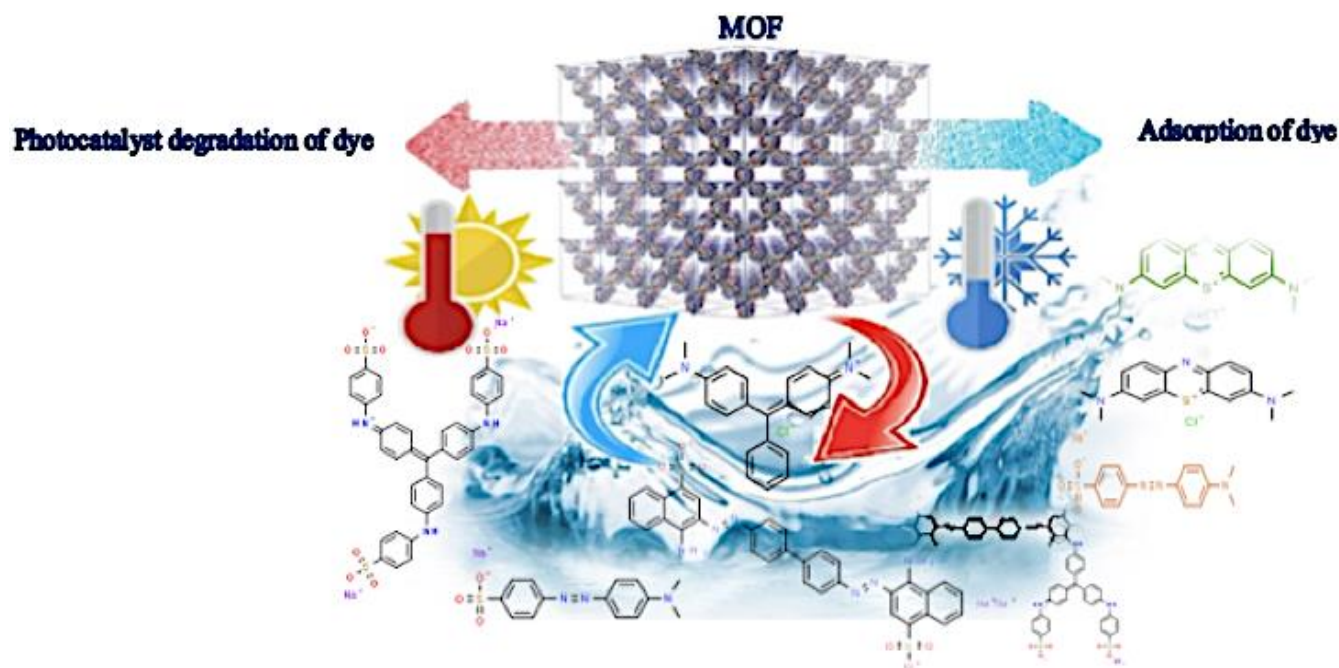
Abstract

In areas of the world that are plagued by water problems, it is essential to recycle and reuse water. Therefore, wastewater treatment is vital to gain the purity required for various uses including from traditional irrigation to drinking water. The present review article examines several studies about utilizing metal-organic frameworks for the adsorption removal and photocatalytic degradation of organic dyes as water pollutants. Resistant organic pollutants include organic compounds released to industrial, domestic, and agricultural effluents. The adsorption removal and photocatalytic degradation of resistant organic pollutants in water have emerged as cost-effective technologies that attracted much attention for wastewater treatment. The high porosity as well as the catalytic nature of the metal-organic frameworks that are effective in the adsorption and degradation processes, respectively, have led to their attractiveness.

Keywords

Metal-Organic Frameworks, Persistent Organic Pollutant, adsorption, photocatalyst degradation, water decontamination

Graphical abstract

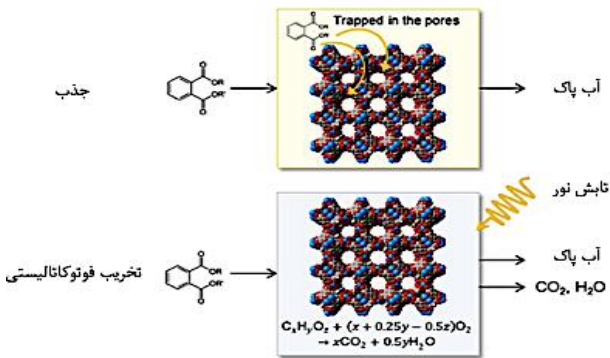


۱- مقدمه

جاذب‌ها جذب شوند. از طرف دیگر، آلاینده‌های آلی مقاوم آروماتیک، مانند اورانین، بیسفنول آ^۵، و فلورنومین (آنفلوآزنا) می‌توانند توسط رادیکال هیدروکسیل^۶ و یا سایر گونه‌های اکسندۀ فعال مورد حمله و اکسایش قرار گیرند. دومین ویژگی مشترک آلاینده‌های آلی مقاوم، بخش‌های آرو است که به‌طور گسترده در متیل نارنجی^۷، نیتروفلورازون^۸، سولفاکلروپیریدازین^۹ و غیره وجود دارد [۸].

قطبیت بالای بخش‌های آرو باعث می‌شود که از طریق برهمکنش‌های قطبی-قطبی، برهمکنش‌های الکترون‌گیرنده-دهنده، برهمکنش الکترواستاتیک و پیوند هیدروژنی جذب حداکثری بر روی جاذب‌ها صورت گیرد [۹، ۱۰]. علاوه بر این، پیوندهای N=N- بسیار مستعد اکسیدشدن هستند که این فرآیند توسط ترکیب رادیکال‌های پراکسید^{۱۱} با الکترون‌های ایجاد شده^{۱۲} از تابش نور و رادیکال‌های هیدروکسیل با حفره‌های ایجاد شده^{۱۲} از تابش نور انجام می‌شود. طی این فرآیند هیدروژن پراکسید یک‌بار در معرض تابش نور قرار می‌گیرد و سپس یا تخریب می‌شوند و یا احتمالاً کاملاً معدنی‌سازی می‌شوند. علاوه بر این، گروه‌های کربوکسیل، هیدروکسیل و آمینو هم معمولاً در ساختار آلاینده‌های آلی مقاوم وجود دارند و از طریق آنها با چارچوب‌های آلی-فلزی پیوند هیدروژنی برقرار کنند [۱۱].

روش‌های مرسوم برای تصفیه آب شامل فناوری‌های جذب (شکل ۱)، انعقاد، رسوب‌گذاری، تصفیه شیمیایی و غشایی است. انجام معمول این فرایندها آلودگی‌ها را به‌طور کامل از بین نمی‌برد. به علاوه این فرایندها هزینه بالایی دارند و می‌توانند آلاینده‌های سمی ثانویه تولید کنند [۱۲]. یک گزینه برای حذف آلاینده‌های آلی استفاده از جاذب‌هایی مانند کربن فعال، رزین‌های پلیمری، رس معدنی، مواد زیستی و زئولیت‌ها است [۱۳].



شکل ۱- (تصویر بالا) جذب مولکول‌های آلی از فاضلاب با استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی. (تصویر پایین) تخریب کاتالیزوری نوری مولکول‌های آلی از فاضلاب با استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی [۱۵].

با افزایش سرعت صنعتی‌شدن، آلودگی آب و دسترسی به آب پاک در سراسر جهان به چالشی اساسی برای نسل‌های آینده تبدیل شده است. پیش‌بینی‌های آماری نشان می‌دهد که در سال ۲۰۲۵ بیش از ۱۰۰۰ میلیون نفر که در مناطق خشک زندگی می‌کنند قطعاً با کمبود آب پاک مواجه خواهند شد [۱]. در گذشته بخصوص تا اوایل دهه ۱۹۹۰ میلادی، اکثر تحقیقات زیست‌محیطی در سطح جهان بر روی مطالعه حضور و سمیت ترکیبات معروف به آلاینده‌های آلی مقاوم^۱ متمرکز بودند که شامل ترکیبات سمی و قابل تجمع زیستی مانند هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای^۲ می‌شوند.

بسیاری از آلاینده‌های آلی مقاوم، جهش‌زا و موجب بروز سرطان هستند، برخی از آنها به سیستم عصبی و غدد درون ریز بدن انسان و به تعادل اکولوژیکی آسیب می‌رسانند. مثلاً سمیت دیوکسین (نوعی آلاینده آلی مقاوم در آب) ۱۰۰۰ برابر قوی‌تر از سیانید پتاسیم (یکی از سمی‌ترین ترکیبات جهان) است. بنابراین توسعه فناوری‌های پیشرفته تصفیه آب برای حذف مؤثر آلاینده‌های آلی مقاوم در جوامع علمی و صنعتی بسیار ضروری است [۲].

آلاینده‌های آلی مقاوم می‌توانند به چهار نوع دسته‌بندی شوند: (الف) مواد سمی پایدار^۳؛ بیشتر آنها ترکیبات آروماتیک هستند که از دو یا چند حلقه بنزن تشکیل شده و معمولاً دارای استخلاف کلر می‌باشند [۳]. از بین بردن و حذف مواد سمی پایدار همچون مواد رنگ‌زا از آب بسیار مهم است زیرا کیفیت آب به‌شدت متأثر از رنگ است به‌طوری که حتی مقدار کمی رنگ نیز به‌وضوح قابل مشاهده است و یکی از عوامل با سمیت بالا و پرخطر برای موجودات زنده آبی محسوب می‌شود [۴]. (ب) سموم دفع آفات و علف‌کش‌ها؛ غالباً برای مواجهه با آفات کشاورزی و شهری و همچنین کنترل رشد گیاهان مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵]. (ج) فنل‌ها؛ عمدتاً از صنایع پتروشیمی، رزین، پلاستیک، الیاف مصنوعی و صنایع کک‌سازی و همچنین پالایشگاه‌های نفت و غیره حاصل می‌شود و معمولاً حتی در محلول رقیق دارای تأثیرات منفی، خطرناک و سرطان‌زا محسوب می‌شوند. (د) آنتی‌بیوتیک‌ها؛ معمولاً منشا دفع انسانی، پساب بیمارستانی، گیاهان دارویی، خوراک دام و آبی‌پروری دارند [۶].

لازم به ذکر است که آلاینده‌های آلی مقاوم به لحاظ ساختاری شباهت‌های زیادی با هم دارند که کمک می‌کند طی جذب و/یا تخریب کاتالیزوری نوری به شیوه‌ای مؤثر حذف یا تخریب شوند. اول از همه اینکه یک یا چند حلقه آروماتیک معمولاً در ساختار اصلی انواع مختلف آلاینده‌های آلی مقاوم وجود دارد. سیستم مزدوج- π ^۴ ترکیب‌های آروماتیک، محیطی غنی از الکترون ایجاد می‌کند که برای جذب یا واکنش مناسب است [۷]. از یک طرف آلاینده‌های آلی مقاوم آروماتیک ممکن است بر اثر کمپلکس‌های π برهم‌کنش‌های π - π برهمکنش‌های الکترون‌گیرنده-دهنده و غیره بر روی

⁵ Bisphenol A

⁶ Hydroxyl radical (\cdot OH)

⁷ Methyl orange (MO)

⁸ Nitrofurazone (NZF)

⁹ Sulfachloropyridazine Sodium (SCP)

¹⁰ Radical peroxide (\cdot O₂)

¹¹ e⁻

¹² Hole (H⁺)

¹ Persistent Organic Pollutants (POPs)

² Polycyclic aromatic hydrocarbon

³ Persistent Toxic Substances (PTSs)

⁴ π -conjugation

مقاله

مایع نیز مفید می‌باشد [۱۷]. اصطلاح «آلاینده نوظهور» به هر ماده شیمیایی طبیعی و انسان ساخت و یا میکروارگانیسمی اطلاق می‌گردد که به طور معمول در محیط زیست پایش نمی‌شود.

اخیراً، حسن و جانگ مقاله‌ای مبتنی بر بررسی پتانسیل سازوکار برهمکنش بین چارچوب‌های آلی-فلزی و مواد آلی خطرناک در آب منتشر کرده اند [۱۸]. در این مقاله سازوکارهای جذب گزارش شده به دسته‌های الکترواستاتیک، پیوند هیدروژنی، اسید-باز، برهم‌کنش انباشتگی $\pi-\pi$ ، جذب انتخابی توسط منافذ قابل تنظیم/اندازه مولکول و برهم‌کنش‌های آب‌گریز طبقه بندی شده‌اند (شکل ۲). همچنین، تأثیر فلز بکار رفته در چارچوب آلی-فلزی در انرژی اتصال آن با آب و اندازه منافذ چارچوب آلی-فلزی نیز مورد بررسی قرار گرفته است. در مقاله مروری حاضر گزارش‌های منتشر شده در سال‌های اخیر در مورد جذب و تخریب کاتالیزوری نوری مواد رنگزای آلی موجود در آب به وسیله چارچوب‌های آلی-فلزی و مشتقات آن‌ها بررسی شده است.

۲- بحث

۲-۱ جذب مواد رنگزای آلی با استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی

مواد رنگزا از رایج‌ترین آلاینده‌های صنعتی هستند که در طبقه مواد سمی پایدار قرار می‌گیرند. بیشتر مواد رنگزا ترکیبات آروماتیکی هستند که از دو یا چند حلقه بنزن تشکیل شده‌اند. برخی پساب‌های صنعتی حاوی مواد رنگزای شیمیایی هستند که در مقابل فرآیندهای تجزیه زیستی مقاوم می‌باشند. وجود مواد رنگزا در پساب، مانع نفوذ نور خورشید به داخل آب می‌شود و سرعت فرآیندهای واکنش نوری در آب‌های سطحی را کاهش می‌دهد [۱۹]. بنابراین از روش‌هایی برای حذف این آلاینده‌ها استفاده شده که جذب از جمله این روش‌ها است. خلاصه عملکرد بعضی از چارچوب‌های آلی-فلزی برای جذب مواد رنگزای آلی در جدول ۱ آورده شده است.

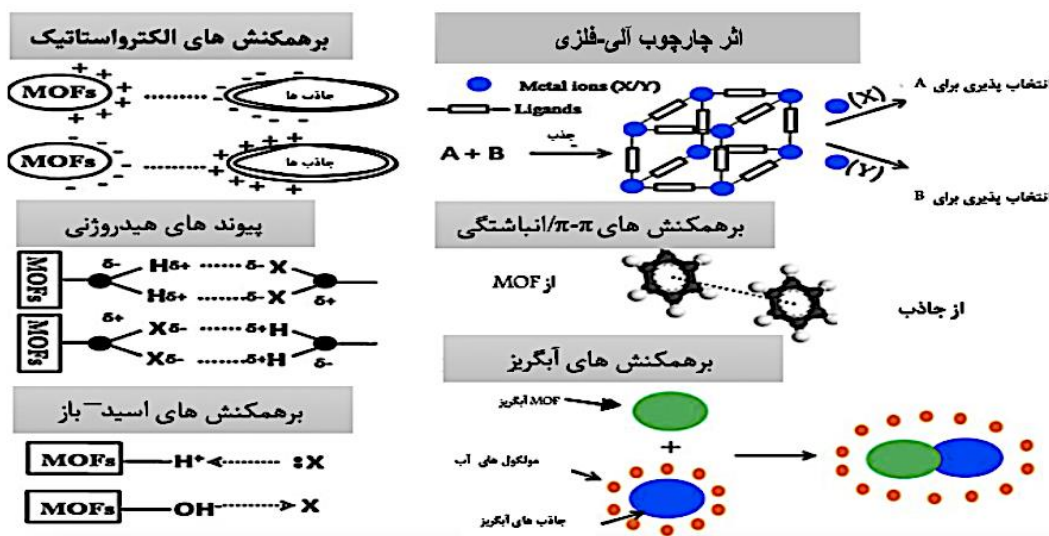
گزینه دیگر برای از بین بردن مواد آلی موجود در آب، تخریب آن‌ها از طریق فرآیندهای اکسایش پیشرفته^۱ است. این روش‌ها معمولاً به طور هم‌زمان شامل تولید رادیکال‌های بسیار فعال نیز می‌باشند که جزئی از مولکول‌های آلی را اکسید می‌کنند یا آن‌ها را کاملاً تخریب می‌کنند و دی‌اکسید کربن و آب تشکیل می‌شود [۱۴]. فرآیندهای اکسایش پیشرفته به دلیل سهولت، بازدهی بالا، کنترل فرآیندی ساده و همچنین قابلیت بازتولید، به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند و از میان آن‌ها روش‌های اکسایش پیشرفته و استفاده از کاتالیزورهای نوری به دلیل شروع واکنش در دما و فشار محیط دارای کاربرد بیشتری هستند [۱۵].

چارچوب‌های آلی-فلزی^۲، نسل جدیدی از نانو جاذب‌ها با ظرفیت بالای جذب هستند که به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد مانند تخلخل بسیار بالا (بیش از ۹۰ درصد حجم خالی)، سطح ویژه بالا (بیش از $4000 \text{ m}^2/\text{g}$)، روش‌های متنوع و ساده سنتز، قابلیت تنظیم اندازه منافذ، چگالی کم، زیست‌سازگاری بالا، پایداری مکانیکی و حرارتی بالا و همچنین مصرف انرژی کم حین فرآیند احیا، توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. این ساختارها بنا به ویژگی‌های استثنایی مذکور، در زمینه‌های بسیار متعددی از جمله جذب سطحی و کاتالیزور کاربرد دارند [۱۶]. چارچوب‌های آلی-فلزی تاکنون به عنوان جاذب برای جداسازی در فاز گاز و فاز مایع مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در سال‌های اخیر استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی برای جذب آلاینده‌های موجود در آب افزایش یافته است که احتمالاً به دلیل آگاهی از حضور این ترکیبات (و تأثیرات آن) و آلاینده‌های نوپدید^۳ و درک این واقعیت است که خواص منحصر به فرد ساختاری و شیمیایی چارچوب‌های آلی-فلزی نه تنها برای جداسازی گاز بلکه برای جداسازی

¹ Advanced oxidation process (AOPs)

² Metal-organic frameworks (MOFs)

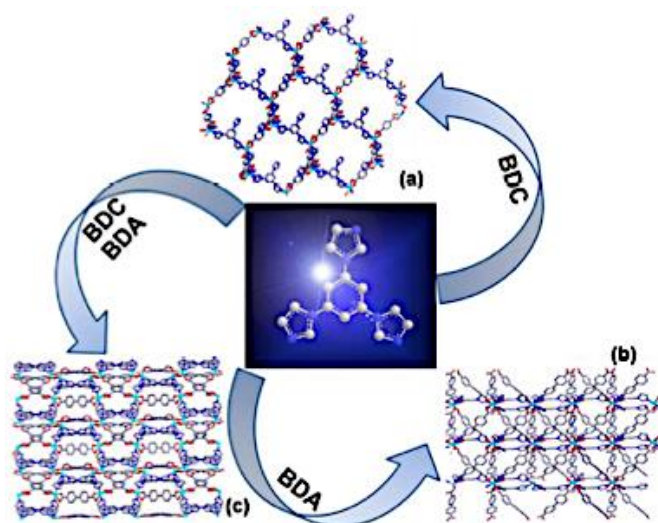
³ Emerging contaminants



شکل ۲- سازوکارهای مهم جذب مولکول‌های آلی بر روی چارچوب‌های آلی-فلزی در شکل خلاصه شده است. سازوکارهای تعامل برای جذب‌های انتخابی شامل برهمکنش الکترواستاتیک، برهم‌کنش اسید-باز، پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش انباشتگی $\pi-\pi$ و برهم‌کنش آب‌گریز است [۱۸].

جدول ۱- خلاصه عملكرد بعضی از چارچوب‌های آلی- فلزی برای جذب مواد رنگزای آلی.

مرجع	درصد حذف (%)	ایزوترم جذب	سینتتیک جذب	ماده رنگزای آلی	ظرفیت جذب چارچوب آلی-فلزی (mg.g ⁻¹)	چارچوب آلی-فلزی	
[۲۰]	۱۲-۲۰	-	شبه مرتبه دوم	متیلن آبی	-	[Zn(bdc)(tib)]·3H ₂ O	
	۱۲-۲۰			متیل نارنجی	-		
	۱۲-۲۰			رودامین B	-		
[۲۱]	۱۰	فروندلیچ و لانگمویر	شبه مرتبه دوم	قرمز کنگو	۶۰/۲	MIL-100(Fe)	
	۱۰۰			متیلن آبی	-		
	۵۲			متیل آبی	-		
[۲۴]	-	لانگمویر	شبه مرتبه دوم	ایزاتین	-	ZIF-8	
	۹۰			مورفین	-		
	۹۰			اسید هیومیک	۱۰۰		
[۲۵]	۸۹	-	شبه مرتبه دوم	متیلن آبی	۳۳/۸	Mn-BTB	
	۲۰			رودامین B	-		
	۲			متیل نارنجی	-		
[۲۶]	۴۷	لانگمویر	شبه مرتبه دوم	اسید نارنجی ۷	۵۸/۷	Al-SA MOF	
	۴۲				فروندلیچ		۵۳۳
	۶۱				رودامین B		۱/۴۵
[۲۹]	۹۰	-	-	متیلن آبی	۱/۵	2D Zn-based MOF	
	۹۱			متیل بنفش	۲		
	۲۰			متیل نارنجی	-		
[۳۲]	۷۹	لانگمویر	شبه مرتبه اول	فنل	۴۱/۱	Ni-Cu BTC	
[۳۳]	۹۶	-	-	سرب	-	Fe ₃ O ₄ /Cu ₃ (BTC) ₂	
[۳۷]	۹۲	-	شبه مرتبه دوم	متیل نارنجی	۷۳۸	MZIF-67	
	-			متیلن آبی	۴۲		



شکل ۳- ساختار چارچوب آلی-فلزی [Zn(bdc)(tib)]·3H₂O [۲۰].

با هدف مقایسه حذف انواع مختلف مواد سمی پایدار ماده رنگزای، ژانگ^۱ جذب متیلن آبی^۲، متیل نارنجی، رودامین B^۳ و سرخ کنگو^۴ را بر روی چارچوب آلی-فلزی Zn-BDC^۵ مطالعه کرد (شکل ۳). طبق گزارش ارائه شده، این چارچوب آلی-فلزی می‌تواند سرخ کنگو را جذب کند اما قادر به حذف مواد رنگزای دیگر نیست. جذب انتخابی قرمز کنگو و نه مواد رنگزای دیگر به اندازه مولکول‌های ماده رنگزای و منافذ چارچوب آلی-فلزی نسبت داده شد. علاوه بر این، برهم‌کنش‌هایی بین مکان‌های اشباع نشده چارچوب آلی-فلزی و گروه‌های آمین مربوط به قرمز کنگو وجود دارد.

- ¹ Zhang, Xueqiong
- ² Methylene Blue
- ³ Rhodamine-B
- ⁴ Congo Red
- ⁵ [Zn(bdc)(tib)].3H₂O

مقاله

کشاورزان برای تولید گیاهان سالم‌تر و محصول بهتر از اسید هیومیک استفاده کرده‌اند، اما این ترکیبات در طی کلرزی می‌تواند به فرآورده‌های سمی و سرطان‌زا تبدیل شود [۲۳]. لین اندرو^۹ و هسون چانگ^{۱۰} جذب ترکیبات اسید هیومیک^{۱۱} در محلول‌های آبی با استفاده از چارچوب آلی-فلزی ZIF-8^{۱۲} را گزارش کرده‌اند. این مطالعه نه تنها نشان داد که ZIF-8 می‌تواند به طور مؤثری اسید هیومیک را جذب کند، بلکه در مقایسه با جاذب‌های معمولی (مانند گرافیت و کربن فعال) از ظرفیت جذب بالاتری نیز برخوردار است. بر اساس بررسی اثر pH و مطالعات پیشین به نظر می‌رسد برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و همچنین برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ منجر به جذب اسید هیومیک روی ZIF-8 شده‌اند [۲۴].

هی جیاچن^{۱۳} و همکارانش چارچوب آلی-فلزی Mn-BTB^{۱۴} را تهیه و شناسایی کرده‌اند. این چارچوب آلی-فلزی به دلیل وجود حفرات بزرگ برای جذب مواد رنگزای درشت مولکول مناسب است (شکل ۵). Mn-BTB برای جذب مواد رنگزای متیلن آبی، رودامین B و متیل نارنجی مورد آزمایش قرار گرفت. سازوکار جذب بر اساس برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک توضیح داده شد که منجر به جذب موفق متیلن آبی روی Mn-BTB شد [۲۵]. یونگ^{۱۵} و همکارانش، از چارچوب آلی-فلزی بر پایه فلز Al برای جذب اسید نارنجی^{۱۶} استفاده کرد. در این تحقیق آلومینیم اسید فوماریک^{۱۶} و آلومینیم اسید سوکسینیک^{۱۷} سنتز شدند و از این چارچوب‌های فلز-آلی برای جذب مواد رنگزای آزو استفاده کردند. نتایج نشان داد که آلومینیم اسید فوماریک قابلیت بیشتری برای جذب مواد رنگزای مونو و دی آزو دارد. بنابراین، چارچوب آلی-فلزی بر پایه Al بخصوص آلومینیم اسید فوماریک نامزد قابل قبولی برای جذب مواد رنگزای آزو هستند. همچنین، این چارچوب آلی-فلزی پایداری خود را از طریق تحمل موفق چرخه‌های متوالی فرآیند جذب-دفع نشان داده است.

چارچوب آلی-فلزی با استفاده از اتانل و آب شستشو و بازیافت شد و مشاهده شد در طول ۵ چرخه جذب، ظرفیت جذب قرمز کنگو بر روی این ترکیب کاهش نیافته است [۲۰].

در مطالعه جیا^۱ و همکارانش از چارچوب آلی-فلزی MIL-100(Fe)^۲ برای جذب انتخابی مواد رنگزای متیلن آبی، متیل بلو^۳ و ایزاتین^۴ استفاده شده است. ایزاتین، یک ماده رنگزای خنثی الکتریکی است که توسط MIL-100(Fe) قابل جذب نیست. از طرف دیگر، متیلن آبی (ماده رنگزای کاتیونی) و متیل آبی (ماده رنگزای آنیونی) توسط جاذب جذب شدند. تعامل جاذب/جاذب به ماهیت الکترواستاتیکی و برخی از برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ نسبت داده شده است و باعث بهبود جذب انتخابی ماده رنگزای متیلن آبی نسبت به سایر مواد رنگزا بر روی سطح منفی MIL-100(Fe) می‌شود. به نظر نمی‌رسد که pH و قدرت یونی در جذب تأثیر بگذارد. نمونه جاذب MIL-100(Fe) که بر روی آن متیلن آبی جذب شده طی شستشو با هیدروژن کلرید^۵/اتانل و نمونه جاذب MIL-100(Fe) که بر روی آن متیلن آبی جذب شده طی شستشو با هیدروکسید سدیم^۶/اتانل بازیافت شد. تأثیر منابع مختلف آب (آب (آب خالص، آب باران و آب رودخانه) بر ظرفیت‌های جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که منبع آب تأثیر کمی روی پتانسیل جذب ماده رنگزا توسط MIL-100(Fe) در شرایط واقعی نشان می‌دهد [۲۱].

مطالعه دیگری توسط عباسی^۷ و همکارانش بر روی سنتز فیلم نازک چارچوب آلی-فلزی NH₂-TMU-16(Zn)^۸ بر روی سطح الیاف ابریشم انجام شد (شکل ۴). ترکیب ابریشم@چارچوب آلی-فلزی قادر به جذب متیل نارنجی و مورفین بوده است و در عین حال بافت فیلم نازک حفظ شده است. نقش پیوندهای قوی هیدروژنی در برهم‌کنش جاذب/جاذب تأیید شد. همچنین شستشو با اتانل تا حدی در بازیافت جاذب مؤثر بود [۲۲]. از دیگر مواد رنگزای طبیعی اسیدهای هیومیک است که در بقایای تجزیه مواد آلی وجود دارد. آن‌ها مولکول‌های زنجیری بلند و سنگین دارند و قهوه‌ای رنگ هستند. این اسیدها به طور طبیعی در چرخه حیات در خاک، اقیانوس و رودها وجود دارند که منجر به رنگ تیره آب می‌شوند. در طول تاریخ

⁹ Lin, Kun-Yi Andrew

¹⁰ Hsuan-Ang Chang

¹¹ Humic substance

¹² Zeolitic imidazolate framework

¹³ He Jiachen

¹⁴ An anionic cage-type metal-organic framework using the 4,4',4''-benzene-1,3,5-triyl-tri-benzoic acid (H₃BTB) ligand

¹⁵ Jung

¹⁶ Aluminum Fumaric acid (Al-FA)

¹⁷ Aluminum Succinic acid (Al-SA)

¹ Jia

² Materials of Institute Lavoisier (MIL)

³ Methyl Blue (MyB)

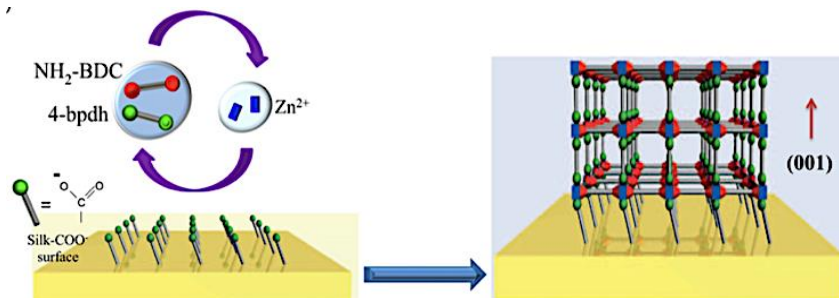
⁴ Isatin

⁵ Hydrogen chloride (HCl)

⁶ Sodium hydroxide (NaOH)

⁷ Abbasi

⁸ Zn (II)-based metal-organic framework

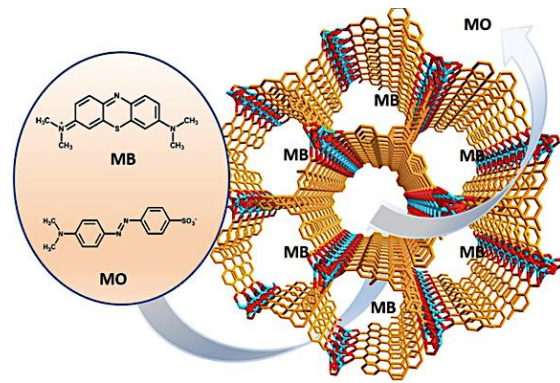


شکل ۴ - تهیه TMU-16-NH بر روی فیبر ابریشم [۲۲].

بنفش^۷ و ماده رنگزای آنیونی متیل نارنجی، چارچوب آلی-فلزی دو بعدی^۸ بر پایه فلز Zn سنتز و استفاده شد. نتایج نشان داد که مواد رنگزای کاتیونی می‌توانند به طور موثری توسط چارچوب آلی-فلزی جذب شوند درحالی که ماده رنگزای آنیونی جذب نمی‌شود. سازوکار جذب بر اساس برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک، پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های اسید و باز لوئیس توضیح داده شد [۲۹].

هو^۹ و همکارانش، چارچوب آلی-فلزی FJI-U 3D^{۱۰} را برای انجام آزمایش‌های حذف جذبی تهیه کردند (شکل ۹). این آزمایش‌ها نشان داد که با توجه به اسکلت آنیونی، چارچوب آلی-فلزی مواد رنگزای با بار مثبت مثل اتیل بنفش^{۱۱}، یانوس سبز B^{۱۲} و رودامین B را به طور انتخابی بیشتر از مواد رنگزای آنیونی مثل متیل نارنجی جذب می‌کند. همچنین، نتایج نشان داد که ظرفیت جذب برای اتیل بنفش نسبت به رودامین B بیشتر است. در این آزمایش سازوکار جذب از برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و تبادل یونی تبعیت کرد [۳۰].

در مطالعه‌ای دیگر مای^{۱۳} و همکارانش، دو چارچوب آلی-فلزی ZIF-8 و Fe/ZIF-8^{۱۴} را سنتز و برای حذف ماده رنگزای نساجی ریمازول سیاه B^{۱۵} به کار گرفتند. جذب ماده رنگزا بر اساس برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و برهم‌کنش‌های $\pi - \pi$ بین حلقه آروماتیک ریمازول سیاه بی و حلقه‌های آروماتیک ایمیدازول در جاذب توضیح داده شد. علاوه بر این کوئوردیناسیون اتم‌های نیتروژن و اکسیژن در گروه کربوکسیل در مولکول‌های ریمازول سیاه بی با یون‌های Fe²⁺ در چارچوب ZIF-8 نقش مهمی در حذف مؤثر ریمازول سیاه بی از محلول آبی ایفا کرده است (شکل ۱۰) [۳۱].



شکل ۵- شبکه سه بعدی MN-BTB [۲۵].

سازوکار جذب توسط پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک کنترل شد (شکل ۶) [۲۶].

در مطالعه‌ای از ژو^۱ و همکارانش، چارچوب آلی-فلزی نانولوله JLU-MONT^۲ MONT^۳ برای آزمایش جذب ترکیبات ماده رنگزا تهیه شد (شکل ۷). این ترکیب با توجه به اسکلت آنیونی چارچوب آلی-فلزی و کانال‌های مزوحفره توانایی بسیار بالایی در جذب ترکیبات سرطان‌زا مثل مواد رنگزای قرمز^۴ و بنفش^{۱۴} را دارد [۲۷]. در گزارشی از احمد^۵ و همکارانش، از چارچوب آلی-فلزی Cu (II)-5N3IP دو بعدی برای جذب مواد رنگزای آلی استفاده شد. با توجه به انتخابی بودن ابعاد، شکل و قدرت یونی رنگز مواد رنگزا، روند جذب بصورت متیلن آبی > قرمز کنگو > رودامین B > متیل نارنجی بوده است (شکل ۸). سازوکار جذب بر اساس پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های $\pi - \pi$ تفسیر شد [۲۸]. در مطالعه انجام شده توسط راجوری^۶ و همکارانش، همکارانش، برای جذب مواد رنگزای کاتیونی رودامین B، متیلن آبی، متیل

⁷ Methyl violet

⁸ [Zn₂(HBTC)₂(L) (H₂O)₂] (C₂H₅OH)₃ n (where, H₃BTC = 1,3,5-benzene tricarboxylic acid and L = 1,4-bis(4-pyridyl)-2,3-diaza-1,3-butadiene)

⁹ Hu

¹⁰ Anionic uranium-organic framework

¹¹ Ethyl Violet (EV)

¹² Janus Green B

¹³ Mai

¹⁴ Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs)

¹⁵ Remazol Black B (RBB)

¹ Zhou

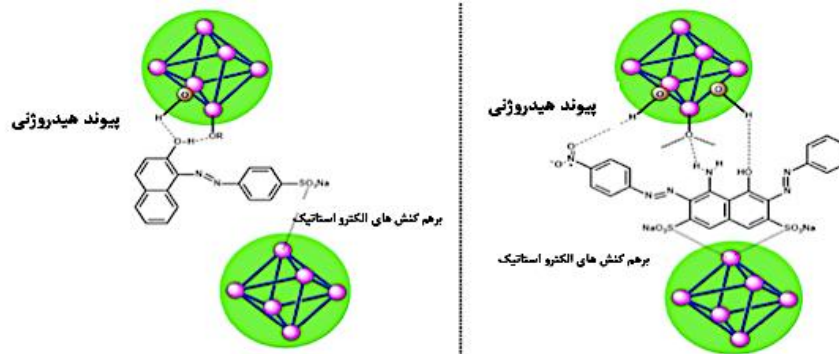
² anionic single-walled MONT ([CH₃NH₃] [Zn (NTB)(NMF)]. 4.5NMF, JLU-MONT1)

³ Basic Red9

⁴ Basic Violet14

⁵ Ahmad, Nazir

⁶ Rachuri



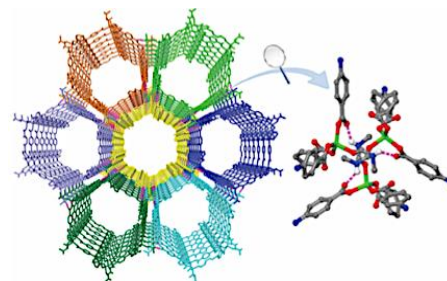
شکل ۶- سازوکارهای پیشنهادی برای جذب اسید نارنجی^۷ و اسید سیاه ۱ از طریق آلومینیم/اسید فوماریک [۲۶].

مقاله

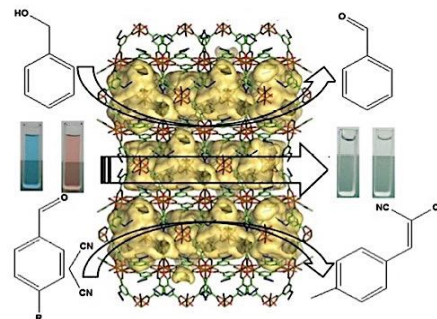
آل^۳ و همکارانش نوع جدیدی از ترکیبات متخلخل چارچوب آلی-فلزی Ni-BTC^۴ و Ni-Cu BTC را سنتز و از Ni-Cu BTC برای حذف قرمز کنگو استفاده کردند. در مقایسه با جاذب‌های گزارش شده در مقالات، Ni-Cu BTC توانایی جذب بسیاری بالایی را برای قرمز کنگو نشان داد. سازوکار جذب توسط برهمکنش‌های الکترواستاتیک، پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ توضیح داده شد. همین پژوهشگران در آزمایش مشابه برای حذف قرمز کنگو از چارچوب آلی-فلزی UiO-66^۵ و Ti-Uio-66 استفاده کردند. صرفاً وجود برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک در سازوکار جذب استنباط شد و ظرفیت جذب هم نسبت به Ni-BTC و Ni-Cu BTC کمتر بود [۳۲].

شی^۶ و همکارانش در آزمایشی کامپوزیت $Fe_3O_4/Cu_3(BTC)_2$ را سنتز کردند که می‌تواند به عنوان جاذب برای از بین بردن سرب و مالاشیت سبز^۷ به طور همزمان عمل کند. در این آزمایش، جذب شیمیایی برای مالاشیت سبز و جذب فیزیکی برای pd اتفاق افتاد [۳۳].

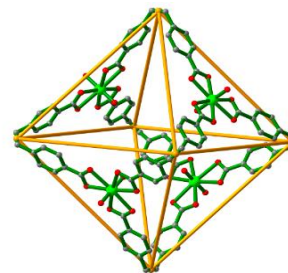
ژائو^۸ و همکارانش $Fe_3O_4/Cu_3(BTC)_2$ را با روشی ساده سنتز و از آن برای حذف متیلن آبی استفاده کردند. تحت تأثیر pH، جذب توسط برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ و برهم‌کنش‌های آب‌گریز بین متیلن آبی با کامپوزیت مغناطیسی انجام شد. نتایج نشان داد که سازوکار جذب مبتنی بر جذب فیزیکی بوده است [۳۴].



شکل ۷- خودتجمعی نانولوله‌های مجزا که توسط پیوندهای هیدروژن تشکیل می‌شوند و بافتی مشابه با بافت لانه زنبوری^۱ در JLU-MONT1 دارند [۲۷].



شکل ۸- دفع موفق حلال در ساختار شبکه‌ای کاغومی^۲ [۲۸].



شکل ۹- قفس هشت ضلعی مانند در FJI-H-U1 [۳۰].

¹ Honeycomb-like Structure

² Kagome-type Structure

³ El Salam, HM Abd

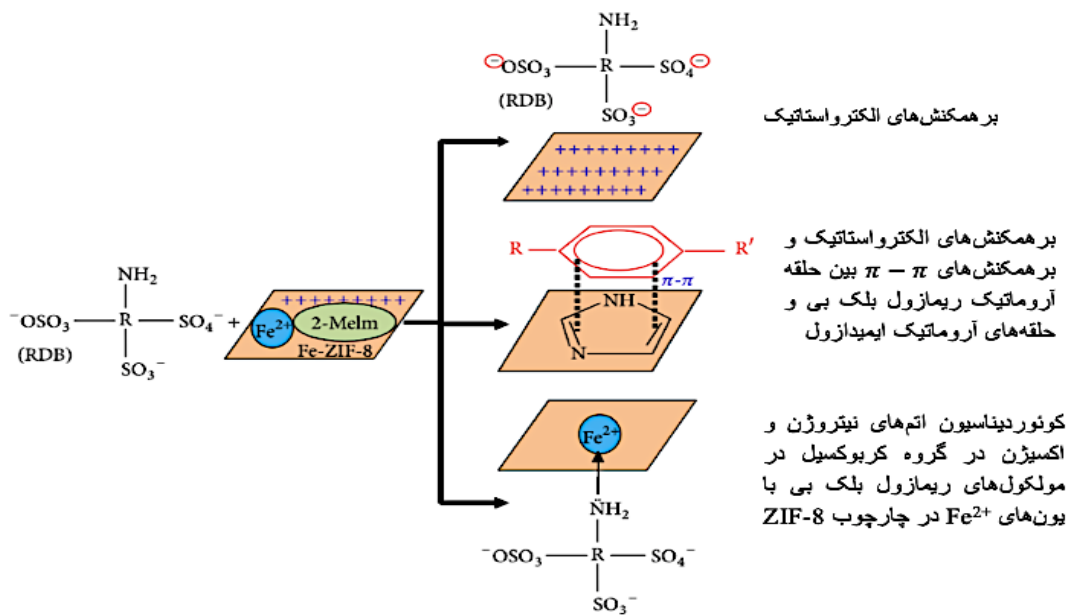
⁴ Metal-organic framework (MOF) based on the nickel (II) and benzene 1,3,5-tricarboxylic acid (H_3BTC)

⁵ Universitetet i Oslo

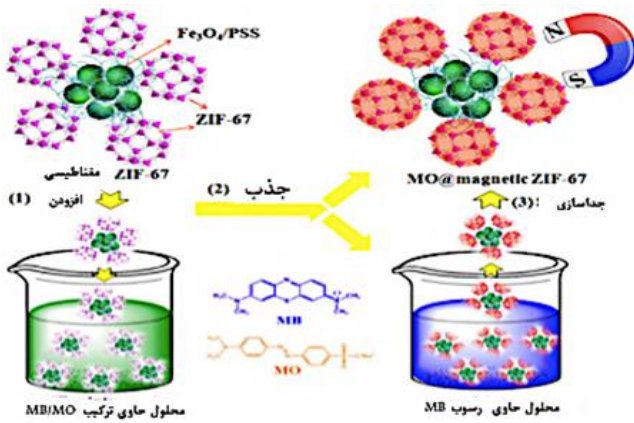
⁶ Shi

⁷ Malachite green

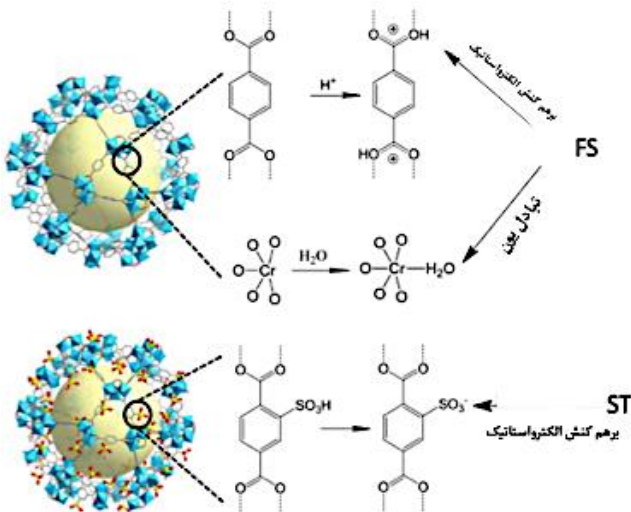
⁸ Zhao



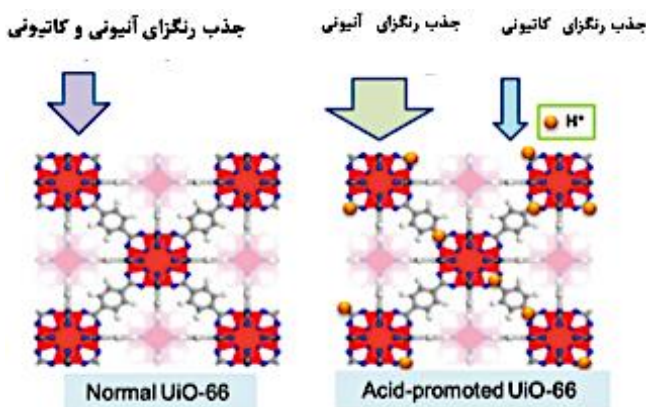
شکل ۱۰- سازوکار پیشنهادی از جذب ریمازول سیاه B بر روی ZIF-8 یا Fe-ZIF-8 [۳۱].



شکل ۱- طرح‌واره حذف انتخابی متیل نارنجی از محلول مخلوط متیل نارنجی/ متیلن آبی توسط MZIF-67 [۳۷].



شکل ۱۲- سازوکار احتمالی جذب برای ماده رنگزای کاتیونی صفرانین T و ماده رنگزای یونی فلورسین سدیم در MIL-101 (Cr) -SO₃H و MIL-101 (Cr) [۳۸].



شکل ۱۳- (تصویر راست) جذب ماده رنگزای آنیونی و کاتیونی توسط UiO-66، (تصویر چپ) جذب ماده رنگزای آنیونی و کاتیونی توسط UiO-66-بره‌پوددهنده اسیدی. عرض پیکانه نشانگر ظرفیت جذب UiO-66 است [۳۹].

صائمان^۱ و همکارانش کامپوزیت مغناطیسی چارچوب آلی-فلزی Cu₃(BTC)₂ و نانوذرات مغناطیسی CoFe₂O₄ را سنتز کردند و مطالعه‌ای در مورد حذف دو ماده رنگزای کاتیونی متیلن آبی و آنیونی متیل نارنجی توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی چارچوب آلی-فلزی HKUST-1 ارائه داده‌اند. نتایج نشان داد اگرچه چارچوب‌های آلی-فلزی کامپوزیتی قادر به حذف هر دو ماده رنگزای آنیونی و کاتیونی با بازده بالا بوده است اما ظرفیت جذب ماده رنگزای متیلن آبی توسط چارچوب آلی-فلزی بیشتر تحت تأثیر برهمکنش‌های الکترواستاتیکی بین بارهای منفی سطح کامپوزیت CoFe₂O₄@Cu₃(BTC)₂ و بار مثبت متیلن آبی بوده است [۳۵، ۳۶].

یانگ و همکارانش^۲ کامپوزیت مغناطیسی MZIF-67 را سنتز و از آن برای جذب متیل نارنجی استفاده کردند (شکل ۱۱). این کامپوزیت در جذب متیل نارنجی عملکرد خوبی از خود نشان داد که این می‌تواند به تخلخل و ماهیت اسید- باز لوئیس که از Co²⁺ نشأت گرفته است، نسبت داده شود. همچنین این ترکیب می‌تواند در یک محلول حاوی متیل نارنجی و متیلن آبی، متیل نارنجی را بصورت انتخابی جدا کند. سازوکار جذب مبتنی برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و $\pi - \pi$ استنباط شد [۳۷].

ژائو^۵ و همکارانش کامپوزیت‌های MIL-101 و MIL-101-SO₃H را با موفقیت سنتز کردند و در جذب و جداسازی مواد رنگزای یونی فلورسین سدیم^۶ و ماده رنگزای کاتیونی صفرانین T^۷ به کار گرفتند. جالب است که MIL-101 (Cr) (شکل ۱۲) به طور مؤثر می‌تواند ماده رنگزای فلورسین سدیم را جذب کند اما به سختی ماده رنگزای صفرانین را جذب می‌کند. در حالی که MIL-101 (Cr) -SO₃H عملکردی کاملاً مخالف را نشان می‌دهد. تجزیه و تحلیل سازوکار نشان می‌دهد که این اختلاف در عملکرد مواد رنگزا، عمدتاً به بارهای سطحی مخالف دو چارچوب آلی-فلزی ناشی از گروه‌های SO₃H مربوط می‌شود [۳۸]. در مطالعه‌ای، کیو^۸ و همکارانش چارچوب آلی-فلزی عامل‌دار شده UiO-66-acetic acid را تهیه کردند (شکل ۱۳). سپس جذب انتخابی مواد رنگزای آنیونی (متیل نارنجی) و سرخ کنگو و مواد رنگزای کاتیونی متیلن آبی و رودامین B روی انواع مختلف UiO-66 بررسی شد. UiO-66 عامل‌دار شده با اسید دارای جذب انتخابی عالی نسبت به مواد رنگزای آنیونی است، با این حال، UiO-66 خالص، در برابر ماده رنگزای آنیونی متیل نارنجی و ماده رنگزای کاتیونی متیلن آبی جذب مشابهی نشان می‌دهد. جذب مواد رنگزا در محلول مختلط متیل نارنجی/متیلن آبی و متیل نارنجی/رودامین B بررسی شد. مشاهده شد افزودن اسید به UiO-66 باعث افزایش جذب مواد رنگزای آنیونی می‌شود [۳۹].

¹ Saemian

² Commonly known as MOF-199 or HKUST-1

³ Yang, Qingxiang

⁴ Magnetic zeolite imidazolate frameworks-67

⁵ Zhao

⁶ sulfo-modified Materials of Institute Lavoisier (MIL)

⁷ fluorescein sodium (FS)

⁸ Safranin T (ST)

⁹ Qiu

مقاله

الکترون‌ها سرانجام با اکسیژن اتمسفر ترکیب شده و رادیکال سوپر اکسید تشکیل می‌دهند که به سرعت به مولکول‌های آلی حمله کرده و باعث تجزیه و حذف آن‌ها از سطح و تبدیل مولکول‌های آلی به دی اکسید کربن و آب می‌شوند (شکل ۱۴) [۴۰].

خلاصه‌ای از عملکرد بعضی از چارچوب‌های آلی-فلزی برای تخریب کاتالیزوری نوری مواد رنگزای آلی در جدول ۲ آورده شده است. در مورد تخریب مواد رنگزا، تخریب رودامین B یکی از پر تکرارترین بررسی‌های تخریب مواد رنگزا آلی با استفاده از چارچوب آلی-فلزی فعال نوری بوده است.

¹ Hong Kong University of Science and Technology

² Femtosecond

³ Electron hole

⁴ Recombination

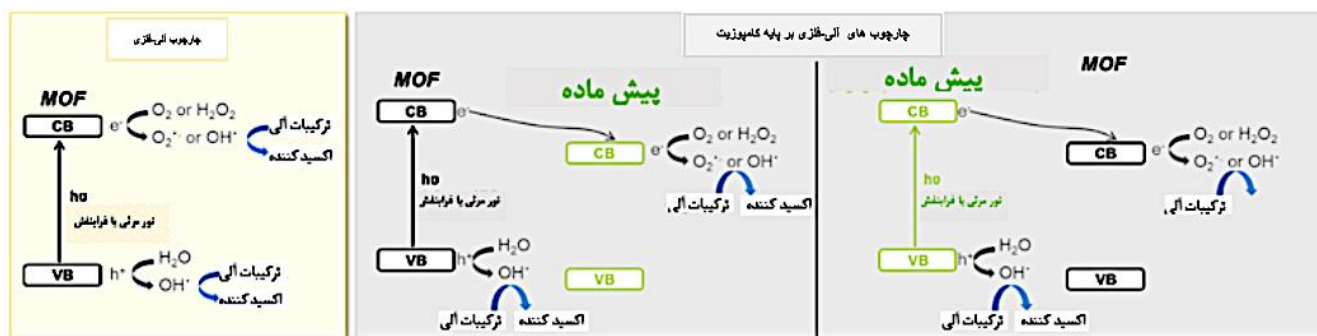
۲-۲- تخریب کاتالیزوری نوری مواد رنگزای آلی توسط چارچوب‌های

آلی-فلزی

سازوکار فرآیند کاتالیزوری نوری ناهمگن، شامل زنجیره‌ای از واکنش‌های اکسایش و احیا است که روی سطح کاتالیزور نوری انجام می‌شود. در یک نیمه هادی، پایین‌ترین باند انرژی اشغال شده و بالاترین باند انرژی خالی، توسط یک شکاف انرژی تفکیک شده است. هنگامی که انرژی نور (فوتون‌ها) که بزرگتر یا مساوی شکاف انرژی نیمه‌هادی است به نیمه هادی بتابد، الکترون‌های لایه ظرفیت توسط نور تهییج شده و در یک فمتو ثانیه^۲ به نوار رسانش منتقل می‌شوند. این انتقال، یک جای خالی روی نوار ظرفیت به جای می‌گذارد که حفره نامیده می‌شود، در نهایت یک جفت الکترون-حفره^۳ ایجاد می‌شود. اگرچه الکترون و حفره‌ها دوباره ممکن است با هم باز ترکیب^۴ می‌شوند ولی بعضی از آنها به سطح مهاجرت می‌کنند و حضور حفره‌ها سبب کاهش مولکول‌های آلی جذب شده روی سطح می‌شوند، در حالی که

جدول ۲- خلاصه‌ای از عملکرد بعضی از چارچوب‌های فلز-آلی برای تخریب کاتالیزوری نوری مواد رنگزای آلی.

مرجع	زمان (min)	درصد تجزیه (%)	غلظت ماده رنگزا (ppm)	مقدار کاتالیزور نوری (mg)	منبع نوری مورد استفاده	ماده رنگزای آلی	چارچوب آلی-فلزی
[۳۵]	۹۰	۹۳	۱۰	۱۰	نور مرئی	متیلن آبی	CoFe ₂ O ₄ @Cu ₃ (BTC) ₂
[۴۱]	۱۳۵	۹۷	۵	۵۰	نور مرئی	متیل نارنجی	[Co ₃ (BPT)(DMF)(bpp) ₂ ·DMF]
[۴۲]	۶۰	>۴۲	۲۰	۱۰	نور مرئی	رودامین B	GR / MIL-53 (Fe)
[۴۳]	۷۰	۹۹	۴۰	۱۰	نور مرئی	رودامین B	Fe ₃ O ₄ -MIL-53 (Fe)
	۱۸۰						Zn(1,3-BDC)(bmimb)
[۴۴]	۲۴۰	۹۰	-	-	تابش فرابنفش	رودامین B	Cd(1,4-BDC)(bmimb)
	۲۱۰						Cd(1,3-BDC)(bmimb)
	۳۳۰						Zn(1,4-BDC)(bmimb)
[۵۰]	۸۰	۸۷	۱۰	۵۰	نور خورشید	متیلن آبی	UiO-66(Ti)
[۵۱]	۹۰	۹۰	۳۰	۵	نور مرئی	متیلن آبی	TiO ₂ @NH ₂ -MIL-101(LP)
		۹۳					[Cd(4-Hptz) ₂ (H ₂ O) ₂ Cl ₂]n
[۵۲]	۶۰-۵۰	۴۷	۱۰	۷	تابش فرابنفش	متیلن آبی	[Cu(btx) ₂ (ClO ₄) ₂]n
		۱۴					[Cu(btx)(ClO ₄) ₂]n



شکل ۱۴- طرح‌واره سازوکارهای احتمالی تخریب کاتالیزوری نوری ترکیبات آلی با استفاده از چارچوب آلی-فلزی [۴۰].

سازوکارهای واکنش بر اساس حامل‌های بار که برای شرکت در واکنش‌های اکسایش-کاهش به سطح کاتالیزور نوری راه یافته‌اند، تحلیل شد. آزمایش‌های بیشتر نشان داد که الکترون‌های تولید شده توسط فوتون و رادیکال‌های هیدروکسیل عامل اصلی در فرایند کاتالیزور نوری هستند. همچنین، قابلیت استفاده مجدد چارچوب آلی-فلزی پس از سه چرخه تأیید شد [۴۳].

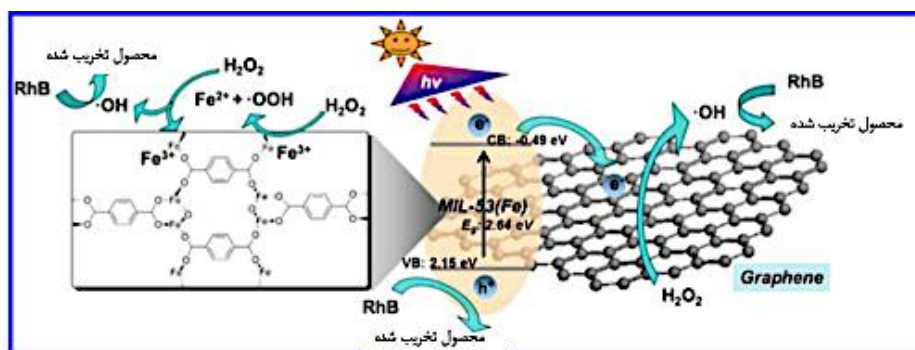
چون-نینگ^۹ و همکارانش، استفاده از چهار چارچوب آلی-فلزی با ساختارهای مختلف را برای تخریب کاتالیزوری نوری رودامین B ارزیابی کردند. Cd(1,3-BDC) (bmimb), Zn(1,3-BDC) (bmimb) و Zn(1,4-BDC) (bmimb) به دلیل داشتن ماهیت آب‌گریز (ناشی از گروه متیل موجود در پیوند آلی) انتخاب شدند. همانطور که در مطالعات قبلی نشان داده شد، ماده رنگزای آلی با نور UV برهم‌کنش می‌کند و در نتیجه الکترون‌ها به باند هدایت چارچوب آلی-فلزی منتقل می‌شود. پس از آن واکنش‌های اکسایش-کاهش انجام می‌شود (به عنوان مثال اکسایش مولکول‌های آلی توسط حفره تولید شده با فوتون (شکل ۱۶)). در عین حال پس از ۵ چرخه تخریب، بر اساس آزمون پراش اشعه ایکس^{۱۰} هیچ تغییری در ساختار بلوری کاتالیزور ایجاد نشد که این نشان‌دهنده پایداری عالی کاتالیزور بکار رفته می‌باشد [۴۴].

تخریب متیل نارنجی توسط پیو^{۱۱} و همکارانش مورد مطالعه قرار گرفت. در اینجا، یک چارچوب آلی-فلزی UiO با لیگاندهای آلی ۱، ۴-نفثالین دی کربوکسیلیک اسید^{۱۲} و آنتراسن^۹، ۱۰-دی کربوکسیلیک اسید^{۱۳} به کار رفت. نتایج نشان داد که عملکرد کاتالیزوری نوری با افزایش سیستم مزدوج^{۱۴} ارتقا یافته و باعث تغییر طیف‌های جذبی به سمت طول موج‌های کمتر (انتقال قرمز) می‌شود [۴۵]. این واکنش بر اساس تئوری نیمه هادی بود که در آن حفره‌های ایجاد شده در نتیجه برانگیختگی فوتونی توانایی اکسایشی قوی دارند و می‌توانند مولکول‌های آلی جذب شده در سطح را اکسید کنند [۴۶].

بر اساس گزارش منتشر شده، ژائو^۱ و همکارانش یک چارچوب‌های آلی-فلزی فلزی جدید [DMF]·[Co₃(BPT)(DMF)(bpp)]^۲ سنتز کردند تا رودامین B را زیر نور مرئی تخریب کند. سازوکار واکنش پیشنهادی شامل تهییج یک الکترون با تابش نور مرئی از بالاترین اوربیتال اشغال شده مولکولی^۳ (اکسیژن و/یا اوربیتال‌های نیتروژن) به پایین‌ترین اوربیتال اشغال نشده مولکولی^۴ (خوشه‌های فلزی) می‌باشد. رادیکال هیدروکسیل تولید شده از هیدروژن پراکسید^۵ محلول در آب، با حفره‌هایی که اخیراً توسط فوتون ایجاد شده (h⁺) برهم‌کنش می‌کند و رادیکال هیدروکسیل حاصل منجر به تخریب رودامین B می‌شوند. الگوی پراش پرتو X چارچوب آلی-فلزی استفاده شده با الگوی چارچوب آلی-فلزی جدید کمی متفاوت بود [۴۱]. ژانگ^۶ و جیانگ^۷ به مطالعه، طراحی و ساخت یک سری از کاتالیزورهای نوری پاسخ دهنده نور مرئی بر اساس ترفالات آهن یک‌بعدی (MIL-53 (Fe)) میله‌ای میکرو دوپ شده با گرافن با هدف بهبود قابل توجه فعالیت کاتالیزوری نوری پرداختند (شکل ۱۵). این ترکیب موجب کاهش میزان بازترکیب حامل‌های بار ایجاد شده می‌شود. نتایج آزمایش نشان داد که GR/MIL-53 (Fe)-H₂O₂ تحت تابش نور مرئی به طرز چشمگیری فعالیت کاتالیزوری نوری بالاتری نسبت به سیستم MIL-53 (Fe)-H₂O₂ نشان می‌دهند. اثر هم‌افزایی نوری^۸ هیدروژن پراکسید مصرف شده در تخریب رودامین B باعث تولید مقادیر بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل و بهبود فعالیت کاتالیزوری نوری شود [۴۲].

ژانگ و جیانگ کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی MIL-53 (Fe) میله‌ای اصلاح شده با نانو کره‌های مغناطیسی Fe₃O₄ را زیر نور مرئی مورد بررسی قرار دادند. طبق نتایج بدست آمده، هر دو ترکیب MIL-53 (Fe) و Fe₃O₄-MIL-53 (Fe) در تخریب مواد رنگزای آلی نسبت به سایر کاتالیزورهای نوری از جمله نانوذرات Fe₂O₃، Fe₃O₄ و P25 صنعتی تأثیر بیشتری داشتند.

- ¹ Zhao
- ² (H₃BPT = biphenyl-3,4',5-tricarboxylic acid, bpp = 1,3-bis(4-pyridyl) propane)
- ³ HOMO
- ⁴ LUMO
- ⁵ Hydrogen peroxide (H₂O₂)
- ⁶ Zhang
- ⁷ Jing
- ⁸ Photosynergistic



شکل ۱۵- شمای فرآیند کاتالیزوری نوری کامپوزیت GR/MIL-53 (Fe) با حضور پراکسید هیدروژن [۴۲].

⁹ Chun-Ning
¹⁰ X-ray crystallography
¹¹ Pu
¹² 1,4-NDCA
¹³ 9,10 ADCA
¹⁴ π-conjugation

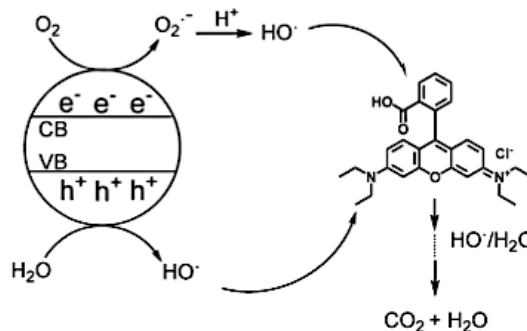
مقاله

کاتالیزور نوری و تقویت جداسازی بار و در نتیجه افزایش فعالیت کاتالیزوری نوری مورد استفاده قرار گیرد. چارچوب آلی-فلزی دوپ شده با Ag همواره بهتر از چارچوب آلی-فلزی خالص عمل می‌کند. به دلیل وجود اوربیتال لایه چهارم Ag^+ چنین استنباط شد که با انتقال الکترون به سطح انرژی پایین‌تر از باند هدایت، گاف انرژی باریک می‌شود. همچنین، سازوکار فرایند بر اساس الکترون‌های تهییج شده که از لایه ظرفیت^{۱۳} به لایه هدایت^{۱۴} منتقل شده و تبدیل آن‌ها به رادیکال‌های بسیار فعال که در نهایت می‌تواند مواد رنگزای آزو را تخریب کند، توصیف شد [۴۹].

وانگ آونینگ^{۱۵} کامپوزیت UiO-66(Ti) را سنتز و از آن به عنوان کاتالیزور نوری برای تخریب متیلن آبی زیر نور خورشید استفاده کرد. در سازوکار تخریب، تیتانیم از طریق تشکیل پل‌های آکسو به عنوان الکترون دهنده رفتار کرد و در نتیجه منجر به خواص نوری بیشتر در مقایسه با UiO-66 مادر می‌شود. حذف متیلن آبی بر روی این نمونه‌ها می‌تواند به عملکرد دوگانه سازوکارهای جذب و تخریب کاتالیزوری نوری نسبت داده شود. تخریب کاتالیزوری نوری به شدت به رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپر اکسید در سیستم وابسته است. الکترون‌های تولید شده توسط فوتون در LUMO می‌توانند، توسط مولکول‌های اکسیژن حل شده در سیستم واکنش به دام افتند و سوپراکسید تشکیل شود که با H^+ در آب واکنش داده و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌شود. در همین حال، حفره‌های مثبت ناشی از فوتون در باند HOMO می‌توانند به طور مستقیم با گروه‌های فعال OH در آب جذب شده در سطح برهم‌کنش کند تا رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شود. رادیکال‌های هیدروکسیل تشکیل شده توانایی اکسایش قوی دارند. در مرحله بعد، آلاینده‌های آبی هم‌زمان با فرآیند تجزیه نوری طی برهم‌کنش با رادیکال‌های هیدروکسیل یا سوپر اکسید به H_2O ، CO_2 و سایر واسطه‌ها تجزیه می‌شود [۵۰].

لی^{۱۶} و همکارانش، کاتالیزور نوری $TiO_2@NH_2-MIL-101(LP)$ را سنتز کرده و آن را برای تخریب کاتالیزوری نوری متیلن آبی زیر نور مرئی به کار گرفتند. تحت تابش نور مرئی، الکترون در LP از لایه ظرفیت به لایه هدایت منتقل می‌شود. سپس الکترون برانگیخته LP به لایه هدایت در TiO_2 منتقل می‌شود، که می‌تواند جفت‌های الکترون-حفره تولید شده را بطور مؤثر از هم جدا کند. بازده تخریب بالا، سینتیک سریع و بازیافت و پایداری عالی باعث شده است که سیستم LP(Ti)/نور مرئی و هیدروژن پراکسید یک کاتالیزور نوری عالی در تخریب متیلن آبی زیر نور مرئی باشد (شکل ۱۷) [۵۱].

وانگ لیون^{۱۷} سه کاتالیزور نوری جدید (۱) $[Cd(4-Hptz)_2(H_2O)_2Cl_2]_n$ ، (۲) $[Cu(btx)(ClO_4)_2]_n$ و (۳) $[Cu(btx)(ClO_4)]_n$ را سنتز کرد. سپس خواص کاتالیزوری نوری آن‌ها با تخریب ماده رنگزای متیلن آبی و کاهش Cr(VI) به Cr(III) در محلول آبی زیر نور فرابنفش^{۱۸} بررسی شد (شکل ۱۸).



شکل ۱۶ - سازوکار پیشنهادی برای تخریب کاتالیزوری نوری مواد رنگزای آبی با استفاده از چارچوب آلی-فلزی به عنوان کاتالیزور [۴۴].

در گزارشی دیگر، پنگ^۱ و همکارانش از چارچوب آلی-فلزی (۱)، (۲) و (۳) بر پایه مس (II)، روی (II) و کادمیم (II) که با لیگاندهای btre^۱ و $btre^2$ و $btre^3$ تهیه شده‌اند، برای تخریب متیل نارنجی زیر تابش پرتو فرا بنفش استفاده کردند. چارچوب آلی-فلزی Cu بهترین عملکرد را بعد از چارچوب آلی-فلزی Zn و Cd نشان داد. سازوکار واکنش پیچیده است و چندان واضح نیست. به منظور درک اینکه آیا رادیکال هیدروکسیل در روند تخریب ماده رنگزا دخیل است یا خیر، واکنش‌های کاتالیزوری نوری در شرایط یکسان با استفاده از کاتالیزور (۱) در حضور مانیتول یا تیواوره^۴ انجام شد. نتایج تجربی نشان می‌دهد که فعالیت کاتالیزوری (۱) به طور کامل در حضور مانیتول یا تیواوره از بین می‌رود و رادیکال هیدروکسیل در فرایند تخریب ماده رنگزا شرکت می‌کند. در طی عملکرد کاتالیزوری نوری چارچوب آلی-فلزی، ممکن است نور UV-Vis با برانگیختگی یک الکترون از HOMO به LUMO موجب تحریک چارچوب آلی-فلزی/لیگاندهای آبی برای تولید اکسیژن و/یا انتقال بار نیتروژن و فلز شود. انتقال بار حالت برانگیخته می‌تواند توسط اکسایش مستقیم آلاینده یا اکسیژن رسانی مولکول‌های آب به رادیکال‌های هیدروکسیل برای کامل کردن فرآیند کاتالیزوری نوری غیرفعال شود. [۴۷].

وانگ^۵ از $(PF_6)_4 [Pb(Tab)_2(bpe)]_2$ و Ag-doped برای تخریب نوری طیف وسیعی از مواد رنگزای آزو از جمله؛ متیل نارنجی، اسید نارنجی ۷^۶، نارنجی I، نارنجی IV، اسید نارنجی ۱۰^۷، سرخ کنگو، اسید قرمز ۲۷^۸، سانست سانست یلو^۹، آمیدو سیاه ۱۰ بی^۹، نیگروسین^{۱۰}، اسید کروم آبی K^{۱۱} و اریوکروم سیاه تی^{۱۲} استفاده کرد. آزمایش‌ها زیر تابش پرتو فرا بنفش انجام شد [۴۸]. استفاده از یون فلزی دوپ شده می‌تواند برای تنظیم گاف انرژی

¹ Peng

² 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl) ethane

³ 1,2,3-benzenetricarboxylate

⁴ Thiourea

⁵ Wang

⁶ Acid Orange 7

⁷ Acid Red 27

⁸ Sunset Yellow

⁹ Amido Black 10B

¹⁰ Nigrosin

¹¹ Acid Chrome Blue K

¹² Eriochrome Black. T

¹³ Valence band (VB)

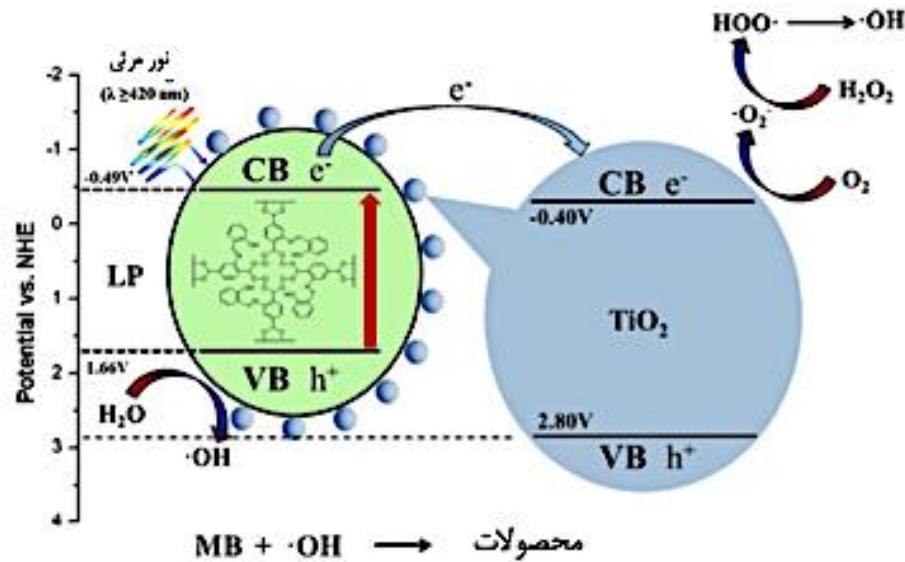
¹⁴ conduction band (CB)

¹⁵ Wang, Aoning

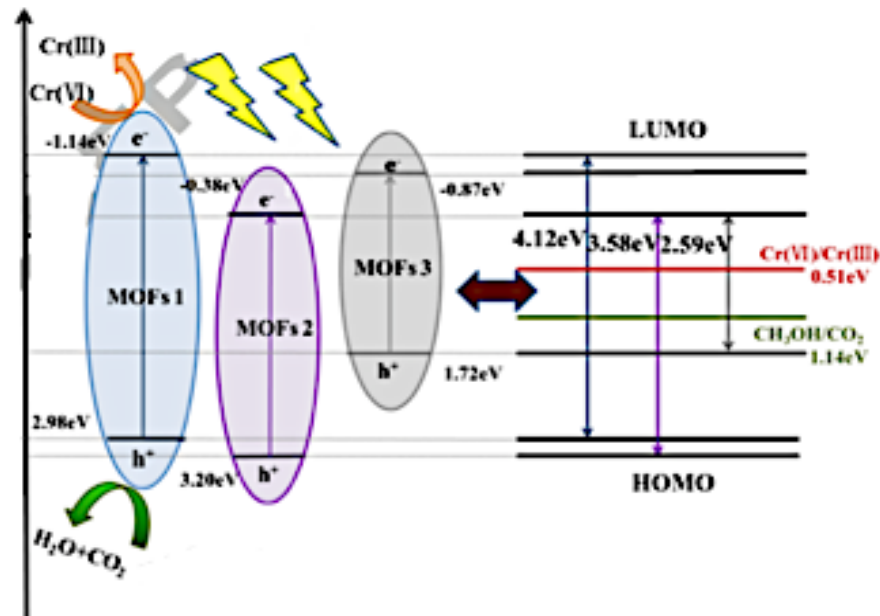
¹⁶ Li

¹⁷ Wang Liwen

¹⁸ Ultraviolet (UV)



شکل ۱۷- شمای تخریب متیلن آبی در LP (Ti) با هیدروژن پراکسید در زیر نور مرئی [۵۱].



شکل ۱۸- شمای موقعیت انرژی و کاهش کروم (VI) در سه کمپلکس [۵۲].

هیدروکسیل دارد. همچنین آزمایش‌ها نشان داد که سه کاتالیزور نوری طی سه چرخه پایدار و قابل استفاده مجدد هستند [۵۲].

۳- نتیجه‌گیری

در دهه اخیر، جاذب‌های نانو ساختار متخلخل به نام چارچوب‌های آلی-فلزی، بنا به ویژگی‌های منحصر به فرد خود، مورد توجه پژوهشگران در بخش‌های مختلف صنعت و دانشگاه واقع شده‌اند. این ساختارها دارای طیف کاربرد بسیار گسترده‌ای هستند و با توجه به اهمیت فرآیندهای حذف جذبی و تخریب کاتالیزوری نوری آلاینده‌های آلی مقاوم در آب در این مقاله، معیارهای لازم برای کاربرد آنها در جذب و تخریب کاتالیزوری نوری مورد

آزمایش‌ها نشان می‌دهد که میزان pH در کاهش کروم (VI) تأثیرگذار است. سازوکار تخریب متیلن آبی به این صورت است که پرتو فرا بنفش تابانده می‌شود، کاتالیزور نوری طی انتقال الکترون و ایجاد حفره تهییج می‌شود. مولکول آب پس از به دام افتادن می‌تواند تحت تابش فرابنفش، رادیکال هیدروکسیل تولید کند. سپس، رادیکال‌های هیدروکسیل می‌تواند مولکول‌های متیلن آبی را به مولکول‌های H_2O و CO_2 تبدیل کنند. بر اساس نتایج، کاتالیزورهای نوری ۱ و ۲ برای تخریب متیلن آبی مؤثر هستند. از طرفی، ترکیب (۱) قوی‌تر از (۲) است که این نشان می‌دهد حفره‌های ایجاد شده توسط نور در لایه هدایت در ترکیب (۱) قدرت بیشتری برای اکسید کردن آب و تبدیل آن به رادیکال

مقاله

و حرارتی بالا، طیف کاربرد گسترده‌ای در فرآیندهای متفاوت دارد. به طور کلی می‌توان گفت با توجه به خواص چارچوب‌های آلی-فلزی، به کارگیری گسترده آنها در صنعت و فرآیندهای مختلف از جمله جذب سطحی در آینده نزدیک دور از انتظار نخواهد بود. از طرفی، امکان ادغام کارکردهای جذب و فتوکاتالیز با استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی وجود دارد. با توجه به وجود همزمان پتانسیل جاذب و کاتالیزور نوری بودن، چارچوب‌های آلی-فلزی می‌توانند به عنوان جاذب رفتار کرده و باعث تجمع حتی مقدار کم آلاینده‌های آلی مقاوم شوند و در حضور تابش، به عنوان یک کاتالیزور نوری برای تخریب آلاینده‌های آلی مقاوم عمل کنند. همچنین اگر چارچوب‌های آلی-فلزی بطور کامل معدنی‌سازی شود در چرخه جذب/تخریب کاتالیزوری نوری آلاینده‌های آلی مقاوم بازسازی می‌شود. به عبارت دیگر با استفاده از اثر تخریب کاتالیزوری نوری آلاینده‌های آلی، چارچوب‌های آلی-فلزی به طور همزمان بازسازی و بازیافت می‌شوند.

توجه قرار گرفت. از جمله معیارهای اساسی چارچوب‌های آلی-فلزی برای فرآیند جذب و تخریب کاتالیزور نوری، پایداری در برابر آب است. به جز برخی از چارچوب‌های آلی-فلزی مانند MIL، UiO، ZIF و UiO-66(Zr) که گروه‌های نسبتاً پایداری در محیط آب هستند، بسیاری از آنها در حضور آب ناپایدار هستند که در نتیجه بازیافت کم و حتی آلودگی ثانویه با فلز هنگام کاربرد از مسائل جانبی آنهاست. ورود فلزات با ظرفیت بالا و لیگاند‌های چندتایی به چارچوب‌های آلی-فلزی می‌تواند ثبات چارچوب‌های آلی-فلزی را به میزان قابل توجهی بهبود بخشد.

از آنجا که در صنعت، پارامترهای انرژی و هزینه بسیار حائز اهمیت است می‌توان گفت استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی یک فناوری مقرون به صرفه و اقتصادی برای رفع آلودگی آب به شمار می‌رود. در میان خانواده گسترده چارچوب‌های آلی-فلزی، MIL-101 به دلیل حجم حفرات بیشتر ظرفیت جذب بیشتری دارد. همچنین این جاذب، به دلیل پایداری شیمیایی

۴- مراجع

1. D. Seckler, R. Barker, U. Amarasinghe, "Water scarcity in the twenty-first century", *Int. J. Water Resour. Dev.* 15, 29-42, **1999**.
2. A. A. Adeyemo, I. O. Adeoye, O. S. Bello, "Metal organic frameworks as adsorbents for dye adsorption: Overview, prospects and future challenges", *Toxicol. Environ. Chem.* 94, 1846-1863, **2012**.
3. M. N. Chong, B. Jin, CW. Chow, C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review", *Water Res.* 44, 2997-3027, **2010**.
4. I. Ali, M. Asim, TA. Khan, "Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater", *J Environ. Manage.* 113, 170-83, **2012**.
5. I. Ali, "New generation adsorbents for water treatment", *Chem. Rev.* 112, 5073- 91, **2012**.
6. E. Worch, "Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling", De Gruyter. **2012**.
7. H. U. Dahms, "New Challenges by Toxic Threats to the Environment", *Env. Toxicol Stud. J.* 177-185, **2018**.
8. A. Mittal, A. Malviya, D. Kaur, J. Mittal, L. Kurup, "Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials", *J. Hazard. Mater.* 148, 229-240, **2007**.
9. I. Ali, M. Asim, T. A. Khan, "Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater", *J. Environ. Manage.* 113, 170-183, **2012**.
10. M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review", *Water. Res.* 44, 2997-3027, **2010**.
11. S. Wang, Y. Peng, "Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment", *Chem. Eng. J.* 156, 11-24, **2010**.
12. I. Oller, S. Malato, J. A. Sánchez-Pérez, "Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review", *Sci. Total Environ.* 409, 4141-4166, **2011**.
13. هومن پژند، علی اصغر صباغ الوانی، حسن سامعی، رضا سلیمی، حسین سعیدی، "چارچوب های آلی-فلزی بر پایه کاتیون‌های چند ظرفیتی به منظور حذف مواد رنگزا از پساب‌های رنگی". نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، ۹، ۵۳-۴۶، ۱۳۹۸.
14. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, "The chemistry and applications of metal-organic frameworks", *Science.* 341, 1230444, **2013**.
15. J. R. Li, J. Sculley, H. C. Zhou, "Metal-organic frameworks for separations", *Chem. Rev.* 112, 869-932, **2012**.
16. T. Zhang, W. Lin, "Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis", *Chem. Soc. Rev.* 43, 5982, **2014**.
17. Y. Pi, L. Xiyi, X. Qibin, Wu. Junliang, "Adsorptive and photocatalytic removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) in water by metal-organic frameworks (MOFs)", *Chem. Eng. J.* 337, 351-371, **2018**.
18. Z. Hasan, S. H. Jhung, "Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions", *J. Hazard. Mater.* 283, 329-339, **2015**.
19. م. حیدری، م. قراگوزلو، م. قهاری، "مروری بر انواع نانوساختارهای چارچوب آلی-فلزی (MOF) خوراکی به عنوان جاذب زیست‌سازگار و مؤثر مواد رنگزا"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، ۹، ۴۱-۲۹، ۱۳۹۸.
20. X. Zhang, Y. Gao, H. Liu, Z. Liu, "Fabrication of porous metal-organic frameworks via a mixed-ligand strategy for highly selective and efficient dye adsorption in aqueous solution", *Cryst. Eng. Comm.* 17, 6037-6043, **2015**.
21. Y. Jia, Q. Jin, Y. Li, Y. Sun, J. Huo, X. Zhao, "Investigation of the adsorption behaviour of different types of dyes on MIL-100(Fe) and their removal from natural water", *Anal. Methods.*

- 7, 1463-1470, **2015**.
22. A. R. Abbasi, J. D. Aali, A. Azadbakht, A. Morsali, V. Safarifard, "Synthesis and characterization of TMU-16-NH2 metal-organic framework nanostructure upon silk fiber: Study of structure effect on morphine and methyl orange adsorption affinity", *Fibers Polym.* 16, 1193-1200, **2015**.
23. A. J. Schäfer, A. G. Fane, T. D. Waite, "Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters", *Desalin.* 131, 215-224, **2000**.
24. K. Y. A. Lin, H. A. Chang, "Efficient adsorptive removal of humic acid from water using zeolitic imidazole framework-8 (ZIF-8)", *Water. Air. Soil. Pollut.* 10, Doi: 10.1007/s11270-014-2280-7, **2015**.
25. J. He, J. Li, W. Du, Q. Han, Z. Wang, M. Li, "A mesoporous metal-organic framework: Potential advances in selective dye adsorption", *J. Alloys Compd.* 750, 360-367, **2018**.
26. K. W. Jung, B. H. Choi, C. M. Dao, Y. J. Lee, "Aluminum carboxylate-based metal organic frameworks for effective adsorption of anionic azo dyes from aqueous media", *J. Ind. Eng. Chem.* 59, 149-159, **2018**.
27. Y. Zhou, S. Yao, Y. Ma, G. Li, Q. Huo, Y. Liu, "An anionic single-walled metal-organic nanotube with an armchair (3,3) topology as an extremely smart adsorbent for the effective and selective adsorption of cationic carcinogenic dyes", *Chem. Commun.* 54, 3006-3009, **2018**.
28. N. Ahmad, H. A. Younus, A. H. Chughtai, K. Van Hecke, Z. A. K. Khattak, Z. Gaoke, M. Danish, F. Verpoort, "Synthesis of 2D MOF having potential for efficient dye adsorption and catalytic applications", *Catal. Sci. Technol.* 8, 4010-4017, **2018**.
29. Y. Rachuri, S. Subhagan, B. Parmar, K. K. Bisht, E. Suresh, "Selective and reversible adsorption of cationic dyes by mixed ligand Zn(II) coordination polymers synthesized by reactant ratio modulation", *Dalt. Trans.* 47, 898-908, **2018**.
30. F. Hu, Z. Di, P. Lin, P. Huang, M. Wu, F. Jiang, M. Hong, "An Anionic Uranium-Based Metal-Organic Framework with Ultralarge Nanocages for Selective Dye Adsorption", *Cryst. Growth Des.* 18, 576-580, **2018**.
31. M. Thi Thanh, T. Vinh Thien, V. Thi Thanh Chau, P. Dinh Du, N. Phi Hung, and D. Quang Khieu, "Synthesis of Iron Doped Zeolite Imidazolate Framework-8 and Its Remazol Deep Black RGB Dye Adsorption Ability", *J. Chem.* 2017, **2017**.
32. H. M. A. E. Salam, S. A. Younis, H. R. Ali, T. Zaki, "Statistical modeling and optimization of phenol adsorption from water by modified Cu₃(BTC)₂: Kinetic, isotherm, and thermodynamic analysis", *Microporous Mesoporous Mater.* 241, 210-217, **2017**.
33. Z. Shi, Z. Shi, H. Guan, L. Li, "Magnetic metal organic frameworks (MOFs) composite for removal of lead and malachite green in wastewater", *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 539, 382-390, **2018**.
34. X. Zhao, S. Liu, Z. 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.* 5, 11849, **2015**.
35. T. Saemian, M. Gharagozlou, M. Hossaini Sadr, S. Naghibi, "Synthesis of CoFe₂O₄@ Cu₃(BTC)₂ nanocomposite as a magnetic metal-organic framework", *Polyhedron.* 174, 114163, **2019**.
36. T. Saemin, M. Gharagozlou, M. Hossaini Sadr, and S. Naghibi, "A Comparative Study on the Pollutant Removal Efficiency of CoFe₂O₄@HKUST-1 MOF and CoFe₂O₄ Nanoparticles", *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 1-9, Doi: 10.1007/s10904-019-01406-7, **2019**.
37. Q. Yang, S. S. Ren, Q. Zhao, R. Lu, "Selective separation of methyl orange from water using magnetic ZIF-67 composites", *Chem. Eng. J.* 333, 49-57, **2018**.
38. X. Zhao, "Reversing the Dye Adsorption and Separation Performance of Metal-Organic Frameworks via Introduction of -SO₃H Groups", *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 4496-4501, **2017**.
39. J. Qiu, Y. Feng, X. Zhang, M. Jia, J. Yao, "Acid-promoted synthesis of UiO-66 for highly selective adsorption of anionic dyes: Adsorption performance and mechanisms", *J. Colloid Interface Sci.* 499, 151-158, **2017**.
۴۰. م. قائمی زاده م. خواجه مهریزی. "کاربرد فوتوکاتالیست‌ها و عوامل مؤثر بر آن‌ها در تصفیه پساب‌های رنگی"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، ۹، ۲۱-۹، ۲۰۱۸.
41. J. Zhao, W. Wen Dong, Y. P. Wu, Y. N. Wang, C. Wang, D. S. Li, Q. Zhang, "Two (3,6)-connected porous metal-organic frameworks based on linear trinuclear [Co₃(COO)₆] and paddlewheel dinuclear [Cu₂(COO)₄] SBUs: Gas adsorption, photocatalytic behaviour, and magnetic properties", *J. Mater. Chem. A* 3, 6962-6969, **2015**.
42. C. Zhang, L. Ai, J. Jiang, "Graphene hybridized photoactive iron terephthalate with enhanced photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B under visible light", *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 153-163, **2015**.
43. C. Zhang, L. Ai, J. Jiang, "Solvothetical synthesis of MIL-53(Fe) hybrid magnetic composites for photoelectrochemical water oxidation and organic pollutant photodegradation under visible light", *J. Mater. Chem. A* 3, 3074-3081, **2015**.
44. C. N. Lü, M. M. Chen, W. H. Zhang, D. X. Li, M. Dai, J. P. Lang, "Construction of Zn(ii) and Cd(ii) metal-organic frameworks of diimidazole and dicarboxylate mixed ligands for the catalytic photodegradation of rhodamine B in water", *Cryst. Eng. Comm.* 17, 1935-1943, **2015**.
45. S. Pu, L. Xu, L. Sun, H. Du, "Tuning the optical properties of the zirconium-UiO-66 metal-organic framework for photocatalytic degradation of methyl orange", *Inorg. Chem. Commun.* 52, 50-52, **2015**.
46. T. Zhang, W. Lin, "Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis", *Chem. Soc. Rev.* 43, 5982-5993, **2014**.
47. Y. F. Peng, S. Zhao, K. Li, L. Liu, B. L. Li, B. Wu, "Construction of Cu(ii), Zn(ii) and Cd(ii) metal-organic frameworks of bis(1,2,4-triazol-4-yl)ethane and benzenetricarboxylate: Syntheses, structures and photocatalytic properties", *Cryst. Eng. Comm.* 17, 2544-2552, **2015**.
48. F. Wang, F. L. Li, M. M. Xu, "Facile synthesis of a Ag(I)-doped coordination polymer with enhanced catalytic performance in the photodegradation of azo dyes in water", *J.*

مقاله

- Mater. Chem. A. 3, 5908-5916, **2015**.
49. X. Chen, S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications", Chem. Rev. 107, 2891-2959, **2007**.
50. A. Wang, Y. Zhou, Z. Wang, M. Chen, L. Sun, X. Liu, "Titanium incorporated with UiO-66(Zr)-type Metal-Organic Framework (MOF) for photocatalytic application", RSC Adv. 6, 3671-3679, **2016**.
51. X. Li, Y. Pi, Q. Xia, Z. Li, and J. Xiao, "TiO₂ encapsulated in Salicylaldehyde-NH₂-MIL-101(Cr) for enhanced visible light-driven photodegradation of MB", Appl. Catal. B Environ. 191, 192-201, **2016**.
52. L. Wang, T. Zeng, G. Liao, Q. Cheng, and Z. Pan, "Syntheses, structures and catalytic mechanisms of three new MOFs for aqueous Cr(VI) reduction and dye degradation under UV light", Polyhedron. 157, 152-162, **2019**.