

نانوکامپوزیت‌های هوشمند چارچوب فلزی-آلی MOF و کاربردهای آن‌ها در حذف آلاینده‌های مواد رنگزا و زیست محیطی

مهرناز قراگوزلو*، علی محمدصادق

JSCW-2307-1164

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲-۰۴-۲۶

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۲-۰۷-۱۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲-۰۷-۱۰

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

مهرناز قراگوزلو، علی محمدصادق، " نانوکامپوزیت‌های هوشمند چارچوب فلزی-آلی MOF و کاربردهای آن‌ها در حذف آلاینده‌های مواد رنگزا و زیست محیطی"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ JSCW-2307-1164، 1402. این فایل PDF مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماکت مقاله توسط دفتر علوم و فناوری رنگ تهیه شده و قبل از چاپ ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می‌شود.

نانوکامپوزیت‌های هوشمند چارچوب فلزی-آلی MOF و کاربردهای آن‌ها در حذف آلاینده‌های مواد رنگزا و زیست محیطی

مهرناز فراگوزلو^{۱*}، علی محمدصادق^۲

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

۲- کارشناس ارشد، آزمایشگاه جنبه‌های مکانیکی خوردگی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده فنی دانشگاه تهران، تهران، ایران، صندوق پستی ۴۵۶۳-۱۱۱۵۵.

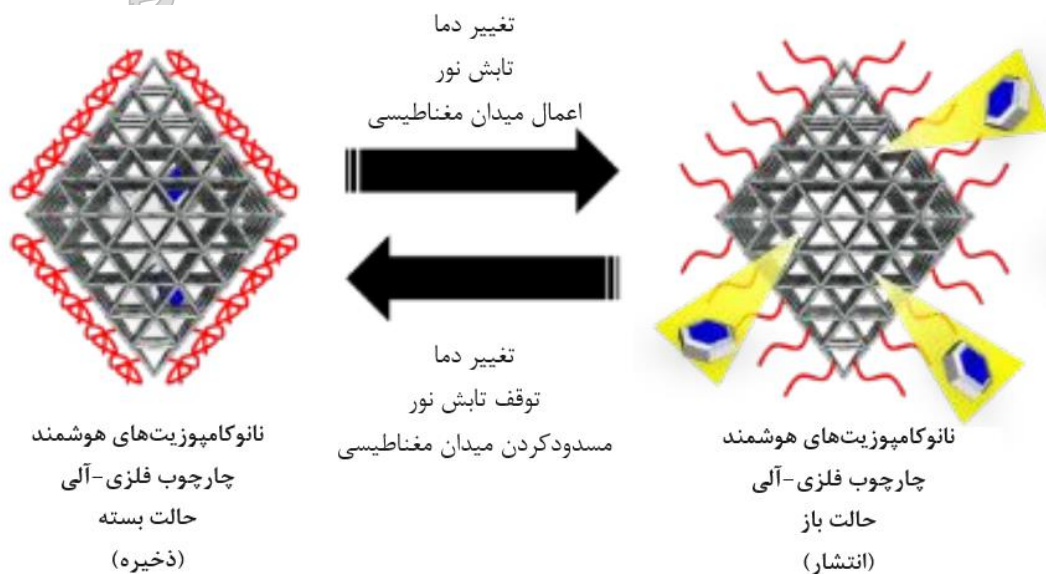
* gharagozlou@icrc.ac.ir

چکیده

مسائل مربوط به آلاینده‌های رنگزا و محیط‌زیست مانند گرم شدن کره زمین، آلودگی آب و تولید زباله روزبه‌روز ضروری‌تر شده و زندگی انسان‌ها را به خطر می‌اندازد. توسعه مواد کاربردی جدید برای مقابله با چنین مخاطرات زیست‌محیطی هنوز یک فرآیند مداوم است. نانو ساختارهای چارچوب فلزی-آلی، MOF ها، نانومواد متخلخلی با ظرفیت جذب بالای آلاینده‌های زیست محیطی هستند. با ترکیب بخش‌های پاسخگو به محرک‌ها در ساختارهایشان، می‌توان ویژگی‌هایی مانند بازیافت را به آن‌ها اضافه می‌کند. برخی از پژوهشگران با موفقیت گونه‌هایی فعال نوری را در ساختارهای MOF ها ترکیب کرده‌اند که منجر به تشکیل نانوکامپوزیت‌های هوشمند پاسخگو به نور می‌شود. همچنین در نانوکامپوزیت‌های هوشمند پاسخگو به حرارت وجود واحدهای پلیمری پاسخگوی حرارتی در ساختار MOF باعث می‌شود دارای خواص فیزیکی و شیمیایی حساس به تغییرات دما باشند. بازیافت و جداسازی نانوکامپوزیت‌های MOF را می‌توان با ترکیب نانوذرات مغناطیسی در ساختار آن‌ها و ساخت نانوکامپوزیت‌های هوشمند پاسخگو به مغناطیس تسهیل کرد. این پژوهش به بررسی کاربردهای نانوکامپوزیت‌های هوشمند پاسخگو به حرارت، نور و مغناطیس برای حذف آلاینده‌های رنگزا و زیست محیطی می‌پردازد. همچنین در این مقاله، چالش‌های مرتبط با استفاده از نانوکامپوزیت‌های هوشمند به عنوان ترکیبات جدید در کاربردهای زیست محیطی و چشم‌انداز آینده آن‌ها مورد بحث قرار گرفته‌اند.

واژه‌های کلیدی: چارچوب فلزی-آلی هوشمند، نانوکامپوزیت‌های پاسخگو به نور، نانوکامپوزیت‌های پاسخگو به گرما، نانوکامپوزیت‌های پاسخگو به مغناطیس، حذف آلاینده‌های مواد رنگزا و زیست محیطی

چکیده تصویری



Smart Nanocomposites of Metal-organic Framework (MOF) and Their Applications in Removing Dye and Environmental Pollutants

Mehrnaz Gharagozlou^{*1}, Ali Mohammadsadegh²

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

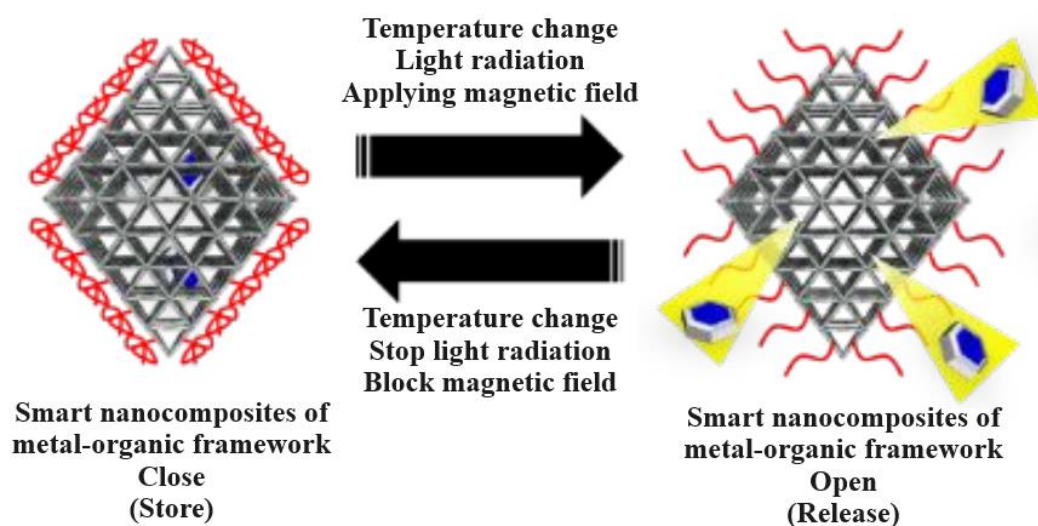
2- Mechanically Assisted Corrosion Lab. , School of Metallurgy and Materials Engineering, College Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran, P. O. Box: 11155 -4563

Abstract

Environmental related issues such as global warming, water pollution, and waste production are becoming ever-more urgent and are endangering the lives of human beings. The development of new functional materials to deal with such environmental hazards is still an ongoing process. Metal-organic framework nanostructures, MOFs, are highly porous materials with generally high adsorption capacity of environmental pollutants. The incorporation of stimuli-responsive moieties in their structures confer them with additional properties such as being easily recovered and recyclability. Some researchers have successfully incorporated photoactive species into the structures of MOFs resulting in the formation of light-responsive nanocomposites. Also, in smart heat-responsive nanocomposites, the presence of thermo-responsive polymeric units in the structure of an MOF make it to have physicochemical properties that are sensitive to temperature changes. Recycling and separation of MOF nanocomposites can be facilitated by the incorporation of magnetic nanoparticles into their structures. This review investigates the applications of smart nanocomposites responsive to heat, light and magnetism to remove dye and environmental pollutants. Also, in this article, the challenges related to the use of smart nanocomposites as new compounds in environmental applications and their future prospects are discussed can be facilitated by incorporating magnetic nanoparticles into their structure and making smart nanocomposites responsive to magnetism.

Keywords: Smart metal-organic framework, Light-responsive nanocomposites, Heat-responsive nanocomposites, Magnetic-responsive nanocomposites, Removal of dye and environmental pollutants

Graphical Abstract:



رشد سریع جمعیت انسانی و صنعتی شدن جهان منجر به تخلیه مقادیر زیادی از آلاینده‌ها به محیط‌زیست در سال‌های اخیر شده است (۱،۲). این آلاینده‌ها شامل آلاینده‌های گازی نظیر CO_2 ، N_2 و غیره. آلاینده‌های معدنی مانند کروم، کادمیوم، جیوه، آرسنیک، فلئور و همچنین آلاینده‌های آلی شامل مواد رنگزا، آفت‌کش‌های آلی، روغن‌ها، آلاینده‌های آلی پایدار و میکروپلاستیک‌ها می‌شوند (۳، ۴). بررسی‌ها نشان می‌دهد محیط‌زیست به شدت توسط این آلاینده‌ها آسیب‌دیده و سلامت انسان‌ها به خطر افتاده است (۴-۶)؛ بنابراین، لازم است اقدامات مؤثری برای تصفیه و حذف مناطق آلوده انجام شود تا اثرات زیست‌محیطی این آلاینده‌ها به حداقل برسد. روش‌هایی که به‌طور موفقیت‌آمیزی برای تصفیه محیط‌های آلوده استفاده شده‌اند عبارت‌اند از لخته‌سازی^۱ (۳، ۷)، انعقاد^۲ (۸، ۹)، صافش (۱۰، ۱۱) و جذب (۱۲، ۱۳). در میان این روش‌ها، استفاده از جذب سطحی توسط نانوجاذب‌های جدید در سال‌های اخیر رواج بیشتری یافته است که این را می‌توان به اقتصادی بودن و سادگی روش به عنوان یک فرایند تصفیه نسبت داد (۱۴-۱۷).

در سال‌های گذشته تحقیقات زیادی برای جاذب‌های سازگار با محیط‌زیست و ظرفیت جذب بالا برای آلاینده‌های مواد رنگزا و محیطی صورت گرفته است (۲۱-۱۸)؛ بنابراین، برخی از محققان از جاذب‌های مبتنی بر پلی‌ساکارید (۲۲، ۲۳)، نانوکامپوزیت‌های پلی‌دوپامین (۲۴، ۲۵)، خاک رس طبیعی (۲۶)، چارچوب‌های فلزی-آلی^۳ (۲۷، ۲۸) و نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر حلال یوتکتیک عمیق استفاده کرده‌اند (۲۹). در همین راستا چارچوب‌های فلزی-آلی ترکیبات پلیمری هم‌آرایی^۴ هستند که از فلز به عنوان گره و پیوندهای^۵ آلی به عنوان ارتباط‌دهنده تشکیل شده‌اند (۳۰). به منظور حذف آلاینده‌های محیط‌های آلوده، MOFها نظر بسیاری از محققین را برای تصفیه محیطی به خود جلب کرده است (۳۱-۳۳). این مشاهدات را می‌توان به کارایی بالای MOFها و نانوکامپوزیت‌های آن‌ها به عنوان جاذب آلاینده‌های محیطی در نتیجه تخلخل، معماری منفذی و عملکرد بالا و همچنین وجود بسیاری از مکان‌های جذب فعال نسبت داد (۳۵، ۳۴). محققان از انواع بسیاری از MOFها به منظور تصفیه محیط‌زیست استفاده کرده‌اند. بعضی از این موارد عبارت‌اند از چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولات^۶ (ZIF)، MOFهای مبتنی بر کلسیم برای حذف ترکیبات مختل‌کننده غدد درون‌ریز از محیط آبی، MOFهای کاربردی به عنوان جاذب برای غنی‌سازی انتخابی آلاینده‌های دارویی در نمونه‌های آبی. نتایج تجربی نشان داد که استفاده از جاذب‌های مبتنی بر MOF معمولاً با بازیابی استخراج نسبتاً بالا و همچنین ظرفیت‌های جذب بالا همراه است (۳۶، ۳۷).

اگرچه زئولیت‌های مصنوعی (که فقط از اجزای غیرآلی مانند سیلیکات‌ها و آلومینات‌ها تشکیل شده‌اند) از دهه ۱۹۴۰ به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، تا اواخر دهه ۱۹۸۰ و اوایل دهه ۱۹۹۰ اولین مواد متخلخل کریستالی با اندازه منافذ بزرگ‌تر از ۱ و ۲ نانومتر بود، به ترتیب گزارش شدند. در سال ۱۹۹۵، یک طبقه منحصر به فرد از مواد متخلخل کریستالی، به نام چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) توسط یاغی^۷، پدید آمد و از آن زمان به دلیل پیوندهای قوی بین یون‌های فلزی و پیوندهای آلی باردار، خود را با تخلخل دائمی و مساحت سطح بالا متمایز کرد اگرچه مفهوم اولیه تخلخل در مواد فلزی-آلی با ساختارهای گسترده در اواخر دهه ۱۹۸۰ و اوایل دهه ۱۹۹۰ تصور شد، تا اواخر دهه ۱۹۹۰ اولین اندازه‌گیری‌های تجربی جذب گاز این مواد هیبریدی معدنی-آلی گزارش نشد. کیتاگاوا^۸ ایزوترم‌های جذب گاز در دمای اتاق را در فشارهای بالا گزارش کرد و نشان داد که پلیمرهای فلز-آلی قادر به جذب مولکول‌های مهمان فاز گاز هستند. در سال ۱۹۹۸، یاغی اولین MOF را گزارش کرد که تخلخل دائمی را با ایزوترم‌های جذب/واجذ نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین و فشار کم نشان می‌داد. (۳۸)

باین‌حال، استفاده از نانوجاذب‌های مبتنی بر MOF برای تصفیه محیط‌زیست معمولاً با وجود تعداد محدودی از فن‌ها برای بازیابی آن‌ها پس از فرآیند جذب مختل می‌شود (۳۹، ۴۰). علاوه بر این، دفع MOFهای غنی‌شده معمولاً با استفاده از حلال‌های آلی است که برخی از آن‌ها برای محیط‌زیست سمی هستند (۳۹، ۴۰). در نتیجه، محققان در تلاش هستند تا نانوکامپوزیت‌های MOF را بسازند که به راحتی بازیافت شوند. یکی از این راهبردها ساخت نانوکامپوزیت‌های چارچوب فلزی-آلی هوشمند است که به محرک‌هایی مانند دما، نور و میدان مغناطیسی پاسخ می‌دهند. استفاده از MOFهای هوشمند پاسخگو به محرک‌ها در خلال تصفیه محیط‌زیست در سال‌های اخیر سرعت بیشتری به دست آورده است (۴۱-۴۳) (جدول ۱).

به‌عنوان مثال، وی و همکاران (۴۴)، از MOF هوشمند پاسخگوی مغناطیسی مبتنی بر حلال عمیق یوتکتیک برای جذب مواد دارویی و محصولات مراقبت شخصی از فاضلاب استفاده کرد. موگل و همکاران (۴۴) با موفقیت از MOFهای هوشمند پاسخگو به نور برای حذف

¹ Flocculation

² Coagulation

³ Metal-organic framework

⁴ Coordination

⁵ Ligand

⁶ Zeolitic Imidazolate Frameworks

⁷ Yaghi

⁸ Kitagawa

جذبی مواد رنگزا از فاضلاب استفاده کرد درحالی که ژانگ^۱ و همکاران (۴۵) عملکرد جذب MOFهای هوشمند پاسخگو به pH اصلاح شده با کیتوزان و آتاپولژیت^۲ را در طی اصلاح آب آلوده به مواد رنگزا ارزیابی کرد. MOFهای پاسخگو به محرک انواع مختلفی از برهمکنشها را با آلایندههای محیطی تشکیل می دهند که شامل پیوندهای هیدروژنی، برهمکنشهای π - π ، برهمکنشهای الکترواستاتیکی، کمپلکس شدن و برهمکنشهای آب گریز است.

جدول ۱: استفاده از نانوکامپوزیت های MOF هوشمند پاسخگو به محرک برای اصلاح آلاینده های مواد رنگزا و محیط زیستی

Table 1: Application of stimuli-responsive MOF composites during environmental remediation

Analyte	Class of analyte	Matrix	Stimuli-responsive MOFs	Stimulus	Performance parameters	Reference
CO ₂ /N ₂ and SO ₂ /N ₂ gas separation	Gas	Gas	Light-responsive hierarchical metal organic frameworks constructed mixed matrix membranes	Light	CO ₂ (SO ₂)/N ₂ selectivity of 78(420)	(46)
Fluoroquinolones	Antibiotic	Water samples	pH/thermo dual-responsive microporous polymeric microspheres	pH and temperature	High recovery values (93.1–97.2%), a high enrichment factor (180), and good precision (RSD < 8%, n = 6)	(46)
Congo red	Dye	Wastewater	Microporous photoresponsive azobenzene dicarboxylate MOFs of Al ³⁺ (Al-AZB) and Zr ⁴⁺ (Zr-AZB)	Light	The maximum adsorption capacity of Al-AZB and Zr-AZB was 456.6 mg g ⁻¹ and 128.9 mg g ⁻¹ , respectively	(47)
Na ⁺ , k ⁺ and Li ⁺ ions	Monovalent metal ions	Water samples	Crosslinked poly(Nisopropylacrylamide-coacryloylamidobenzo-18-crown-6) functionalized MOF-808	Temperature	High adsorption capacity of 1.04 mmol g ⁻¹ and excellent selectivity up to 29.4 for Na ⁺ /Li ⁺ and 34.4 for K ⁺ /Li ⁺	(48)
Chromium (VI) ions	Heavy metal ions	Wastewater	Visible- light responsive PPynt@NH ₂ - MIL-125 nanocomposite	Light	99.02% Cr(VI) reduction	(49)
CO ₂ and N ₂	Gases	Air	UiO-66 frameworks with azobenzene functionalities	Light	High selectivity	(50)
Alkylphenols	Phytochemicals	Water	Thermo-responsive polymer PNIPAM tethered to Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @MOF coreshell magnetic microspheres	Temperature	High recoveries (78.7–104.3%) of alkylphenols	(50)
Methylene blue	Dye	Wastewater	Thermoresponsive ZIF-8 @PNIPAm-coMAA microgel composites	Temperature	High extraction efficiency	(51)

¹ Zhang

² Attapulgitte

Tetracycline	Antibiotic	Water	Temperature-responsive polymertethered Zr-porphyrin MOFs encapsulated carbon dot nano hybrids	Temperature	Removal efficiency for tetracycline was 90.93% in just 20 min	(43)
Fluoroquinolones	Antibiotic	Water samples	pH/thermo dual-responsive microporous polymeric microspheres	pH and temperature	High recovery values (93.1–97.2%), a high enrichment factor (180), and good precision (RSD < 8%, n = 6)	(52)
As(III) and As(V)	Heavy metal	Wastewater	magnetic zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8)	Magnetic field	Adsorption capacity was 30.87 and 17.51 mg g ⁻¹ , for As(III) and As(V), respectively	(53)
Fluoroquinolones	Antibiotics	Water	Core-shell titanium-based MOF functionalized magnetic microsphere	Magnetic field	Extraction recoveries in the range of 83.8–109.4% with the RSDs lower than 8.9%	(54)
Methyl orange	Dye	Wastewater	Zolitic imidazolate framework cobalt-derived ZIF-67	Light	more than 88% of MO is degraded within 1 h	(55)
Sulfamethoxazole	Antibiotic	Water	UiO-66-NH ₂ /Ag ₃ PO ₄ MOF-nanoparticle composites	Light	Adsorption capacity of 200 mg g ⁻¹	(42)
Tetracycline	Antibiotic	Water	MOFs composites based on TiO ₂ and MIL-53(Fe)	Light	Adsorption capacity of 287.18 mg g ⁻¹	(56)

در سال‌های اخیر بررسی‌های زیادی در مورد استفاده از MOF ها در طی تصفیه محیط‌زیست گزارش شده است. به عنوان مثال، اولادوی^۱ و همکاران (۱۸) استفاده از آب آلوده به مواد رنگزا با استفاده از نانوکامپوزیت‌های MOF را بررسی کرد. راجپوت^۲ و همکاران (۵۷) استفاده از MOF ها برای تصفیه فاضلاب مواد رنگزا را مورد بررسی قرار داد. از سوی دیگر، عبدالحمید و متیو (۵۷) یک بررسی جامع در مورد کاربردهای چندوجهی نانوکامپوزیت‌های سلولز-MOF از جمله تصفیه محیط‌زیست و مواد رنگزا منتشر نمودند. اکثر این پژوهش‌ها کاربرد MOF های پاسخگو به محرک‌ها را در برای تصفیه محیط‌زیست آلوده بررسی نمی‌کنند. مقالات نسبتاً کمی در منابع وجود دارد که کاربرد MOF های هوشمند را در تصفیه محیط‌زیست و حذف آلاینده‌های مواد رنگزا بررسی کرده باشد؛ بنابراین، این مقاله با کاوش در استفاده از MOF های هوشمند برای تصفیه فاضلاب و حذف آلاینده‌های مواد رنگزا، قصد دارد این شکاف تحقیقاتی را پر کند.

۲- کاربرد نانوکامپوزیت‌های MOF پاسخگو به محرک برای تصفیه محیط‌زیست

MOF های هوشمند پاسخگو به دما، نور و واکنش مغناطیسی توسط بسیاری از محققین برای تصفیه محیط‌زیست مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این بخش به طور کامل کاربرد MOF های هوشمند پاسخگو حرارتی، MOF های پاسخگو به نور و MOF های پاسخگو به مغناطیسی را برای حذف آلاینده‌های مواد رنگزا و زیست محیطی بررسی می‌کند.

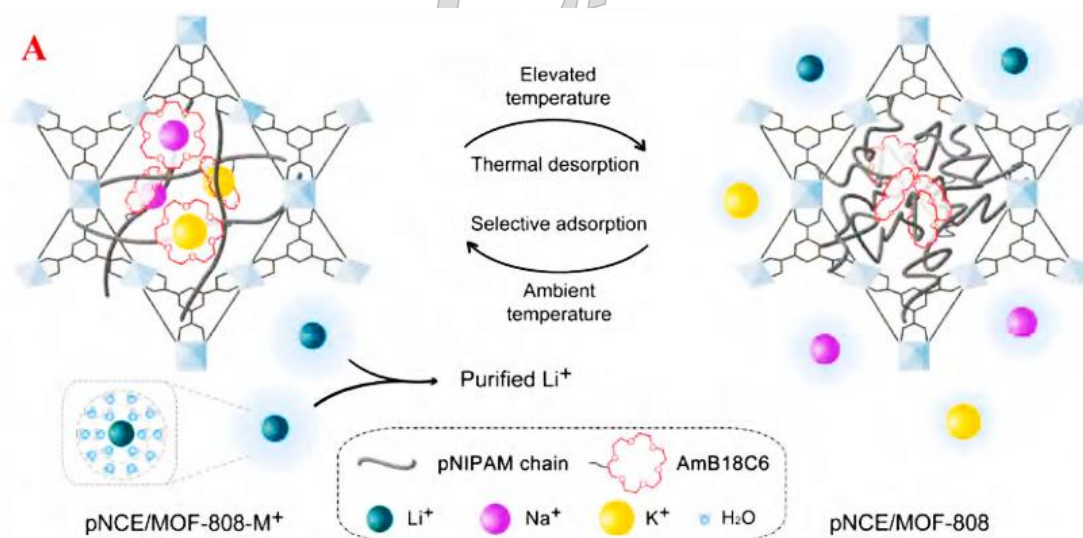
¹ Oladoye

² Rajput

۱-۲- نانوکامپوزیت‌های MOF پاسخگوی حرارتی

نانوکامپوزیت‌های MOF هوشمند پاسخگو به حرارت با ترکیب پلیمرهای پاسخگو به حرارت در ساختار آن‌ها ساخته می‌شوند (۵۶، ۵۷). وجود ترموپلیمرهای پاسخگو باعث می‌شوند که خواص فیزیکی و شیمیایی نانوکامپوزیت‌های MOF به شیوه‌ای کنترل شده و برگشت پذیر در پاسخ به تغییرات دما تغییر کند (۵۸). پلیمرهای پاسخگو به حرارت که معمولاً در ساختار نانوکامپوزیت‌های MOF محبوس می‌شوند را می‌توان به پلیمرهای دمای محلول بحرانی پایین (LCST) و دمای محلول بحرانی بالا^۱ (UCST) طبقه‌بندی کرد. دمای محلول بحرانی (CST) دمایی است که در آن جداسازی فاز اتفاق می‌افتد. پلیمرهای نوع LCST آب‌دوست هستند و در دمای کمتر از LCST خود با آب قابل امتزاج هستند در حالی که در دمای بالاتر از LCST خود آب‌گریز هستند (۵۹). از سوی دیگر، پلیمرهای نوع UCST در دماهای بالاتر از UCST خود آب‌دوست و در دمای زیر UCST خود آب‌گریز هستند (۴۳).

پلیمرهای پاسخگو به حرارت ترکیب شده با نانوکامپوزیت‌های MOF توسط برخی از محققین برای حذف آلاینده‌های مواد رنگزا و زیست محیطی استفاده شده است (جدول ۱). به‌عنوان مثال، ژانگ و همکاران (۴۸)، از پلی شبکه‌ای متقابل (N-isopropylacrylamide-co-) محیطی استفاده شده است (جدول ۱). عامل دار MOF-808 (pNCE/MOF-808) به عنوان یک جاذب انتخابی برای کاتیون‌ها در فاضلاب رنگی و حذف آلاینده‌های مواد رنگزا استفاده کرد (شکل ۱). حضور PNIPAM به جاذب با واکنش دما و کمپلکس benzo-18-crown-6 رنگی و حذف آلاینده‌های مواد رنگزا استفاده کرد (شکل ۱). جاذب pNCE/MOF-808 ترجیحاً می‌تواند به دلیل اثر تطابق اندازه، اثر کم‌آبی یون و ثابت پایداری مجموعه cation-benzo-18-crown-6، Na^+ و K^+ را جذب کند و Li^+ را در دمای محیط باقی بگذارد. در دمای محیط، زنجیره‌های PNIPAM به دلیل این که دما کمتر از LCST آن‌ها بود، آب‌دوست هستند و به دلیل تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی بین گروه‌های آمید و مولکول آب، ساختارهای سیم‌پیچ متورم داشتند. این امر باعث می‌شود که شبکه پلیمری شل شود و باعث می‌شود که مجموعه cation-benzo-18-crown-6 در معرض یون‌های فلزی قرار گیرد و در نتیجه جاذب را تسهیل کند. در مقابل، دماهای بالاتر از ۴۵ درجه سانتی‌گراد باعث تورم‌زدایی زنجیره‌های پلیمری شده و باعث می‌شود آن‌ها در حالت فروپاشی قرار بگیرند که باعث تغییر شکل مکان‌های جاذب شده و در نتیجه باعث افزایش دفع می‌شود.



شکل ۱: جذب انتخابی یون‌های فلزی تک‌ظرفیتی و دما باعث دفع در pNCE/MOF-808 برگشت‌پذیر حرارتی می‌شود (۴۸).

Figure 1: Selective adsorption of monovalent metal ions and temperature-triggered desorption in thermally reversible pNCE/MOF-808 (48)

نانوکامپوزیت‌های MOF و پلیمرهای واکنش‌گر حرارتی توسط برخی از محققان برای حذف آلاینده‌های مواد رنگزا و زیست محیطی استفاده شده‌اند. به‌عنوان مثال، آلگرتو^۳ و همکاران، از یک میکروژل MOF ZIF-8 و یک پلیمر PNIPAM پاسخگو به حرارت برای جذب ماده رنگزای متیلن آبی از فاضلاب استفاده کردند. آن‌ها متاکریلیک اسید را به عنوان یک مونومر در طول سنتز میکروژل ترکیب کردند.

¹ lower critical solution temperature

² upper critical solution temperature

³ Allegretto

حضور بخش‌های کربوکسیلیک اسید از متاکریلیک اسید باعث ایجاد هسته‌های ناهمگن محدود از طریق پیش‌غلظت پیش‌سازهای MOF در نانوکامپوزیت می‌شود. نانوکامپوزیت دارای ترکیبی هم‌افزایی از خاصیت پاسخگوی حرارتی از PNIPAM و تخلخل بالا از MOF بود. آن‌ها با موفقیت از میکروژل برای جذب متیلن آبی از فاضلاب استفاده کردند و ظرفیت جذب نسبتاً بالایی و همچنین گزینش پذیری بالایی به دست آوردند که به دلیل ماهیت بسیار متخلخل میکروژل مبتنی بر MOF و وجود منافذ تنظیم‌شده حرارتی آن بود. علاوه بر این، میکروژل را می‌توان به راحتی با تغییر شرایط دما بازیابی کرد. از مزایای MOF‌های پاسخگوی حرارتی ظرفیت جذب بالا و سرعت جذب و دفع سریع‌تر آن است. همچنین از معایب آن به محدودیت استفاده شرایط دمایی به دلیل پاسخگویی به حرارت اشاره کرد (۳۸).

۲-۲- نانوکامپوزیت‌های MOF پاسخگوی نوری

MOF‌های پاسخگو به نور دارای گونه‌های فعال نوری هستند که در ساختار خود تعبیه شده‌اند (۴۶، ۴۹، ۶۰). برخورد آن‌ها با نور دارای طول موج و شدت مناسب باعث ایجاد تغییراتی در خواص فیزیک و شیمیایی آن‌ها حذف آلاینده‌های مواد رنگزا و زیست محیطی می‌شود (۴۷). این تغییرات شامل برانگیختن الکترون‌ها از باندهای ظرفیت به باندهای رسانایی و همپاراش از سیس به ترانس و همچنین تغییرات در تخلخل، بافت یا ترکیب شیمیایی آن‌ها است (۴۲، ۵۵، ۵۶). برخی از محققان از این تحولات القاشده نوری MOF‌های پاسخگو به نور استفاده کرده و از آن‌ها برای توسعه جاذب‌های کارآمد و غشاهایی برای حذف آلاینده‌های مواد رنگزا و زیست محیطی استفاده کرده‌اند (جدول ۱).

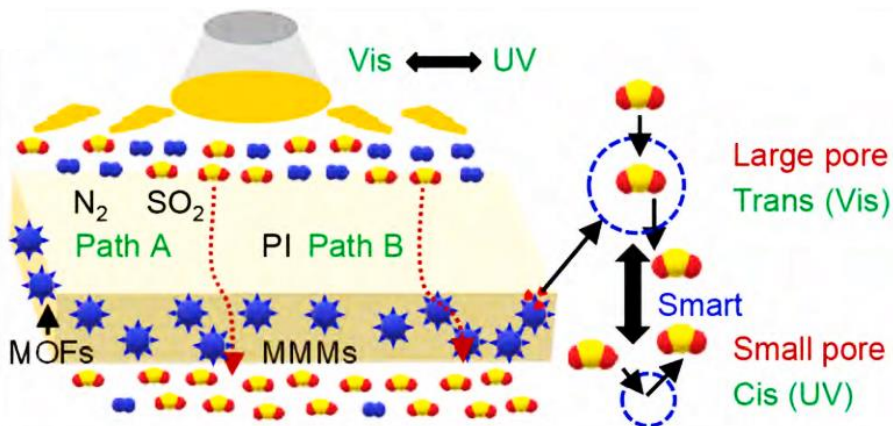
تاکنون، بسیاری از انواع مختلف MOF‌های پاسخگو به نور با موفقیت سنتز شده‌اند. به طور کلی می‌توان آن‌ها را در سه نسل دسته‌بندی کرد. MOF پاسخگو به نور نسل اول از مولکول مهمان پاسخگو به نور برای القای خاصیت پاسخگوی نور خود استفاده می‌کند. مثالی برای این MOF‌ها توسط یانی^۱ و همکاران ارائه شده است که از نور مرئی برای تحریک انتشار CO₂ استفاده کرد. برخلاف نسل اول، MOF‌های نسل دوم و نسل سوم که به نور پاسخ می‌دهند از پیوندهای پاسخگو به نور برای القای خاصیت پاسخگو به نور استفاده می‌کنند. در نسل دوم، قسمت پاسخگو به نور به داخل منافذ MOF بیرون زده است. یکی از نمونه‌های معروف این MOF توسط ژو^۲ و همکارانش با سنتز یک MOF-57 ایزورتیکولار پاسخگو به نور ارائه شد. نقطه ضعف استفاده از MOF پاسخگو به نور نسل اول و نسل دوم این است که منافذ آن‌ها توسط مولکول‌های مهمان یا سایر بخش‌ها اشغال شده است. هنگامی که به عنوان جاذب استفاده می‌شود، این به طور بالقوه کارایی آن‌ها را کاهش می‌دهد. در حالی که در نسل سوم، پیوند پاسخگو به نور به عنوان چارچوب استونی MOF عمل می‌کند. یک مزیت آشکار استفاده از MOF پاسخگو به نور نسل سوم وجود دارد: عدم وجود هر گونه مولکولی در منافذ آن. این باعث می‌شود که منافذ MOF پس از استفاده به عنوان جاذب کاملاً در دسترس باشد (۶۱).

غشاهای پاسخگو به نور توسط برخی از محققان برای تصفیه محیط‌زیست استفاده شده است. شین^۳ و همکاران (۴۶)، یک غشای ماتریس مخلوط متشکل از یک MOF پاسخگو به نور و ماتریس Matrimid 5218 سنتز کرد. MOF پاسخگو به نور با استفاده از Co(NO₃)₃·6H₂O به عنوان نمک فلزی و اسید 4,4'-azobenzenedicarboxylic از آن‌ها از غشاء مبتنی بر MOF پاسخگو به نور برای جداسازی گازها (CO₂، SO₂ و N₂) استفاده کردند (شکل ۲). نتایج تجربی نشان داد که غشای مبتنی بر MOF پاسخگو به نور دارای گزینشگری (SO₂/N₂) CO₂ نسبتاً بالایی است. اثر الک اندازه غشاء مبتنی بر MOF پاسخگو به نور با اندازه منافذ ۰٫۳۵ نانومتر، گزینشگری را افزایش داد، در حالی که گروه -N=N- تمایل بیشتری به مولکول‌های CO₂ به جای N₂ نشان داد. مکان‌های غشای ماتریس مخلوط به دلیل وجود بخش‌های آزو در ساختار آن، پاسخ‌دهی به نور را نشان دادند. گروه‌های آزو در غشاء، هنگامی که در معرض نور مرئی قرار می‌گیرند، دارای یک پیکربندی ترانس بودند که مکان‌ها را گسترش می‌داد و در نتیجه نفوذپذیری SO₂ و CO₂ را افزایش می‌داد. از سوی دیگر، بخش‌های آزو هنگام تابش اشعه ماوراءبنفش یک پیکربندی cis به خود گرفتند و این باعث کاهش قابل توجهی در اندازه منافذ غشاء و در نتیجه کاهش نفوذپذیری گازها شد (۴۶، ۶۲).

¹ Yanai

² Zhou

³ Xin



شکل ۲: چارچوب‌های آلی فلزی سلسله مراتبی پاسخگو به نور هوشمند، غشاهای ماتریس مخلوط را برای جداسازی گاز کارآمد ساخته‌اند (۴۶).
Figure 2: Smart light-responsive hierarchical metal organic frameworks constructed mixed matrix membranes for efficient gas separation. (46).

در مثال دیگری، خو^۱ و همکاران (۴۲)، نانوکامپوزیت‌های MOF $UiO-66-NH_2/Ag_3PO_4$ را سنتز کرد و با موفقیت از آن‌ها به عنوان جاذب سولفامتوکسازول در فاضلاب رنگی استفاده کرد (شکل ۳). حضور نانوذرات Ag_3PO_4 در جاذب به آن‌ها پاسخ‌دهی به نور می‌دهد. تبیین ساختاری نانوکامپوزیت $UiO-66-NH_2/Ag_3PO_4$ با استفاده از آنالیزهای XPS، FT-IR، XRD، TGA، SEM، TEM و BET انجام شد. نتایج تجربی نشان داد که جذب عمدتاً به دلیل برهمکنش الکترواستاتیکی بین سولفامتوکسازول آنیونی و یون‌های Ag^+ از Ag_3PO_4 و به خوبی کمپلکس بین گروه‌های NH_2^- از سولفامتوکسازول و یون‌های Ag^+ است. هنگامی که از این نانوکامپوزیت به عنوان جاذب استفاده کردند، آن‌ها ظرفیت جذب نسبتاً بالایی (200 mg g^{-1}) برای سولفامتوکسازول به دست آوردند. تابش نانوکامپوزیت $UiO-66-NH_2/Ag_3PO_4$ با نور مرئی باعث تحریک عکس نانوذرات Ag_3PO_4 شد و این منجر به شکافتن مولکول‌های آب شد. در طی تقسیم عکس مولکول‌های آب، Ag^+ به طور هم‌زمان به Ag^0 کاهش یافت. این تبدیل Ag^+ به Ag^0 باعث تضعیف برهمکنش‌های الکترواستاتیکی بین سولفامتوکسازول آنیونی و یون‌های نقره در نانوکامپوزیت شد. در نتیجه دفع نوری سولفامتوکسازول از نانوکامپوزیت $UiO-66-NH_2/Ag_3PO_4$ رخ داد. انتشار سولفامتوکسازول از نانوکامپوزیت غنی شده $UiO-66-NH_2/Ag_3PO_4$ بدون حلال و در نتیجه سازگار با محیط‌زیست بود (۴۶).

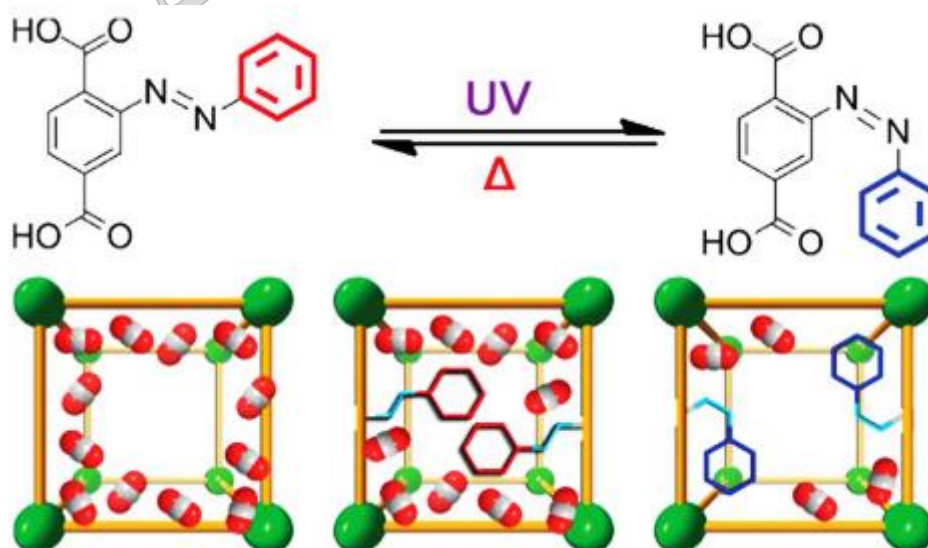


شکل ۳: نمودار طرح‌واره سنتز نانوکامپوزیت‌های MOF NP $UiO-66-NH_2/Ag_3PO_4$ و مکانیسم جذب و دفع آن‌ها برای حذف آلاینده‌های مواد رنگار و زیست محیطی (۴۲).
Figure 3: The schematic diagram of the synthesis of $UiO-66-NH_2/Ag_3PO_4$ MOF NP composites and their adsorption-desorption mechanism. (42)

در پژوهش دیگری، ژانگ و همکاران (۵۶)، از یک فرآیند حلال گرمایی تک مرحله‌ای برای سنتز یک نانوکامپوزیت MIL-53(Fe)@TiO₂ که به نور پاسخگو است استفاده کرد و از آن برای تصفیه تتراسایکلین در فاضلاب رنگی استفاده کرد. نتایج تجربی نشان داد که نانوکامپوزیت MIL-53(Fe)@TiO₂ سنتز شده دارای ظرفیت جذب افزایش یافته برای تتراسایکلین در هنگام تابش نور مرئی است. جذب تتراسایکلین در نانوکامپوزیت MIL-53(Fe)@TiO₂ عمدتاً از طریق برهم کنش π-π رخ داده است. آن‌ها ظرفیت جذب نسبتاً بالایی در شرایط بهینه به دست آوردند. وجود Ti در نانوکامپوزیت دلیل پاسخگویی به نور بود. تابش نانوکامپوزیت غنی شده با الکترون‌های برانگیخته با نور مرئی (-e) در باند ظرفیت (VB) نانوکامپوزیت به نوار هدایت (CB) باعث ایجاد حفره‌های (+h) در VB شد. در نتیجه، +h با H₂O واکنش نشان داد تا رادیکال‌های •OH و •O₂⁻ همان‌طور که در واکنش‌های ۱ تا ۵ نشان داده شده است، تولید کند. در طول تجزیه عکس تتراسایکلین، n-n هتروجانکشن تشکیل شد و این فرآیند تجزیه را افزایش داد زیرا از نوترکیبی حامل‌های فوتوژنیک جلوگیری کرد.



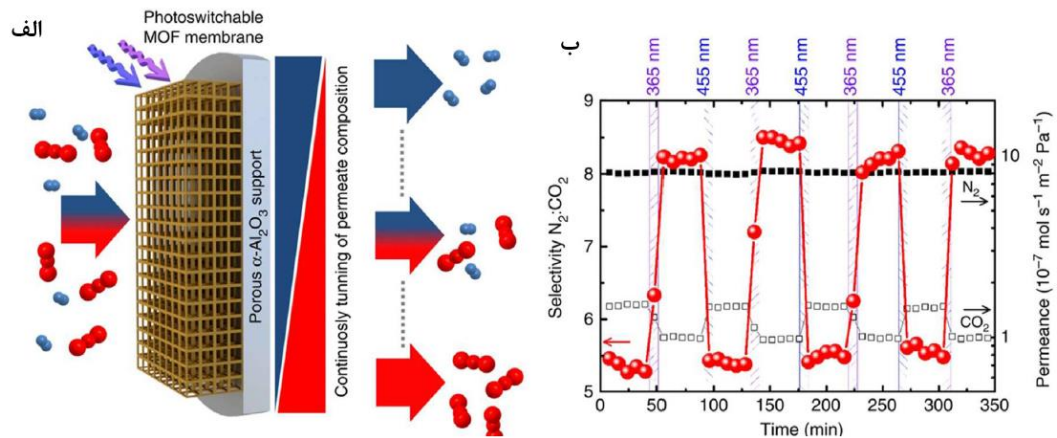
به منظور مقایسه کارایی نانوکامپوزیت چارچوب فلزی-آلی هوشمند در حذف آلاینده‌های مواد رنگزا با سایر آلاینده‌ها نظیر گازهای آلاینده، اثر همپاراش تصویری پیوند بر ظرفیت جذب CO₂ برای اولین بار توسط ژو^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۲ مورد مطالعه قرار گرفت (۶۳). در آن کار، یک MOF قابل تغییر عکس، PCN-123، با ترکیب گروه جانبی AB به ۲- (فنیل دیازنیل) ترفتالات به عنوان پیوند (شکل ۴) سنتز شد. پس از ۱ ساعت تابش اشعه ماوراءبنفش، ظرفیت جذب PCN-123 CO₂ از ۲۲٫۹ به ۱۶٫۸ سانتی‌متر مکعب بر گرم کاهش یافت و سپس با اندازه‌گیری مجدد به ۱۰٫۵ سانتی‌متر مکعب بر گرم کاهش یافت که نشان‌دهنده کاهش ۵۳٫۹ درصدی در جذب CO₂ است. چنین کاهش قابل توجهی در جذب CO₂ به تغییر ساختاری ناشی از عکس واحدهای آزوبنزن در منافذ MOF نسبت داده شد. ظرفیت جذب CO₂ می‌تواند با گرمایش حرارتی به ۱۳٫۳٪ بیشتر از حالت اولیه برگردد که ناشی از افزایش محتوای ترانس و حذف حلال با گرم کردن است. علاوه بر این، چرخه دوم تابش اشعه ماوراءبنفش ۴۶٫۲٪ کاهش ظرفیت CO₂ را به دست آورد (۶۳).



شکل ۴: ایزومریزاسیون ترانس به سیس پیوند PCN-123 (PCN نشان‌دهنده شبکه‌های هم‌آرایی متخلخل) ناشی از تابش UV و ایزومریزاسیون سیس به ترانس ناشی از عملیات حرارتی. تصویر طرح‌واره که جذب CO₂ پیشنهادی را در PCN-123 cis و PCN-123 trans نشان می‌دهد. (۶۳)
Figure 4: Trans-to-cis isomerization of the ligand of PCN-123 (PCN represents porous coordination networks) induced by UV irradiation and the cis-to-trans isomerization induced by heat treatment. Schematic illustration showing the suggested CO₂ uptake in MOF-5, PCN-123

¹ Zhou

جداسازی غشایی قابل تعویض با گزینش پذیری مولکولی قابل تنظیم و کنترل از راه دور توسط یک غشای MOF در مخلوط $N_2:CO_2$ در شکل ۵ نشان داده شده است. نفوذ N_2 و CO_2 به ترتیب به صورت مربع های جامد سیاه و مربع های باز سیاه با مقیاس لگاریتمی در سمت راست نشان داده شده است (۵۸). به طور کلی، ظرفیت جذب CO_2 جاذب جامد وابسته به فعل و انفعالات فیزیکی و شیمیایی بین نانوحفره ها یا مکان های فعال جهت جذب مولکول های CO_2 است. در گزارش های اخیر جاذب های MOF پاسخگو به نور برای جذب CO_2 مناسب هستند. طول موج نور اثر تعدیل کننده متفاوتی بر روی جذب مولکول های مختلف گاز دارد لذا انتخاب پذیری CO_2 می تواند پس از تغییر ایزومریزاسیون ترانس/سیس چارچوب فلزی-آلی ناشی از نور تغییر کند (۵۸).



شکل ۵: الف) جداسازی غشایی قابل تعویض. تصویر از گزینش پذیری مولکولی قابل تنظیم و کنترل از راه دور توسط یک غشای MOF پاسخگو به نور، جداسازی مخلوط $N_2:CO_2$ نفوذ N_2 و CO_2 به ترتیب به صورت مربع های جامد سیاه و مربع های باز سیاه با مقیاس لگاریتمی در سمت راست نشان داده شده است (۶۳).

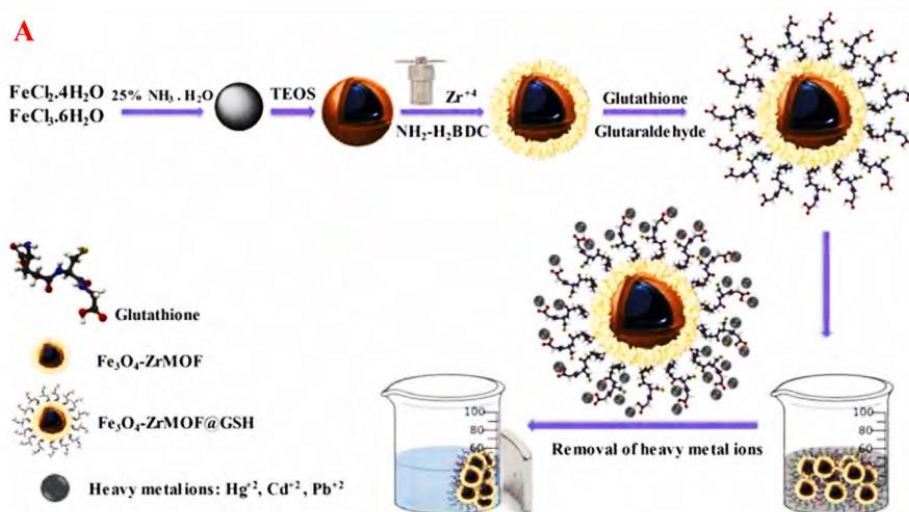
Figure 5: a) Switchable membrane separation. Schematic illustration of tunable, remote-controllable molecular selectivity by a photoswitchable MOF membrane, b) The separation of $N_2:CO_2$ mixtures. The permeances of N_2 and CO_2 are shown as black solid squares and black open squares, respectively, with the logarithmic scale on the right-hand side (58).

MOFها به دلیل ویژگی های ساختاری ذاتی شان که شامل سطح بزرگ و ساختار متخلخل و ترکیبی قابل تنظیم بین گره های فلزی و پیوندهای آلی می شود، در فوتوکاتالیز مزایای زیادی دارند (۶۴). این MOFها دارای دقت بالا، جذب بسیار بالا و بازیافت پذیری هستند (۶۵). از معایب این MOFها می توان به روش مصنوعی طولانی و تهدیدات زیست محیطی ناشی از برخی از حلال های آلی مورد استفاده در طول سنتز آن ها اشاره کرد (۶۶).

۲-۳- نانوکامپوزیت های MOF پاسخگوی مغناطیسی

ساخت MOFهای پاسخگو به مغناطیس می توانند به طور مؤثر برای حذف آلاینده های مواد رنگزا و زیست محیطی استفاده شوند (جدول ۱). MOFهای پاسخگو به مغناطیسی غنی شده را می توان به راحتی پس از فرآیند اصلاح با اعمال میدان مغناطیسی خارجی از نمونه انبوه بازیابی کرد (۶۴)؛ بنابراین، قابلیت بازیافت MOFهای پاسخگو به مغناطیسی پس از استفاده، ویژگی اصلی آن هاست که توجه برخی از محققان را در طول تصفیه محیطی به خود جلب کرده است. تعداد زیادی از فعل و انفعالات بین MOFهای واکنش دهنده مغناطیسی و آلاینده ها در طول تصفیه محیطی رخ می دهد. این ها شامل پیوندهای هیدروژنی، برهمکنش های $\pi-\pi$ ، برهمکنش های آب گریز و برهمکنش های الکترواستاتیکی و همچنین کمپلکس شدن هستند (۵۲، ۵۳).

برخی از محققان از MOF‌های واکنش‌دهنده مغناطیسی برای جداسازی فلزات سنگین از محیط‌های آلوده و رنگی استفاده کرده‌اند. به‌عنوان مثال، راغب^۱ و همکاران (۶۷)، یک جاذب را با تثبیت تری‌پتید گلوکوتائین بر روی سطح یک MOF مغناطیسی (Fe_3O_4 -ZrMOF@GSH) سنتز کرد و از آن برای حذف جذبی $\text{Hg}(\text{II})$ ، $\text{Cd}(\text{II})$ و $\text{Pb}(\text{II})$ فاضلاب رنگی استفاده کرد (شکل ۶). آن‌ها خواص جاذب را با استفاده از آنالیز EDX، XRD، TEM، SEM، FT-IR و BET مشخص کردند. نتایج نشان داد که جاذب دارای سطح نسبتاً بالایی برای جذب یون‌های فلزات سنگین است. در نتیجه، آن‌ها ظرفیت جذب نسبتاً بالایی را برای جیوه (II)، کادمیوم (II) و سرب (II) به دست آوردند که به ترتیب 431 mg g^{-1} ، 393 mg g^{-1} و 397 mg g^{-1} بود. ایزوترم و سینتیک جذب برای جذب این یون‌های فلزات سنگین در Fe_3O_4 -ZrMOF@GSH به ترتیب با مدل لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم به خوبی توصیف شد. بازیابی استخراج برای این یون‌های فلزات سنگین نیز نسبتاً بالا بود و آن‌ها از ۹۵٪ تا ۹۸٪ متغیر بودند. جاذب Fe_3O_4 -ZrMOF@GSH قابل بازیافت بود که با جذب بیش از ۸۰ درصد از فلزات سنگین پس از ۱۰ چرخه بازسازی مشهود است. بازیابی جاذب Fe_3O_4 -ZrMOF@GSH با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی تسهیل شد. ظرفیت جذب بالای به دست آمده پس از ۱۰ چرخه جذب/واحد، نشان‌دهنده پتانسیل بزرگ بازیافت جاذب Fe_3O_4 -ZrMOF@GSH بود (۶۷).



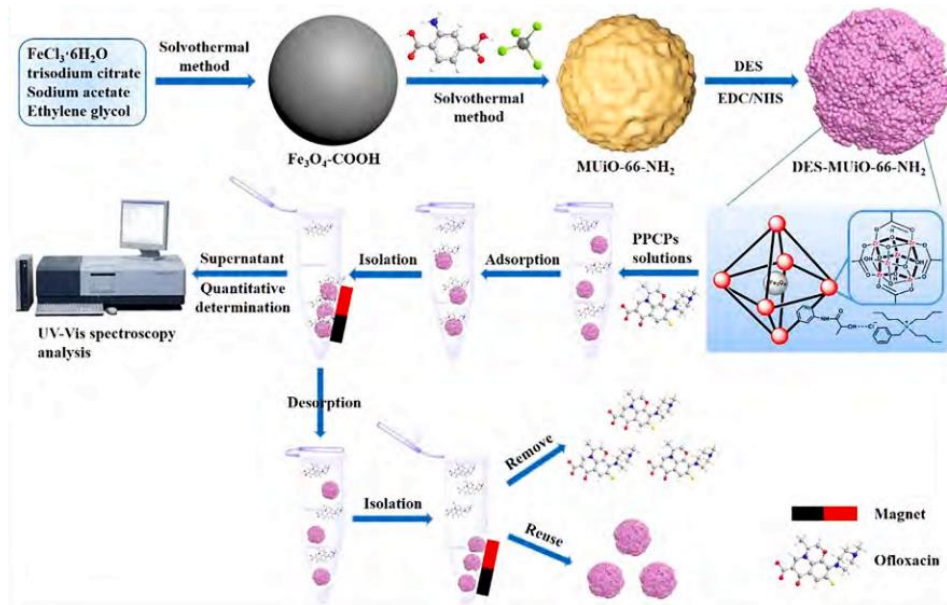
شکل ۶: سنتز Fe_3O_4 -ZrMOF@GSH و کاربرد آن در جذب فلزات سنگین از نمونه‌های آب‌های رنگی (۶۷).

Figure 6: Synthesis of Fe_3O_4 -ZrMOF@GSH and its application during adsorption of heavy metals from colored water samples (67).

در مطالعه دیگری، وی^۲ و همکاران (۴۴)، یک نانوکامپوزیت چارچوب فلزی آلی مبتنی بر حلال فرا زود گداز (DES) پاسخگوی مغناطیسی (DES-MUiO-66-NH_2) را سنتز کرد و با موفقیت از آن به عنوان جاذب برای داروها و محصولات مراقبت شخصی (PPCPs) استفاده کرد (شکل ۷). جذب و سینتیک را می‌توان با استفاده از مدل ایزوترم لانگمویر و مدل سینتیک شبه مرتبه دوم به خوبی توصیف کرد. آن‌ها از دو PPCP، یعنی افلوکساسین و مفنمیک اسید، به عنوان آنالیت مدل استفاده کردند. تحت شرایط بهینه، آن‌ها ظرفیت جذب نسبتاً بالایی به ترتیب 9760 mg g^{-1} و 2279 mg g^{-1} برای افلوکساسین و مفنمیک اسید به دست آوردند. نتایج تجربی نشان داد که جذب PPCP‌ها از طریق برهمکنش الکترواستاتیکی π - π ، پیوند هیدروژنی، چنگالش و برهم‌کنش آب‌گریز بود. حضور گروه‌های NH_2 تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین PPCPs و جاذب DES-MUiO-66-NH_2 را تسهیل کرد. از سوی دیگر، مراکز فلزی باردار، جذب PPCPs را از طریق کیلاسیون و برهمکنش‌های الکترواستاتیکی تسهیل کردند. DES-MUiO-66-NH_2 غنی‌شده را می‌توان به راحتی از نمونه انبوه از طریق اعمال میدان مغناطیسی خارجی بازیابی کرد. با این حال، استفاده از دمای بالا در طول سنتز آن، سازگاری با محیط‌زیست آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد (۴۴).

¹ Ragheb

² Wei



شکل ۷: ساخت جاذب‌های DES-MUIO-66-NH₂ و کاربرد آن‌ها در PPCP های جذب انتخابی (۴۴).

Figure 7: Fabrication of DES-MUIO-66-NH₂ adsorbents and their application in selective adsorption PPCPs (44).

این MOF ها را می‌توان با استفاده از آهنربا از محلول آبی یا خاک مخلوط جدا و بازیابی کرد و همچنین دارای انتخاب پذیری بالا، پراکندگی خوب و استفاده مجدد چندگانه است و مطابق با مفهوم سبز است (۶۸). همچنین دارای ظرفیت زیاد، هزینه کم، حذف سریع و جداسازی آسان فاز جامد هستند (۶۹). استفاده از اتصال دهنده‌های کوتاه امکان اتصال مغناطیسی بزرگ بین مراکز فلزی را فراهم می‌کند، اما امکان تخلخل را محدود می‌کند، در حالی که ترکیب با سایر واحدهای بزرگ‌تر که تخلخل ایجاد می‌کنند، ابعاد چارچوب را (از نظر مغناطیسی) کاهش می‌دهد، در نتیجه مقادیر دمای بحرانی پایینی دارد اما بیشترین محدودیت در پایداری آن‌ها است. در نهایت، استفاده از پیوندهای فلزی راحت‌ترین روش برای تهیه MOF های مغناطیسی با دمای بحرانی بالا به نظر می‌رسد، اگرچه تعداد محدودی از پیوندهای فلزی قادر به ترویج تبادل مغناطیسی وجود دارد (۷۰).

۳- نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت MOF هوشمند پاسخگو به محرک‌ها، جاذب‌های همه‌کاره ای برای حذف آلاینده‌های مواد رنگزا و زیست محیطی هستند. این ترکیبات جدید با موفقیت توسط پژوهشگران برای جذب آلاینده‌های مواد رنگزا و محیطی و همچنین در سامانه‌های غشایی به کار گرفته شده‌اند. نانوکامپوزیت‌های هوشمند MOF دارای خواص فیزیکی و شیمیایی قابل تنظیم هستند که در واکنش به محرک‌هایی مانند دما، نور و میدان‌های مغناطیسی برای تصفیه محیط‌زیست به شیوه‌ای کنترل شده تغییر می‌کنند. استفاده از آن‌ها در طول مطالعات جذب با ظرفیت‌های جذب بالا مشخص شده است و این را می‌توان به ماهیت بسیار متخلخل MOF های موجود در نانوکامپوزیت‌ها نسبت داد. همچنین تشکیل سامانه‌های غشایی هوشمند با اندازه منافذ قابل تنظیم توسط محرک را فعال کرده‌اند. وجود قسمت‌های پاسخ‌دهنده به محرک‌ها در نانوکامپوزیت‌های MOF همچنین سبزی جاذب‌ها را از طریق ایجاد دفع بدون حلال افزایش می‌دهد؛ بنابراین، استفاده از حلال‌های آلی زمانی به حداقل می‌رسد که MOF های پاسخ‌دهنده به محرک‌ها به عنوان جاذب برای تصفیه محیط‌زیست استفاده شوند. این ویژگی‌های جاذب MOF های پاسخ‌دهنده به محرک‌ها، علایق بسیاری از محققین را برای تصفیه محیط‌زیست جلب کرد.

استفاده از MOF های هوشمند پاسخگو به محرک‌ها حذف آلاینده‌های مواد رنگزا و زیست محیطی با چالش‌های زیادی همراه است. به‌عنوان مثال، برخی از MOF های هوشمند پاسخگو به محرک‌ها فاقد ثبات در آب هستند و نمی‌توانند شرایط شیمیایی سخت ایجاد شده توسط حضور آلاینده‌ها در محیط را تحمل کنند. فعل‌وانفعالات بین فلزات و پیوندهای آلی در MOFs به‌طور کلی ضعیف است. در نتیجه، برخی از MOF های پاسخگو به محرک‌ها می‌توانند هنگام قرار گرفتن در معرض رطوبت، آب زیادی را جذب کنند و این باعث فروپاشی ساختار آن‌ها می‌شود که منجر به کاهش قابل توجهی در ظرفیت جذب آن‌ها می‌شود. پایداری یک MOF را می‌توان با استفاده از مراکز فلزی با حالت‌های اکسیداسیون بالاتر در طول ساخت آن افزایش داد؛ بنابراین، تلاش‌های تحقیقاتی باید به سمت توسعه MOF های پایدارتر از طریق ادغام فلزات با حالت اکسیداسیون بالاتر در ساختار آن‌ها هدایت شود. چالش دیگر این است که ساخت MOF های پاسخگو به محرک‌ها اغلب شامل استفاده از روش‌های مصنوعی پیچیده است که گاهی اوقات شامل استفاده از حلال‌های آلی می‌شود.

چنین رویه‌های پیچیده‌ای مانع تجاری‌سازی MOF‌های پاسخ‌دهنده به محرک‌ها برای حذف آلاینده‌های مواد رنگزا و زیست محیطی می‌شوند، زیرا این امر منجر به هزینه‌های تولید بالاتر می‌شود. استفاده از حلال‌های آلی در طول سنتز MOF‌های پاسخ‌دهنده به محرک‌ها باعث می‌شود که از نظر محیطی جذابیت کمتری به عنوان جاذب داشته باشند. علاوه بر این، پیوندهای آلی مورد استفاده در طول سنتز MOF‌های هوشمند پاسخگو به محرک اغلب گران هستند.

سنتز نانوکامپوزیت‌های MOF هوشمند پاسخگو به محرک‌ها شامل استفاده از پیوندهای آلی، یون‌ها یا خوشه‌های فلزات واسطه و مواد فعال محرک است. پیوندهای آلی که در طول ساخت آن‌ها استفاده می‌شود، معمولاً از صنایع پتروشیمی مشتق می‌شوند. این پیوندهای آلی غیرقابل تجزیه زیستی و معمولاً برای محیط‌زیست سمی هستند؛ بنابراین، تلاش‌های تحقیقاتی باید به سمت ساخت MOF‌های پاسخ‌دهنده به محرک‌ها با استفاده از پیوندهای جایگزین مانند مولکول‌های زیستی مانند پلی‌ساکاریدها هدایت شود. ادغام مولکول‌های زیستی در ساختارهای MOF‌های پاسخ‌دهنده به محرک‌ها، به آن‌ها قابلیت تجزیه زیستی و همچنین بخش‌های عملکردی اضافی را می‌دهد که حذف جذبی آلاینده‌ها از محیط را تسهیل می‌کند. ساخت MOF‌های هوشمند پاسخگو به محرک معمولاً شامل استفاده از فلزات سنگین به عنوان مراکز هم‌آرایی است. وجود فلزات سنگین در ساختار آن‌ها باعث می‌شود که MOF‌های پاسخگو به محرک‌ها ردپای محیطی نسبتاً بزرگی داشته باشند زیرا بیشتر این فلزات برای موجودات زنده سمی هستند؛ بنابراین، انتخاب یون‌های فلزی در طول ساخت MOF‌های هوشمند پاسخگو به محرک باید با دقت انجام شود تا در صورت امکان از یون‌های سمی کمتری استفاده شود.

MOF‌های هوشمند پاسخگو به محرک‌ها را می‌توان به راحتی از نمونه‌های محیطی با تغییر شرایط محرک‌ها بازیابی کرد. با این حال، برخی به ناچار به محیط‌زیست راه پیدا می‌کنند. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، برخی از MOF‌های پاسخگو به محرک برای محیط‌زیست سمی هستند؛ بنابراین، محققان باید تلاش‌های دیوانه‌واری برای ایجاد راه‌های مناسب و ایمن‌تر برای دفع MOF‌های پاسخ‌دهنده به محرک‌ها پس از استفاده انجام دهند. این امر به جلوگیری از تخلیه پلیمرهای پاسخگو به محرک در محیط کمک زیادی می‌کند. به علاوه، حداکثر محدودیت‌های مجاز MOF‌های پاسخ‌دهنده به محرک‌ها در محیط، در مقالات وجود ندارد. این یکی دیگر از شکاف‌های تحقیقاتی است که باید توسط محققان برای مطالعات آتی بررسی شود. مقدار MOF‌های پاسخگو به محرک‌های مورد استفاده برای حذف آلاینده‌های مواد رنگزا و زیست محیطی را می‌توان با بهبود گزینش پذیری آن‌ها افزایش داد. یکی از راه‌های بهبود گزینش پذیری MOF‌های پاسخ‌دهنده به محرک، از طریق ادغام پلیمرهای حک‌شده مولکولی در ساختار آن‌ها است. این منجر به تشکیل MOF‌های هوشمند پاسخگو به محرک‌ها با حفره‌های شناسایی خاص برای آلاینده‌های خاص در محیط می‌شود و در نتیجه انتخاب پذیری را افزایش می‌دهد؛ بنابراین، محققان باید در تلاش‌های آینده‌شان، استفاده از MOF‌های حک‌شده مولکولی پاسخ‌دهنده به محرک‌ها را برای حذف آلاینده‌های مواد رنگزا و زیست محیطی بررسی کنند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت پژوهشگاه رنگ تشکر و قدردانی می‌نمایند.

تعارض منافع

در این مقاله هیچ‌گونه تعارض منافی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

مراجع

1. Peng XX, Gai S, Cheng K, Yang F. Roles of humic substances redox activity on environmental remediation. *J Hazard Mater.* 2022;435:129070. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129070>
2. Qu J, Shi J, Wang Y, Tong H, Zhu Y, Xu L, et al. Applications of functionalized magnetic biochar in environmental remediation: A review. *J Hazard Mater.* 2022;434:128841. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128841>
3. Tang F, Yu H, Yassin Hussain Abdalkarim S, Sun J, Fan X, Li Y, et al. Green acid-free hydrolysis of wasted pomelo peel to produce carboxylated cellulose nanofibers with super absorption/flocculation ability for environmental remediation materials. *Chem Eng J.* 2020;395:125070. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125070>
4. Xu H, Jia Y, Sun Z, Su J, Liu QS, Zhou Q, et al. Environmental pollution, a hidden culprit for health issues. *Eco-Environment Heal.* 2022;1(1):31–45. doi:<https://doi.org/10.1016/j.eehl.2022.04.003>
5. Wang F, Wang R, He Z. The impact of environmental pollution and green finance on the high-quality development of energy based on spatial Dubin model. *Resour Policy.* 2021;74:102451. doi:<https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2021.102451>

6. Liu W, Xu Y, Fan D, Li Y, Shao XF, Zheng J. Alleviating corporate environmental pollution threats toward public health and safety: The role of smart city and artificial intelligence. *Saf Sci.* 2021;143:105433. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ssci.2021.105433>
7. Jabbar KQ, Barzinjy AA, Hamad SM. Iron oxide nanoparticles: Preparation methods, functions, adsorption and coagulation/flocculation in wastewater treatment. *Environ Nanotechnology, Monit Manag.* 2022;17:100661. doi:<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100661>
8. Badawi AK, Zaher K. Hybrid treatment system for real textile wastewater remediation based on coagulation/flocculation, adsorption and filtration processes: Performance and economic evaluation. *J Water Process Eng.* 2021;40:101963. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101963>
9. Kundu S, Karak N. Polymeric photocatalytic membrane: An emerging solution for environmental remediation. *Chem Eng J.* 2022;438:135575. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135575>
10. Liu Q, Luo Y, Shi J. Reagent elution combined with positive pressure filtration: A zero-discharge method for cyanide tailings remediation. *J Environ Sci.* 2022;113:376–84. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.06.028>
11. Xiao H, Low ZX, Gore DB, Kumar R, Asadnia M, Zhong Z. Porous metal–organic framework-based filters: Synthesis methods and applications for environmental remediation. *Chem Eng J.* 2022;430:133160. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133160>
12. Musarurwa H, Tavengwa NT. Application of carboxymethyl polysaccharides as bio-sorbents for the sequestration of heavy metals in aquatic environments. *Carbohydr Polym.* 2020;237:116142. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116142>
13. Zhang N, Ishag A, Li Y, Wang H, Guo H, Mei P, et al. Recent investigations and progress in environmental remediation by using covalent organic framework-based adsorption method: A review. *J Clean Prod.* 2020;277:123360. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123360>
14. Musarurwa H, Tavengwa NT. Sustainable extraction of pesticides in food and environmental samples using emerging green adsorbents. *Sustain Chem Pharm.* 2021;24:100545. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100545>
15. Uriakhil MA, Sidnell T, De Castro Fernández A, Lee J, Ross I, Bussemaker M. Per- and poly-fluoroalkyl substance remediation from soil and sorbents: A review of adsorption behaviour and ultrasonic treatment. *Chemosphere.* 2021;282:131025. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131025>
16. Qi X, Yin H, Zhu M, Yu X, Shao P, Dang Z. MgO-loaded nitrogen and phosphorus self-doped biochar: High-efficient adsorption of aquatic Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ and its remediation efficiency on heavy metal contaminated soil. *Chemosphere.* 2022;294:133733. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133733>
17. Navaie Diva T. Various Adsorbents for Removal of Rhodamine B Dye: A Review. *J Stud Color World.* 2023;12(4):387–404. [In Persian]. doi: 20.1001.1.22517278.1401.12.4.6.7
18. Oladoye PO, Adegboyega SA, Giwa ARA. Remediation potentials of composite metal-organic frameworks (MOFs) for dyes as water contaminants: A comprehensive review of recent literatures. *Environ Nanotechnology, Monit Manag.* 2021;16:100568. doi:<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100568>
19. Pourebrahimi S, Pirooz M. Functionalized covalent triazine frameworks as promising platforms for environmental remediation: A review. *Clean Chem Eng.* 2022;2:100012. doi:<https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100012>
20. Rai PK. Novel adsorbents in remediation of hazardous environmental pollutants: Progress, selectivity, and sustainability prospects. *Clean Mater.* 2022;3:100054. doi:<https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100054>
21. He Y, Wang Y, Shi J, Lu X, Liu Q, Liu Y, et al. Incorporating metal–organic frameworks into substrates for environmental applications. *Chem Eng J.* 2022;446:136866. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136866>
22. Qi X, Tong X, Pan W, Zeng Q, You S, Shen J. Recent advances in polysaccharide-based adsorbents for wastewater treatment. *J Clean Prod.* 2021;315:128221. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128221>
23. Musarurwa H, Tavengwa NT. Application of polysaccharide-based metal organic framework membranes in separation science. *Carbohydr Polym.* 2022;275:118743. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118743>
24. Jian N, Dai Y, Wang Y, Qi F, Li S, Wu Y. Preparation of polydopamine nanofibers mat as a recyclable and efficient adsorbent for simultaneous adsorption of multiple tetracyclines in water. *J Clean Prod.* 2021;320:128875.

- doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128875
25. Musarurwa H, Tawanda Tavengwa N. Extraction and electrochemical sensing of pesticides in food and environmental samples by use of polydopamine-based materials. *Chemosphere*. 2021;266:129222. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129222
 26. Orta M del M, Martín J, Santos JL, Aparicio I, Medina-Carrasco S, Alonso E. Biopolymer-clay nanocomposites as novel and ecofriendly adsorbents for environmental remediation. *Appl Clay Sci*. 2020;198:105838. doi:https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105838
 27. Musarurwa H, Chimuka L, Tavengwa NT. Metal organic framework-based magnetic solid phase extraction of pesticides in complex matrices. *Microchem J*. 2021;171:106907. doi:https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106907
 28. Najafi M, Abednatanzi S, Gohari Derakhshandeh P, Mollarasouli F, Bahrani S, Behbahani ES, et al. Metal-organic and covalent organic frameworks for the remediation of aqueous dye solutions: Adsorptive, catalytic and extractive processes. *Coord Chem Rev*. 2022;454:214332. doi:https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214332
 29. Sadiq AC, Olasupo A, Rahim NY, Ngah WSW, Suah FBM. Comparative removal of malachite green dye from aqueous solution using deep eutectic solvents modified magnetic chitosan nanoparticles and modified protonated chitosan beads. *J Environ Chem Eng*. 2021;9(5):106281. doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106281
 30. Heydari M, Gharagozlou M, Ghahari M. An Overview of the Types of Edible Metal Organic Framework (MOF) Nanostructures as Biocompatible and Efficient Dye Adsorbent. *J Stud Color World*. 2020;9(4):29–41. [In Persian]. dor: 20.1001.1.22517278.1398.9.4.5.5
 31. Daglar H, Altintas C, Erucar I, Heidari G, Zare EN, Moradi O, et al. Metal-organic framework-based materials for the abatement of air pollution and decontamination of wastewater. *Chemosphere*. 2022;303:135082. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135082
 32. Peng H, Xiong W, Yang Z, Xu Z, Cao J, Jia M, et al. Advanced MOFs@aerogel composites: Construction and application towards environmental remediation. *J Hazard Mater*. 2022;432:128684. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128684
 33. Gorky F, Nambo A, Carreon ML. Cold plasma-Metal Organic Framework (MOF)-177 breathable system for atmospheric remediation. *J CO2 Util*. 2021;51:101642. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101642
 34. Bhuyan A, Ahmaruzzaman M. Metal-organic frameworks: A new generation potential material for aqueous environmental remediation. *Inorg Chem Commun*. 2022;140:109436. doi:https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109436
 35. Khan S, Guan Q, Liu Q, Qin Z, Rasheed B, Liang X, et al. Synthesis, modifications and applications of MILs Metal-organic frameworks for environmental remediation: The cutting-edge review. *Sci Total Environ*. 2022;810:152279. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152279
 36. Zhu L, Meng L, Shi J, Li J, Zhang X, Feng M. Metal-organic frameworks/carbon-based materials for environmental remediation: A state-of-the-art mini-review. *J Environ Manage*. 2019;232:964–77. doi:https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.004
 37. Liu X, Shan Y, Zhang S, Kong Q, Pang H. Application of metal organic framework in wastewater treatment. *Green Energy Environ*. 2023;8(3):698–721. doi:https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.03.005
 38. Hayashi K, Matsuyama T, Ida J. A simple magnetite nanoparticle immobilized thermoresponsive polymer synthesis for heavy metal ion recovery. *Powder Technol*. 2019;355:183–90. doi:https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.07.007
 39. Shamim MA, Zia H, Zeeshan M, Khan MY, Shahid M. Metal organic frameworks (MOFs) as a cutting-edge tool for the selective detection and rapid removal of heavy metal ions from water: Recent progress. *J Environ Chem Eng*. 2022;10(1):106991. doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106991
 40. Ahmad Isiyaka H, Jumbri K, Soraya Sambudi N, Uba Zango Z, Ain Fathihah Binti Abdullah N, Saad B. Effective adsorption of metolachlor herbicide by MIL-53(Al) metal-organic framework: Optimization, validation and molecular docking simulation studies. *Environ Nanotechnology, Monit Manag*. 2022;18:100663. doi:https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100663
 41. Musarurwa H, Tavengwa NT. Stimuli-responsive polymers and their applications in separation science. *React Funct Polym*. 2022;175:105282. doi:https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105282

42. Xu XY, Chu C, Fu H, Du XD, Wang P, Zheng W, et al. Light-responsive UiO-66-NH₂/Ag₃PO₄ MOF-nanoparticle composites for the capture and release of sulfamethoxazole. *Chem Eng J.* 2018;350:436–44. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.005
43. Xia Z, Shi B, Zhu W, Lü C. Temperature-responsive polymer-tethered Zr-porphyrin MOFs encapsulated carbon dot nanohybrids with boosted visible-light photodegradation for organic contaminants in water. *Chem Eng J.* 2021;426:131794. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131794
44. Wei X, Wang Y, Chen J, Xu F, Liu Z, He X, et al. Adsorption of pharmaceuticals and personal care products by deep eutectic solvents-regulated magnetic metal-organic framework adsorbents: Performance and mechanism. *Chem Eng J.* 2020;392:124808. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124808
45. Zhang W, Sun P, Wang X, zhang X, ran L, Zhao Q, et al. Elevating the stability and adsorption performance of metal-organic frameworks by chitosan and attapulgite for capturing methylene blue in the water. *Mater Today Commun.* 2022;31:103601. doi:https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103601
46. Xin Q, Cao X, Huang D, Li S, Zhang X, Xuan G, et al. Smart light-responsive hierarchical metal organic frameworks constructed mixed matrix membranes for efficient gas separation. *Green Chem Eng.* 2022;3(1):71–82. doi:https://doi.org/10.1016/j.gce.2021.09.004
47. Mogale R, Akpomie KG, Conradie J, Langner EHG. Dye adsorption of aluminium- and zirconium-based metal organic frameworks with azobenzene dicarboxylate linkers. *J Environ Manage.* 2022;304:114166. doi:https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114166
48. Zhang S, Ou R, Ma H, Lu J, Banaszak Holl MM, Wang H. Thermally regenerable metal-organic framework with high monovalent metal ion selectivity. *Chem Eng J.* 2021;405:127037. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127037
49. Choe J, Yang X, Yu J, Jang K, Kim M, An K. Visible- light responsive PPynt@NH₂-MIL-125 nanocomposite for efficient reduction of Cr(VI). *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2022;636:128147. doi:https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128147
50. Prasetya N, Ladewig BP. An insight into the effect of azobenzene functionalities studied in UiO-66 frameworks for low energy CO₂ capture and CO₂/N₂ membrane separation. *J Mater Chem A.* 2019;7(25):15164–72. doi:10.1039/C9TA02096A
51. Allegretto JA, Giusti JM, Moya SE, Azzaroni O, Rafti M. Synthesis and characterization of thermoresponsive ZIF-8@PNIPAm-co-MAA microgel composites with enhanced performance as an adsorption/release platform. *RSC Adv.* 2020;10(5):2453–61. doi:10.1039/C9RA09729E
52. Li Z, Liu Q, Lu X, Deng C, Sun N, Yang X. Magnetic metal-organic framework nanocomposites for enrichment and direct detection of environmental pollutants by negative-ion matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. *Talanta.* 2019;194:329–35. doi:https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.10.058
53. Huo J bo, Yu G, Wang J. Magnetic zeolitic imidazolate frameworks composite as an efficient adsorbent for arsenic removal from aqueous solution. *J Hazard Mater.* 2021;412:125298. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125298
54. Lian L, Zhang X, Hao J, Lv J, Wang X, Zhu B, et al. Magnetic solid-phase extraction of fluoroquinolones from water samples using titanium-based metal-organic framework functionalized magnetic microspheres. *J Chromatogr A.* 2018;1579:1–8. doi:https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.10.019
55. Tran NT, Trung LG, Nguyen MK. The degradation of organic dye contaminants in wastewater and solution from highly visible light responsive ZIF-67 monodisperse photocatalyst. *J Solid State Chem.* 2021;300:122287. doi:https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122287
56. Zhang X, Yuan N, Li Y, Han L, Wang Q. Fabrication of new MIL-53(Fe)@TiO₂ visible-light responsive adsorptive photocatalysts for efficient elimination of tetracycline. *Chem Eng J.* 2022;428:131077. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131077
57. Rajput K, Sareen S, Saini S, Kumar N, Sharma V, Mehta SK, et al. Metal organic frameworks as versatile platforms for wastewater remediation. *Mater Today Proc.* 2022;57:846–50. doi:https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.457
58. Yu H, Wang Z, Wu R, Chen X, Chan TWD. Water-dispersible pH/thermo dual-responsive microporous polymeric microspheres as adsorbent for dispersive solid-phase extraction of fluoroquinolones from environmental water

- samples and food samples. *J Chromatogr A*. 2019;1601:27–34. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.05.004>
59. Musarurwa H, Tavengwa NT. Thermo-responsive polymers and advances in their applications in separation science. *Microchem J*. 2022;179:107554. doi:<https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107554>
 60. Hosseinian Naeini A, Kalae M, Moradi O, Mahmoodi N. Investigating Factors Affecting the Removal of dyestuff from Wastewater Using Different Nanocomposites: A Review Study. *J Stud Color World*. 2023;12(4):343–368. [In Persian]. dor: 20.1001.1.22517278.1401.12.4.4.5
 61. Prasetya N, Ladewig BP. Dynamic photo-switching in light-responsive JUC-62 for CO₂ capture. *Sci Rep*. 2017;7(1):13355. doi:10.1038/s41598-017-13536-4
 62. Hadavi Moghadam B, Hasanzadeh M. Enhancing Photocatalytic Activity by Piezoelectric Effect in Dye Removal from Wastewater. *J Stud Color World*. 2022;12(2):117–131. [In Persian]. dor: 20.1001.1.22517278.1401.12.2.2.9
 63. Park J, Yuan D, Pham KT, Li JR, Yakovenko A, Zhou HC. Reversible Alteration of CO₂ Adsorption upon Photochemical or Thermal Treatment in a Metal–Organic Framework. *J Am Chem Soc*. 2012;134(1):99–102. doi:10.1021/ja209197f
 64. Khan MM, Rahman A, Matussin SN. Recent Progress of Metal-Organic Frameworks and Metal-Organic Frameworks-Based Heterostructures as Photocatalysts. *Nanomater (Basel, Switzerland)*. 2022;12(16). doi:10.3390/nano12162820
 65. Zheng HQ, Zhang L, Cui Y, Qian G. Dynamically responsive photonic metal–organic frameworks. *Adv Photonics*. 2023;5(05):3–4. doi:10.1117/1.ap.5.5.054001
 66. Scandura G, Eid S, Alnajjar AA, Paul T, Karanikolos GN, Shetty D, et al. Photo-responsive metal-organic frameworks - design strategies and emerging applications in photocatalysis and adsorption. *Mater Adv*. 2023;4(5):1258–85. doi:10.1039/d2ma01022d
 67. Ragheb E, Shamsipur M, Jalali F, Mousavi F. Modified magnetic-metal organic framework as a green and efficient adsorbent for removal of heavy metals. *J Environ Chem Eng*. 2022;10(2):107297. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107297>
 68. Zhao G, Qin N, Pan A, Wu X, Peng C, Ke F, et al. Magnetic Nanoparticles@Metal-Organic Framework Composites as Sustainable Environment Adsorbents. Fratoddi I, editor. *J Nanomater*. 2019;2019:1454358. doi:10.1155/2019/1454358
 69. Zhao X, Liu S, Tang Z, Niu H, Cai Y, Meng W, et al. Synthesis of magnetic metal-organic framework (MOF) for efficient removal of organic dyes from water. *Sci Rep*. 2015;5(1):11849. doi:10.1038/srep11849
 70. Mínguez Espallargas G, Coronado E. Magnetic functionalities in MOFs: From the framework to the pore. *Chem Soc Rev*. 2018;47(2):533–57. doi:10.1039/c7cs00653e