

A Review on the Synthesis and Performance of Fe-Based Metal-Organic Framework Composites for the Removal of Dyes and Pharmaceuticals from Wastewater via Adsorption and Photocatalysis Processes

Bahareh Rabeie

Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 167654-654, Tehran, Iran.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 02-03-2025

Accepted: 13-04-2025

Available online: 02-09-2025

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOI: 30509/jscw.2025.167496.1226

Keywords:

Dye and pharmaceutical removal
wastewater

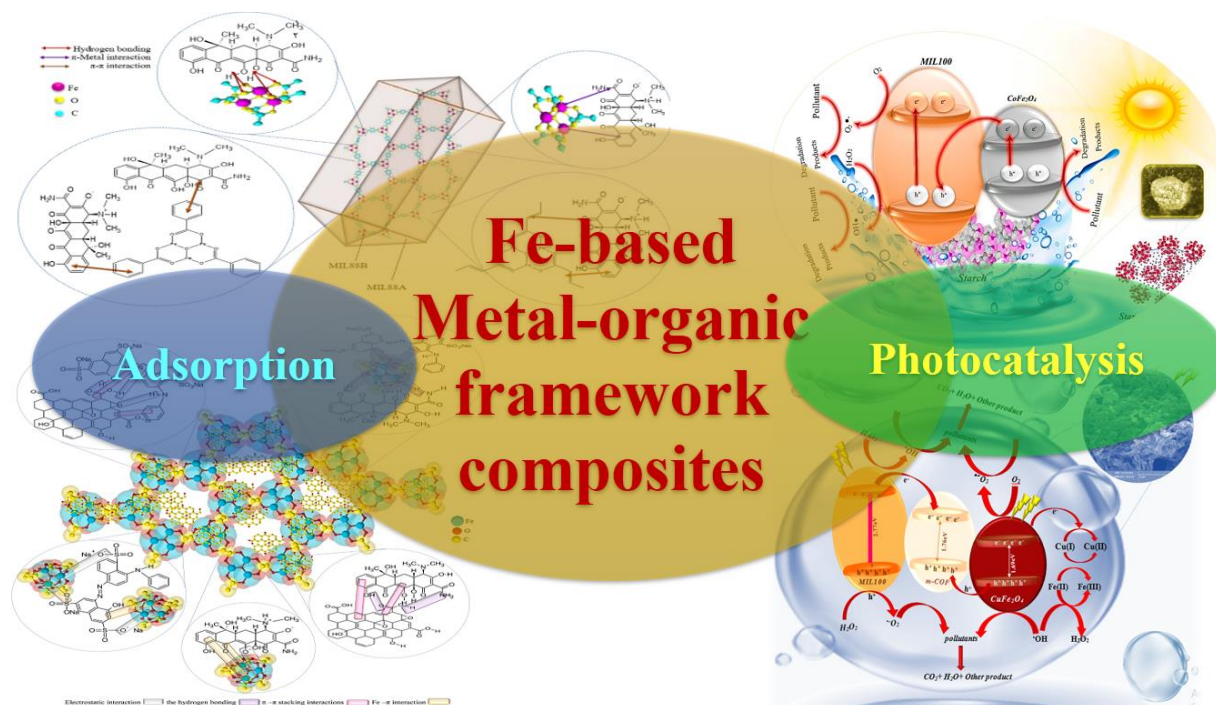
Iron base metal-organic framework composite

Adsorption

Photocatalysis

ABSTRACT

Water pollution by pharmaceutical and dye pollutants poses significant environmental challenges and increases the need for efficient and cost-effective treatment technologies. This review examines water purification methods with a focus on adsorption and photocatalysis as highly effective and economical techniques. Iron-based metal-organic frameworks and their composites are then introduced as efficient materials with detailed insights into their synthesis, activation, and functionalization methods. Examples of the synthesis of iron-based metal-organic framework composites and their applications in the removal of pharmaceutical and dye pollutants are also presented, and the performance and kinetics of MOF composites in the adsorption and photocatalytic degradation of dyes and pharmaceutical pollutants are reviewed. This work highlights the potential of iron-based metal-organic framework composites as sustainable, non-toxic, and efficient materials for water purification and paves the way for further innovations.



Corresponding author: * Rabeie-ba@icrc.ac.ir
b_rabeie@yahoo.com



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
پژوهشگاه رنگ

دسترسی آنلاین: www.jscw.icrc.ac.ir

نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ / ۱۵، ۴ (۱۴۰۴)، ۳۷۷-۴۰۸

نوع مقاله: مروری

دسترسی آزاد

نشریه علمی
مطالعات در دنیای رنگ

Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

مروری بر سنتز و عملکرد کامپوزیت‌های چارچوب‌های فلز - آلی بر پایه آهن برای حذف رنگزا و آلاینده دارویی از پساب با فرایندهای جذب سطحی و فوتوکاتالیز

بهاره ربیعی

پژوهشگر پسا دکتري، گروه محیط‌زیست، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق‌پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۷.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۱/۲۴

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۴/۰۵/۱۱

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOI: 0509/jscw.2025.167496.1226

واژه‌های کلیدی:

حذف رنگزا و آلاینده دارویی

پساب

کامپوزیت چارچوب فلزی-آلی مبتنی بر آهن

جذب سطحی

فوتوکاتالیز

چکیده

آلودگی آب توسط آلاینده‌های دارویی و رنگزا چالش‌های زیست‌محیطی قابل توجهی ایجاد می‌کند و نیاز به فناوری‌های تصفیه کارآمد و مقرون‌به‌صرفه را افزایش می‌دهد. این بررسی روش‌های تصفیه آب را با تمرکز بر جذب سطحی و فوتوکاتالیز به عنوان روش‌هایی بسیار مؤثر و اقتصادی بررسی می‌کند. سپس چارچوب‌های فلز-آلی مبتنی بر آهن و کامپوزیت آن‌ها به عنوان مواد کارآمد با بینش‌های دقیق در مورد روش‌های سنتز، فعال‌سازی و عامل‌سازی آن‌ها معرفی می‌شوند. همچنین نمونه‌هایی از سنتز کامپوزیت‌های چارچوب فلز-آلی بر پایه آهن و کاربردهای آن در حذف آلاینده‌های دارویی و رنگزا ارائه می‌شود و عملکرد و سینتیک کامپوزیت‌های چارچوب فلز-آلی در جذب سطحی و تخریب فوتوکاتالیزی رنگزاها و آلاینده‌های دارویی بررسی شده است. این کار بر پتانسیل کامپوزیت‌های چارچوب فلز-آلی مبتنی بر آهن به عنوان موادی پایدار، غیرسمی و کارا برای تصفیه آب تاکید می‌کند و راه را برای نوآوری‌های بیشتر هموار می‌نماید.



Corresponding author: * Rabeie-ba@icrc.ac.ir
b_rabeie@yahoo.com



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

۱- مقدمه

آلودگی‌های موجود در خاک، هوا و آب چالش‌های عمده جهانی برای بشر و محیط‌زیست ایجاد کرده است. خصوصاً در مورد آب، که با گسترش صنایع و توسعه جوامع انسانی، نگرانی‌های قابل‌توجهی در مورد حجم بالای پساب حاوی مواد سمی و ترکیبات مقاوم در برابر تخریب، ایجاد شده است. پساب صنایع مختلف، از جمله مواد دارویی، منسوجات، پلاستیک، کاغذ، چرم، لوازم آرایشی و بهداشتی و فلزات سنگین و غیره هر ساله رو به افزایش است (۱، ۲). تخلیه مواد دارویی، رنگزاهای نساجی و فلزات سنگین و مواد مرتبط در اقیانوس‌ها، دریاچه‌ها، رودخانه‌ها و غیره می‌تواند اثرات سرطان‌زا، جهش‌زا و حساسیت‌زا داشته باشند و ممکن است باعث اختلال در فعالیت فوتوسنتزی یا زیستی موجودات زنده آبی شود. از آنجا که این آلاینده‌ها معمولاً دارای سازه‌های آروماتیک و پیچیده هستند، بسیاری از محققان، تلاش‌های فراوانی در راستای دستیابی به فناوری کارآمد و کم‌هزینه جهت تصفیه پساب انجام داده‌اند و این تلاش‌ها هنوز ادامه دارد.

از یک طرف، تغییرات آب و هوایی حاصل از گرم‌شدن کره زمین، تغییراتی برای سیستم‌های طبیعی همراه داشته و سبب ذوب شدن یخ‌ها، فرو رفتن خاک، افزایش سطح آب دریاها و افزایش تبخیر آنها شده است. این عوامل، موجبات شورتر شدن آب دریا و کاهش چشم‌گیر آب شیرین در دسترس را فراهم کرده است. با توجه به این حقیقت که کنترل گرمایش زمین، تغییرات آب و هوایی و همچنین شور شدن آب شیرین کار ساده‌ای نیست، فقدان فناوری‌های کارآمد در خلاص‌سازی آب، بحران قابل‌تأملی است که تهدید جدی برای سلامت انسان‌ها و سایر موجودات زنده و حتی رشد، ثبات و پیشرفت اقتصادی به شمار می‌آید (۳، ۴). در واقع، امروزه نیمی از ساکنان کره زمین، در مناطقی با کمبود آب زندگی می‌کنند و پیش‌بینی می‌شود طی سال‌های آتی با افزایش و گرم شدن کره زمین بحران آب وخیم‌تر گردد. این مشکلات تا زمانی که اقدامات کاربردی موثر و هماهنگ صورت نگیرد، تشدید خواهد شد. از طرف دیگر، انتشار آلاینده‌های مختلف صنعتی در آب‌ها، با توجه به توانمندی بالقوه آنها، در آسیب رسانی به اکوسیستم و سلامت انسان، مشکل جدی دیگر در تأمین منابع آب شیرین است. توسعه سریع فناوری و صنعتی‌شدن کشورها، همچنین رشد جمعیت تأثیرات انکارناپذیری بر تولید مقدار زیادی پساب و کیفیت محیط آبی دارد، به همین دلیل تصفیه این آلودگی‌ها و احیای آب مورد نیاز یک ضرورت است (۵).

از نظر آماری، پیش‌بینی شده است که بیش از هزار میلیون انسانی که در مناطق خشک زندگی می‌کند قطعاً با کمبود آب پاک مواجه خواهند شد. همچنین دایره المعارف بریتانیکا گزارش کرده است که آب آشامیدنی قابل‌دسترس برای انسان‌ها، حدود ۰/۰۰۷ درصد کل آب

زمین است. بر اساس گزارش دیگر از بانک جهانی، در حال حاضر ۲ میلیارد نفر ناچار به استفاده از آب آشامیدنی ناسالم هستند، که ممکن است تا سال ۲۰۸۰ این جمعیت تا ۴/۶ میلیارد نفر افزایش یابد. متأسفانه، طبق آخرین داده‌های آماری سازمان آب، اکثر کشورهای درحال توسعه حدود ۹۰ درصد آلاینده‌های خود را بدون هیچ‌گونه فرایند تصفیه‌ای و به طور مستقیم در رودخانه‌ها و دریاچه‌ها تخلیه می‌کنند (۱).

از میان انواع مختلف آلاینده‌های موجود در آب، آلاینده‌های آلی پایدار به طور مستقیم و زیستی تجزیه نمی‌شوند. این ترکیبات مواد آلی که ممکن است در به طور عادی طبیعت وجود داشته باشند یا به صورت مصنوعی سنتز شده باشند پایدار، دارای خاصیت زیستی تجمع، نیمه فرار، دارای سمیت بالا و توانایی جابجایی طولانی از طریق انواع سیستم‌های آبی، هوا و زیستی هستند. آلاینده‌های آلی پایدار را می‌توان به رنگزها، آفت‌کش‌ها، فنل‌ها، مواد سمی پایدار، داروهای آنتی بیوتیکی، علف‌کش‌ها و غیره تقسیم کرد. به علاوه، بسیاری از آنها متاژنیک، سمی و سرطان‌زا هستند و می‌توانند سبب آسیب عصب و سیستم غدد درون ریز موجود در بدن انسان شوند و همچنین توازن زیست‌محیطی را از بین ببرند. جالب است که یک آلاینده آلی به نام دیوسین در آب، دارای سمیتی هزار بار قوی‌تر از سیانید پتاسیم (یکی از مشهورترین سموم جهان) است و این نشان‌دهنده اهمیت بالای تحقیق در دستیابی به فناوری‌های پیشرفته تصفیه آب برای حذف موثر آلاینده‌های آلی است (۷، ۸). این مقاله مروری روش‌های تصفیه آب را به طور جامع، با تأکید دقیق بر جذب سطحی و فوتوکاتالیز پوشش داده است. تجزیه و تحلیل عمیق سنتز، طراحی فوتوکاتالیزی و برهم‌کنش‌های جذب سطحی کامپوزیت‌های MOF مبتنی بر آهن، با تمرکز بر این مواد کاربردی و مقرون‌به‌صرفه، ارائه شده است. این کار بینش دقیقی در مورد سازوکارهای جذب سطحی (به عنوان مثال، اتصال به سطح، انتشار منافذ) و فوتوکاتالیز (به عنوان مثال، گونه‌های فعال) ارائه داده و کاربردهای کامپوزیت‌های MOF را در جذب سطحی و تخریب آلاینده‌ها از طریق دو جدول واضح و غنی از نمونه‌ها مقایسه کرده است.

۲- آلاینده‌ها

۲-۱- رنگزها

تاریخچه استفاده از رنگزها به ۲۶۰۰ سال قبل از میلاد مسیح در چین برمی‌گردد. البته شواهدی در مکان‌های باستان‌شناسی و حفاری‌های به دست آمده نیز در این زمینه مشاهده شده است. رنگزها مواد رنگی هستند که در ابتدا در مقیاس کوچک و از مواد طبیعی، مانند حشرات و گیاهان تهیه می‌شدند. امروزه طبقه‌بندی رنگزها بر اساس روش سنتز،

شیرین و محیط‌های دریایی و همچنین در آب‌های زیرزمینی به دلیل شیرابه‌های پساب تولیدشده در شرایط تغذیه یافت می‌شوند. نگرانی اصلی این است که تصفیه خانه‌های مرسوم در از بین بردن برخی از این آلاینده‌های نوظهور ناکارآمد هستند. اهمیت مطالعه داروها در افزایش گسترده مصرف آنها در سراسر جهان و همچنین در پیامدهای زیست‌محیطی ناشی از آن، از جمله مقاومت آنها در اکوسیستم‌های آبی و خشکی نهفته است. در زمینه پساب و زیست‌پالایی، ترکیبات دارویی به دلیل فقدان مقررات برای دفع زیست‌محیطی آنها و همچنین کمبود اطلاعات در مورد اثرات بلندمدت آنها بر محیط‌زیست، به عنوان آلاینده‌های نوظهور (EC) در نظر گرفته می‌شوند (۱۳-۱۰).

این واقعیت که برخی از داروها بدون نسخه پزشکی یا پیش ثبت نام به بازار عرضه می‌شوند و در نتیجه به طور گسترده در سراسر جهان مصرف می‌شوند، به این معنی که به طور گسترده در محیط توزیع می‌شوند، به این مشکل رو به رشد دامن زده است. در این بررسی آنتی‌بیوتیک‌های رایج خانواده تتراسایکلین، که خواص ضد میکروبی گسترده ای را برای دامپزشکی و همچنین عفونت‌های انسانی نشان داده‌اند و حتی برای تقویت رشد و جلوگیری از بیماری در دام‌ها به عنوان یک افزودنی به خوراک آنها اضافه می‌شود، اما به طور کامل در بدن موجودات زنده دگرگشته نمی‌شوند، تقریباً ۹۰ درصد آنها، از طریق ادرار زنده در محیط آزاد می‌شود، مورد بررسی قرار گرفته است. دفع خانواده تتراسایکلین ممکن است مقاومت ضد میکروبی را افزایش دهد و تهدیدی برای انتقال باکتری‌های ضد میکروبی باشد. بنابراین حذف این آلاینده از محیط‌زیست یک ضرورت است (۱۳-۱۰).

۳- روش‌های تصفیه پساب

۳-۱- روش شیمیایی

در روش شیمیایی حذف آلاینده، با به کارگیری شیمی و استفاده از نظریه‌های شیمی از جمله فرایند اکسایش پیشرفته، تخریب الکتروشیمیایی، حذف واکنش فنتون، اکسایش، ازن‌زنی، تابش شیمیایی و پرتو فرابنفش عمل آلاینده‌زدایی انجام می‌شود. این گروه از فناوری‌ها اغلب گران‌تر از روش‌های زیستی و فیزیکی (به استثناء روش تخریب الکتروشیمیایی) هستند. برخی از معایب روش‌های شیمیایی، که سبب تردید در به کارگیری تجاری آنها می‌شود ضرورت وجود تجهیزات مناسب، انرژی الکتریکی بالا برای راکتورها و مصرف مقدار قابل توجهی معرف است. همچنین، آلودگی ثانویه سمی، یکی دیگر از معایب این روش است که مشکلات آتی جهت دفع این آلودگی‌ها، را به همراه دارد (۱۴، ۱۵).

طبیعت رنگ‌ساز^۱ مواد اولیه تشکیل‌شده و ماهیت تهییج الکتریکی آنها انجام می‌شود. انواع متنوعی از رنگزاهای طبیعی و مصنوعی برای کاربردهای متعدد در دسترس قرار داده شده است. خصوصاً صنعت نساجی از جمله صنایعی است که به طور عمده، دسته‌های متنوع رنگزاهای را جهت رنگرزی الیاف به خدمت گرفته است. برای مثال رنگزاهای راکتیو معمولاً برای رنگرزی الیاف طبیعی مانند ابریشم، پنبه و پشم استفاده می‌شود، در حالی که برای الیاف مصنوعی از جمله پلی استرها، ریبون‌ها و اکریلیک‌ها از رنگزاهای بازیک و اسیدی بهره می‌برند. این رنگزاهای به دلیل درخشندگی، طیف فامی وسیع و مقاومت بالا در برابر رطوبت محبوب‌ترند، همچنین قابلیت استفاده در رنگ آمیزی الیاف طبیعی را نیز دارند. دسته دیگری از رنگزاهای، رنگزاهای مستقیم را می‌توان برای رنگرزی کاغذ، چرم، ابریشم مصنوعی و نایلون به کار برد. رنگزاهای محلول، برای رنگرزی جوهر، پلاستیک، موم، مواد معدنی و چربی استفاده می‌شوند و نهایتاً رنگزاهای طبیعی را به طور کلی جهت صنایع غذایی استفاده می‌کنند (۱۱-۹).

۲-۱-۲- طبقه‌بندی رنگزاهای

روش‌های متنوعی، جهت طبقه‌بندی رنگزاهای تجاری پیشنهاد شده است. می‌توان رنگزاهای را از نظر ساختار شیمیایی، فام رنگی و کاربردشان طبقه‌بندی کرد. از آنجایی که معمولاً ساختار شیمیایی رنگزاهای پیچیده است، طبقه‌بندی بر اساس کاربردشان، مطلوب‌تر به نظر می‌رسد. رنگزاهای بر اساس بار ذرات، میزان انحلال‌پذیری در محیط آبی به رنگزاهای کاتیونی (همه رنگزاهای بازی)، آنیونی (رنگزاهای مستقیم، اسیدی و راکتیو) و غیر یونی (رنگزاهای دیسپرس) طبقه‌بندی می‌شوند (۱۲، ۱۱).

۲-۲- آلاینده‌های دارویی

در دهه‌های اخیر، تولید و مصرف فرآورده‌های دارویی به سرعت با توسعه دارو افزایش یافته است. تقریباً ۳۰۰۰ ترکیب به عنوان دارو استفاده می‌شود و مقدار تولید سالانه از صدها تن فراتر می‌رود. داروهای ضد التهاب، آنتی‌بیوتیک‌ها و مسکن‌ها رایج‌ترین داروهایی هستند که در سراسر جهان استفاده می‌شوند. در نتیجه، ظهور میکروآلاینده‌های آلی محلول در آب و فعال دارویی یا ترکیبات فعال دارویی توجه زیادی را در سراسر جهان به خود جلب کرده است. انسان‌ها از انواع این داروها در زندگی روزمره استفاده می‌کنند. مقادیر زیادی از این داروها همچنین به عنوان داروی دامپزشکی در مزارع برای پیشگیری و درمان بیماری‌های دامی و افزایش منافع اقتصادی در دام‌های فشرده استفاده می‌شود. پس از مصرف، داروها از طریق ادرار و مدفوع به عنوان مواد فعال یا دگرگشته^۲ دفع می‌شوند. این داروها در هر دو پساب ورودی و خروجی وجود دارند، اما همچنین می‌توانند در آب‌های سطحی، از جمله اکوسیستم‌های آب

³ Emerging contaminants

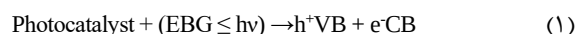
¹ Chromophore

² Metabolite

۲-۲- فوتوکاتالیز

سازوکار فوتوکاتالیز به ساختار الکتریکی یک نیمه‌هادی بستگی دارد که یک مرحله حیاتی است.

۱. ایجاد حفره و الکترون: نیمه‌هادی از یک نوار ظرفیت (VB) و یک نوار رسانش (CB) تشکیل شده است. کاف نوار (BG) به عنوان فاصله بین نوارهای ظرفیت و رسانش تعریف می‌شود. هنگامی که پرتو نور می‌تابد، اگر عرض کاف نوری نانو فوتوکاتالیست کمتر یا مساوی با انرژی تابش فرودی باشد، الکترون‌های موجود در VB فوتون را جذب کرده و به CB می‌رسند. در VB، حفره‌ها (h^+) تشکیل می‌شوند و الکترون به CB منتقل می‌شود، اگر این الکترون‌ها توسط آب جذب شوند یون سوپراکسید، که یک عامل کاهنده است، تشکیل می‌شود. هر آلاینده‌ای که با فوتوکاتالیست تماس پیدا کند، می‌تواند با این جفت الکترون‌ها و حفره‌های آزاد واکنش اکسایش-کاهش^۴ داشته باشد و آلاینده به ترکیبات ساده‌تر، دی اکسید کربن (CO_2) و آب (H_2O) تبدیل می‌شود. واکنش ۱ مرحله اصلی در فرایند نانو فوتوکاتالیزی است (۱۶-۱۹).



۲. فوتواکسایش: h^+ های تشکیل شده در نوار ظرفیت فوتوکاتالیست بسیار مهم هستند. مطابق واکنش ۲ وقتی h^+ در VB با مولکول‌های H_2O برهم‌کنش کند، اکسایش رخ می‌دهد و رادیکال‌های $OH^\bullet$ تشکیل می‌شوند (۱۶-۱۹).



۳. کاهش نوری: در فرایند کاهش نوری، الکترون‌های موجود در نوار رسانش e^- با اکسیژن مولکولی O_2 در محیط محلول واکنش می‌دهند و یون سوپراکسید $O_2^{\bullet-}$ تولید می‌کنند. این یون‌ها می‌توانند با پروتون‌ها H^+ در محیط آبی واکنش داده و رادیکال هیدروپراکسیل $HO_2^\bullet$ تشکیل دهند. این گونه‌ها در نهایت می‌توانند به تولید هیدروژن پراکسید H_2O_2 منجر شوند. پراکسید هیدروژن با جذب الکترون اضافی می‌تواند به رادیکال هیدروکسیل $OH^\bullet$ و یون هیدروکسید OH^- تبدیل شود. این گونه‌های فعال ($OH^\bullet$ ، $HO_2^\bullet$ ، $O_2^{\bullet-}$) در واکنش‌های کاهش و اکسایش فوتوکاتالیزی نقش دارند و به تخریب آلاینده‌های آلی کمک می‌کنند (واکنش‌های ۳-۵).

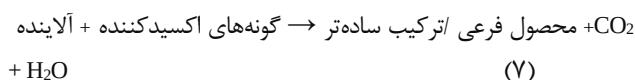


واکنش ۶ در فوتوکاتالیز کمتر رایج است؛ رادیکال هیدروکسیل معمولاً از

اکسایش توسط h^+ تولید می‌شوند.



۴. تخریب آلاینده‌ها: جفت‌های تولید شده e^- و h^+ ، سبب ایجاد گونه‌های فعال (رادیکال‌های سوپراکسید، رادیکال‌های هیدروکسیل) روی سطح کاتالیست هستند. این رادیکال‌ها با آلاینده‌ها واکنش نشان می‌دهند و آنها را به H_2O ، CO_2 و محصولات جانبی یا مولکول‌های ساده تجزیه می‌کنند (واکنش ۷).



هر آلاینده‌ای که با فوتوکاتالیست تماس پیدا کند می‌تواند با این جفت الکترون‌های آزاد و حفره‌ها واکنش اکسایش-کاهش انجام دهد و به ترکیب ساده‌تر، دی اکسید کربن و آب تبدیل شود (۱۶، ۱۹).

۳-۲-۱- کارایی یک فوتوکاتالیست

کارایی یک فوتوکاتالیست تحت تأثیر عوامل زیر است:

الف) ریخت کاتالیست: ریخت کاتالیست تأثیر مستقیمی بر فعالیت فوتوکاتالیزی دارد. نانوفوتوکاتالیست‌ها بهتر از ذرات حجیم عمل می‌کنند، زیرا سطح بالایی دارند و به آلاینده‌های متعدد اجازه می‌دهند که هم‌زمان با نانو فوتوکاتالیست واکنش دهند. میزان تخریب آلاینده‌های پساب مستقیماً تحت تأثیر اندازه، شکل و ریخت فوتوکاتالیست بود. نانو فوتوکاتالیست‌ها بهتر از ذرات حجیم عمل می‌کنند زیرا مساحت سطح بزرگی دارند و خواص الکتریکی، نوری و فوتوکاتالیزی بهتری دارند که به چندین آلاینده اجازه می‌دهند تا هم‌زمان با نانو فوتوکاتالیست واکنش دهند. نانوذرات کوچک‌تر دارای سطح بزرگ‌تری هستند و مکان‌های فعال‌تری تولید می‌کنند که به جذب مستقیم آلاینده‌ها یا جذب موثر فوتون کمک می‌کند و در نتیجه باعث تخریب بهتر آلاینده‌ها می‌شود (۱۹-۱۶).

برای تجزیه فوتوکاتالیزی رنگزای متیلن ارنج، چندین ریخت اکسید روی مانند نانو دوکی، نانوگل و نانو میله استفاده شد. با توجه به اینکه، عوامل اکسیدکننده در امتداد سطح طولی اکسید روی (ZnO) تشکیل می‌شوند، ریخت‌های میله مانند، تکه طول بیشتری دارند و تخریب فوتوکاتالیزی بهتری نسبت به ریخت نانو دوکی و نانوگلی نشان می‌دهند (۱۶-۱۹).

ب) شدت نور: بازده فوتوکاتالیز به میزان نور فرودی مربوط می‌شود. عملکرد فوتوکاتالیزی با افزایش شدت نور بهبود می‌یابد. افزایش شدت نور تابش می‌تواند منجر به برهم‌کنش فوتون‌های بیشتر با فوتوکاتالیست شود

⁴ Hole

⁵ Redox

¹ Valence band

² Conduction band

³ Bandgap

به ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر، درصد COD حذف‌شده از ۲۸ درصد به ۷۲ درصد افزایش می‌یابد و سپس تا مقدار ۲۰۰۰ میلی گرم در لیتر ثابت می‌ماند. از آنجایی که با افزایش مقدار کاتالیست، تعداد بیشتری فوتون جذب می‌شوند، سرعت حذف COD افزایش می‌یابد و فرایند تخریب فوتوکاتالیزی را افزایش می‌دهد (۲۰-۱۶).

(و) pH: pH محلول یکی از عوامل کلیدی در تعیین کارایی فرایند فوتوکاتالیز است، زیرا بر بار سطحی فوتوکاتالیست، جداسازی جفت‌های الکترون-حفره (e^-/h^+) و جذب آلاینده‌ها تأثیر می‌گذارد. بار سطحی فوتوکاتالیست به pH محلول و نقطه بار صفر (pH_{zpc}) ماده بستگی دارد. در pH برابر با pH_{zpc} ، بار سطحی فوتوکاتالیست در محیط آبی صفر است. در pH کمتر از pH_{zpc} ، سطح فوتوکاتالیست به دلیل پروتون‌دار شدن دارای بار مثبت می‌شود، که جذب آنیون‌ها (مانند آلاینده‌های آنیونی) را تسهیل می‌کند. در مقابل، در pH بیشتر از pH_{zpc} ، سطح فوتوکاتالیست به دلیل پروتون‌زدایی (OH^-) دارای بار منفی می‌شود، که جذب کاتیون‌ها (مانند آلاینده‌های کاتیونی) را افزایش می‌دهد. pH محلول همچنین بر فرایندهای جذب-واجذب آلاینده‌ها و جداسازی جفت‌های e^-/h^+ تأثیر می‌گذارد. در شرایط بهینه pH (که به نوع فوتوکاتالیست و آلاینده بستگی دارد)، جذب آلاینده‌ها روی سطح فوتوکاتالیست افزایش یافته و باز ترکیب جفت‌های e^-/h^+ کاهش می‌یابد، که منجر به تولید بیشتر گونه‌های فعال (مانند رادیکال‌های هیدروکسیل و یون‌های سوپراکسید) و بهبود کارایی تخریب آلاینده‌ها می‌شود. به‌طور کلی، کارایی فوتوکاتالیز در pH اسیدی، خنثی یا قلیایی به نوع فوتوکاتالیست و آلاینده وابسته است و نمی‌توان ادعا کرد که pH خنثی همیشه بهترین عملکرد را دارد. برای تعیین شرایط بهینه، pH_{zpc} فوتوکاتالیست و ویژگی‌های شیمیایی آلاینده باید بررسی شوند (۱۹-۱۶).

(ز) دما: عملکرد سیستم‌های فوتوکاتالیزی با افزایش دما بهبود می‌یابد. با این حال، افزایش دما پس از رسیدن به سطح بهینه، به واکنش کمکی نمی‌کند زیرا باز ترکیب جفت‌های e^- و همچنین h^+ افزایش می‌یابد. در دمای معمولی اتاق، بیشتر فرایندهای فوتوکاتالیزی انجام می‌شود. آزاد شدن انرژی در هنگام تجزیه آلاینده و نوترکیب جفت الکترون حفره (e^- و h^+) باعث افزایش دمای واکنش می‌شود. با افزایش دمای واکنش، سرعت تخریب فوتوکاتالیزی افزایش می‌یابد. سرعت تخریب نور پس از یک نقطه خاص شروع به کاهش می‌کند. تخریب نوری کمتری که در دماهای بالاتر یافت می‌شود به دلیل جذب آلاینده گرمازا است که کارایی تخریب را محدود می‌کند. نوترکیبی توسط دماهای بالا کمک می‌کند، که جفت‌های آزاد e^- و h^+ مورد نیاز برای تخریب فوتوکاتالیزی آلاینده‌ها را کاهش می‌دهد.

بنابراین، عوامل عملیاتی ایده‌آل برای تولید فعالیت فوتوکاتالیزی موثر مورد نیاز است. برای انجام تصفیه با نور مرئی، مقدار فوتوکاتالیست باید کم

و در نتیجه یون‌های سوپراکسید و رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری آزاد می‌شوند. بازده حذف COD پس از ۶۰ ساعت عملیات فوتوکاتالیزی برای شدت نور ۱۰ وات، ۲۰ وات و ۴۰ وات به ترتیب ۵۳، ۶۴ و ۶۷ درصد بود. بازده حذف COD با افزایش شدت نور بهبود یافت. در 32 W/cm^2 ، بازده حذف رنگزا و COD به ترتیب ۲۸/۳ و ۴۸/۸ بود، در حالی که در 27 W/cm^2 ، بازده حذف رنگزا و COD به ترتیب ۲۰/۵ و ۲۹/۵ درصد بود (۱۶-۱۹).

(ج) کاف نوار: در صورتی که عرض کاف نواری فوتوکاتالیست کمتر یا مساوی با انرژی تابش فرودی باشد، تولید جفت‌های e^- و h^+ رخ می‌دهد. کاف نوار در کاهش نرخ نوترکیبی و همچنین فعالیت فوتوکاتالیزی موثر است. اگر BG نانو فوتوکاتالیست کمتر یا برابر با انرژی تابش تابشی باشد، فوتون در VB جذب شده و به CB می‌رسد. اگر BG بیشتر باشد، تحریک الکترون‌ها یا حفره‌ها از یک نوار به نوار دیگر به انرژی بیشتری نیاز دارد. هدف نهایی کاهش BG است. به طوری که تصفیه پساب ممکن است توسط تابش خورشید انجام شود و فوتوکاتالیست بتواند در نور مرئی انرژی بگیرد. از آنجایی که بیشتر فوتوکاتالیست‌ها توسط پرتو فرابنفش^۲ (UV) تحریک می‌شوند، برای ادامه واکنش به یک منبع مداوم نیاز است. نور مستقیم خورشید برای فعال کردن سازوکار فوتوکاتالیزی در فوتوکاتالیست دوپ شده که می‌تواند با نور مرئی کار کند، کافی است.

(د) تولید جفت الکترون - حفره (e^- و h^+): قبل از ترکیب مجدد، یک کاتالیست خوب باید بتواند از جفت‌های e^- و h^+ استفاده کند. h^+ موجود در کاتالیست مولکول‌های H_2O را می‌گیرد و آنها را به رادیکال اکسید هیدروکسیل تبدیل می‌کند که دارای خواص اکسیدکننده بسیار قوی است (واکنش ۸).



الکترون e^- موجود در CB با اکسیژن واکنش داده و یون سوپراکسید تولید می‌کند. این گونه‌های اکسیژن فعال با آلاینده‌ها واکنش نشان می‌دهند و آنها را به ترکیبات ساده‌تر، H_2O و CO_2 تجزیه می‌کنند (۲۰، ۱۲). نرخ انتقال الکترونیکی سطحی و سرعت ترکیب مجدد اکترن‌ها و حفره‌های تولید شده، بر بازده کلی فوتوکاتالیز تأثیر می‌گذارد. باز ترکیب سریع h^+ و e^- تولید شده، عملکرد کلی فرایند فوتوکاتالیست را محدود می‌کند. کلی‌ترین روش برای بهبود کارایی فوتوکاتالیست، تلاش برای به تاخیر انداختن ترکیب مجدد h^+ و e^- تولید شده است (۲۰-۱۶).

(ه) مقدار کاتالیست: ارتباط بین فعالیت فوتوکاتالیزی و مقدار کاتالیست ساده است. با افزایش مقدار کاتالیست، تعداد رادیکال‌های مورد نیاز برای تجزیه افزایش می‌یابد و سرعت واکنش افزایش می‌یابد. با این حال، هنگامی که واکنش به سطح بهینه خود رسید، افزایش مقدار کاتالیست به فرایند کمک نمی‌کند زیرا نور قادر به عبور نخواهد بود و اکثر سطوح کاتالیست را غیرفعال می‌کند. با افزایش مقدار کاتالیست از ۱۲۵

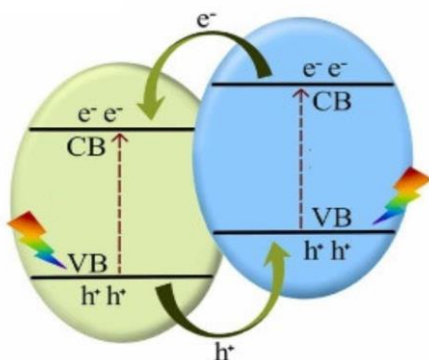
² Ultra violet

¹ Chemical oxygen demand

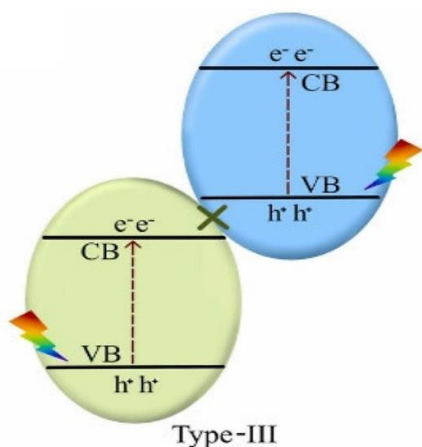
واکنش‌های اکسایش-کاهش قوی و جداسازی بار کارآمد دارد. طرح Z مستقیم به دلیل سادگی و کارایی آن جذابیت بیشتری پیدا کرده است. نو ترکیب بار در رابط توسط خمش نوار و جاذبه الکترواستاتیکی هدایت می‌شود (۲۰-۱۷).

۳-۲-۳-۵- ناهمگونی طرح S^۴

طرح S، تکامل پیشرفته طرح Z مستقیم است که بر میدان الکتریکی داخلی^۴ (IEF) و هم‌ترازی نوار مبهم بین یک فوتوکاتالیست اکسایش^۵ (OP) و یک فوتوکاتالیست کاهش^۶ (RP) تاکید دارد. الکترون‌های نوار رسانش (RP) با حفره‌های نوار ظرفیت (OP) دوباره ترکیب می‌شوند و حامل‌های پرنرژی را حفظ می‌کنند. فوتوکاتالیست کاهش^۶ (RP) دارای نوار رسانش CB و نوار ظرفیت VB بالاتری نسبت به فوتوکاتالیست اکسایش (OP) است. به محض تماس، هم‌ترازی سطح فرمی یک میدان الکتریکی داخلی IEF از RP به OP ایجاد می‌کند و نوارها در رابط خم می‌شوند.



شکل ۲: طرح ناهمگونی نوع II (۱۸).
Figure 2: Type II heterojunction scheme (18).



شکل ۳: طرح ناهمگونی نوع III (۱۸).
Figure 3: Type III heterojunction scheme (18).

در این طرح نوار رسانش (SC2) کم‌تر از سطوح اولیه منفی است و نوار ظرفیت (SC1) کم‌تر از سطوح اولیه مثبت است، اما خم شدن نوار در سطح مشترک و میدان‌های الکتریکی داخلی (به دلیل سطح انرژی فرمی) جداسازی بار را افزایش می‌دهد و سبب کاهش نو ترکیب الکترون-حفره می‌شوند (شکل ۲) (۱۸).

۳-۲-۳-۳- ناهمگونی نوع III

در ناهمگونی نوع III، هم‌ترازی نوار به قدری تکان خورده است که نوار رسانش (SC1) بالاتر از نوار ظرفیت (SC2) است و این مسئله یک "شکاف" با ناهم‌ترازی نوارها "ایجاد می‌کند و انتقال الکترون بدون سوگیری خارجی به دلیل ناهم‌انگهی حداقل است. در ناهمگونی نوع III، الکترون‌ها و حفره‌ها نمی‌توانند به راحتی و خودبه‌خود منتقل شوند، بنابراین به ولتاژ اعمال شده یا شرایط خاص (مثلاً در سیستم‌های فوتوالکتروشیمیایی) نیاز دارند. این طرح در فوتوکاتالیز نادر است. ناهمگونی نوع III، به ندرت در مقالات فوتوکاتالیز مورد بحث قرار می‌گیرد، زیرا به طور طبیعی از فرایندهای اکسایش-احیا مورد نیاز برای کاربردهای زیست‌محیطی یا انرژی پشتیبانی نمی‌کند (شکل ۳) (۲۰-۱۸).

۳-۲-۳-۴- ناهمگونی طرح Z

در واقع ناهمگونی طرح Z، الهام گرفته از فتوسنتز طبیعی است. در ناهمگونی طرح Z فرایند تحریک دو مرحله است که در آن دو نیمه‌هادی (SC1) و (SC2) و اغلب یک واسطه (مثلاً Au) وجود دارد. الکترون‌های نوار رسانش (SC1) با حفره‌های نوار ظرفیت (SC2) دوباره ترکیب می‌شوند و پتانسیل‌های واکنش‌های اکسایش-احیا قوی را دست نخورده باقی می‌گذارند. (SC1) و (SC2) نور را جذب می‌کنند و جفت الکترون-حفره ایجاد می‌کنند (۱۸-۱۷).

۳-۲-۳-۵- ناهمگونی طرح سنتی Z (بایک واسطه مایع)

در طرح سنتی Z (بایک واسطه مایع)، الکترون‌های نوار رسانش (SC1) واسطه را کاهش می‌دهند (مثلاً $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}^-$)، سپس واسطه در نوار ظرفیت (SC2) اکسید می‌شود و حفره‌های (SC2) را مصرف می‌کند.

۳-۲-۳-۶- ناهمگونی طرح Z مستقیم (بدون واسطه)

در ناهمگونی طرح Z مستقیم، الکترون‌های نوار رسانش (SC1) مستقیماً با حفره‌های نوار ظرفیت (SC2) در رابط ترکیب می‌شوند. در نتیجه، الکترون‌های نوار رسانش (SC2) بسیار منفی و حفره‌های نوار ظرفیت (SC1) بسیار مثبت می‌شوند. همین به ترتیب باعث واکنش‌های کاهش و اکسایش می‌شود. این طرح پتانسیل‌های

⁴ Internal Electric Field
⁵ Oxidation photocatalyst
⁶ Reduction photocatalyst

¹ Feremi
² Z-scheme
³ S-scheme

تصفیه محلول آلاینده، با روشی سازگار با محیط‌زیست و بدون سرمایه‌گذاری و صرف هزینه زیاد ممکن می‌کند. پساب نساجی از میکروارگانیسم‌های مختلفی مانند قارچ‌ها، جلبک‌ها و باکتری‌ها تشکیل شده است که توانایی تخریب رنگزهای متنوع موجود را دارند. یک روش زیستی دیگر در یک سیستم آنزیمی شامل جلبک‌ها، قارچ‌ها، باکتری‌ها، مخمرها و برخی از میکروارگانیسم‌ها هستند که برای تبدیل مولکول آلاینده به اشکال کمتر مضر مستعد هستند. اجزای دیواره سلولی (لیپیدها و هتروپلیساکاریدها) به‌عنوان انتساب به این خاصیت میکروارگانیسم، از گروه‌های مختلف عملکردی شامل آمینو، هیدروکسیل، کربوکسیل، فسفات و سایر گروه‌های باردار تشکیل شده است که می‌توانند باعث ایجاد نیروهای جذب بین دیواره سلول و رنگزا آزو شود (۲۳-۲۱، ۱۵).

۳-۴- روش فیزیکی

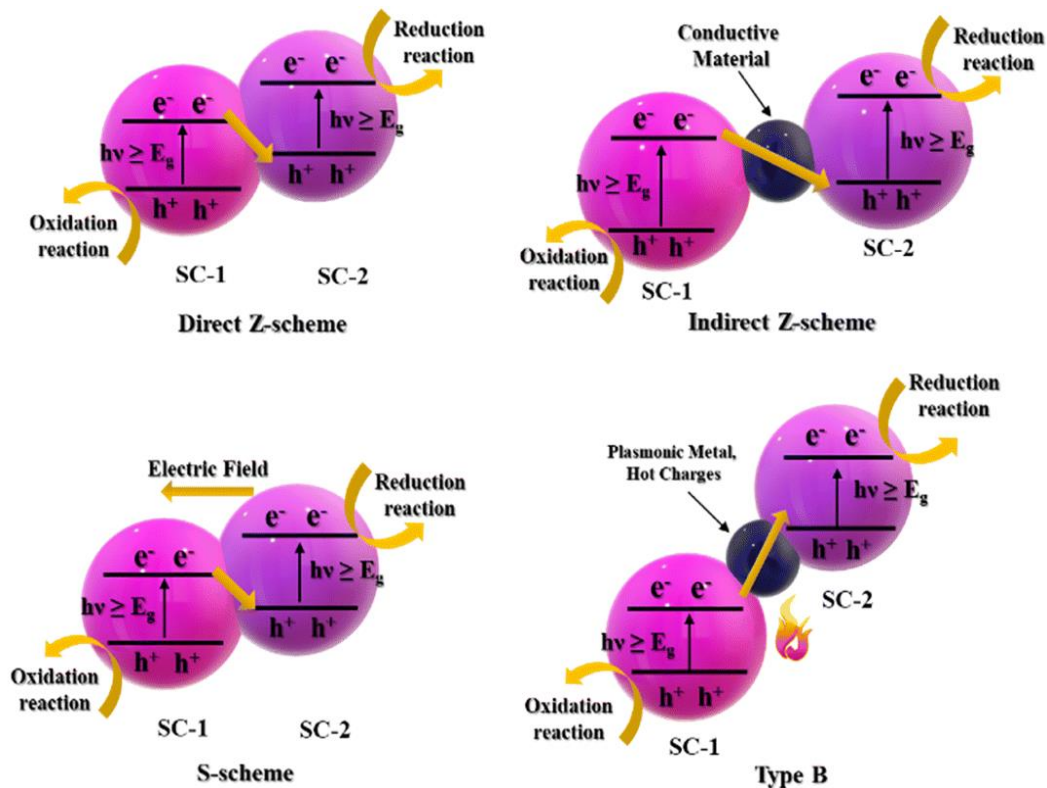
روش‌های فیزیکی ساده هستند و معمولاً با سازوکار انتقال جرم پیش می‌روند. روش‌های فیزیکی مرسوم جهت تصفیه پساب شامل انعقاد یا لخته‌شدن، اسمز معکوس، جذب سطحی، تبادل یونی، تابش، نانو صافش و فراصافش^۱ و صافش غشایی می‌باشند.

تحر یک نوری در هر دو نیمه هادی، جفت الکترون-حفره ایجاد می‌کند. میدان الکتریکی داخلی IEF الکترون‌های نوار رسانش فوتوکاتالیست کاهشی را برای ترکیب مجدد با حفره‌های نوار ظرفیت فوتوکاتالیست اکسایش (OP) هدایت می‌کند. الکترون‌های نوار رسانش فوتوکاتالیست کاهشی (کاهش قوی) و حفره‌های نوار ظرفیت فوتوکاتالیست اکسایش (OP) (اکسایش قوی) برای واکنش‌ها باقی می‌مانند (۲۰-۱۷).

در این طرح جداسازی بار بهتر، از طریق میدان الکتریکی داخلی (IEF) و خم شدن نوار صورت می‌گیرد و حداکثر پتانسیل واکنش اکسایش-کاهش را حفظ می‌نماید (۱۹).

۳-۳- روش زیستی

روش زیستی یکی دیگر از روش‌های تصفیه پساب، فرایند کم‌هزینه و زیست‌سازگار دارد که در آن تولید لجن به مراتب کمتر است. به طور کلی این فرایندها به دو دسته فرایندهای بی‌هوازی و هوازی طبقه‌بندی شده‌اند که هر دو می‌توانند برای تصفیه پساب مورد بهره‌برداری قرار گیرند. محصولات فرایندهای ذکر شده، حاوی دی اکسیدکربن و زیست توده هستند. همچنین، متان محصول دیگری برای تصفیه بی‌هوازی و آب محصول دیگر تصفیه هوازی است. این روش امکان



شکل ۴: انواع طرح ناهمگونی Z و طرح ناهمگونی S (۱۹).
Figure 4: Types of Z and S heterogeneity scheme (19).

¹ Ultrafiltration

شیمیایی ارتباط می‌دهد. جذب سطحی به دو دسته جذب سطحی فیزیکی و شیمیایی تقسیم شده است. در جذب سطحی فیزیکی، جاذب و جذب شونده تحت پیوند هیدروژنی، نیروهای ضعیف واندروالسی، فعل و انفعالات دو قطبی-دو قطبی و یا قطبیت قرار می‌گیرند. این فرایند فیزیکی ممکن است باعث جذب الکترواستاتیکی یون‌های فلزی در سطح مواد شود. در حالی که در پیوند شیمیایی یا انتقال الکترون بین جذب‌شونده و سطح جاذب رخ می‌دهد. جذب سطحی شیمیایی یک واکنش دائمی است و به انرژی فعال سازی بالا نیاز دارد. بر خلاف جذب سطحی فیزیکی، فرایند جذب سطحی شیمیایی برگشت ناپذیر است (۲۹-۲۷).

۳-۴-۱-۲- جاذب‌ها و پدیده جذب سطحی

انواع مختلف جاذب‌ها با ویژگی‌های خاص برای کاربردهای متنوع استفاده می‌شوند. در صنعت، چهار نوع جاذب متداول وجود دارد، که شامل کربن فعال، زئولیت، ژل سیلیس و آلومینای فعال می‌شود. درمیان جاذب‌های ذکرشده، کربن فعال به علت پوشش محدوده وسیعی از کاربردها با فروش سالانه یک میلیارد دلار در مقام اول قرار گرفته است. زئولیت، ژل سیلیس و آلومینای فعال با فروش سالانه، ۲۶،۲۷،۱۰۰ میلیون دلار به ترتیب در مکان‌های بعدی پرفروش‌ها قرار دارند. جاذب‌ها، معمولاً مواد متخلخل با سطح ویژه بالا هستند. از این رو حدود دو دهه پیش یک گروه جدید و جاذب از مواد جامد متخلخل بلوری به نام قالب‌های فلز-آلی مورد توجه قرار گرفت که قابلیت‌های متنوعی در زمینه‌های مختلف پژوهشی به ویژه در حفظ فرایندهای جذبی و جداسازی و خالص سازی از خود نشان داد. در مقایسه با سایر مواد متخلخل، این مواد بلوری به دلیل سطح ویژه، تخلخل بالا، قابلیت کنترل اندازه منافذ و مکان‌های باز فلزی، دارای برتری نسبی هستند. همچنین این قالب‌های فلز-آلی به دلیل قابلیت اصلاح سطح آسان و تخلخل خوب توانایی جذب انتخابی برخی از مولکول‌ها حاوی گروه‌های عاملی خاص را دارند و برای جذب سطحی انتخابی امیدبخش هستند. معمول‌ترین جاذب‌های مورد استفاده جهت حذف آلاینده‌های آبی شامل کربن فعال، دانه‌های کیتوزان، زئولیت، مزو متخلخل سیلیکا، مواد نانو کربن و غیره می‌باشند (۲۸،۲۸،۳۰).

۳-۴-۱-۳- سینتیک‌های جذب سطحی

در فرایند جذب سطحی آلاینده‌ها، سینتیک و سازوکارها اطلاعات مفیدی در مورد تعاملات بین جاذب و جذب‌شونده و همچنین عوامل مؤثر بر سرعت واکنش ارائه می‌دهد. سینتیک جذب سطحی وابسته به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب است (۳۵-۳۱). معمولاً انتخاب سیستم غالب بر فرایند با مقایسه ضریب همبستگی (R^2) برای هر یک از مدل‌ها انجام شد (۳۱).

از بین سه روش‌های تصفیه پساب (زیستی، شیمیایی و فیزیکی) روش فیزیکی متداول‌ترین است، زیرا این روش‌ها اغلب ساده‌اند و کارایی بالایی دارند و در مقایسه با روش‌های زیستی و شیمیایی، به حداقل مقدار مواد شیمیایی نیاز دارند. از آنجایی که این روش با ارگانسیم‌های زنده سروکار ندارد، بیش از دو روش دیگر قابل پیش‌بینی است. این روش‌ها ۸۶/۸-۹۹ درصد دامنه حذف آلاینده دارند، که در میان فرایندها، جذب سطحی برجسته‌ترین رتبه را دارد و حتی توانایی تخریب تقریباً هر آلاینده یا مخلوط آلاینده‌ها را به راحتی دارد. ویژگی‌های مختلف مانند ارزان بودن، عدم تأثیر توسط مواد سمی، کارایی آسان و بالا، هزینه‌های پایین باعث شده است که روش‌های جذب سطحی فرایندی غیرقابل چشم‌پوشی برای تصفیه آب‌های آلوده باشند (۲۶-۲۴).

۳-۴-۱-۴- جذب سطحی

در این روش، مولکول‌های (گاز یا مایع) یا یون‌ها به سطح جاذب (جامد) جذب می‌شوند. جذب سطحی ممکن است به دو روش شیمیایی یا فیزیکی انجام شود. این دسته‌بندی‌ها به نحوه جذب مولکول‌ها روی سطح جاذب بستگی دارد. انواع مختلف نیروها ممکن است در روند جذب سطحی مولکول‌های آلاینده مؤثر باشند، که می‌توان به برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ ، پیوند هیدروژنی، آبگریزی، نیروی واندروالسی، فعل و انفعالات الکترواستاتیک و غیره اشاره کرد (۲۶-۲۳). جاذب‌های کارا، معمولاً دارای ساختار متخلخلی هستند. این ساختار، سطح تماس را افزایش می‌دهد و به مایعات اجازه می‌دهد تا سریعتر از آن عبور کنند. این روش به عنوان یک روش کارا، ساده و مقرون‌به‌صرفه برای از بین بردن آلاینده‌ها از پساب استفاده می‌شود. بازده بالا در تصفیه و قابلیت استفاده مجدد از ویژگی‌های سودمند این روش است. عملکرد بیشتر جاذب‌ها توسط عوامل مختلفی کنترل می‌شود که عوامل اصلی زمان تماس، غلظت اولیه آلاینده، pH، مقدار جاذب، دما هستند. برای مواد متخلخل دارای مساحت سطح بالا دستیابی به تعادل جذب-واجذب سریع‌تر رخ می‌دهد، در نتیجه حذف مواد زائد در مدت زمان کوتاه‌تر فراهم می‌شود و جذب سطحی مؤثر اتفاق می‌افتد (۲۵).

۳-۴-۱-۵- سازوکار جذب سطحی

در صورتی که یک مولکول گاز یا مایع (جذب‌شونده) به سطح ماده جامد (جاذب) متصل شود و یک فیلم مولکولی یا اتمی تشکیل گردد، فرایند جذب سطحی اتفاق می‌افتد. جاذبه بین جاذب و جذب‌شونده ممکن است به دلیل نیروهای پیوندی مانند نیروهای واندروالسی (نیروهای ضعیف) یا پیوند کووالانسی (نیروهای قوی) باشد. در واقع، جذب سطحی یک فرایند تعاملی است که بسته به نیروهای بین مولکولی، جز فاز مایع را به سطح جاذب جامد، با تعامل فیزیکی یا

۳-۴-۱-۳-۱- سینتیک شبه مرتبه اول

معادله سرعت لاگ‌گرن اولین رابطه سرعت برای جذب سطحی در یک سیستم مایع/جامد بر اساس ظرفیت جامد است که مطابق رابطه ۱۱ و ۱۲ است (۳۱، ۳۲).

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (11)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (K_1/2.303).t \quad (12)$$

در رابطه ۱۱ و ۱۲ مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در لحظه تعادل q_e (mg/g)، مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در زمان q_t (mg/g) و نرخ ثابت تعادل شبه مرتبه اول k_1 (min⁻¹) است.

۳-۴-۱-۳-۲- سینتیک شبه مرتبه دوم

در معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم (معادله ۱۳ و ۱۴)، میزان سرعت جذب سطحی، متناسب با مجذور مکان‌های خالی است.

$$\frac{dq_e}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (13)$$

با انتگرال‌گیری از طرفین و اعمال شرایط مرزی رابطه ۱۴ حاصل می‌شود (۳۱، ۳۳).

$$\frac{t}{q_e} = 1/K_2 q_e^2 + t/q_e \quad (14)$$

در رابطه ۱۳ و ۱۴ مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در لحظه تعادل q_e (mg/g)، مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در زمان t (mg/g) و ثابت سرعت شبه مرتبه دوم k_2 (g/mg.min) است (۳۱-۳۳).

۳-۴-۱-۳-۳- نفوذ درون مولکولی

بررسی نفوذ درون مولکولی توسط رابطه ۱۵ انجام می‌شود (۳۴).

$$qt = k_p t^{1/2} + I \quad (15)$$

در رابطه ۱۵، I (mg/g) و ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای k_p (mg.g⁻¹.min^{-1/2}) است. I در مورد ضخامت لایه مرزی اطلاعات مفیدی می‌دهد. هرچه ضخامت بیشتر باشد، اثر لایه مرزی نیز بیشتر می‌شود. مطابق این مدل، اگر نفوذ درون ذره‌ای در فرایند جذب سطحی اتفاق بیفتد، نمودار جذب سطحی باید خطی باشد. اگر این خطوط از مبدأ عبور کنند، آنگاه نفوذ درون ذره‌ای مرحله کنترل سرعت است. ولی اگر خطوط از مبدأ عبور نکنند، نشان‌دهنده درجه‌ای از کنترل لایه مرزی است (۳۵).

همچنین اطلاعات حاصل می‌تواند نشان دهد که نفوذ درون ذره‌ای تنها مرحله کنترل کننده سرعت نیست، بلکه سرعت فرایند جذب

سطحی می‌تواند وابسته به سایر مدل‌های سینتیکی جذب سطحی باشد (۴۰، ۴۳).

۳-۴-۱-۴-۱- ایزوترم‌های جذب سطحی

جهت توصیف واکنش جاذب و جذب شونده (آلاینده‌های آلی) با ایزوترم‌های جذب سطحی امکان پذیر می‌شود. فاز سطح جاذب ممکن است به صورت یک لایه یا چند لایه وارد عمل شود. مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فرنللیچ و تمپکین جهت توصیف ایزوترم جذب سطحی این تحقیق استفاده شده است (۳۶، ۳۷).

۳-۴-۱-۴-۲- ایزوترم لانگمویر^۲

مدل جذب سطحی لانگمویر (رابطه ۱۶ و ۱۷) ساده‌ترین مدل برای جذب سطحی تک لایه در محلول‌های مایع است. این مدل برای توصیف شرایط تعادل و رفتار جذبی سیستم‌های مختلف جاذب-جذب‌شونده مورد استفاده قرار می‌گیرد.

$$q_e = \frac{q_l k_l C_e}{1 + k_l C_e} \quad (16)$$

در رابطه ۱۶، غلظت تعادل آلاینده در محلول با C_e (mg/L)، ثابت لانگمویر با K_L (L/mg) و ظرفیت جذب تعادلی با q_e (mg/g) نشان داده می‌شود. q_l (mg/g)، تعداد مکان‌هایی که توسط ماده جذب شده در غلظت C_e اشغال شده‌اند. فرم خطی مدل ایزوترمی لانگمویر به صورت رابطه ۱۷ است (۳۵-۳۷).

$$C_e/q_e = 1/K_L + C_e/q_l \quad (17)$$

۳-۴-۱-۴-۳- مدل ایزوترم فروندلیش^۳

این مدل پیش‌بینی می‌کند که با افزایش غلظت اولیه آلاینده در محلول، میزان جذب سطحی افزایش می‌یابد. رابطه فرنللیچ به صورت ۱۸ و ۱۹ ارائه شده است.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (18)$$

در رابطه ۱۸، در معادله ایزوترم فروندلیش، ثابت K_F با واحد L/g نشان‌دهنده ظرفیت جذب سطحی و C_e با واحد mg/L غلظت تعادلی آلاینده در محلول است. پارامتر $1/n$ نشان‌دهنده شدت جذب سطحی است و مقادیر مختلف آن به شرح زیر تفسیر می‌شوند: اگر $1/n = 0$ باشد، فرایند جذب سطحی غیرقابل برگشت است. اگر $0 < 1/n < 1$ باشد، فرایند جذب سطحی مطلوب است. اگر $1/n > 1$ باشد، فرایند جذب سطحی نامطلوب است. اگر $1/n = 0$ باشد، جذب سطحی به‌صورت خطی است و مستقل از غلظت آلاینده در محلول می‌شود.

³ Freundlich

¹ Lagergren

² Langmuier

فلزی از یک طرف و لیگاند آلی (SBU) به عنوان اتصال دهنده از طرف دیگر دو عامل تعیین کننده می‌باشند (۴۰-۳۸).

۴-۲- روش‌های سنتز چارچوب‌های فلز-آلی

تبخیر حلال با سرد کردن محلول اشباع شده، رایج‌ترین و شاید قدیمی‌ترین روش استفاده شده برای رشد بلورها است. اما در سنتز چارچوب‌های فلز-آلی، طیف گسترده‌ای از روش به کار گرفته شده است، که به چند نمونه در ادامه اشاره می‌شود (۳۸).

۴-۲-۱- تبخیر حلال

این روش به شرایط مناسبی نیاز دارد:

- ❖ بلورها قابلیت رشد در محلول اشباع شده را داشته باشند.
- ❖ با افزایش دما انحلال پذیری افزایش یابد و طی مرحله سرد شدن بلورها مجدداً ظاهر شوند.
- در تحقیقات اخیر، جهت سنتز انواع پلیمرهای کئوردیناسیونی از این روش استفاده شده است (۴۰، ۳۸).

۴-۲-۲- روش انتشار یا نفوذ

روش انتشار آهسته مخلوط کردن محلول‌های نمک‌های فلزی و لیگاندهای آلی بدون حرارت معمولاً مواد MOF را نمی‌دهد. با این حال، موارد خاصی وجود دارد که در آن اختلاط یون‌های فلزی و محلول لیگاند منجر به تشکیل پودر میکروبلوری می‌شود که برای مطالعه پراش پرتو ایکس تک‌بلور خوب نیست. در تلاش برای حل مشکل تشکیل مواد پودری پلی بلوری، انتشار آهسته حلال‌ها اعمال می‌شود. انتشار آهسته، ملایم و پیوسته دو محلول (یون فلزی و پیونددهنده آلی) در حلال‌های مناسب، بلورهای بزرگتر و بهتر تولید می‌کند. بلورهای با کیفیتی که برای تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس تک کریستال مناسب باشند (۳۸). در یک روش انتشار آهسته معمولی، تشکیل بلورها در سه لایه مجزای مختلف از حلال‌های لایه ای رخ می‌دهد. برای مثال محققان این روش را برای تهیه یک سری چارچوب‌های فلز-آلی متقابل با ساختارهای منفذی ناهمسان، با استفاده از یک لیگاند پیریدین چهار وجهی به کار گرفتند. لایه حلال پایینی حاوی لایه آلی بود، در حالی که لایه حلال بالایی حاوی یون‌های فلزی بود. لایه حلال میانی محلول پیوند دهنده آلی را از محلول یون فلزی جدا کرد تا انتشار آهسته رخ دهد. در جریان حرکت آهسته حلال‌ها از یک لایه به لایه‌های دیگر، رشد واقعی کریستال‌ها در مرز لایه‌ها اتفاق می‌افتد (۳۸-۳۶).

مهمترین اصل این روش، نفوذ آهسته به سمت لایه میانی است، که این لایه سبب اتصال دو محیط حلال آلی و حلال یون‌های فلزی است.

معادله با لگاریتم گرفتن از دو طرف به صورت خطی مطابق رابطه ۱۹، ارائه می‌شود (۳۶-۳۴).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (19)$$

۳-۴-۱-۴-۳- مدل ایزوترم تمپکین^۱

رابطه غیرخطی ایزوترم تمپکین به صورت رابطه ۲۰ است (۳۵).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e) \quad (20)$$

که در رابطه ۲۰، متغیر b (J/mol) نشان دهنده گرمای جذب، A ثابت ایزوترم تمپکین (L/g)، R ثابت عمومی گازها با واحد ($J/mol.K$) و مقدار $8/314$ و T دمای مطلق کلوین (K) است. فرم خطی شده معادله تمپکین به صورت رابطه ۲۱ است (۳۶).

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_e \quad (21)$$

۴- چارچوب‌های فلز-آلی

۴-۱- اهمیت چارچوب‌های فلز-آلی^۲ (MOF)

طی سال‌های اخیر، جامدات بلورین با ابعاد مولکولی، و خواص بی‌نظیر کاتالیزی، تبادل یونی و ذخیره‌سازی، جذب سطحی و غیره، توجه محققان و شیمی‌دانان را به خود جلب کرده‌اند. این جامدات از نظر نوع پیوندهای شیمیایی موجود در اسکلت اصلی‌شان، به سه گروه تقسیم می‌شوند.

- ❖ زئولیت‌های معدنی (حاوی پیوندهای کووالانسی)
- ❖ بلورهای یونی و ترکیبات لایه‌دار (حاوی پیوندهای یونی و یا پیوندهای هیدروژنی)
- ❖ پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل یا چارچوب‌های فلز-آلی (حاوی پیوندهای کئوردیناسیونی)

قالب فلز-آلی که از واحدهای یون یا خوشه فلزی و گروه‌های آلی به عنوان اتصال دهنده تشکیل شده‌اند و اتصال آن‌ها به هم، حفره‌هایی با اشکال مشخص و ساختارهایی با شکل خاص، به وجود می‌آورد. از ویژگی‌های این ترکیبات، می‌توان به سطح ویژه بالا، چگالی کم و تخلخل هماهنگ آنها اشاره کرد. از آنجا که در این پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل، هر مرکز فلزی به بیش از یک لیگاند آلی متصل است، یک آرایش بی‌نهایتی از مراکز فلزی و یک شبکه نامحدود و مستحکم از یون‌های فلزی به عنوان بست و لیگاندها به عنوان اتصال دهنده ایجاد می‌شود. ساختار و خواص این قالب‌ها، به مواد اولیه و فرایند سنتز کاملاً وابسته است. در مورد مواد اولیه یون یا خوشه

³ Cluster

⁴ Second building unit

¹ Temkin

² Metal organic framework

دینامیکی با پیش‌ساز فلز ایجاد کند و با رقابت با پیونددهنده‌ها برای مکان‌های هماهنگی فلز، به کندکردن شکل‌گیری پیوندهای ساختاری کمک کند. تعدیل‌کننده‌ها برای تهیه چارچوب‌های فلز-آلی زیرکونیم که حاوی پیوندهای قوی $Zr(IV)-O$ هستند، ضروری بوده است. غلظت و ترکیب شیمیایی یک تعدیل‌کننده، بر اصلاح نقص در ساختار چارچوب فلز-آلی و همچنین نقش کلیدی در اندازه بلور چارچوب فلز-آلی و ساختاربندی آن دارد. سنتز چارچوب فلز-آلی‌های حل گرمایی به دو دلیل جذاب است:

(الف) مشکلات حلالیت مولکول‌های آلی بزرگ در این شرایط تجربی حلال گرمایی به حداقل می‌رسد.

(ب) فرایند هسته‌زایی را می‌توان با سرعت بیشتری برای تشکیل کمپلکس‌ها در شرایط مشابه آغاز کرد. مخلوط واکنش مهر و موم‌شده معمولاً در کوره‌های گرم شده الکتریکی قرار می‌گیرد. دمای گرمایش و سرمایش اجاق به منظور رفع نقص رشد بلور کنترل می‌شود، زیرا لیگاند آلی به اتصال برگشت پذیر در یک چارچوب فلز-آلی ادامه می‌دهد و بنابراین رشد و اندازه بلورهای تشکیل‌شده را ارتقا می‌دهد. اندازه بلورهای تشکیل‌شده برای تعیین خصوصیات بسیار مهم است، زیرا بلورهای بسیار کوچک ممکن است برای مطالعه بلورشناسی پرتو ایکس تک بلور نامناسب باشند. اگرچه، این روش رشد بلورهای بزرگتر را امکان‌پذیر می‌کند، گرمایش معمولاً در طی چند ساعت یا روز انجام می‌شود و بنابراین کاملاً وقت‌گیر است (۳۸،۴۰).

۴-۲-۴- روش ریزموج و روش‌های فراصوت

روش ریزموج و روش‌های فراصوت روش‌های متداولی برای تهیه بلورهای چارچوب فلز-آلی نیستند. اما زمانی که هدف انجام سنتز با سرعت بالا باشد ارزش و اهمیت این روش‌ها نمایان می‌شود.

همچنین می‌توان اندازه و شکل نهایی ذرات را با کمک این دو روش‌ها به خوبی کنترل کرد (۴۱، ۴۲). کاربرد پرتوهای الکترومغناطیسی مانند مایکروویو در شیمی آلی و معدنی به خوبی شناخته شده است. چارچوب‌های فلز-آلی مانند IRMOF-2، IRMOF-3، MOF-5 و HKUST-1 در عرض چند ثانیه تا چند دقیقه تحت شرایط مایکروویو سنتز شده‌اند. مساحت سطح HKUST-1 به دست آمده از این روش ۱۸۲۰ متر مربع بر گرم گزارش شده است، که بالاتر از سطح گزارش شده برای همان HKUST-1 به دست آمده از مسیر سنتز گرمایی (۱۵۵۰ متر مربع بر گرم) است. روش مایکروویو متکی بر تعامل تابش الکترومغناطیسی با مولکول‌های قطبی در یک حلال یا یون‌های رسانا در یک جامد است. برخلاف روش‌های حلال گرمایی، که انرژی حرارتی از منبع گرما به محلول از طریق ظرف واکنش منتقل می‌شود، در سنتز مایکروویو برهم‌کنش مستقیم با واکنش‌دهنده‌ها است. برهم‌کنش

روش اول، نفوذ حلال مایع است. در ابتدا دو لایه با چگالی‌های متفاوت تشکیل می‌شود، که یکی از آنها حاوی محصول است و دیگری حاوی حلال رسوبی و این دو لایه به وسیله لایه حلال از هم جدا شده‌اند. حلال رسوبی به آرامی در لایه جداکننده نفوذ کرده و رشد بلور در این لایه میانی صورت می‌گیرد.

روش دیگر، نفوذ آهسته واکنش‌گرها با جداکردن به وسیله یک مانع فیزیکی، مانند دو ظرف با اندازه‌های متفاوت است. همچنین، ژل‌ها نیز در مواردی برای نفوذ و واسطه بلوری‌شدن، به خصوص برای آهسته نفوذکردن و جلوگیری از رسوب مواد موجود در ظرف به کار می‌روند.

روش نفوذ برای به دست آوردن بلورهای منفرد مناسب برای آزمون پراش اشعه X به جای محصولات بدون بلور یا پلی‌بلور ارجحیت دارد، خصوصاً اگر محصولات، حلالیت ناچیز داشته باشند (۳۶-۳۸).

۴-۲-۳- سولو (هیدرو) ترمال

به طور کلی، تشکیل یک ماده چارچوب فلز-آلی با ساختاری بلوری به عواملی مانند مخلوط حلال/حلال، انواع مراکز یونی فلزی، نوع لیگاند و همچنین دمای واکنش بستگی دارد. تغییرات در مخلوط حلال/حلال می‌تواند منجر به تشکیل مواد قالب مختلف به دلیل اثرات الگوی مولکول حلال شود که توانایی اشغال منافذ درون چارچوب فلز-آلی‌های سنتز شده را دارد. حلال‌هایی نظیر دی‌متیل فرمامید (DMF)، دی‌متیل استامید (DMA)، دی‌اتیل فرمامید (DEF) معمولاً برای سنتز مواد چارچوب فلز-آلی استفاده می‌شوند. این حلال‌ها نقطه جوش نسبتاً بالایی دارند و از نظر حرارتی نیز پایدار هستند. از این رو، آنها اغلب برای تهیه چارچوب فلز-آلی در شرایط حرارتی شدید استفاده می‌شوند. حلال‌های با نقطه جوش پایین‌تر مانند آب، متانل و اتانل نیز استفاده شده است. با این حال، اگر پیش‌بینی می‌شود که گرمایش چنین حلال‌هایی در دمای بالاتر از نقطه جوش آنها انجام شود، محلول واکنش‌دهنده در مخازن فشار بالا طراحی شده ویژه مانند اتوکلاو قرار می‌گیرد. این حلال‌ها همچنین می‌توانند با مراکز فلزی هماهنگ‌شده و در ساختارهای چارچوب فلز-آلی گنجانده می‌شوند. در روش‌های حل گرمایی سنتز چارچوب فلز-آلی، واکنش ناهمگن در ظروف مهر و موم شده با فشار و واکنش گرمازا، بالاتر از نقطه جوش حلال انجام می‌شود. بنابراین، هنگام انتخاب مخزن واکنش، مقیاس‌های واکنش و حجم حلال مورد نیاز و همچنین محدوده دمای پیش‌بینی‌شده واکنش در نظر گرفته می‌شود تا اطمینان حاصل شود که فضای کافی باقی می‌ماند، تا فضا برای افزایش فشار بالقوه فراهم شود. در برخی شرایط، برای مثال زمانی که انرژی پیوند فلز-لیگاند نسبتاً زیاد است، از یک تعدیل‌کننده برای جلوگیری از رسوب سریع مواد بی‌شکل استفاده می‌شود. تعدیل‌کننده‌ها پیوندهای غیرساختاری تک موضوعی مانند استیک اسید، بنزوئیک اسید و هیدروکلریک اسید که می‌تواند پیوندهای

³ N,N-Diethylformamide

¹ N,N-Dimethylformamide

² N,N-Dimethylacetamide

۴-۲-۷- روش الکتروشیمیایی

از میان روش‌های متنوع طراحی چارچوب‌های فلز-آلی، روش الکتروشیمیایی دقیق، با دوام، قابل کنترل، و یک روش جایگزین محسوب می‌شود که سرعت بالا، خلوص چشمگیر بلورهای چارچوب فلز-آلی، به دلیل عدم وجود یون‌های متقابل مانند نیترات، پرکلرات یا کلرید از نمک‌های فلزی، از برجسته‌ترین محاسن این روش است. با توجه به عدم حضور یون‌های مزاحم مانند پرکلرات، نیترات، یا کلرید ناشی از نمک فلز، اتصال دهنده آلی (لیگاندها) در کاتد قرار می‌گیرند و یونهای فلزی در آنند جای دارند و سلول الکتروشیمیایی از نمک رسانا پر می‌شود. محققان BASF^۲ پیشگامان این روش در سنتز چارچوب فلز-آلی بوده‌اند، که به صورت الکتروشیمیایی با استفاده از صفحه مسی به عنوان آنود و لیگاند ۱،۳،۵- بنزن تری کربوکسیلیک اسید حل شده در متانول یک چارچوب فلز-آلی ساختند. کاتد فرایند الکتروشیمیایی حاصل، رسوب آبی مایل به سبز Cu-MOF (HKUST-1) را در عرض ۱۵۰ دقیقه با ولتاژ و جریان به ترتیب ۱۲-۱۹ ولت و ۱/۳ آمپر ایجاد کرد، که اکنون می‌تواند در مقیاس تن با استفاده از یک سیستم واکنش مبتنی بر آب تهیه می‌شود (۳۸-۳۶).

۴-۲-۸- روش مکانو شیمیایی (مکانوسنتز)

برخلاف روش‌های دیگری که تا کنون در بالا مورد بحث قرار گرفته‌اند و شامل استفاده از حلال‌ها برای سنتز چارچوب‌های فلز-آلی هستند، سنتز مکانیکی-شیمیایی چارچوب‌های فلز-آلی (MOFها) یک روش بدون حلال است. در این روش، اعمال نیروی مکانیکی به مواد اولیه واکنش‌دهنده می‌تواند تغییرات فیزیکی و شیمیایی را القا کند. این تغییرات امکان سنتز مکانیکی-شیمیایی یا بدون حلال چارچوب‌های فلز-آلی را فراهم می‌کنند. اگرچه این روش در حوزه‌های متالورژی و فرآوری مواد معدنی به‌خوبی شناخته شده است، کاربرد آن در سنتز MOFها رویکردی نوین محسوب می‌شود. این روش اخیراً به سرعت در زمینه‌های مختلف شیمی مانند شیمی معدنی و سنتز دارویی گسترش یافته است. با این روش، راکتورهای چارچوب فلز-آلی حلال گرمایی معمولی با ملات و هاون یا یک فرایند مکانیکی توسط آسیاب‌های گلوله‌ای خودکار جایگزین می‌شوند. به‌عنوان اکسیدها، هیدروکسیدها و کربنات‌های فلزات مورد استفاده قرار می‌گیرند. اگرچه، این روش یک فرایند «بدون حلال» است، اما ممکن است مرحله خالص‌سازی همچنان به حلال نیاز داشته باشد. محدودیت اصلی مکانوسنتز، افزایش مقیاس واکنش است، زیرا این فرایند اساساً یک روش دسته‌ای با نرخ تولید نسبتاً پایین است. چارچوب‌های فلز-آلی با کاهش قابل توجه در هزینه تولید سنتز می‌شوند. مکانوسنتز سه رویکرد مختلف برای سنتز چارچوب‌های فلز-آلی دارد. این رویکردها شامل

مستقیم تشعشع با حلال‌های قطبی نقاط داغ را ایجاد می‌کند که منجر به گرم شدن کارآمدتر و سریع‌تر می‌شود. علاوه بر این، در سنتز چارچوب فلز-آلی به کمک مایکروویو، تبلور در نقاط داغی که در نتیجه گرمایش مستقیم حلال شکل می‌گیرند اتفاق می‌افتد، برخلاف دیواره مخزن راکتور که با روش‌های گرمایش معمولی مرتبط است. پیش‌سازها برای سنتز چارچوب فلز-آلی در یک اجاق مایکروویو قرار داده می‌شوند و گرم می‌شوند، این منجر به گرم شدن سریع و زمان کوتاهی برای تشکیل چارچوب فلز-آلی بین ثانیه تا چند دقیقه می‌شود. در نتیجه، سنتز به کمک مایکروویو بسیار سریع‌تر است و منجر به اندازه ذرات کوچک‌تر می‌شود. به‌جز مزایای صرفه‌جویی در زمان، سنتز چارچوب فلز-آلی به کمک مایکروویو همچنین سنتز بلورهای چارچوب فلز-آلی را در شرایط واکنش متغیر فراهم می‌کند. می‌توان انتخاب‌گری فاز، زمان‌های تبلور کوتاه، کنترل ریخت، توزیع اندازه ذرات محدود، و ارزیابی موثر عوامل فرایند را به عنوان از محاسن این روش نام برد. بلورهای نسبتاً ریزی با اندازه حدوداً ۵ تا ۲۰ میکرومتر با این روش تولید می‌شود. اما بلورهایی بزرگ برای به دست آوردن داده‌های ساختاری خوب ایجاد نمی‌شود (۳۸، ۴۰).

۲-۵-۴- سنتز با استفاده از الگو

در این روش، برای ایجاد حفره‌ها از مولکول‌ها یا دسته‌ای از مولکول‌ها با شکل مشخص به عنوان قالب استفاده شده و بعد از رشد ماده روی آن‌ها، قالب توسط روش‌های فیزیکی و شیمیایی حذف می‌شوند. مزیت بارز سنتز قالبی، کنترل دقیق شکل و اندازه حفره است (۳۸، ۴۰).

۴-۲-۶- سونوشیمیایی

این روش سنتز چارچوب فلز-آلی آسان، کارآمد و ارزان است. تصویربرداری فراصوتی در محدوده بسامد ۲۰ کیلوهرتز تا ۱۰ مگاهرتز، باعث ایجاد تغییراتی در فشار می‌شود که باعث ایجاد حفره (حباب‌های کوچک) در حلال می‌شود. با گذشت زمان، این حباب‌ها رشد کرده و فرو می‌ریزند (حفره‌زایی). بنابراین، تشکیل و فروپاشی حباب‌ها (حفره‌زایی) منجر به فشارها و دمای محلی بیش از ۱۰۰۰ اتمسفر و ۵۰۰۰ کلین در مایع می‌شود. نقاط داغی که تکامل می‌یابند منجر به نرخ گرمایش و سرمایش عالی می‌شود که تشکیل چارچوب فلز-آلی را تسریع می‌کند. چارچوب‌های فلز-آلی بلوری کوچک شامل Mg-MOF-74 MIL-53(Fe)، MOF-177 و MOF-55 با این روش ساخته شده‌اند. با این حال، این روش سنتز چارچوب‌های فلز-آلی معمولاً موادی با اندازه بلور کوچک تولید می‌کند که برای مطالعات بلورشناسی تک بلوری مناسب نیستند (۳۸، ۴۴).

² Baden Aniline and Soda Factory

¹ Cavitation

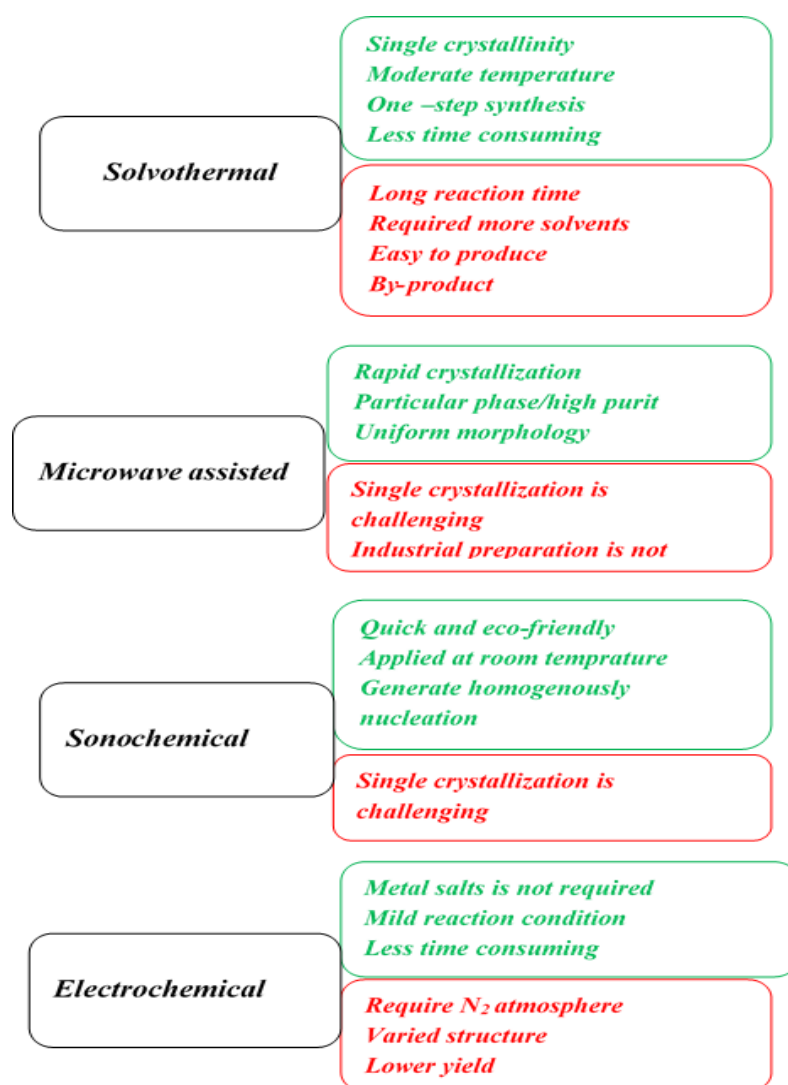
در شکل ۵ معایب و مزایای روش‌های متنوع سنتز چارچوب‌های فلز-آلی خلاصه شده است (۴۵). در ادامه چند نمونه از روش‌های سنتز کامپوزیت‌های چارچوب‌های فلز-آلی ارائه شده است.

در پژوهشی (شکل ۶) از روش مرحله‌ای هیدرو ترمال (تقطیر برگشتی) جهت سنتز (MOF-on-MOF) استفاده شده است. در این پژوهش نخست یک چارچوب فلز-آلی (MIL88B) سنتز شده و سپس چارچوب فلز-آلی دوم (MIL88A) بر آن رشد کرده است. مدت زمان رشد چارچوب فلز-آلی دوم، همچنین نسبت مولی دو چارچوب فلز-آلی بهینه شده است (۴).

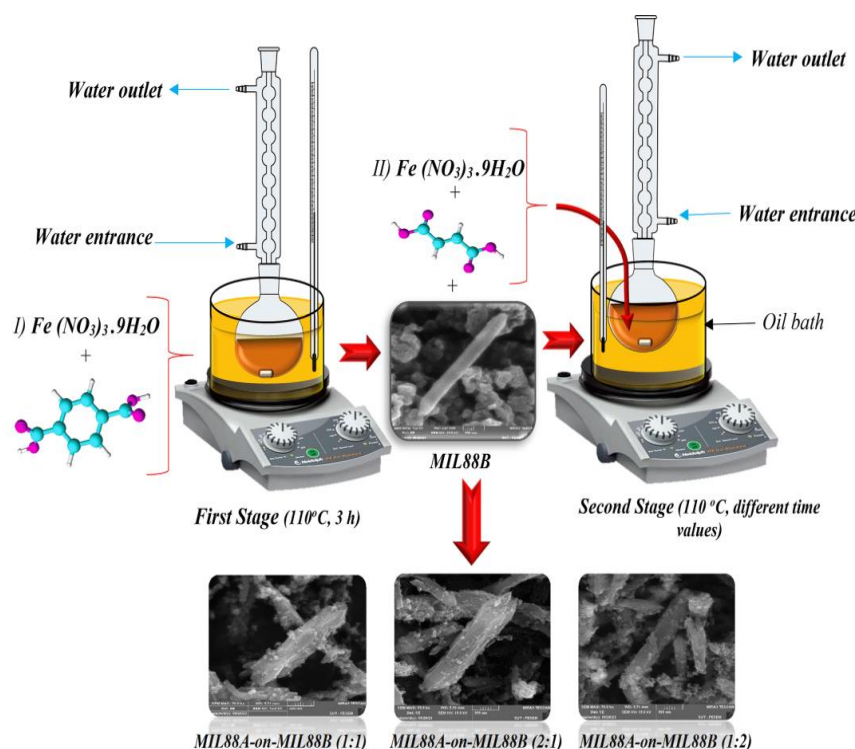
موارد زیر است:

- ❖ آسیاب بدون حلال، که به طور کامل از استفاده از حلال جلوگیری می‌کند.
- ❖ آسیاب به کمک مایع، که همه کاره‌تر و سریع‌تر است زیرا از مقدار کمی از فازهای مایع استفاده می‌کند که باعث افزایش می‌شود.
- ❖ آسیاب به کمک یون و مایع که از یک مایع کوچک حاوی مقدار کمی افزودنی نمک برای تقویت تشکیل چارچوب فلز-آلی استفاده می‌کند.

یکی از معایب این روش بدین صورت است که بلورهای به دست آمده از این طریق برای مطالعات پراش پرتو ایکس تک بلور نامناسب هستند (۳۸، ۴۰).



شکل ۵: معایب (به رنگ قرمز) و مزایای (به رنگ سبز) روش‌های سنتز چارچوب‌های فلز-آلی (۴۵).
 Figure 5: Advantages (green color) and disadvantages (red color) of metal-organic framework synthesis methods (45).



شکل ۶: روش سنتز قالب فلز-آلی روی قالب فلز-آلی (MOF-on-MOF) (۴).

Figure 6: Metal-organic framework on metal-organic framework (MOF-on-MOF) synthesis method (4).

۴-۳- عوامل موثر در ساختار چارچوب‌های فلز-آلی

متغیرهایی مانند نسبت فلز به لیگاند، نوع حلال، غلظت، دما، هندسه کتوردیناسیونی فلز، طبیعت یون مخالف، مقادیر PH و طبیعت مولکول‌های مهمان نقش مهمی را در ساختار قالب فلز-آلی تولید شده ایفا می‌کند (۳۸).

۴-۴- فعال کردن چارچوب‌های فلز-آلی

چارچوب‌های فلز-آلی ممکن است به دو دسته صلب^۲ یا انعطاف‌پذیر طبقه‌بندی شوند. مواد چارچوب فلز-آلی صلب دارای یک قالب متخلخل نسبتاً پایدار و مستحکم با تخلخل دائمی قابل مقایسه با زئولیت‌ها هستند. چارچوب‌های فلز-آلی انعطاف‌پذیر مواد قالبی هستند که به عواملی مانند دما و فشار و همچنین مولکول‌های مهمان پاسخ می‌دهند. حساسیت برخی از چارچوب‌های فلز-آلی نسبت به دما یا فشار، آنها را برای غریبال مولکولی دما/ فشار مناسب می‌کند و آنها را نسبت به جاذب‌های سنتی دیگر مانند زئولیت‌ها و کربن‌ها برجسته می‌کند. بنابراین تلاش‌های تحقیقاتی کنونی در جهت کاربرد صنعتی چارچوب‌های فلز-آلی در جداسازی و ذخیره‌سازی گاز و همچنین کاتالیست را می‌توان به استحکام، ویژگی‌های ساختاری منحصربه‌فرد مانند پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، سطح ویژه بی‌سابقه تا ۵۰۰۰ متر مربع در گرم وحتى بالاتر، نسبت داد.

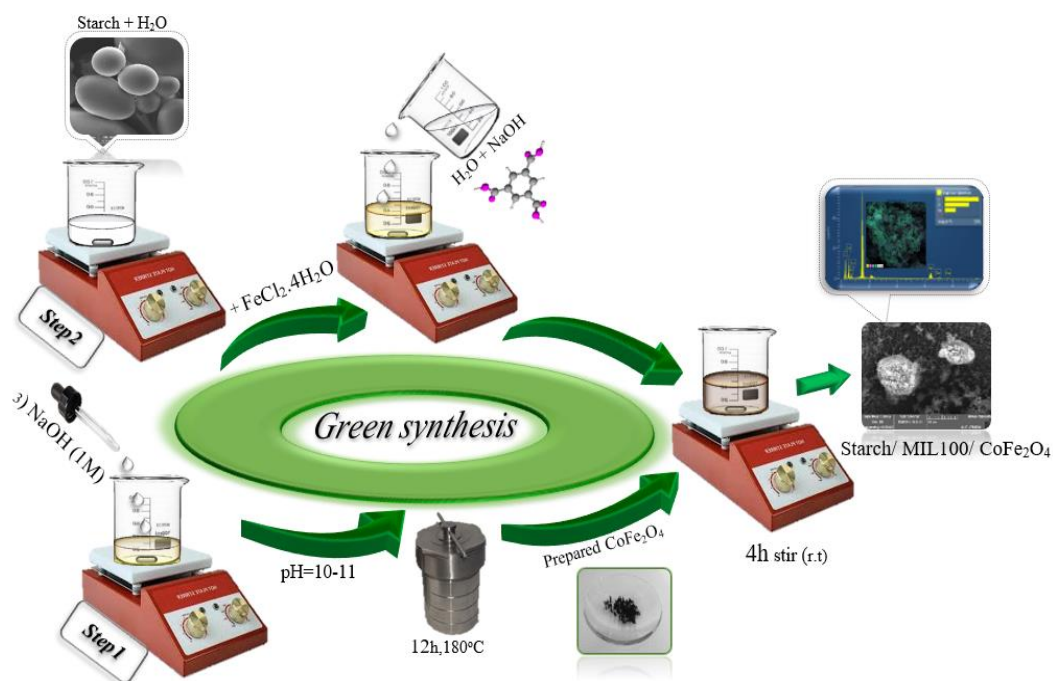
در پژوهشی دیگر سنتز کامپوزیت سه‌تایی مغناطیسی Starch/MIL100/CoFe₂O₄ بر پایه پلیمر زیستی نشاسته انجام شده‌است (شکل ۷). در این پژوهش چارچوب فلز-آلی جهت تشکیل کامپوزیت از روش هم‌رسوبی و در دمای اتاق بر پلیمر زیستی سنتز شد. فریت کبالتی که قبلاً سنتز شده بود در مرحله تشکیل چارچوب فلز-آلی به مخلوط واکنش افزوده شده و نهایتاً کامپوزیت مغناطیسی نشاسته/MIL100/فریت کبالت حاصل گردیده است (۶).

در پژوهش دیگر کرنا^۱ و همکارانش کامپوزیت CdS-MOF MIL-101 (Fe) را از روش میکروویو سنتز کردند (شکل ۸). در این پژوهش چارچوب فلز-آلی MIL-101 جهت تشکیل کامپوزیت از روش مایکروویو سنتز شد. CdS که قبلاً سنتز شده بود و تیواوره و MIL-101 با روش مایکروویو کامپوزیت CdS-MOF MIL-101 (Fe) را تشکیل می‌دهند (۳۹).

در پژوهش دیگر شکل ۹ چارچوب آلی کوالانسی سنتز شده و چارچوب فلز آلی در حضور نانو ذرات مغناطیسی فریت مس که از قبل سنتز شده بوده، بر روی چارچوب آلی کوالانسی تشکیل شده است. در این تحقیق نیز چارچوب فلز-آلی از روش هم‌رسوبی و در دمای اتاق سنتز شده است (۱۰).

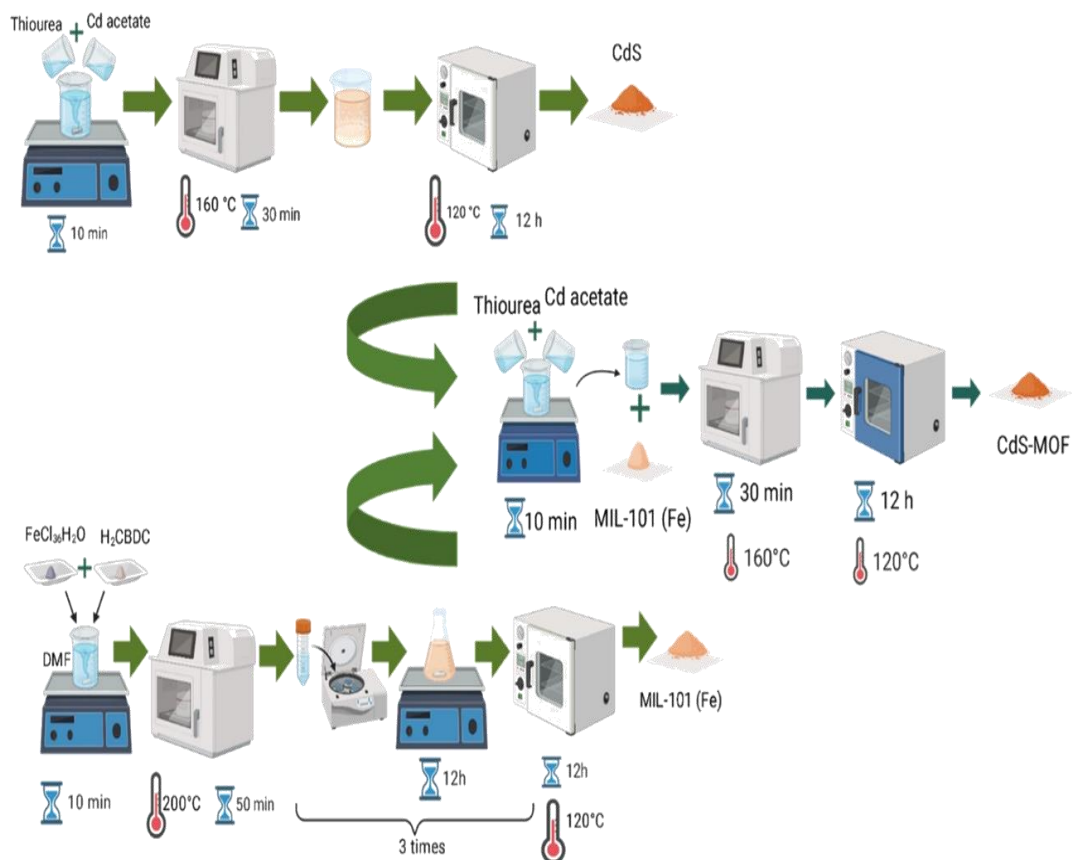
² Rigid

¹Corona



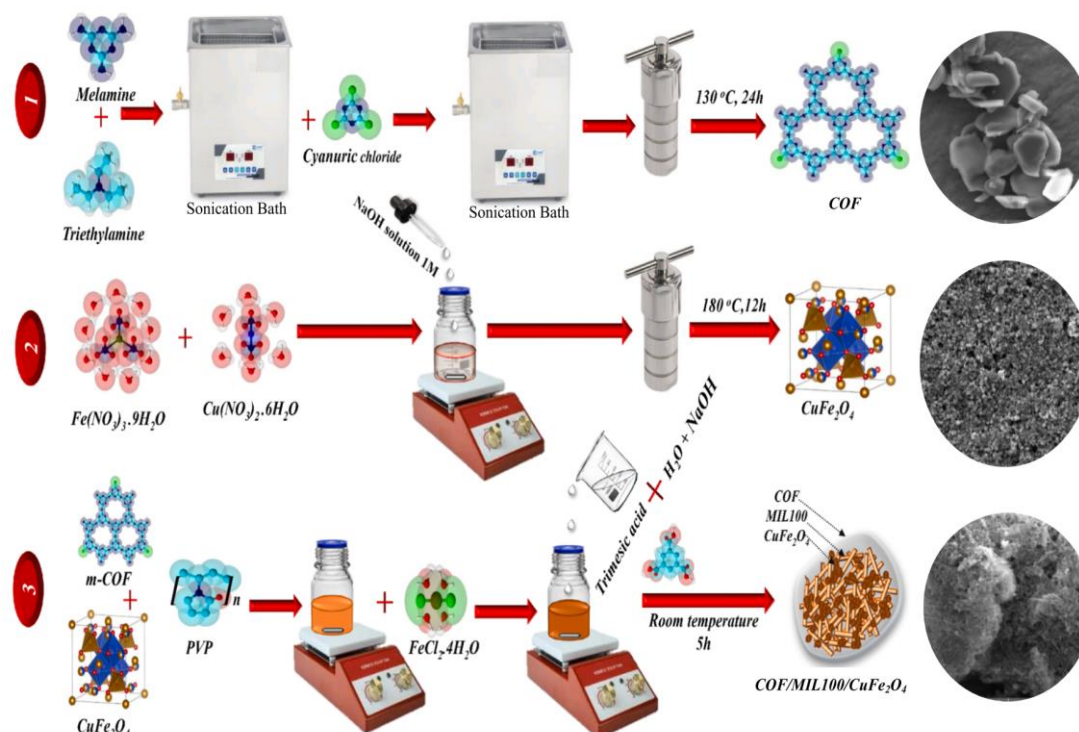
شکل ۷: روش سنتز سبز کامپوزیت سه تایی مغناطیسی Starch/MIL100/CoFe₂O₄ (۶).

Figure 7: Green synthesis method of Starch/MIL100/CoFe₂O₄ ternary magnetic composite (6).



شکل ۸: روش سنتز کامپوزیت مغناطیسی CdS-MOF MIL-101 (Fe) (۳۹).

Figure 8: The synthesis method of CdS-MOF MIL-101 (Fe) composite (39).



شکل ۹: روش سنتز سبز کامپوزیت سه‌تایی مغناطیسی COF/MIL100/CuFe₂O₄ (۱۰).

Figure 9: Green synthesis method of COF/MIL100/CuFe₂O₄ ternary magnetic composite (10).

گازی تغییر می‌کند، کشش سطحی و نیروهای موئینه قابل توجهی ایجاد می‌شود که با انرژی‌های پیوند هماهنگی متوسط در بسیاری از چارچوب فلز-آلی نمی‌توان آن را متعادل کرد. در نتیجه، راه‌های دیگری برای فعال‌سازی چارچوب فلز-آلی برای دسترسی کامل به سطح داخلی بزرگ تعداد زیادی از چارچوب‌های فلز-آلی مورد نیاز است (۳۸).

۴-۴-۲- فعال سازی با تبادل حلال

تبادل حلال مستلزم تعویض یک حلال با نقطه جوش بالا مانند دی‌متیل فرم‌آمید DMF با یک حلال با نقطه جوش پایین‌تر مانند تری‌کلرومتان و به دنبال آن یک فعال‌سازی ملایم‌تر در خلا است. حلال‌های با نقطه جوش پایین‌تر دارای برهم‌کنش‌های بین مولکولی ضعیف‌تری هستند که منجر به به حداقل رساندن کشش سطحی و نیروهای موئینه‌ای^۱ در جریان فعال‌سازی می‌شود. یاغی^۲ و همکارانش اولین کسانی بودند که از این استراتژی برای فعال‌سازی چارچوب‌های فلز-آلی استفاده کردند. ماده نمادین، MOF-5 (IRMOF-1)، [Zn₄O(BDC)₃] در دی‌متیل فرم‌آمید-کلروبنزن تهیه شد. ساختار را می‌توان حفظ کرد و متعاقباً پس از تعویض دی‌متیل فرم‌آمید-کلروبنزن با کلروفرم فعال شد. نتیجه تبادل حلال، یک ماده ریز متخلخل با مساحت سطح لانگمویر

حجم‌های خالی بالای ۹۰-۵۵ درصد و همچنین چگالی کم ۰/۱-۰/۲۱ گرم بر سانتی‌متر مکعب، که می‌تواند با حذف مولکول‌های مهمان مانند آب از منافذ حفظ شود. هنگامی که چارچوب‌های فلز-آلی در حال سنتز هستند، مولکول‌های حلال یا تعدیل‌کننده‌های مورد استفاده در طول سنتز یا گاهی اوقات پیوندهای آلی اضافی ممکن است به طور اجتناب‌ناپذیری در منافذ به دام افتاده یا با حلال برای سنتز و تبلور ترکیب شوند (۳۸).

۴-۴-۱- فعال سازی متعارف

فعال‌سازی متعارف شامل حذف حلال و سایر مولکول‌های مهمان در منافذ چارچوب‌های فلز-آلی با اعمال گرما و خلا است. این ابزار فعال‌سازی چارچوب‌های فلز-آلی مشابه راهبردهایی است که برای فعال‌سازی زئولیت‌ها و کربن‌ها استفاده می‌شود. سطح Cr-MIL-101 و UiO-66 4100 m²/g با موفقیت از طریق این رویکرد فعال شده‌اند. هر دو MIL-101 و UiO-66 دارای پایداری حرارتی و شیمیایی قابل توجهی هستند که امکان استفاده از فعال‌سازی معمولی را برای آنها فراهم می‌کند. اما استفاده از این راهبرد فعال‌سازی برای دسترسی به تخلخل کامل بسیاری از چارچوب‌های فلز-آلی دیگر را به دلیل از دست دادن کامل بلورینگی یا عدم تخلخل در پایان فعال‌سازی، محدود می‌کند. با توجه به این واقعیت که حلال در منافذ MOF از فاز مایع به مرز فاز

² Yaghi

^۱Capillary force

استفاده می‌شود. دی اکسید کربن فوق بحرانی حالتی از CO₂ است که در آن بالاتر از دمای بحرانی (۳۱/۱ درجه سانتیگراد) و فشار بحرانی (۷۳/۸ بار) نگه داشته می‌شود. در این حالت، خواص مایع و هم گاز را نشان می‌دهد. در چگالی مایع (که به آن اجازه می‌دهد در مواد نفوذ کند) و گرانی کمی و انتشار بالای یک گاز (که آن را قادر می‌سازد به راحتی در ساختارهای متخلخل حرکت کند) انجام می‌شود.

(ScCO₂) غیرسمی، غیرقابل اشتعال، از نظر شیمیایی خنثی است و می‌تواند به راحتی با کاهش فشار از سیستم حذف شود و هیچ حلال باقی‌مانده‌ای باقی نماند. چارچوب‌های فلز-آلی مواد متخلخل هستند که پس از سنتز آنها، منافذ آنها اغلب با مولکول‌های حلال (به عنوان مثال، آب، اتانل، یا دی متیل فرم‌آمید) یا پیش‌سازهای واکنش‌ناده پر می‌شوند. فعال‌سازی فرایند حذف این مولکول‌های مهمان برای آزادکردن فضای منافذ، به حداکثر رساندن سطح چارچوب فلز-آلی و عملکرد برای کاربردهایی مانند جذب سطحی یا کاتالیز است. در این فرایند چارچوب فلز-آلی سنتز شده در یک مخزن فشار بالا قرار می‌گیرد. CO₂ وارد شده و به شرایط فوق‌بحرانی (بالای ۳۱/۱ درجه سانتیگراد و ۷۳/۸ بار) می‌رسد. مشاهدات برای IRMOF-16 به صورت ۱۹۱۰ m²/g گزارش شد که نشان دهنده افزایش ۴ برابری نسبت به همان ماده در هنگام فعال‌شدن با تبادل حلال است (۳۸).

۴-۴-۵- فعال‌سازی با عملیات شیمیایی

چارچوب‌های فلز-آلی نیز با تیمار با مواد شیمیایی (تصفیه اسیدی) فعال می‌شوند. تمام روش‌های فعال‌سازی که در بالا مورد بحث قرار گرفت، بر روی مولکول‌های حلال مهمانی متمرکز هستند که گونه‌های خنثی هستند. با این حال، اگر مولکول‌های حلال مهمان گونه‌های یونی یا حلال‌های با نقطه جوش بالا مانند DMF، DEF یا DMSO باشند، چنین مولکول‌هایی را نمی‌توان از یک حفره یا محل هماهنگی یک چارچوب فلز-آلی تخلیه کرد. آنها صرفاً با حرارت دادن خارج می‌شوند، زیرا فرارپذیری پایینی دارند. در مورد یون‌ها، که فرار نیستند، در مواردی که مولکول‌های حلال مانند بنزوئیک اسید یا سایر گونه‌های یونی در چارچوب‌های فلز-آلی در طول سنتز هماهنگ شوند (مثلاً به عنوان تعدیل کننده)، درمان شیمیایی بهترین گزینه است. برای مثال، برخی از گروه‌های چارچوب فلز-آلی مبتنی بر Zr₆ دارای پایداری عالی هم در محلول‌های آبی و هم در محلول‌های اسیدی هستند. با این حال، در بیشتر موارد در طول سنتز چارچوب‌های فلز-آلی، مقدار زیادی اسید (بنزوئیک اسید) برای تقویت و تعدیل هسته‌زایی و رشد به داخل استفاده می‌شود. در پایان سنتز، اسید از طریق شستشوی دقیق یا با عملیات شیمیایی حذف می‌شود. برای یک چارچوب فلز-آلی مبتنی بر

۲۹۰۰ مترمربع بر گرم تولید کرد. (۳۸). هاپس^۱ و همکارانش با استفاده از فعال‌سازی معمولی و فعال‌سازی با تبادل حلال، مطالعات بیشتری را بر روی IRMOF-3 انجام دادند. IRMOF-3 به طور معمول فعال می‌شود. سطح ۱۰ متر مربع بر گرم را نشان داد در حالی که همان مطالعه روی IRMOF-16 هیچ جذب N₂ را نشان نداد. با این حال، زمانی که DMF یا CHCl₃ یا THF مبادله شد، مساحت سطح IRMOF-3 و IRMOF-16 به ترتیب به ۱۸۰۰ مترمربع بر گرم و ۴۷۰ متر مربع در گرم افزایش یافت، اگرچه، سطح بالاتری برای IRMOF-3 و IRMOF انتظار می‌رفت (۳۸). بنابراین، حتی اگر فعال‌سازی تبادل حلال تخلخل را بهبود بخشد، در برخی موارد همچنان به موادی با تخلخل کمتر از برآورد ساختار محاسباتی و تک بلوری منجر می‌شود. تبادل حلال با استن همراه با چرخه‌های گرمایش در خلا برای فعال‌سازی و افزایش تخلخل استفاده می‌شود. مساحت سطح ویژه (SBET) برای یک سری چارچوب‌های فلز-آلی همساز 101، NOTT-100، NOTT-102، NOTT-103، NOTT-104، NOTT-105، NOTT-106، NOTT-107، NOTT-108 و NOTT-109 (NOTT=دانشگاه ناتینگهام) (به جز موارد NOTT-104 و NOTT-108) پس از فعال‌سازی به ترتیب ۱۶۴۰، ۲۳۱۶، ۲۹۴۲، ۲۹۲۹، ۲۳۸۷، ۱۸۵۵، ۱۸۲۲ و ۱۷۱۸ m²/g گزارش شد (۳۸).

۴-۴-۳- فعال‌سازی با خشک کردن انجمادی

اگرچه این رویکرد نسبتاً جدید است، چندین گروه تحقیقاتی آن را برای فعال‌سازی چارچوب فلز-آلی با عملکردهای مختلف به کار برده‌اند. این روش شامل تبادل مهمان با حلال دیگری به دنبال چرخه‌های انجماد و ذوب است. به عنوان مثال، لین^۲ و همکارانش از این روش برای فعال کردن دو چارچوب فلز-آلی مبتنی بر چرخ مسی ایزورتیکول (L) = (متان تترا (پارا بنزوئیک اسید) ([Cu₂(L)(H₂O)₂]) استفاده می‌کنند. پس از این عملیات، نمونه در دمای صفر درجه سانتیگراد منجمد شد و در خلا قرار داده شد و سپس سه بار به دمای اتاق رسید و در پایان سیکل‌های انجماد و ذوب، نمونه‌ها منجمد شدند. در دما و فشار کمتر از نقطه سه‌گانه حلال تحت خلا قرار داده شد. در نهایت نمونه تحت فشار کاهش یافته گرم شده و بنزن تصعید شد. مقادیر مساحت سطح ویژه پس از فعال‌سازی انجماد-خشک کردن به طور قابل توجهی در مقایسه با همان نمونه چارچوب فلز-آلی افزایش یافت (۳۸).

۴-۴-۴- استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی (ScCO₂) جهت فعال‌سازی

دی اکسید کربن فوق بحرانی (ScCO₂) یک روش بسیار موثر و سازگار با محیط‌زیست است که برای فعال‌سازی چارچوب‌های فلز-آلی

⁴ Supercritical carbon dioxide

⁵ Dimethyl sulfoxide

¹ Hupps

² Exchange of the guest

³ Lin

با پروتوناسیون یا دیپروتوناسیون تغییر می‌کند. در pH پایین، بار سطحی معمولاً مثبت‌تر می‌شود و در pH بالا، منفی‌تر. این ویژگی امکان تنظیم برهم‌کنش الکترواستاتیک با آلایندگی‌های یونی را فراهم می‌کند. بنابراین، با کنترل دقیق pH محیط، می‌توان کارایی حذف آلایندگی‌ها را بهینه کرد. این سازوکار در حذف آلایندگی‌هایی مانند یون‌های فلزی سنگین یا رنگ‌های آلی بسیار مؤثر است (۸۴-۸۱).

۶-۲- پیوند هیدروژنی

حسن^۳ و همکارانش جذب سطحی پیریدین را توسط قالب‌های فلز-آلی UiO-66 و NH₂-UiO-66 که بر پایه زیر کونیم هستند، در دو فاز مایع و بخار برای درک بهتر برهم‌کنش بین جذب شونده بازی پیریدین و جاذب بازی و یا خنثی مورد ارزیابی قرار دادند و نتایج حاکی از میزان ظرفیت جذب بهتر پیریدین توسط NH₂-UiO-66 نسبت به قالب فلز-آلی UiO-66 بود. طبق محاسبات تئوری مشاهده شده، اتم نیتروژن در در پیریدین با اتم هیدروژن گروه آمینی قالب فلز-آلی یک پیوند هیدروژنی با انرژی پیوند ۷۴/۶ - کیلو ژول بر مول ایجاد کرده است. از طرف دیگر، پس از قرار گرفتن اتم نیتروژن پیریدین در مقابل اتم نیتروژن NH₂-UiO-66، اتم نیتروژن پیریدین برای تشکیل پیوند هیدروژنی جابجا می‌شود. پیوند هیدروژنی نقش اساسی در بهبود جذب سطحی پیریدین توسط جاذب بازی چهار چوب فلز-آلی NH₂-UiO-66 دارد (۸۴-۸۱، ۱۱۸۱).

۶-۳- برهم‌کنش $\pi-\pi$

به طور معمول، برهم‌کنش / انباشتگی $\pi-\pi$ در سیستم‌های دارای کمبود الکترون یا غنی از الکترون رخ می‌دهد. با توجه به ساختارهای شیمیایی مواد آلایندگی آلی که جذب‌شونده تلقی می‌شوند و نانومواد سنتز شده، وجود چندین حلقه آروماتیک و پیوند غیراشباع در ساختارها، قطعاً احتمال وجود دهنده و گیرنده $\pi-\pi$ در فرایند جذب سطحی را ممکن می‌سازد (۸۴-۸۱، ۴).

۶-۴- برهم‌کنش اسید-باز

از عوامل دیگر و مؤثر در جذب سطحی قالب‌های فلز-آلی، برهم‌کنش‌های اسید و باز است. اسید به ماده‌ای گفته می‌شود که می‌تواند پروتون (H^+) اهدا کند یا جفت الکترون آزاد را بپذیرد، مانند گونه‌هایی که دارای اوربیتال خالی هستند. باز ماده‌ای است که می‌تواند پروتون (H^+) را بپذیرد یا جفت الکترون آزاد اهدا کند (۲۸). به طور خاص، جاذبه اسید-باز بین گروه SO₃H از MOF و گروه NH از DCF منجر به افزایش قابل توجهی در سینتیک جذب سطحی و

تتراکربوکسیلات-پورفیرین مانند PCN-222 (همچنین به عنوان MOF-545 نیز نامیده می‌شود) که با هیدروکلرید غلیظ به دنبال فعال‌سازی تحت خلا و حرارت قرار گرفت، افزایش حجم منافذ مشاهده شد. به طور مشابه، در چارچوب فلز-آلی حاوی تتراکربوکسیلات-پیرین و Zr₆ (NU-1000) که توسط هاپ^۱ و همکارانش (۳۸)، مورد مطالعه قرار گرفتند، کلریدریک اسید با بنزوات هماهنگ شده و آن را از گره Zr₆ جدا می‌کند. اثر این جداسازی، تولید یک ماده مزو متخلخل بود. جئونگ^۲ و همکارانش (۳۸) نیز، از دی‌کلرومتان برای فعال‌سازی مکان‌های فلزی باز در مواد چارچوب فلز-آلی حاوی مس (HKUST-1 و CuMOF-2) استفاده کردند.

۵- کاربردهای چارچوب‌های فلز-آلی

مواد متخلخل آلی به دلیل ساختار تخلخل، قابلیت فعال‌سازی مجدد سطح، مساحت سطح ویژه قابل توجه، منافذ یکسان و متعدد و همچنین قیمت پائین در مقایسه با جاذب‌های غیرآلی منحصر به فرد می‌باشند (۴۷). از این‌رو، کاربردهای زیادی در زمینه‌های فنی و پزشکی تا الکترونیک و نوری دارند. از این میان می‌توان به کاربردهایی از جمله کاتالیز (۵۵، ۵۶، ۵۷-۴۷)، جداسازی (۵۱، ۵۴)، سنسور (۵۸-۵۶)، راکتور زیستی (۶۱)، رهایش دارو (۶۴-۶۲)، ذخیره‌سازی (۵۹، ۶۰)، و جذب (۴۳، ۶۵، ۸۰) اشاره کرد.

چارچوب‌های فلز-آلی با ایجاد کامپوزیت‌هایی با پلیمرهایی چون کیتوسان (۷۰-۶۸، ۲۱)، نشاسته (۶)، کیتین (۴۸)، و یا مواد کوانتومی چون گرافن کوانتوم دات (۷۳، ۴۳، ۵۳)، کربن نیتريد (۷۲، ۷۱، ۶۶)، و نانو ذرات و اکسیدهای فلزی (۷۹-۷۴، ۶۷) می‌توانند کاربردهایی در تصفیه پساب داشته باشند.

در ادامه چند کامپوزیت چارچوب‌های فلز-آلی بر پایه آهن در عملکرد فوتوکاتالیز و جذب سطحی، مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۶- سازوکارهای جذب سطحی چارچوب‌های فلز-آلی

۶-۱- برهم‌کنش الکترواستاتیک

از اصیل‌ترین سازوکار مشاهده‌شده در فرایند حذف آلایندگی از آب، می‌توان به برهم‌کنش الکترواستاتیک اشاره کرد (شکل ۱۰). از آنجایی که قالب‌های فلز-آلی دارای بار سطحی‌اند، قابلیت برهم‌کنش با جذب شونده‌های دارای بار مخالف را دارند. البته بار سطحی قالب‌های فلز-آلی یعنی بار موجود در سطح آنها با تغییر pH آب تغییر می‌کند. تغییر pH آب می‌تواند بر توزیع بار سطحی قالب‌های فلز-آلی (MOFs) تأثیر بگذارد، زیرا گروه‌های عاملی موجود در سطح این مواد

³ Hassan

¹Hupp

² Jeong

اسید آبی ۹۲ با کامپوزیت گرافن کوانتوم دات/چارچوب‌های فلز-آلی (MIL88A) بر پایه آهن توسط ربیعی و همکارانش بررسی شده که در شکل ۱۱ نمایش داده شده است. برهم کنش الکترواستاتیک، پیوند هیدروژنی، و برهم کنش $\pi-\pi$ ، برهم کنشهای موثر برای جذب اسید آبی ۹۲ هستند. همچنین ربیعی و همکارانش در پژوهش دیگری که آلایند تتراسایکلین با چارچوب‌های فلز-آلی (MOF-on-MOF) توسط فرایند جذب حذف کردند در این تحقیق نیز، برهم کنش پیوند هیدروژنی، $\pi-\pi$ و فلز- π در حذف آلایند موثر بودند (۳۶).

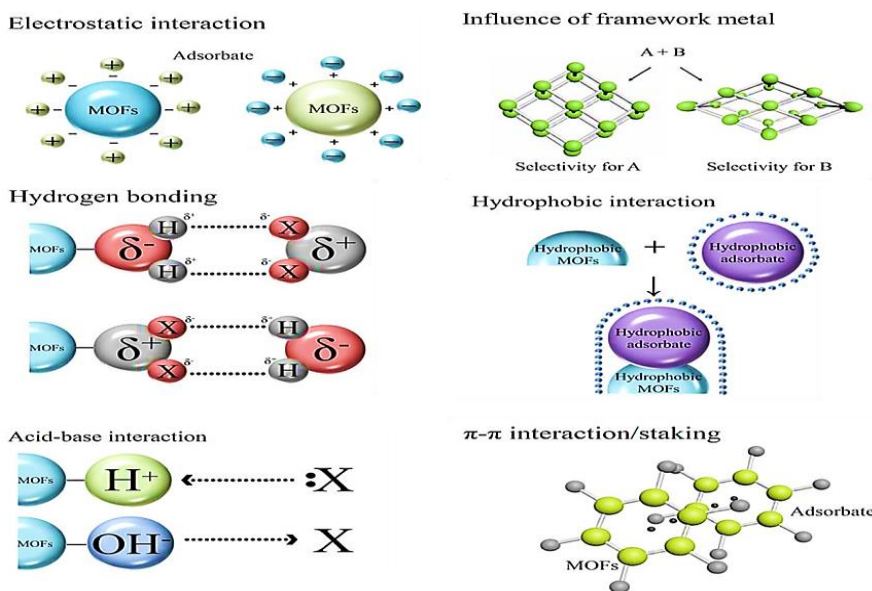
در پژوهش دیگری که توسط لیوو همکارانش انجام شده (GO)/MIL (Fe) 101 برای حذف متیل اورانژ به کار رفت (شکل ۱۲)، که بر اساس ساختار جاذب و آلایند، پیشنهاد شده است. فعل و انفعالات در این زمینه شامل برهم کنش الکترواستاتیک، برهم کنش/انباشتگی $\pi-\pi$ پیوند هیدروژنی است. همچنین فرایند جذب سطحی از ایزوترم لانگمویر و سینتیک مرتبه دوم تبعیت کرده است (شکل ۱۲) (۸۴). در پژوهش دیگر چندین برهم کنش هیبرید ناهمگن MIL88A-on-MIL88B و آلایند دارویی جهت حذف آلایند طی فرایند جذب سطحی ارائه شده است، که بر اساس ساختار جاذب و آلایند، پیشنهاد شده است. فعل و انفعالات در این زمینه شامل برهم کنش الکترواستاتیکی، برهم کنش/انباشتگی $\pi-\pi$ پیوند هیدروژنی و فلز- π است (شکل ۱۳). همچنین فرایند جذب سطحی از ایزوترم لانگمویر و سینتیک مرتبه دوم تبعیت کرده است (۴). در ادامه در جدول ۱ کامپوزیت‌های چارچوب فلز-آلی بر پایه آهن برای حذف رنگزا و آلایند دارویی با استفاده از فرایند جذب سطحی مقایسه شده‌اند.

ظرفیت (۲۶۳ میلی گرم در گرم) شد. در یک تحقیق، خان و همکارانش حذف جذبی فتالیک اسید از آب را توسط ZIF-8 و چندین چارچوب فلز-آلی دیگر مورد بررسی قرار دادند، نتایج نشان داد که جذب سطحی ZIF-8 نسبت به سایر جاذب‌ها در pH بالاتر بهتر است، این امکان وجود دارد که برهم کنش الکترواستاتیک ZIF-8 با بار سطحی مثبت آن و آنیون‌های PA^{2-} و HPA^{-1} حاصل از فتالیک اسید، دلیل این جذب سطحی مناسب باشند. همچنین، جاذب‌های عامل‌دار شده با آمین نسبت به جاذب‌های بدون آمین جذب سطحی بالاتری از اسید فتالیک به‌خصوص در pH پایین دارند. اسید فتالیک در pH پایین پروتون‌زدایی نمی‌شود و تحت این شرایط برهم کنش اسید با بین مکان‌های بازی بخش نیتروژن منفی و گروهی هیدروکسیل منفی لیگاند متیل ایمیدازول زیف و یا گروه عاملی آمین مربوط به جاذب‌های عامل‌دار شده و مولکول اسید فتالیک غالب شده است (۸۴-۸۱).

۵-۶- برهم کنش آگریز

فعل و انفعالات آگریز روابط بین آب و آگریز (مولکول‌های کم محلول در آب) را توصیف می‌کند. آگریزها مولکول‌های غیرقطبی هستند و معمولاً دارای یک زنجیره طولانی از کربن هستند که با مولکول‌های آب برهم کنش ندارند (۴۳، ۲۸). مخلوط کردن چربی و آب نمونه خوبی از این تعامل خاص است. شمای از برهم کنش‌ها در شکل ۱۰ توضیح داده شده است.

در ادامه چندین نمونه از برهم کنش‌های جذب سطحی آلایند با چارچوب‌های فلز-آلی MOF ارائه شده است. سازوکار جذب سطحی

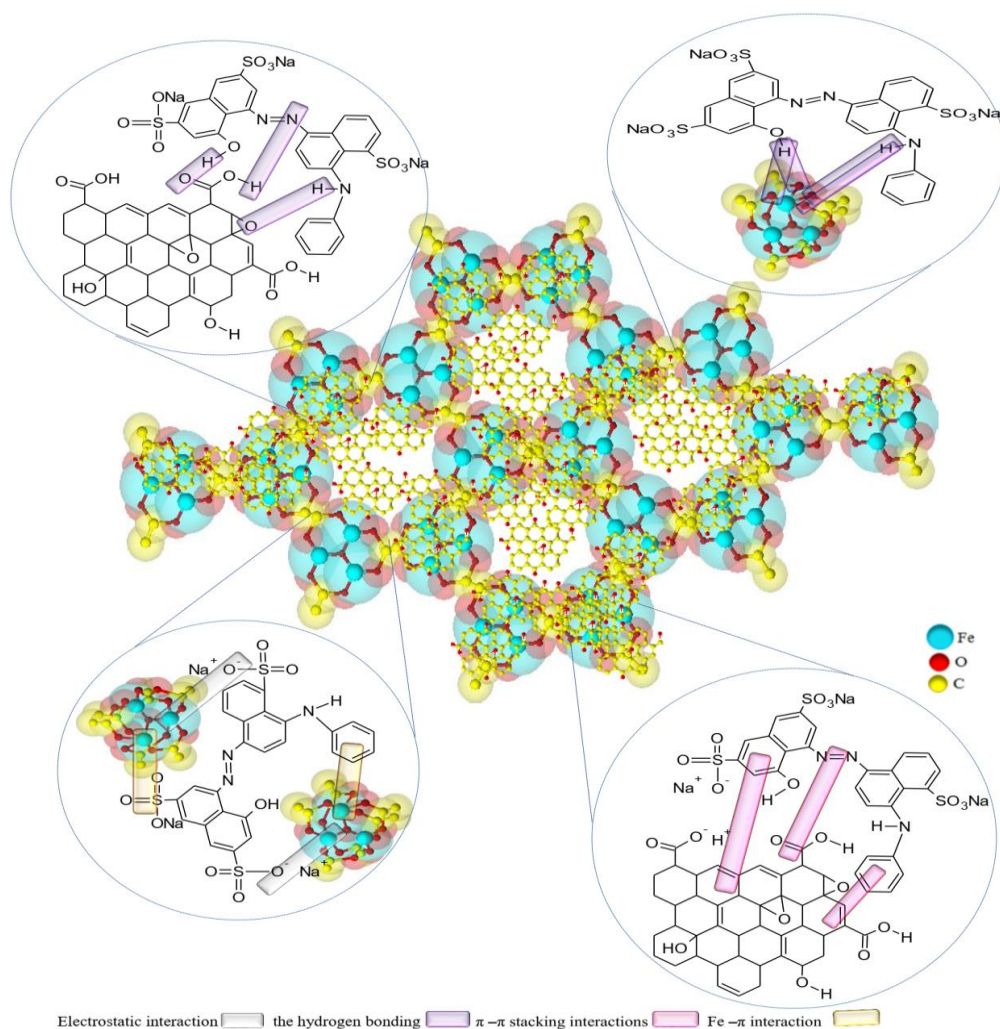


شکل ۱۰: تعاملات احتمالی بین چارچوب‌های فلز-آلی و آلایند (۸۱، ۸۲، ۱۱).

Figure 10: Possible interactions between metal-organic frameworks and contaminants (11, 81, 82)

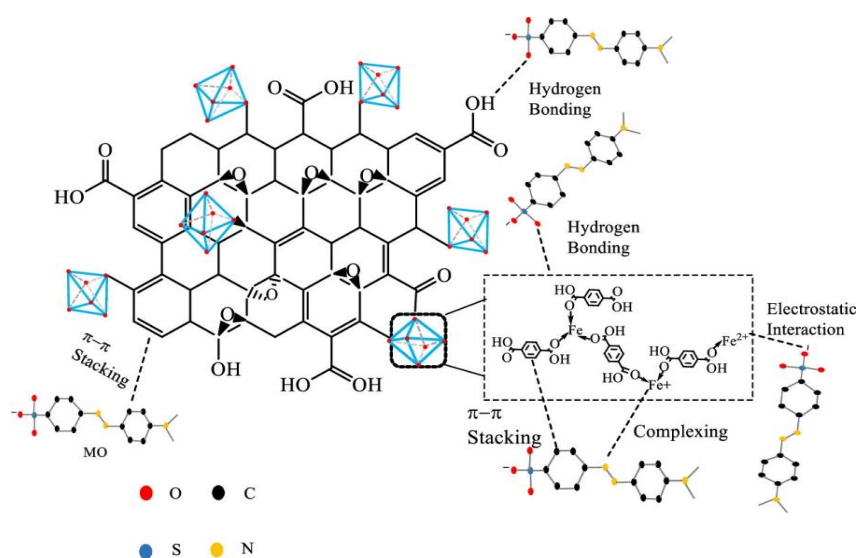
² Liu

¹ Khan



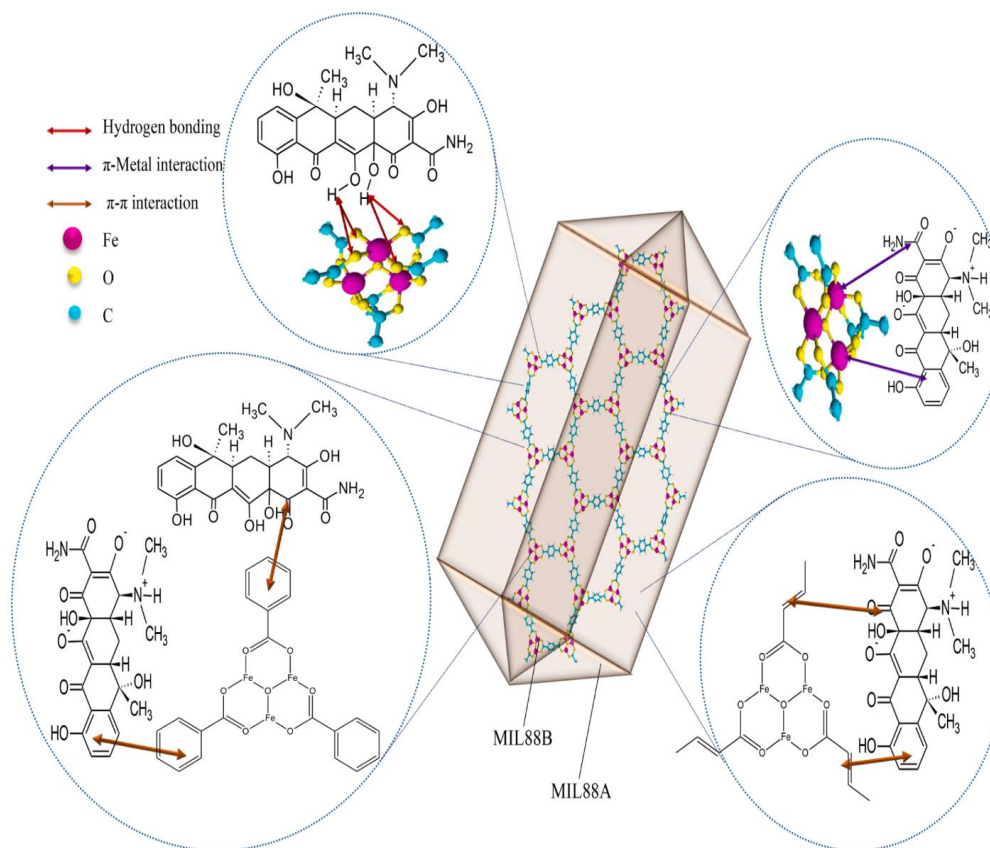
شکل ۱۱: سازوکار جذب سطحی اسید بلو ۹۲ با گرافن کوانتوم دات/ چارچوب‌های فلز-آلی (آهن) (۳۶).

Figure 11: Mechanism of AB92 adsorption with GQD/ metal-organic framework (Fe) (36).



شکل ۱۲: سازوکار جذب سطحی متیل اورانژ با (GO)/MIL-101(Fe) (۸۴).

Figure 12: Mechanism of methyl orange adsorption by (GO)/MIL-101(Fe) (84).



شکل ۱۳: سازوکار جذب سطحی آلاینده با ترکیبات بر پایه چارچوب‌های فلز-آلی (۴).

Figure 13: Mechanism of pollutant adsorption with compounds based on metal-organic frameworks (4).

جدول ۱: اطلاعات مربوط به کامپوزیت‌های چارچوب فلز-آلی بر پایه آهن برای حذف رنگزا و آلاینده دارویی با استفاده از فرایند جذب سطحی.

Table 1: Information on iron-based metal-organic framework composites for the removal of dyes and pharmaceutical contaminants using the adsorption process.

MOF	Synthesis method	Pollutant	Isotherm	Kinetics	q_{max} (mg/g)	Ref
MIL-101(Fe)@PDopa@Fe ₃ O ₄	Solvothetmal + Coating	(MR)	Langmuier	Pseudo-2nd order	1250	(66)
		MG			833.33	
GQD/MIL88A(Fe)	Solvothetmal	AB92	Langmuier	Pseudo-2nd order	617	(36)
		dox			796	
		TCN			672	
UiO-66/MIL-101(Fe)-GOCOOH	Solvothetmal	MB	Langmuier	Pseudo-1nd order	449	(67)
Go/MIL101	Solvothetmal	MO	Langmuier	Pseudo-2nd order	186.20	(84)
MIL-100(Fe) @Fe ₃ O ₄ @AC	Solvothetmal	RHB	Langmuier	Pseudo-2nd order	769	(85)
NH ₂ -MIL-88B	Solvothetmal	TNP	Langmuier	-	414	(86)
MIL88B/MIL88A	Hydrotherml	TC	Langmuier	Pseudo-2nd order	993	(4)
		DR80			711	
		DR23			367	
		AB92			380	
		RO14			126	

جدول ۱: ادامه.

Table 1: Continued.

MOF	Synthesis method	Pollutant	Isotherm	Kinetics	q_{max} (mg/g)	Ref
MIL-53(Fe)/Chitosan	Solvothermal + Modification	(TC)	-	Pseudo-2nd order	3333	(68)
		(Dox)			10000	
		(DR23)			12500	
Fe ₃ O ₄ @MIL-100(Fe)	Solvothermal	MB	Langmuier	Pseudo-2nd order	221	(87)
MIL-88A/g-C ₃ N ₄	Hydrothermal	TCN	Langmuier	Pseudo-2nd order	154.5	(71)
Mixed-MIL-88(Fe)		ANT	Langmuier	Pseudo-2nd order	23	(88)
Co-doped Fe-BDC MOF	Solvothermal	MB	Langmuier	Pseudo-2nd order	23.92	(89)
Fe ₃ O ₄ /MIL-88A	Coprecipitation	Bromophenol Blue	Langmuier	Pseudo-2nd order	167	(90)
MIL100/GO	Hydrothermal	MB	Langmuier	Pseudo-2nd order	534	(91)
		MO			760	
		CR			1787	
		hrome blue K (AC)			1386	
NH ₂ -MIL-101(Fe)	Hydrothermal	TCN	Freundlich	Pseudo-2nd order	384.6	(92)
CAC/MIL-53(Fe)	Solvothermal	DR23	Langmuier	Pseudo-2nd order	100	(93)
MIL-88A micro/nanocrystals	Solvothermal	CR	Langmuier	Pseudo-2nd order	555	(94)
MIL101(Fe)/ZnO/chitosan	Solvothermal	TCN	Langmuier	Pseudo-2nd order	31	(95)
COF/MIL88A(Fe)	Room-Temperature Magnetic Stirring	CR	Freundlich	Pseudo-2nd order	1447	(96)
		TCN			440	

شدند. سازوکار فوتوکاتالیزی احتمالی هیبرید ناهمگون MIL88B/MIL88A در شکل ۱۴ ارائه شده است (۴).

در پژوهشی دیگر ربیعی و همکاران، با ایجاد یک کامپوزیت زیستی جدید با تزئین دانه‌های پلیمری نشاسته طبیعی با قالب فلز-آلی MIL100 و نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت CoFe₂O₄، موفق به تخریب فوتوکاتالیزی متیلن بلو و تتراسایکلین با استفاده از نور مرئی شدند. توانایی تخریب آلاینده توسط کامپوزیت زیستی، ۹۱/۲ درصد برای تتراسایکلین و ۹۶/۶ برای متیلن بلو گزارش شده است. نتایج نشان داده که تخریب آلاینده‌ها با بایوکامپوزیت از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند. آزمایش به دام‌اندازها^۲ رادیکال‌های هیدروکسیل را به عنوان موثرترین گونه فعال در فرایند تخریب شناسایی کرده است. سازوکار احتمالی حذف آلاینده توسط کامپوزیت زیستی در شکل ۱۵ ارائه شده است (۶).

در مطالعه‌ای دیگر کامپوزیت COF/MIL100/CuFe₂O₄ تاثیر چشم‌گیری را در تخریب فوتوکاتالیزی تتراسایکلین و مالاکیث سبز تحت تابش نور مرئی نشان داده است. به طوری که ۹۸ درصد مالاکیث

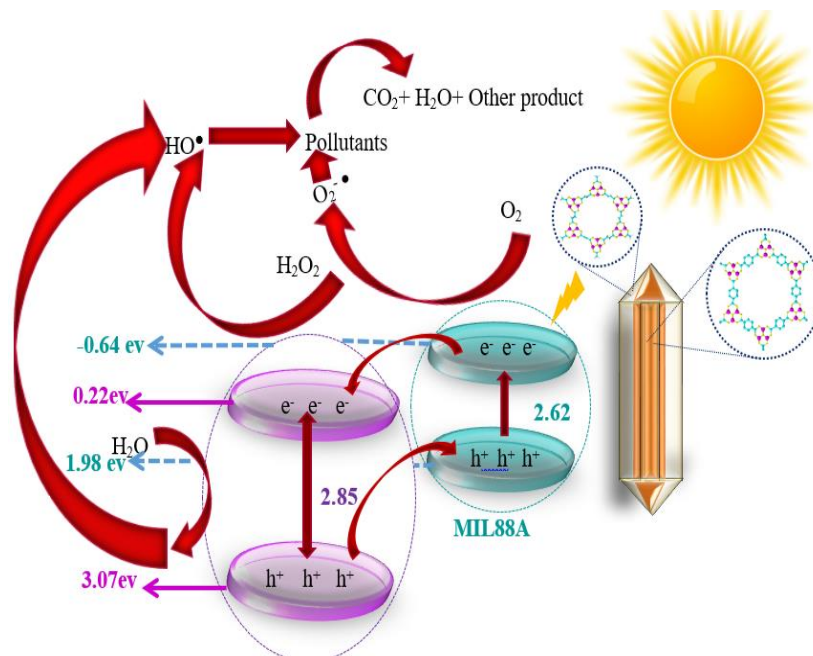
۷- چارچوب‌های فلز-آلی در فوتوکاتالیز

فوتوکاتالیزور ناشی از نور مرئی به دلیل استفاده کارآمد از انرژی خورشیدی، روشی امیدوارکننده برای اصلاح محیطی است. اخیراً، چارچوب‌های فلزی-آلی توجه فزاینده‌ای را در زمینه فوتوکاتالیز به خود جلب کرده‌اند. در مقایسه با نیمه‌هادی‌های اکسید فلزی سنتی، MOFها مزایای زیادی مانند سطح ویژه بالا، آرایش ساختاری غنی و متخلخل به راحتی قابل تنظیم دارند. ایجاد کامپوزیت‌های چارچوب‌های فلز-آلی منجر به جذب گسترده نور مرئی، تولید کارآمد، جداسازی و انتقال بارهای تولیدشده توسط نور و همچنین قابلیت جلوگیری ترکیب مجدد از الکترون-حفره شده است. با این حال، هنوز چالش‌ها و موانع زیادی وجود دارد (۹۸-۹۶). در این راستا در یک پژوهش ربیعی^۱ و همکاران تخریب فوتوکاتالیزی تتراسایکلین را توسط هیبرید MIL88B/MIL88A مورد بررسی قرار دادند. کامپوزیت سنتز شده سازگاری خوبی با سینتیک مرتبه صفر داشت و رادیکال‌های هیدروکسیل به عنوان فعال‌ترین گونه در واکنش فوتوکاتالیزی شناخته

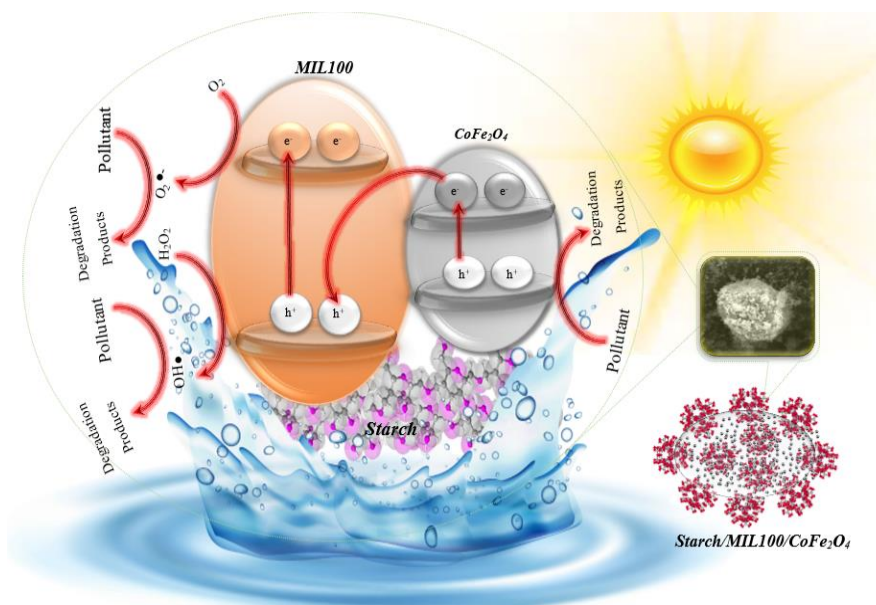
² Scavenger¹ Rabeie

سینتیک مرتبه صفر پیروی کرد. علاوه بر این، تحقیقات بر روی گونه‌های فعال نشان داده که حفره‌های تولیدشده نوری h^+ همراه با رادیکال‌های هیدروکسیل ($OH^\bullet$) نقش مهمی در فرایند تخریب نوری دارند. سازوکار احتمالی حذف آلاینده توسط کامپوزیت زیستی در شکل ۱۶ ارائه شده است (۱۰). در ادامه در جدول ۲ کامپوزیت‌های چارچوب فلز-آلی بر پایه آهن برای حذف رنگزا و آلاینده دارویی با استفاده از فرایند فوتوکاتالیز مقایسه شده‌اند.

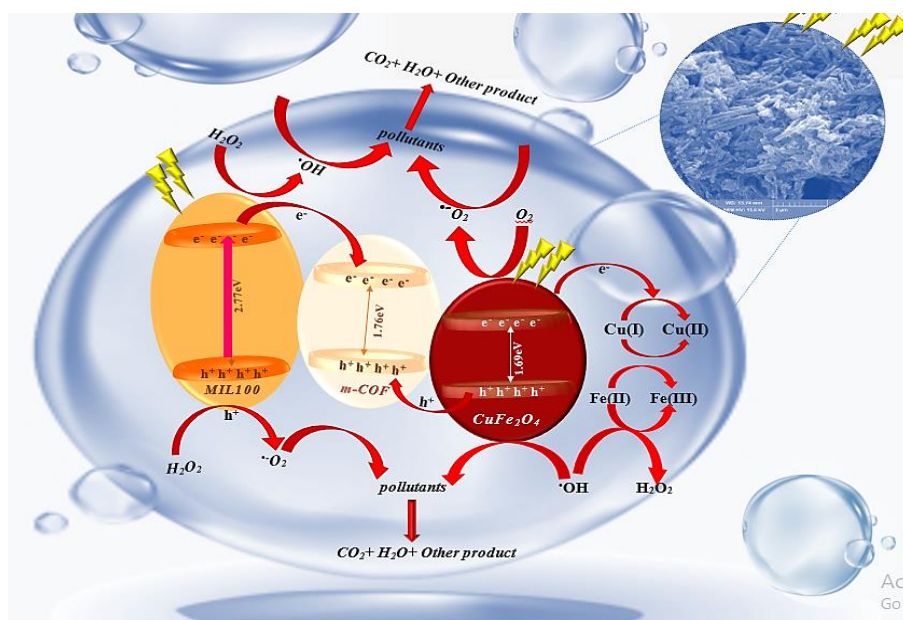
سبز (۴) با غلظت ۴۰ میلی گرم در لیتر) و ۹۱ درصد تتراسایکلین (با غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) را تخریب کرده است. این عملکرد فوتوکاتالیزی را می‌توان به دلیل کاهش انرژی کافنوار، اثرات هم‌افزایی چارچوب‌های آلی دوگانه، تجمع $\pi-\pi$ در ساختار هیبریدی، و مهار موثر نوترکیب الکترون-حفره با بهره‌مندی از طرح Z پیشرفته نسبت داده می‌شود. تجزیه و تحلیل جنبشی، سینتیک مرتبه اول را برای تخریب آلاینده‌های دارویی نشان داد، در حالی که تخریب مالاکیت سبز از



شکل ۱۴: سازوکار احتمالی واکنش فوتوکاتالیزی MIL88B@MIL88A در تجزیه تتراسایکلین (۴).
Figure 14: Possible mechanism of photocatalytic reaction of MIL88B@MIL88A in tetracycline degradation (4).



شکل ۱۵: سازوکار پیشنهادی تخریب آلاینده توسط بیوکامپوزیت مغناطیسی نشاسته/MIL100/ فریت کبالت (۶).
Figure 15: The proposed mechanism of pollutant degradation by Starch/MIL100/CoFe₂O₄ magnetic biocomposite (6).



شکل ۱۶: سازوکار احتمالی تخریب فوتوکاتالیزی توسط هیبرید مغناطیسی COF/MIL100/CuFe₂O₄ (۱۰).

Figure 16: Possible mechanism of the photocatalytic degradation by the magnetic COF/MIL100/CuFe₂O₄ hybrid (10)

جدول ۲: اطلاعات مربوط به کامپوزیت‌های چارچوب فلز-آلی بر پایه آهن برای حذف رنگزا و آلاینده دارویی با استفاده از فرایند فوتوکاتالیز.

Table 2: Information on iron-based metal-organic framework composites for the removal of dyes and pharmaceutical contaminants using the photocatalysis.

MOF composite	light	Synthesis method	Pollutant	Kinetics	Yield	Ref
GO/MIL88A	Visible	hydrothermal	RhB	-	99%	(99)
MIL-53(Fe)/CoFe ₂ O ₄	Visible	Solvothermal	DR23	first-order kinetics	99%	(100)
AB@MIL-88B(Fe)@g-CN	Visible	hydrothermal	AB92	first-order kinetics	90	(72)
COF/MIL100/CuFe ₂ O ₄	Visible	hydrothermal	TCN	first-order kinetics	80%	(10)
			MG	Zero-order kinetics	99%	
MIL-100(Fe)@Fe ₃ O ₄ /CA	Visible	hydrothermal	TCN	-	>85%	(101)
In ₂ S ₃ /MIL-100(Fe)	Visible	hydrothermal	TCN	-	88%	(102)
MIL-100(Fe)/PANI	Visible	hydrothermal	TCN	-	84%	(103)
MIL88B@MIL88A	Visible	hydrothermal	TCN	Zero-order kinetics	99%	(4)
Starch/MIL100/CoFe ₂ O ₄	Visible	Coprecipitation	MB	first-order kinetics	97%	(6)
			TCN	first-order kinetics	91%	
GQD/MIL101	Visible	hydrothermal	MG	Zero-order kinetics	99%	(104)
NH ₂ -MIL-101/CuO	Visible	Solvothermal	RhB	Zero-order kinetics	99%	(67)
Chitin/MOF	Visible	Solvothermal	MB	-	73%	(48)
			DR23		88%	
COF/MIL88A(Fe)	Visible	Room-Temperature Magnetic Stirring	TCN	Second-order kinetics	99.8	(98)
			MB		88	
MIL101/CoFe ₂ O ₄ /GO	Visible	Solvothermal	DR-23	first-order kinetics	99.9%	(105)
			RR-198		99.6%	

جدول ۲: ادامه.

Table 2: Continued.

MOF composite	light	Synthesis method	Pollutant	Kinetics	Yield	Ref
NH ₂ -MIL-88B/TpPa-1-COF	UV-Visible	Solvothermal	RhB	first-order kinetics	100%	(106)
			TCN		86%	
TiO ₂ /MIL-88B(Fe)	Visible	Solvothermal	TCN	-	97%	(107)
(CMC)/MIL101/CuO	Visible	Solvothermal	AB92	Zero-order kinetics	100%	(108)
Ag/AgCl@MIL-53-Fe	Visible	Solvothermal	RhB	-	100%	(109)
g-C ₃ N ₄ / MIL-101(Fe)	Visible	Solvothermal	RhB	first-order kinetics	99%	(110)

۸- نتیجه‌گیری

با فوتوکاتالیست‌های معدنی را نشان می‌دهند. نمونه‌های جدول‌بندی‌شده کامپوزیت‌های چارچوب فلز-آلی در هر دو فرایند جذب سطحی و تخریب فوتوکاتالیزی، پتانسیل غیر قابل انکار آنها را تأیید می‌کند. این مقاله مروری کامپوزیت‌های چارچوب فلز-آلی مبتنی بر آهن را به عنوان راه‌حل‌های پایدار و سازگار با محیط‌زیست، با تأثیر بالا برای تصفیه آب معرفی می‌کنند. تحقیقات بیشتر در زمینه بهینه‌سازی مقیاس‌پذیری سنتز، افزایش پایداری و روشن کردن مسیرهای دقیق برای باز کردن پتانسیل کامل آنها و تسهیل استقرار عملی در تلاش‌های پاکسازی محیطی ضروری خواهد بود.

تشکر و قدردانی

از پشتیبانی و حمایت پژوهشگاه رنگ برای انجام این مطالعه تشکر و قدردانی می‌گردد.

تعارض منافع

نویسندگان اعلام می‌دارند که در این مقاله هیچ‌گونه تعارض منافی وجود ندارد.

این بررسی بر نقش حیاتی راهبردهای تصفیه آب در پرداختن به چالش فراگیر آلاینده‌های دارویی و رنگزا تأکید می‌کند. جذب سطحی و فوتوکاتالیز به عنوان روش‌هایی موثر، ساده و اقتصادی با صرف حداقل میزان انرژی ظاهر می‌شوند. چارچوب‌های فلز-آلی مبتنی بر آهن، به دلیل ساختارهای قابل تنظیم، غیرسمی و خواص چندمنظوره، نوید بخش موادی موثر در تصفیه آب هستند. کاوش دقیق روش‌های سنتز کامپوزیت‌های چارچوب فلز-آلی، سادگی و سازگاری آنها در طراحی موثر، به منظور فعالیت فوتوکاتالیزی در تخریب آلاینده و فعالیت جذب سطحی در حذف آلاینده، اهمیت آنها را برجسته می‌کند. فعل و انفعالات جذب کامپوزیت‌های چارچوب فلز-آلی، شامل برهم‌کنش الکترواستاتیکی، برهم‌کنش/ انباشتگی π - π ، تجمع اسید-باز، پیوند هیدروژنی و همچنین آبگریزی، که توسط میل ترکیبی و تخلخل سطح آنها هدایت می‌شود، امکان جذب سطحی موثر آلاینده‌های دارویی و رنگزا را فراهم می‌کند. همچنین کامپوزیت‌های چارچوب‌های فلز-آلی با پایداری و مکان‌های فعال بیشتر، کاف نوار مناسب‌تر، قابلیت انتقال الکترون بیشتر و در نهایت تخریب قابل توجه‌تر آلاینده‌ها، در مقایسه

۹- مراجع

- Zhou Y, Lu J, Zhou Y, Liu Y. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review. *Environ Pollut.* 2019;252:352-65. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>.
- Crini G, Lichtfouse E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ Chem Lett.* 2019;17(1):145-55. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>.
- Berradi M, Hsissou R, Khudhair M, Assouag M, Cherkaoui O, El Bachiri A, et al. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon.* 2019;5(11):e02711. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711>.
- Rabeie B, Mahmoodi NM. Heterogeneous MIL-88A on MIL-88B hybrid: a promising eco-friendly hybrid from green synthesis to dual application (adsorption and photocatalysis) in tetracycline and dyes removal. *J Colloid Interface Sci.* 2024;654:495-522. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.10.060>.
- Rabeie B, Mahmoodi NM. Hierarchical ternary titanium dioxide decorated with graphene quantum dot/ZIF-8 nanocomposite for the photocatalytic degradation of doxycycline and dye using visible light. *J Water Process Eng.* 2023;54:103976. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103976>.
- Rabeie B, Mahmoodi NM. Green and environmentally friendly architecture of starch-based ternary magnetic biocomposite (Starch/MIL100/CoFe2O4): synthesis and photocatalytic degradation of tetracycline and dye. *Int J Biol*

- Macromol. 2024;274:133318. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133318>.
7. Pi Y, Li X, Xia Q, Wu J, Li Y, Xiao J, et al. Adsorptive and photocatalytic removal of persistent organic pollutants (POPs) in water by metal-organic frameworks (MOFs). *Chem Eng J*. 2018;337:351-71. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.092>.
 8. Lv SW, Liu JM, Wang ZH, Ma H, Li CY, Zhao N, et al. Recent advances on porous organic frameworks for the adsorptive removal of hazardous materials. *J Environ Sci (China)*. 2019;80:169-85. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.12.010>.
 9. Holkar CR, Jadhav AJ, Pinjari DV, Mahamuni NM, Pandit AB. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. *J Environ Manage*. 2016;182:351-66. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>.
 10. Rabeie B, Mahmoodi NM, Dargahi A, Hayati B, Moghaddam HR. Magnetic COF/MOF hybrid: an efficient Z-scheme photocatalyst for the visible light-assisted degradation of tetracycline and malachite green. *J Mol Liq*. 2025;421:126869. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.126869>.
 11. Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv Colloid Interface Sci*. 2014;209:172-84. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
 12. Ortúzar M, Esterhuizen M, Olicón-Hernández DR, González-López J, Aranda E. Pharmaceutical pollution in aquatic environments: a concise review of environmental impacts and bioremediation systems. *Front Microbiol*. 2022;13:869332. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.869332>.
 13. Zainab SM, Junaid M, Xu N, Malik RN. Antibiotics and antibiotic resistant genes (ARGs) in groundwater: a global review on dissemination, sources, interactions, environmental and human health risks. *Water Res*. 2020;187:116455. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116455>.
 14. Dos Santos AB, Cervantes FJ, Van Lier JB. Review paper on current technologies for decolorization of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour Technol*. 2007;98(12):2369-85. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.013>.
 15. Katheresan V, Kansedo J, Lau SY. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review. *J Environ Chem Eng*. 2018;6(4):4676-97. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>.
 16. Mishra S, Sundaram B. A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment. *Mater Today Proc*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.147>.
 17. Yuan Y, Guo RT, Hong LF, Ji XY, Lin ZD, Li ZS, et al. A review of metal oxide-based Z-scheme heterojunction photocatalysts: actualities and developments. *Mater Today Energy*. 2021;21:100829. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100829>.
 18. Fernández-Catalá J, Greco R, Navlani-García M, Cao W, Berenguer-Murcia Á. g-C₃N₄-based direct Z-scheme photocatalysts for environmental applications. *Catalysts*. 2022;12(10):1137. <https://doi.org/10.3390/catal12101137>.
 19. Balapure A, Ray Dutta J, Ganesan R. Recent advances in semiconductor heterojunctions: a detailed review of the fundamentals of photocatalysis, charge transfer mechanism and materials. *RSC Appl Interfaces*. 2024;1(1):43-69. <https://doi.org/10.1039/d3lf00126a>.
 20. Rabeie B, Mahmoodi NM, Hayati B, Dargahi A, Rezakhani Moghaddam H. Chitosan adorned with ZIF-67 on ZIF-8 biocomposite: A potential LED visible light-assisted photocatalyst for wastewater decontamination. *Int J Biol Macromol*. 2024;282. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.137405>.
 21. Mahmoodi NM, Karimi B, Mazarji M, Moghtaderi H. Cadmium selenide quantum dot-zinc oxide composite: synthesis, characterization, dye removal ability with UV irradiation, and antibacterial activity as a safe and high-performance photocatalyst. *J Photochem Photobiol B*. 2018;188:19-27. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.08.023>.
 22. Popli S, Patel UD. Destruction of azo dyes by anaerobic-aerobic sequential biological treatment: a review. *Int J Environ Sci Technol*. 2015;12(1):405-20. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0499-x>.
 23. Saleh IA, Zouari N, Al-Ghouti MA. Removal of pesticides from water and wastewater: chemical, physical and biological treatment approaches. *Environ Technol Innov*. 2020;19:101026. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101026>.
 24. Hasan Z, Jhung SH. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): plausible mechanisms for selective adsorptions. *J Hazard Mater*. 2015;283:329-39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.046>.
 25. Dutta S, Gupta B, Srivastava SK, Gupta AK. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review. *Mater Adv*. 2021;2(14):4497-531. <https://doi.org/10.1039/d1ma00354b>.
 26. Arora R. Adsorption of heavy metals-a review. *Mater Today Proc*. 2019;18:4745-50. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.462>.
 27. Rudi NN, Muhamad MS, Te Chuan L, Alipal J, Omar S, Hamidon N, et al. Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents. *Heliyon*. 2020;6(9):e05049. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05049>.
 28. Dhaka S, Kumar R, Deep A, Kurade MB, Ji SW, Jeon BH. Metal-organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments. *Coord Chem Rev*. 2019;380:330-52. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.003>.
 29. Mahmoodi NM. Synthesis of amine-functionalized magnetic ferrite nanoparticle and its dye removal ability. *J Environ Eng*. 2013;139(11):1382-90. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000763](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000763).
 30. Abdi J, Vossoughi M, Mahmoodi NM, Alemzadeh I. Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal. *Chem Eng J*. 2017;326:1145-58. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.054>.
 31. Ho YS, McKay G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Saf Environ Prot*. 1998;76(2):183-91. <https://doi.org/10.1205/095758298529326>.
 32. Sarma GK, Sen Gupta S, Bhattacharyya KG. Removal of hazardous basic dyes from aqueous solution by adsorption onto kaolinite and acid-treated kaolinite: kinetics, isotherm and mechanistic study. *SN Appl Sci*. 2019;1(2):216. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0216-y>.
 33. Mahmoodi NM, Oveisi M, Bakhtiari M, Hayati B, Shekarchi AA, Bagheri A, et al. Environmentally friendly ultrasound-assisted synthesis of magnetic zeolitic

- imidazolate framework - graphene oxide nanocomposites and pollutant removal from water. *J Mol Liq.* 2019;282:115-30. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.139>.
34. Abdi J, Vossoughi M, Mahmoodi NM, Alemzadeh I. Synthesis of amine-modified zeolitic imidazolate framework-8, ultrasound-assisted dye removal and modeling. *Ultrason Sonochem.* 2017;39:550-64. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.04.030>.
 35. Kalam S, Abu-Khamsin SA, Kamal MS, Patil S. Surfactant Adsorption Isotherms: A Review. *ACS Omega.* 2021;6(48):32342-8. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c0466136>.
 36. Rabeie B, Mahmoodi NM, Mahkam M. MIL88A(Fe) composites on dye and pharmaceuticals (tetracycline and doxycycline) removal. *J Environ Chem Eng.* 2022;10(3):108321. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108321>.
 37. Oveisi M, Asli MA, Mahmoodi NM. MIL-Ti metal-organic frameworks (MOFs) nanomaterials as superior adsorbents: Synthesis and ultrasound-aided dye adsorption from multicomponent wastewater systems. *J Hazard Mater.* 2018;347:123-140. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.057>.
 38. Lee YR, Kim J, Ahn WS. Synthesis of metal-organic frameworks: a mini review. *Korean J Chem Eng.* 2013;30(9):1667-80. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0140-6>.
 39. Corona A, López J, Rangel Segura R, Garcia MMM, Flores E, Gattorno RG. Microwave-assisted synthesis of CdS-MOF MIL-101(Fe) composite: characterization and photocatalytic performance. *Sustainability.* 2019;11(1):1-14. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c02104>.
 40. Stock N, Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem Rev.* 2012;112(2):933-69. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>.
 41. Amaro-Gahete J, Klee R, Esquivel D, Ruiz JR, Jiménez-Sanchidrián C, Romero-Salguero FJ. Fast ultrasound-assisted synthesis of highly crystalline MIL-88A particles and their application as ethylene adsorbents. *Ultrason Sonochem.* 2019;50:59-66. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.08.027>.
 42. Van Tran T, Nguyen H, Le PHA, Nguyen DTC, Nguyen TT, Van Nguyen C, et al. Microwave-assisted solvothermal fabrication of hybrid zeolitic-imidazolate framework (ZIF-8) for optimizing dyes adsorption efficiency using response surface methodology. *J Environ Chem Eng.* 2020;8(5):104189. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104189>.
 43. Rabeie B, Mahkam M, Mahmoodi NM, Lan CQ. Graphene quantum dot incorporation in the zeolitic imidazolate framework with sodalite (SOD) topology: synthesis and improving the adsorption ability in liquid phase. *J Environ Chem Eng.* 2021;9(5):106303. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106303>.
 44. Ahankar H, Ramazani A, Šlepokura K, Lis T, Kinzhybalov V. Magnetic cobalt ferrite nanoparticles functionalized with citric acid as a green nanocatalyst for one-pot three-component sonochemical synthesis of substituted 3-pyrrolin-2-ones. *Res Chem Intermed.* 2019;45(10):5007-25. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03878-1>.
 45. Fozyia Yusuf V, Malek NI, Kailasa SK. Review on metal-organic framework classification, synthetic approaches, and influencing factors. *ACS Omega.* 2022;7(49):44507-31. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05310>.
 46. Khan NA, Jung BK, Hasan Z, Jhung SH. Adsorption and removal of phthalic acid and diethyl phthalate from water with zeolitic imidazolate and metal-organic frameworks. *J Hazard Mater.* 2015;282:194-200. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.047>.
 47. Chen L, Xu Q. Metal-organic framework composites for catalysis. *Mater.* 2019;1(1):57-89. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.018>.
 48. Sadjadi S, Koohestani F, Mahmoodi NM, Rabeie B. Composite of MOF and chitin as an efficient catalyst for photodegradation of organic dyes. *Int J Biol Macromol.* 2021;182:524-33. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.034>.
 49. Wang J, Wan J, Ma Y, Wang Y, Pu M, Guan Z. Metal-organic frameworks MIL-88A with suitable synthesis conditions and optimal dosage for effective catalytic degradation of Orange G through persulfate activation. *RSC Adv.* 2016;6(113):112502-11. <https://doi.org/10.1039/C6RA24429G>.
 50. Wang CC, Wang X, Liu W. The synthesis strategies and photocatalytic performances of TiO₂/MOFs composites: a state-of-the-art review. *Chem Eng J.* 2020;391:123601. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123601>.
 51. Yang Q, Ren SS, Zhao Q, Lu R, Hang C, Chen Z, et al. Selective separation of methyl orange from water using magnetic ZIF-67 composites. *Chem Eng J.* 2018;333:49-57. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.099>.
 52. Nordin NAHM, Ismail AF, Yahya N. Zeolitic imidazole framework 8 decorated graphene oxide (ZIF-8/GO) mixed matrix membrane (MMM) for CO₂/CH₄ separation. *J Teknol.* 2017;79(2):59-63. <https://doi.org/10.11113/jt.v79.10438>.
 53. Samarasinghe SAS, Chuah CY, Li W, Sethunga GSMDP, Wang R, Bae TH. Incorporation of CoIII acetylacetonate and SNW-1 nanoparticles to tailor O₂/N₂ separation performance of mixed-matrix membrane. *Sep Purif Technol.* 2019;223:133-41. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.075>.
 54. Lin R, Xiang S, Zhou W, Chen B. Microporous metal-organic framework materials for gas separation. *Chem.* 2020;6(2):337-63. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.10.012>.
 55. Mahmoodi NM, Taghizadeh M, Taghizadeh A. Ultrasound-assisted green synthesis and application of recyclable nanoporous chromium-based metal-organic framework. *Korean J Chem Eng.* 2019;36(2):287-98. <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0162-1>.
 56. Song J, Huang M, Lin X, Li SFY, Jiang N, Liu Y, et al. Novel Fe-based metal-organic framework (MOF) modified carbon nanofiber as a highly selective and sensitive electrochemical sensor for tetracycline detection. *Chem Eng J.* 2021;427:130913. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130913>.
 57. Zhang L, Li XM, Chen S, Feng F, Bai JQ, Li JR. Ammoniated MOF-74(Zn) derivatives as luminescent sensor for highly selective detection of tetrabromobisphenol A. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2020;187:109821. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109821>.
 58. Duan S, Huang Y. Electrochemical sensor using NH₂-MIL-88(Fe)-rGO composite for trace Cd²⁺, Pb²⁺, and Cu²⁺ detection. *J Electroanal Chem.* 2017;807:253-60. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.11.051>.
 59. Cychoz KA, Thommes M. Progress in the physisorption

- characterization of nanoporous gas storage materials. *Engineering*. 2018;4(4):559-66. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.06.001>.
60. Qiu T, Liang Z, Guo W, Tabassum H, Gao S, Zou R. Metal-organic framework-based materials for energy conversion and storage. *ACS Energy Lett*. 2020;5(2):520-32. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.9b02625>.
 61. Bai J, Peng C, Guo L, Zhou M. Metal-organic framework-integrated enzymes as bioreactor for enhanced therapy against solid tumor via a cascade catalytic reaction. *ACS Biomater Sci Eng*. 2019;5(11):6207-15. <https://doi.org/10.1021/acsbomaterials.9b01200>.
 62. Pinna A, Ricco R, Migheli R, Rocchitta G, Serra PA, Falcaro P, et al. A MOF-based carrier for in situ dopamine delivery. *RSC Adv*. 2018;8(45):25664-72. <https://doi.org/10.1021/acsbomaterials.9b01200>
 63. Schnabel J, Ettlinger R, Bunzen H. Zn-MOF-74 as pH-Responsive Drug-Delivery System of Arsenic Trioxide. *ChemNanoMat*. 2020;6(8):1229-36. <https://doi.org/10.1002/cnma.202000221>
 64. Sharabati M Al, Sabouni R, Husseini GA. Biomedical Applications of Metal-Organic Frameworks for Disease Diagnosis and Drug Delivery: A Review. *Nanomaterials*. 2022;12(2). <https://doi.org/10.3390/nano12020277>
 65. Russo V, Hmoudah M, Broccoli F, Iesce MR. Applications of metal-organic frameworks in wastewater treatment: a review on adsorption and photodegradation. *Front Chem Eng*. 2020;2:581487. <https://doi.org/10.3389/fceng.2020.581487>.
 66. Mahmoodi NM, Ghadirli MM, Hayati B, Mahmoodi B, Rabeie B. Synthesis of ZIF-8 composite (g-C₃N₄@ZIF-8/Ag₃PO₄) as a catalyst for the malachite green and tetracycline degradation. *Inorg Chem Commun*. 2025;177:114345. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.114345>.
 67. Hoseinzadeh H, Bakhtiari M, Seifpanahi-Shabani K, Oveisi M, Hayati B, Rabeie B, et al. Synthesis of the metal-organic framework-copper oxide nanocomposite and LED visible light organic contaminants (dye and pharmaceutical) destruction ability in the water. *Mater Sci Eng B*. 2021;274:115495. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115495>
 66. Hamed A, Zarandi MB, Nateghi MR. Highly efficient removal of dye pollutants by MIL-101(Fe) metal-organic framework loaded magnetic particles mediated by poly L-Dopa. *J Environ Chem Eng*. 2019;7(1):102882. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102882>.
 67. Eltaweil AS, Abd El-Monaem EM, El-Subruiti GM, Abd El-Latif MM, Omer AM. Fabrication of UiO-66/MIL-101(Fe) binary MOF/carboxylated-GO composite for adsorptive removal of methylene blue dye from aqueous solutions. *RSC Adv*. 2020;10(32):19008-19. <https://doi.org/10.1039/D0R A02424D>.
 68. Allahbakhshi M, Mohammad N, Mosaferi M. Synthesis of functionalized metal-organic framework (MIL-53)/chitosan for removing dye and pharmaceuticals. *Surf Interfaces*. 2022;35:102471. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2022.102471>.
 69. Crini G, Badot PM. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Prog Polym Sci*. 2008;33(4):399-447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>.
 70. Zhao R, Ma T, Zhao S, Rong H, Tian Y, Zhu G. Uniform and stable immobilization of metal-organic frameworks into chitosan matrix for enhanced tetracycline removal from water. *Chem Eng J*. 2020;382:122893. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122893>.
 71. Zheng S, Kong Z, Meng L, Song J, Jiang N, Gao Y, et al. MIL-88A grown in-situ on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) as a novel sorbent: synthesis, characterization, and high-performance of tetracycline removal and mechanism. *Adv Powder Technol*. 2020;31(10):4344-53. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.09.011>.
 72. Gholizadeh Khasevani S, Mohaghegh N, Gholami MR. Kinetic study of navy blue photocatalytic degradation over Ag₃PO₄/BiPO₄@MIL-88B(Fe)/g-C₃N₄ core@shell nanocomposite under visible light irradiation. *New J Chem*. 2017;41(19):10390-6. <https://doi.org/10.1039/c7nj01968h>.
 73. Mahmoodi NM, Karimi B, Mazarji M, Moghtaderi H. Cadmium selenide quantum dot-zinc oxide composite: synthesis, characterization, dye removal ability with UV irradiation, and antibacterial activity as a safe and high-performance photocatalyst. *J Photochem Photobiol B*. 2018;188:19-27. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.08.023>.
 74. Ren G, Zhao K, Zhao L. A Fenton-like method using ZnO doped MIL-88A for degradation
 75. Wee LH, Janssens N, Sree SP, Wiktor C, Gobechiya E, Fischer RA, et al. Local transformation of ZIF-8 powders and coatings into ZnO nanorods for photocatalytic application. *Nanoscale*. 2014;6(4):2056-60. <https://doi.org/10.1039/c3nr05289c>.
 76. Xiao H, Zhang W, Yao Q, Huang L, Chen L, Boury B, et al. Zn-free MOFs like MIL-53(Al) and MIL-125(Ti) for the preparation of defect-rich, ultrafine ZnO nanosheets with high photocatalytic performance. *Appl Catal B*. 2019;244:719-31. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.026>.
 77. Pastrana-Martínez Á, Pérez-Poyatos LM, Morales-Torres LT, Maldonado-Hódar S. One-pot thermal synthesis of g-C₃N₄/ZnO composites for the degradation of 5-fluorouracil cytostatic drug under UV-LED irradiation. *Nanomaterials*. 2022;12(3):340. <https://doi.org/10.3390/nano12030340>.
 78. Vardhan Patel R, Yadav A. Photocatalytic MIL101(Fe)/ZnO chitosan composites for adsorptive removal of tetracycline antibiotics from the aqueous stream. *J Mol Struct*. 2022;1252:132128. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132128>.
 79. Mahmoodi NM. Surface modification of magnetic nanoparticle and dye removal from ternary systems. *J Ind Eng Chem*. 2015;27:251-9. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.042>.
 80. 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. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.03.005>
 82. Shahnavaz Khan M, Khalid M, Shahid M. What triggers dye adsorption by metal organic frameworks? The current perspectives. *Mater Adv*. 2020;1(6):1575-601. <https://doi.org/10.1039/d0ma00291g>
 83. Peng H, Cao J, Xiong W, Yang Z, Jia M, Sun S, et al. Two-dimension N-doped nanoporous carbon from KCl thermal exfoliation of Zn-ZIF-L: efficient adsorption for tetracycline and optimizing of response surface model. *J Hazard Mater*. 2021;402:123498. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123498>.
 84. Liu Z, He W, Zhang Q, Shapour H, Bakhtari MF. Preparation

- of a GO/MIL-101(Fe) composite for the removal of methyl orange from aqueous solution. *ACS Omega*. 2021;6(7):4594-603. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05091>.
85. Hamed A, Trotta F, Zarandi MB, Zanetti M. In situ synthesis of MIL-100(Fe) at the surface of Fe₃O₄@AC as highly efficient dye adsorbing nanocomposite. *Int J Mol Sci*. 2019;20(22):5612. <https://doi.org/10.3390/ijms20225612>.
 86. Guo H. Effective removal of 2,4,6-trinitrophenol over hexagonal metal-organic framework NH₂-MIL-88B(Fe). *Appl Organomet Chem*. 2018;32(12):e4580. <https://doi.org/10.1002/aoc.4580>.
 87. Aslam S, Zeng J, Subhan F, Li M, Lyu F, Li Y, et al. In situ one-step synthesis of Fe₃O₄@MIL-100(Fe) core-shells for adsorption of methylene blue from water. *J Colloid Interface Sci*. 2017;505:186-95. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.05.090>.
 88. Zango ZU, Jumbri K, Sambudi NS, Hanif Abu Bakar NH, Fathihah NA, Abdullah C, et al. Removal of anthracene in water by MIL-88(Fe), NH₂-MIL-88(Fe), and mixed-MIL-88(Fe) metal-organic frameworks. *RSC Adv*. 2019;9(71):41490-501. <https://doi.org/10.1039/c9ra08660a>.
 89. Soni S, Bajpai PK, Mittal J, Arora C. Utilisation of cobalt doped iron based MOF for enhanced removal and recovery of methylene blue dye from waste water. *J Mol Liq*. 2020;314:113642. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113642>.
 90. Liu Y, Huang Y, Xiao A, Qiu H, Liu L. Preparation of magnetic Fe₃O₄/MIL-88A nanocomposite and its adsorption properties for bromophenol blue dye in aqueous solution. *Nanomaterials*. 2019;9(1):51. <https://doi.org/10.3390/nano9010051>.
 91. Zhang W, Zhang YZ, Yang JM. MIL-100(Fe)/GO composites with superior adsorptive removal of cationic and anionic dyes from aqueous solutions. *J Mol Struct*. 2022;1265:133365. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133365>.
 92. Luo Y, Su R. Preparation of NH₂-MIL-101(Fe) metal organic framework and its performance in adsorbing and removing tetracycline. *Int J Mol Sci*. 2024;25(18):9855. <https://doi.org/10.3390/ijms25189855>.
 93. Soroush S, Mahmoodi NM, Mohammadnezhad B, Karimi A. Activated carbon (AC)-metal-organic framework (MOF) composite: synthesis, characterization and dye removal. *Korean J Chem Eng*. 2022;39(9):2394-404. <https://doi.org/10.1007/s11814-022-1100-9>.
 94. Zhao S, Li Y, Wang M, Chen B, Zhang Y, Sun Y, et al. Preparation of MIL-88A micro/nanocrystals with different morphologies in different solvents for efficient removal of Congo red from water: synthesis, characterization, and adsorption mechanisms. *Microporous Mesoporous Mater*. 2022;345:112241. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112241>.
 95. Vardhan Patel R, Yadav A. Photocatalytic MIL101(Fe)/ZnO chitosan composites for adsorptive removal of tetracycline antibiotics from the aqueous stream. *J Mol Struct*. 2022;1252:132128. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132128>.
 96. Rabeie B, Mahmoodi NM. Environmentally friendly novel covalent organic framework composites as porous photocatalysts and adsorbents for Tetracycline and dyes (Congo Red and Methylene Blue) removal: Green synthesis, kinetics, regeneration, and removal mechanisms. *Appl Mater Today*. 2025;46(June):102884. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2025.102884>.
 97. Wang Q, Gao Q, Al-Enizi AM, Nafady A, Ma S. Recent advances in MOF-based photocatalysis: environmental remediation under visible light. *Inorg Chem Front*. 2020;7(2):300-39. <https://doi.org/10.1039/c9qi01120j>.
 98. Rabeie B, Mahmoodi NM. Fish scales-like magnetic covalent organic framework (COF) composite: Synthesis and photocatalytic tetracycline and dye degradation using LED visible light in water. *Surfaces and Interfaces*. 2025;72(July):107251. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.107251>.
 99. Liu N, Huang W, Zhang X, Tang L, Wang L, Wang Y, et al. Ultrathin graphene oxide encapsulated in uniform MIL-88A(Fe) for enhanced visible light-driven photodegradation of RhB. *Appl Catal B*. 2018;221:119-28. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.020>.
 100. Bagherzadeh SB, Kazemeini M, Mahmoodi NM. A study of the DR23 dye photocatalytic degradation utilizing a magnetic hybrid nanocomposite of MIL-53(Fe)/CoFe₂O₄: facile synthesis and kinetic investigations. *J Mol Liq*. 2020;301:112427. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112427>.
 101. Rasheed HU, Lv X, Zhang S, Wei W, Ullah N, Xie J. Ternary MIL-100(Fe)/Fe₃O₄/CA magnetic nanophotocatalysts (MNPCs): magnetically separable and Fenton-like degradation of tetracycline hydrochloride. *Adv Powder Technol*. 2018;29(12):3305-14. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.09.011>.
 102. He Y, Dong W, Li X, Wang D, Yang Q, Deng P, et al. Modified MIL-100(Fe) for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible-light irradiation. *J Colloid Interface Sci*. 2020;574:364-76. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.04.075>.
 103. Du C, Zhang Z, Yu G, Wu H, Chen H, Zhou L, et al. A review of metal organic framework (MOFs)-based materials for antibiotics removal via adsorption and photocatalysis. *Chemosphere*. 2021;272:129501. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129501>.
 104. Rabeie B, Nasrolahi F. Exploring the Photocatalytic Efficacy of GQD/MIL101 Nanocomposites for the Degradation of Malachite Green under Visible Light Irradiation. *J Stud Color World*. 2025;15(2):191-209. <https://doi.org/10.30509/jscw.2025.167482.1223>.
 105. Begherzade SB, Kazemeini M, Mohammad N. Preparation of novel and highly active magnetic ternary structures (metal-organic framework/cobalt ferrite/graphene oxide) for effective visible-light-driven photocatalytic and photo-Fenton-like degradation. *J Colloid Interface Sci*. 2021;602:73-94. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.181>.
 106. Guo X, Yin D, Khaing KK, Wang J, Luo Z, Zhang Y. Construction of MOF/COF hybrids for boosting sunlight-induced Fenton-like photocatalytic removal of organic pollutants. *Inorg Chem*. 2021;60(20):15557-68. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02198>.
 107. Xiang D, Wang Z, Xu J, Shen H, Zhang X. Characterization and augmented photocatalytic efficiency. *Catalysts*. 2024;14(8):528. <https://doi.org/10.3390/catal14080528>.
 108. Khodayari J, Zare K, Moradi O, Kalaei M, Mahmoodi NM. Synthesis of eco-friendly carboxymethyl cellulose/metal-organic framework biocomposite and its photocatalytic activity. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2024;446:115097. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115097>.
 109. Zeng C, Ai L, Hao Z, Jiang J. Boosting visible light photoreactivity of photoactive metal-organic framework:

designed plasmonic Z-scheme Ag/AgCl@MIL-53-Fe. Appl Catal B. 2018;227:174-84. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.029>

110. Kamandi R, Mahmoodi NM, Kazemeini M. Graphitic carbon nitride nanosheet/metal-organic framework heterostructure: synthesis and pollutant degradation using

visible light. Mater Chem Phys. 2021;269:124726. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124726>. 8/Ag₃P O₄) as a catalyst for the malachite green and tetracycline degradation.

How to cite this article:

Rabeie B. A Review on the synthesis and performance of fe-based metal-organic framework composites for the removal of dyes and pharmaceuticals from wastewater via adsorption and photocatalysis processes. J Stud Color World. 2025;15(4): 377-408. <https://doi.org.10.30509/jscw.2025.167496.1226> [In Persian].