

## بررسی خصوصیات و کاربردهای کامپوزیت‌های چارچوب فلزی-آلی مغناطیسی (MMOF) جهت آشکارسازی و حذف آلاینده‌های زیست محیطی

محمد داودآبادی فراهانی<sup>۱</sup>، مهدی حسن زاده<sup>۲\*</sup>

۱ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

۲ استادیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، یزد، ایران



تاریخ دریافت:

۹۹/۰۳/۲۵

تاریخ پذیرش:

۹۹/۱۱/۰۳

آلودگی محیط زیست یکی از موضوعاتی است که دانشمندان امروزه با آن روبرو هستند. با پیشرفت فناوری‌های مختلف دستاوردهای جدیدی در حوزه‌های مختلف از جمله تصفیه فاضلاب‌های صنعتی ارائه شده است. نانو مواد در زمینه شناسایی و حذف آلاینده‌ها دارای جایگاه ویژه‌ای هستند. یکی از بهترین روش‌ها برای کنترل آلودگی‌ها استفاده از کامپوزیت‌های چارچوب فلزی-آلی مغناطیسی (MMOF) می‌باشد که ترکیبی از چارچوب فلزی-آلی و نانوذرات مغناطیسی است. این کامپوزیت‌های مغناطیسی به عنوان جاذب با برخورداری از هر دو ویژگی چارچوب فلزی-آلی و خاصیت جداسازی مغناطیسی، دارای ویژگی‌هایی نظیر ظرفیت جذب بالا، جداسازی آسان، جذب سریع با قابلیت استفاده مجدد هستند. این خصوصیات موجب گردیده تا این ترکیبات پتانسیل بالایی را برای شناسایی و حذف آلاینده‌ها از محیط آبی فراهم آورند. در این مقاله، مروری بر روش‌های مختلف سنتز چارچوب فلزی-آلی مغناطیسی بر اساس ترکیب آنها ارائه شده است. همچنین در ادامه به تحلیل خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و همچنین کاربردهای این دسته از ترکیبات جهت آشکارسازی و حذف آلاینده‌های زیست محیطی پرداخته شده است.

چارچوب فلزی-آلی مغناطیسی، آلودگی محیط زیست، آشکارسازی، جذب

واژگان کلیدی

## Investigation of the Properties and Applications of Magnetic Metal-Organic Framework (MMOF) Composites for Detection and Removal of Environmental Pollutants

M. Davoudabadi Farahani<sup>1</sup>, M. Hasanzadeh<sup>2\*</sup>

1. Ph.D Student, Department of Textile Engineering, Yazd University, Yazd, Iran

2. Assistant Professor, Department of Textile Engineering, Yazd University, Yazd, Iran

### Abstract

Environmental pollution is one of the issues facing scientists in recent years. With the advancement of various technologies, new achievements have been made in various fields, including industrial wastewater treatment. Nanomaterials have a key role in the identification and removal of pollutants. One of the best ways to control pollution is to use magnetic metal-organic framework (MMOF) composites, which is a combination of metal-organic framework and magnetic nanoparticles. These magnetic composites, as adsorbents, have both the properties of a metal organic framework and the property of magnetic separation, which makes these composites have high absorption capacity, easy separation, fast absorption with reusability. These properties have high potential for identification and removal of contaminants from the aqueous environment. In this review paper, several ways to synthesis MMOF composites based on their composition are introduced. Furthermore, the analysis of physical and chemical properties as well as the applications of these compounds for detection and removal of environmental pollutants have been discussed.

### Keywords

Magnetic metal-organic framework, Environmental pollution, Detection, Absorption

## ۱- مقدمه

به دلیل افزایش جمعیت تلاش برای برآورده کردن نیازهای بشر همراه با ایجاد صنایع مدرن بوده که باعث آسیب به محیط زیست شده است [۱]. ایجاد صنایع جدید منجر به تولید انواعی از آلودگی های موجود در هوا، آب و خاک می شود. به همین دلیل از زمان آغاز انقلاب صنعتی از دو قرن پیش، پیشرفت های چشمگیر در سلامت انسان در سطح جهان مشاهده شده است. طبق اعلام سازمان آموزشی، علمی و فرهنگی سازمان ملل متحد (یونسکو)، آلودگی آب ناشی از فعالیت های انسان همچنان در سراسر جهان رو به افزایش است. همچنین سازمان بهداشت جهانی (WHO) پیش بینی کرده است که تقریباً ۵۰ درصد از جمعیت جهان تا سال ۲۰۲۵ در مناطق کم آب زندگی می کنند. بنابراین راهکارهای زیادی برای تصفیه آب و حفاظت از محیط زیست مورد بررسی قرار گرفته است [۲، ۳]. روش های تحقیقاتی در این دهه با توجه به رویکردهای سازگار با محیط زیست، به سمت مهندسی سبز، در به حداقل رساندن آلودگی و ارتقاء پایداری محیط زیست بوده است. چارچوب های فلزی-آلی (MOFs) دسته جدیدی از ترکیبات نانومتری دارای تخلخل بالا می باشند که از دو بخش یون یا خوشه فلزی به عنوان گره و واحدهای سازنده آلی به عنوان اتصال دهنده تشکیل شده اند. این ترکیبات به دلیل برخورداری از حفرات منظم، سطح ویژه قابل توجه، جذب انتخاب پذیر، پایداری شیمیایی بالا و چگالی کم، در کاربردهای مختلفی از قبیل ذخیره و جداسازی گازها [۴، ۵] کاتالیست [۶، ۷] جذب [۸، ۹] حسگر [۱۰، ۱۱] ذخیره انرژی [۱۲، ۱۳] و زیست پزشکی [۱۴، ۱۵] مورد استفاده قرار گرفته اند. چارچوب های فلزی-آلی خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر بفردی دارند و ساختار آنها قابل تنظیم و دستکاری می باشد. با کنترل پارامترهایی نظیر مواد اولیه و فرآیند سنتز می توان انواع مختلفی از این ترکیبات کریستالی را سنتز کرد. اگر چه تحقیقات قابل توجهی در مورد چارچوب های فلزی-آلی انجام شده است، اما کاربردهای صنعتی آنها محدود بوده است و تاکنون برخی از چارچوب های فلزی-آلی متخلخل در مقیاس صنعتی (در حد کیلوگرم) سنتز و بکارگیری شده اند [۱۶، ۱۷]. تلاش های فراوانی به منظور بهبود رفتار و خصوصیات چارچوب های فلزی-آلی توسط محققان صورت گرفته که از آن جمله می توان به عامل دار کردن و کامپوزیت/هیبرید ساختن با ترکیباتی نظیر نانو ساختارهای کربنی، پلیمرها و ترکیبات با گروه های عاملی خاص و نانوذرات مغناطیسی اشاره کرد.

نانوذرات مغناطیسی (MNPs) فاز جامد پاسخ دهنده به میدان مغناطیسی هستند که از مهمترین و پرکاربردترین انواع نانومواد می باشند. عناصری نظیر آهن، کبالت و نیکل در دمای اتاق خاصیت فرومغناطیسی نشان داده و از این رو پایه اکثر کامپوزیت های مغناطیسی را تشکیل می دهند. اگرچه فلز خاکی کمیاب گادولینیوم نیز خاصیت فرومغناطیسی را تا حدی به نمایش می گذارد، اما معیارهای فرومغناطیسی را به شدت در دمای اتاق از دست می دهد. با این

حال در سال های اخیر نشان داده شده است که عنصر روتنیم در دمای اتاق دارای خاصیت فرومغناطیسی است [۱۸، ۱۹]. منحصر به فرد بودن نانوذرات مغناطیسی نه تنها از خصوصیات مغناطیسی آنها بلکه از خصوصیات مکانیکی و حرارتی و همچنین در برخی موارد از خصوصیات الکتریکی، کاتالیزوری و نوری آنها ناشی می شود [۲۰، ۲۱]. با این حال، به دلیل انرژی سطحی زیاد، نانوذرات مغناطیسی از نظر ترمودینامیکی ناپایدار هستند و از این رو تمایل به تجمع دارند که اثرات منفی آن بر روی کاربردهای آنها مانند کاتالیست اثر می گذارد. برای جبران این کمبود، نانوذرات مغناطیسی را می توان در ساختارهای MOF حبس کرد یا از آن به عنوان منبع مغناطیسی برای ساختن یک ساختار MOF استفاده کرد. بنابراین MOF، به عنوان یک بستر ایده آل برای نانوذرات مغناطیسی عمل می کند [۲۲، ۲۳]. اختلاط نانوذرات مغناطیسی در MOF ها منجر به تشکیل مواد کامپوزیتی با سطح مخصوص بالا می شود [۲۴].

چارچوب های فلزی-آلی مغناطیسی (MMOF) به دلیل خواص مغناطیسی و سطح مخصوص بالا، سهولت نسبی در سنتز و استفاده بالقوه برای کاربردهای متنوع از جمله کنترل و بهبود محیط زیست، در دهه های اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته است. در طول یک دهه گذشته محققان زیادی پیشرفت های چشمگیری را در رابطه با سنتز و کاربرد کامپوزیت های MMOF گزارش کرده اند. قابلیت MMOF ها در آشکارسازی آلاینده ها از طریق روش های رنگ سنجی و همچنین از بین بردن آلودگی توسط کاتالیست و جذب به طور دقیق بررسی نشده است. بنابراین ضرورت نگارش مقاله ای جامع درباره تحولات اخیر، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و کاربردهای کامپوزیت های MMOF در کنترل و کاهش آلودگی محیط زیست به شدت احساس می شود. انواع MMOF و روش های مختلف سنتز آنها و همچنین ویژگی قابل توجه کامپوزیت های MMOF برای کنترل و حذف آلودگی های زیست محیطی مورد بحث قرار گرفته است. در ادامه نیز تحولات اخیر در این زمینه، چشم اندازها و چالش های مربوط به کاربرد کامپوزیت ها بررسی شده است.

## ۲- طبقه بندی کامپوزیت های MMOF

کامپوزیت های MMOF بر اساس ساختار به دو دسته طبقه بندی می شوند. کامپوزیت های ساده MMOF و کامپوزیت های پیچیده MMOF. کامپوزیت های ساده MMOF از نانوذرات مغناطیسی و چارچوب های فلزی-آلی تشکیل شده است و کامپوزیت های پیچیده MMOF از نانوذرات مغناطیسی، MOF و اجزای سازنده دیگر مانند فلز نجیب، ترکیبات کربنی و غیره ساخته شده اند.

## ۲-۱- کامپوزیت های ساده

همانطور که اشاره شد، کامپوزیت های ساده MMOF از دو جزء، نانوذرات مغناطیسی و چارچوب های فلزی-آلی تشکیل می شوند.



از نانوذرات مغناطیسی بدون واکنش باقی مانده و کامپوزیت حاصل پایداری کافی نداشته باشد [۵۲]. در این زمینه، جیانگ و همکارانش، برای تهیه کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL101}(\text{Fe})$ ، مخلوط سوسپانسیون نانوذرات مغناطیسی و  $\text{MIL101}(\text{Fe})$  در دمای اتاق به طور مستقیم در مقابل امواج فراصوت قرار دادند.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL101}(\text{Fe})$  بعد از گذشت ۱۰ دقیقه و با تفکیک مغناطیسی تهیه شد [۵۳]. روش تعبیه شامل قرارگیری نانوذرات مغناطیسی در ساختار MOF است، که با افزودن نانوذرات مغناطیسی در محلول دارای MOF حاصل می شود. در کامپوزیت نهایی، MOF ها توسط نانوذرات احاطه شده و برخی از نانو ذرات داخل ساختار چارچوب فلزی- آلی وارد می شوند، بطوریکه محصول نهایی ظاهری شبیه به MOF خواهد داشت [۵۴]. با ترکیب  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  دست آمد. کامپوزیت چارچوب فلزی- آلی مغناطیسی همچنین به عنوان ماده جاذب برای از بین بردن ترکیبات آلی از نمونه های آب شبیه سازی شده ارائه شده است. به عنوان نمونه این کامپوزیت برای از بین بردن متیلن بلو، مورد آزمایش قرار گرفت. کامپوزیت های MMOF با ترکیب MOF و نانوذرات مغناطیسی با حذف و جداسازی سریع فاز جامد باعث تبدیل آن به یک ماده جاذب عالی برای تصفیه فاضلاب شده است [۳۵]. سنتز کامپوزیت ساده  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{ZIF-8}$  با یک ساختار هسته پوسته در شکل ۲ الف نشان داده شده است. در مرحله اول با استفاده از روش حلال گرمایی، هسته  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  با سیترات تثبیت شده سنتز شد. در مرحله بعد با مخلوط کردن  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  و محلول HMeI در محلول اتانول-آب در دمای اتاق به مدت ۱۰ دقیقه کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{ZIF-8}$  تهیه شد. از این کامپوزیت برای جداسازی سریع و خاص پروتئین های غنی از هیستیدین استفاده شد. علاوه بر این  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{ZIF-8}$  را می توان برای جداسازی انتخابی هموگلوبین از مخلوط پروتئین و نمونه خون انسان استفاده کرد. شکل ۲ ب و ج تصاویر SEM و TEM ساختار هسته پوسته  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{ZIF-8}$  نشان می دهد. تصویر SEM نشان داد که  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{ZIF-8}$  از نظر شکل تقریباً کروی با قطر متوسط ۱۹۰ نانومتر بود و تصویر TEM تشکیل پوسته  $\text{ZIF-8}$  با ضخامت حدود

جزء مغناطیسی که بیشتر از آهن (اکسید  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )، Ni و Co تشکیل شده است، به عنوان جز مکمل ساختار کامپوزیتی MOF می باشد [۲۵، ۲۶]. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، مراحل تشکیل کامپوزیت ساده MMOF نسبت به کامپوزیت های پیچیده MMOF نسبتاً ساده است. جز نانوذرات مغناطیسی درون ساختار MOF یا روی ساختار MOF قرار می گیرد.

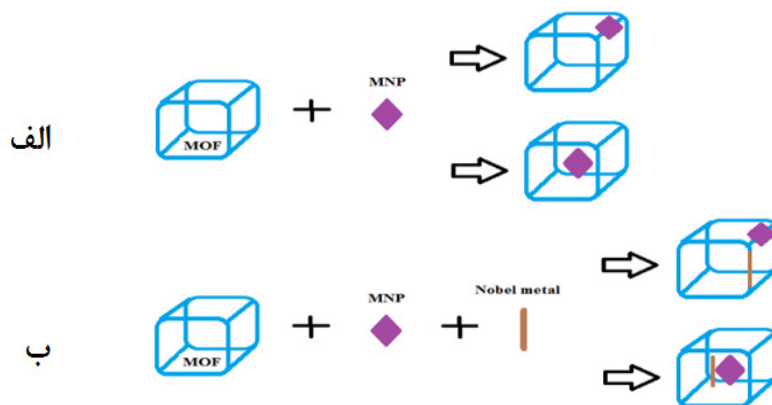
## ۲-۲- کامپوزیت های پیچیده

کامپوزیت های پیچیده MMOF کامپوزیت های چند منظوره ای هستند که از نانوذرات مغناطیسی، MOF و یک جزء سوم تهیه می شوند. انتخاب کامپوزیت MOF تا حد زیادی به کاربرد مورد استفاده بستگی دارد. در کامپوزیت حاصل مؤلفه های اضافی، ممکن است به عنوان پشتیبان عمل کنند، مواد کاربردی شامل فلزات نجیب، ترکیبات کربنی، نانولوله های کربنی، اکسید گرافن و غیره هستند که در بهبود اثرات هم افزایی نقش دارند [۲۷، ۲۸]. نمونه هایی از کامپوزیت های ساده و پیچیده MMOF با کاربردهای مختلف که مؤلفه مغناطیسی آنها  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  است، در جدول ۱ نشان داده شده است.

## ۳- سنتز کامپوزیت های MMOF

### ۳-۱- کامپوزیت های ساده

با توجه به کاربرد و خواص مورد نظر کامپوزیت ها، می توان چندین روش برای سنتز در نظر گرفت. روش های مخلوط کردن مستقیم و تعبیه از جمله روش های متداول در سنتز کامپوزیت های ساده MMOF هستند. روش اختلاط، ساده ترین روش برای دستیابی به کامپوزیت های MMOF است. MOF و نانوذرات مغناطیسی هر دو به طور جداگانه سنتز می شوند و پس از مخلوط کردن مستقیم نانوذرات مغناطیسی و MOF ها، محلول برای جلوگیری از تجمع در معرض امواج فراصوت قرار می گیرد. در سنتز کامپوزیت های MMOF، فعل و انفعالات الکترواستاتیکی باعث می شود که MOF با نانوذرات مغناطیسی ترکیب شوند. این برهمکنش ها باید به دقت کنترل شود، زیرا ممکن است بعد از تشکیل، کامپوزیت MMOF تعدادی،



شکل ۱: شماتیک ترکیب کامپوزیت های MMOF (الف ساده ب) پیچیده

۲۵ نانومتر در اطراف هسته  $Fe_3O_4$  را نشان می دهد [۳۹].

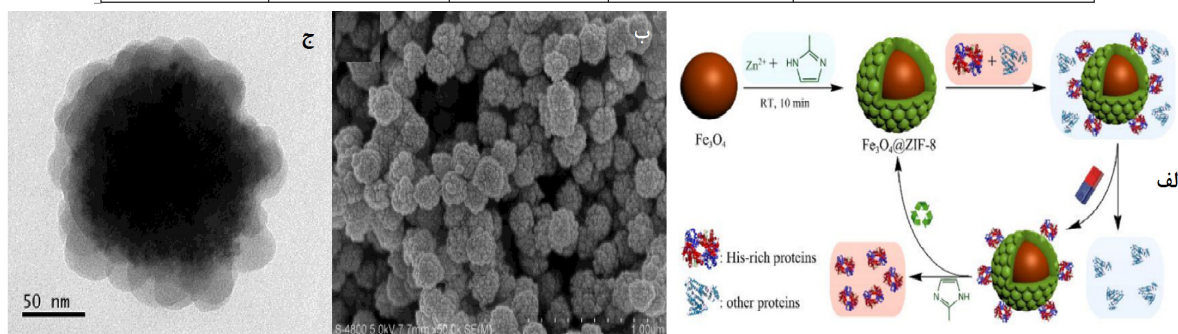
### ۳-۲- کامپوزیت های پیچیده

روش های سنتز هسته-پوسته مانند استراتژی سنتز لایه به لایه برای ساخت کامپوزیت های پیچیده MMOF مناسب هستند. این روش شامل عملکرد نانوذرات مغناطیسی و به دنبال آن رشد MOF با استفاده از یک اتصال دهنده فلزی-آلی مناسب انجام می شود. در روش لایه به لایه برای رشد کامپوزیت، سطح نانوذرات توسط گروه های کربوکسیلیک اسید و یا آمینی احاطه شده و شکل گیری

کامپوزیت به صورت لایه لایه بوده و کامپوزیت نهایی MMOF شکل نانوذرات را حفظ می کند. کامپوزیت  $Fe_3O_4$ -Au@MIL-100 (Fe) نمونه ای از کامپوزیت پیچیده MMOF است که با استفاده از روش لایه به لایه سنتز شده است. هسته  $Fe_3O_4$  بر خاصیت مغناطیسی کامپوزیت تأثیر می گذارد. نانوذرات پلاسمونیک Au تعبیه شده در MOF، کامپوزیت MIL-100 (Fe) را قادر می سازد تا به عنوان یک بستر پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی (SERS) عمل کند [۴۶]. برای سنتز کامپوزیت  $Au-Fe_3O_4$ @MIL-100 (Fe) از روش لایه به لایه برای ساخت پوسته های MIL-100 (Fe)

جدول ۱: نمونه هایی از کامپوزیت های ساده و پیچیده MMOF

| کامپوزیت MMOF                                  | جز MOF       | جز سوم                        | کاربرد                   | مرجع |
|------------------------------------------------|--------------|-------------------------------|--------------------------|------|
| کامپوزیت های ساده                              |              |                               |                          |      |
| $Fe_3O_4$ @MIL-100 (Fe)                        | MIL-100 (Fe) | --                            | جذب رنگ                  | [۲۹] |
| $Fe_3O_4$ @ZTB-1                               | ZTB-1        | --                            | جذب رنگ                  | [۳۰] |
| $Fe_3O_4$ /MIL-88A                             | MIL-88A      | --                            | جذب رنگ                  | [۳۱] |
| Ni@MOF-74 (Ni)                                 | MOF-74 (Ni)  | --                            | جذب ایوپروفن / رنگ       | [۳۲] |
| CoNPs/ZIF-67                                   | ZIF-67       | --                            | جذب امواج الکترومغناطیسی | [۳۳] |
| $Fe_3O_4$ @HPU-9                               | HPU-9        | --                            | حذف رنگ                  | [۳۴] |
| $Fe_3O_4$ @HKUST-1                             | HKUST-1      | --                            | حذف رنگ                  | [۳۵] |
| $Fe_3O_4$ @MOF-235 (Fe)                        | MOF-235 (Fe) | --                            | حذف سیپروفلوکساسین       | [۳۶] |
| $Fe_3O_4$ @UiO-66                              | UiO-66       | --                            | حذف آرسنات               | [۳۷] |
| $Fe_3O_4$ @Cu-BTC                              | Cu-BTC       | --                            | کاتالیز نیتروارن         | [۳۸] |
| $Fe_3O_4$ @ZIF-8                               | ZIF-8        | --                            | جداسازی پروتئین          | [۳۹] |
| $Fe_3O_4$ @MIL-101 (Cr)                        | MIL-101 (Cr) | --                            | استخراج PAH              | [۴۰] |
| Ni@MOF-5                                       | MOF 5        | --                            | ذخیره سازی گاز هیدروژن   | [۴۱] |
| کامپوزیت های پیچیده                            |              |                               |                          |      |
| $Fe_3O_4$ @HKUST-1-poly HIPE                   | HKUST-1      | پلیمر امولسیون فاز داخلی بالا | جذب                      | [۲۷] |
| $Fe_3O_4$ @AMCA-MIL53(Al)                      | MIL-53(Al)   | سیتریک انیدرید                | جذب                      | [۴۲] |
| $Fe_3O_4$ -MWCNT-ZIF-8                         | ZIF-8        | نانولوله کربنی                | جذب                      | [۴۳] |
| $Fe_3O_4$ @SiO <sub>2</sub> @Zn-TDPAT          | Zn-TDPAT     | دی اکسید سیلیکون              | جذب                      | [۴۴] |
| $Fe_3O_4$ /Cu-BTC@CNT                          | Cu-BTC       | نانولوله کربنی                | جذب                      | [۴۵] |
| $Fe_3O_4$ -Au@MIL-100(Fe)                      | MIL-100(Fe)  | ذرات طلا                      | سنجش                     | [۴۶] |
| $Fe_3O_4$ -CMC@ZIF-8@CDs                       | ZIF-8        | نقاط کوانتومی                 | سنجش/جذب                 | [۴۷] |
| MagNP@PDA@AuNPs@UiO-66                         | UiO-66       | نانوذرات طلا                  | کاتالیز                  | [۴۸] |
| $Fe_3O_4$ @Pt/MIL-100(Fe)                      | MIL-100(Fe)  | فلز پلاتین                    | کاتالیز                  | [۴۹] |
| HRP@GOx@HKUST-1@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | HKUST-1      | اکسید گرافن                   | بیوکاتالیز               | [۵۰] |
| $Fe_3O_4$ @Fe-MOF@HAp                          | MIL-100(Fe)  | هیدروکسی آپاتیت               | رهایش دارو               | [۵۱] |

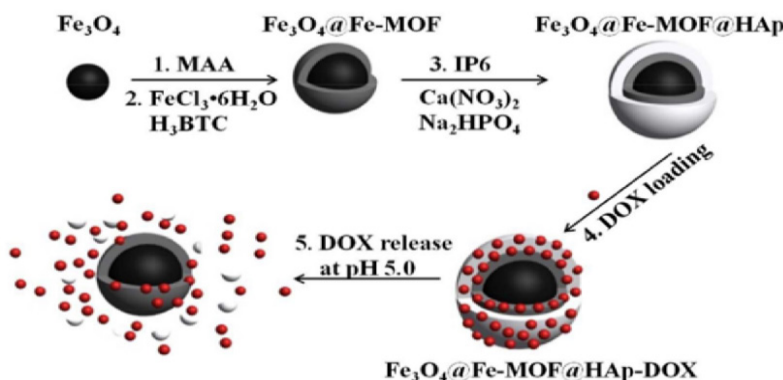


شکل ۲: الف) سنتز کامپوزیت ساده  $Fe_3O_4$ @ZIF-8 (ب) تصویر SEM (ج) تصویر TEM [۳۹]

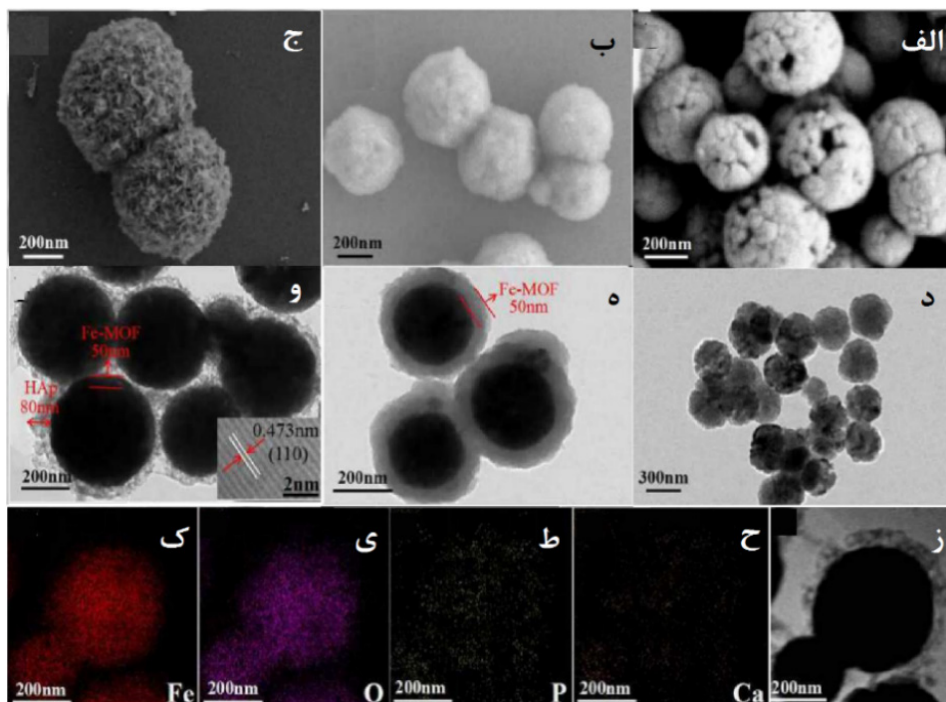
رفته و کامپوزیت پراکنده شده در محلول DMF تتراکلروتیتانیوم به مدت نیم ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس هم زده و شسته شد تا اولین چرخه MOF در اطراف هسته مغناطیسی تکمیل و کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@(\text{Zr-Ti-PTA})$  تشکیل شود. با تکرار روش خود مونتاژ لایه به لایه ساختار MOF دوفلزی مغناطیسی ۱۵ لایه در اطراف هسته مغناطیسی تکمیل شد [۵۶].

در شکل ۳ و ۴ شماتیک سنتز و تصاویر میکروسکوپی هیدروکسی آپاتیت (HAP) زیست سازگار و زیست تخریب پذیر با هسته مغناطیسی  $(\text{Fe}_3\text{O}_4)$  مبتنی بر Fe-MOF برای هدف قرار دادن هسته مغناطیسی و تحویل داروی پایدار کنترل شده با pH نشان داده شده است. میکروکره های کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe-MOF}@ \text{HAP}$  به دلیل محافظت از HAP از لحاظ زیست سازگاری عالی و به دلیل وجود مقادیر زیادی از Fe-MOF دارای سطح مخصوص و حجم منافذ

MOF، در اطراف هسته  $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$  استفاده شد که این عمل در مرحله اول با عملکردی شدن نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  با ال-سیستئین (L-cysteine) و بی حرکت شدن نانوذرات طلا در سطح نانوذرات مغناطیسی با استفاده از ال-اسید آسکوربیک (L-ascorbic acid) دنبال شد [۵۵]. شیائو و همکاران ساختار MOF دوفلزی مغناطیسی ۱۵ لایه  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@(\text{Zr-Ti-PTA})_{15}$  تولید کردند. با مخلوط کردن هسته مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$  در محلول تتراکلرید زیرکونیوم ( $\text{ZrCl}_4$ ) و دی متیل فرمامید (DMF) به مدت نیم ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس محلول  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Zr}$  تهیه و برای از بین بردن مواد اضافی  $\text{ZrCl}_4$  شسته شد. سپس در محلول DMF اسید فتالیک (PTA) پراکنده و به مدت یک ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس با هم مخلوط شدند تا کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$  به دست آید. اسید فتالیک اضافی با شستشو از بین



شکل ۳: سنتز کامپوزیت پیچیده  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe-MOF}@ \text{HAP}$  [۵۱]



شکل ۴: (الف-ج) تصاویر SEM (د-و) تصاویر TEM (الف، د)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (ب، ه)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe-MOF}$  (ج، و)، (ح-ک) تصاویر نقشه برداری از (و) [۵۱]



ZIF-8/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-50 برابر ۲۴۹۰ متر مربع در گرم شد [۵۹]. سطح مخصوص تعدادی از کامپوزیت های MMOF در جدول ۲ آورده شده است.

#### ۴-۲- خاصیت نوری

خاصیت نوری کامپوزیت، تعامل کامپوزیت با نور را مشخص می کند و معمولاً به مورفولوژی، اندازه و شکل وابسته است. در فلزات نجیب مانند طلا، نقره و پلاتین پارامترهای اندازه ذرات نظیر خاصیت نوری، پلاسمون سطح (SPR) و فلورسانس تأثیر قابل توجهی در خواص کامپوزیت های MOF دارند [۵۷، ۶۳]. سوسپانسیون کلوئیدی نانومواد با توجه به اندازه و میزان تجمع، دارای رنگهای مختلفی است. این خصوصیات آنها را قادر می سازد تا به عنوان تولید کننده رنگ و برچسب های سیگنال در ساخت سنجشگرهای رنگ سنجی قابل تشخیص با چشم غیر مسلح مورد استفاده قرار گیرند [۶۴]. اساس استفاده از نانومواد برای تشخیص رنگ سنجی آلودگی ها تعامل آنها با آنالیت هدف (تجمع آلودگی ها روی سطح) است که باعث تغییر رنگ می شود [۶۵]. مخلوط فلزات نجیب در MOF، منجر به تشکیل کامپوزیت هایی با خواص نوری خاص می شود که بطور موثر به عنوان حسگر در انواع کاربردها از جمله شناسایی CO<sub>2</sub> در مخلوط های گازی، تشخیص ماده دافع یا نابود کننده قارچ در آب و شناسایی فلزات سنگین می باشد [۶۶، ۶۷]. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، کامپوزیت های نوری مبتنی بر MOF دارای طیف گسترده ای از کاربردها از جمله تشخیص ترکیبات آلی فرار هستند [۶۸].

#### ۴-۳- خاصیت مغناطیسی

از خاصیت مغناطیسی، برای جداسازی کامپوزیت از محیط مایع با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی (آهنربا) استفاده می شود. این عمل مقرون به صرفه، آسان و مؤثر است و تا زمانی که کامپوزیت خاصیت مغناطیسی خود را حفظ کند می توان از آن به طور مداوم

زیادی است که برای حمل بیشتر دارو موثر می باشد. علاوه بر این Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، به عنوان هسته هدفدار مغناطیسی از مواد کامپوزیت، امکان استفاده از درمان هدفمند بر روی تومور را فراهم می کند، در حالی که HAp، به عنوان پوسته حساس به pH، مانع از رهائش زود هنگام دارو در بافت های عادی شده و امکان کنترل پایدار داروها در موقعیت های تومور را فراهم می کند [۵۱].

#### ۴-۴- خصوصیات کامپوزیت های مغناطیسی MMOF

ترکیبات کامپوزیت های MMOF تأثیر قابل توجهی در افزایش ویژگی های آنها دارد. سطح مخصوص، خصوصیات نوری، مغناطیسی و کاتالیزوری از ویژگیهای کامپوزیت های MMOF هستند که در مراحل کنترل و پالایش محیط زیست از آنها استفاده می شود. در ادامه به بیان این ویژگی ها پرداخته شده است.

#### ۴-۱- سطح مخصوص

سطح مخصوص یکی از خصوصیات فیزیکی کامپوزیت های MMOF است که در حذف آلودگی ها از محیط زیست بسیار موثر است. آلاینده ها در محیط می توانند از طریق روشهای جذبی، حذف می شوند. در روش جذبی، مواد جاذب از یک فاز سیال عبور می کنند و یک لایه تک مولکولی سطحی را در یک فاز غلیظ شده جامد یا مایع تشکیل می دهد که معمولاً برای حذف آلودگی ها از آنها استفاده می شود [۵۷]. سطح مخصوص جاذب تا حد زیادی بر کارایی آن نقش دارد. MOF ها دارای سطح مخصوص خیلی زیاد می باشند [۵۸]. سطح مخصوص زیاد MOF در یک کامپوزیت MMOF، بر خصوصیات آن تأثیر می گذارد. محمودی و همکاران، از سنتز کامپوزیت ZIF-8/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO-50 برای جذب آلودگی ها از آب استفاده کردند. سطح مخصوص جز اکسید گرافن و جز مغناطیسی Co-Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به ترتیب ۴۶ متر مربع در گرم و ۵۲ متر مربع در گرم بود. با اضافه شدن چارچوب MOF، سطح مخصوص کامپوزیت

جدول ۲: کامپوزیت های MMOF به همراه سطح مخصوص آنها

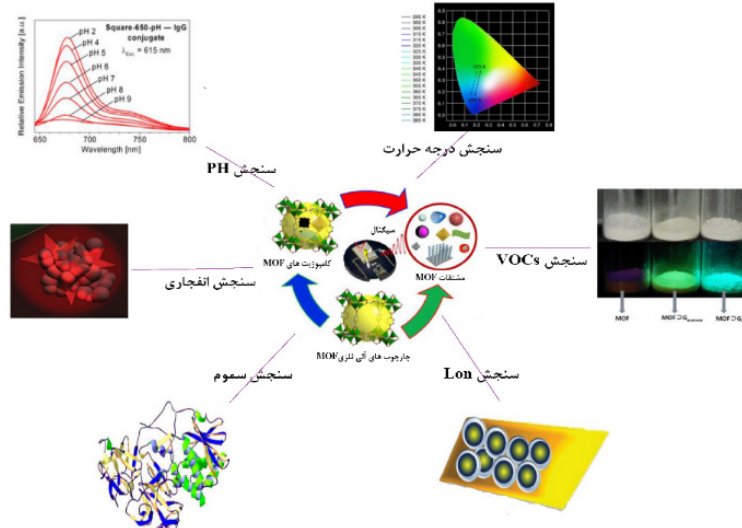
| کامپوزیت مغناطیسی MOF                                                     | سطح مخصوص (m <sup>2</sup> /g) | مرجع |
|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|------|
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @UiO-66                                    | ۲۳۰/۱                         | [۲۴] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @HKUST-1                                   | ۲۳۱                           | [۶۰] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MIL-100 (Fe)                              | ۲۶۵/۸                         | [۶۰] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @HKUST-1/MIL-100(Fe)                       | ۴۳۴/۸                         | [۶۰] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H@HKUST-1 | ۵۲۶                           | [۶۱] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CMC @ ZIF-8 @ CD                          | ۵۳۹/۲                         | [۴۷] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CMC @ ZIF-8                               | ۷۱۱/۴                         | [۴۷] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MIL-101 (Cr)                              | ۸۰۳                           | [۴۰] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @Ti-MOF-NCs              | ۸۹۵/۴                         | [۶۲] |

کامپوزیت، شدت مغناطیسی ضعیف‌تری نشان داد [۳۷]. در کامپوزیت های پیچیده MMOF، تلاش برای بهبود عملکرد منجر به اضافه شدن اجزای اضافی معمولاً غیر مغناطیسی می شود و در نتیجه کاهش نسبتاً بیشتری در خاصیت مغناطیسی کامپوزیت MMOF حاصل می شود. شکل ۷ منحنی VSM کامپوزیت پیچیده  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Ti-MOF-NCs}$  را نشان می دهد. نتایج نشان داد مقادیر اشباع مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Ti-MOF-NCs}$  نسبت به  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  کاهش یافته است. این رفتارها حاکی از آن است که جاذب مغناطیسی در محلول آب پراکنده می شود و به آسانی با کمک آهنربای غیرمستقیم از محلول جدا می شود [۶۲].

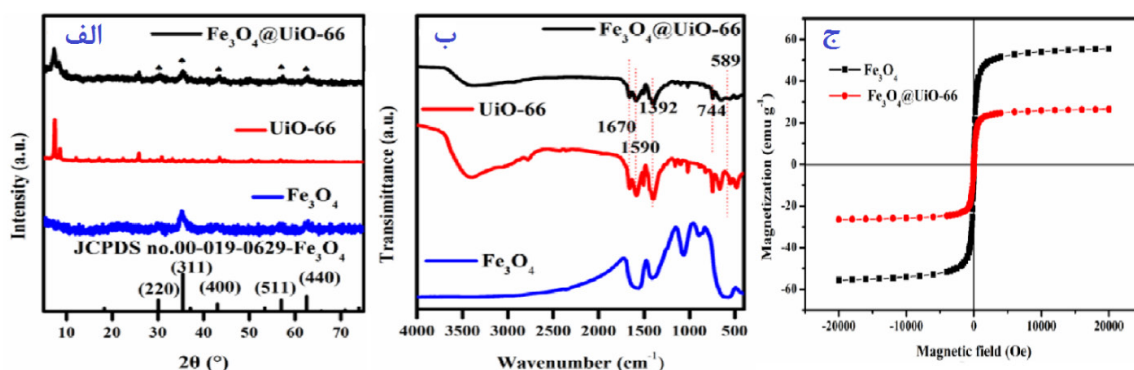
#### ۴-۴- خاصیت کاتالیستی

کاتالیز پدیده تسریع در انجام یک واکنش شیمیایی با استفاده از مقدار کمی از ترکیبات شیمیایی اضافی است که این ویژگی از مهمترین خواص کامپوزیت های MMOF برای کاهش آلودگی محیط زیست بشمار می آید. خاصیت کاتالیستی کامپوزیت های MMOF می تواند سبب تبدیل آلاینده های زیست محیطی به

استفاده نمود. خاصیت مغناطیسی کامپوزیت از نظر ویژگی قابل بازیافت، در آماده سازی نانوذرات مغناطیسی مورد استفاده می باشد. از این رو انتخاب جزء مغناطیسی برای عملکرد نهایی کامپوزیت بسیار مهم است [۶۹]. برای ایجاد خاصیت مغناطیسی قوی کامپوزیت ممکن است ترکیبی از نانوذرات مغناطیسی مختلف در سنتز کامپوزیت MMOF استفاده شود [۷۰]. به طور کلی، کامپوزیت های ساده MMOF دارای خاصیت مغناطیسی بالاتری نسبت به کامپوزیت های پیچیده MMOF هستند. در کامپوزیت ساده MMOF، جزء MOF تنها جزء غیر مغناطیسی است که منجر به کاهش خاصیت مغناطیسی کامپوزیت می شود. منحنی های مغناطیسی با مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) برای کامپوزیت ساده  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MOF-100}$  (Fe) نشان داد هنگامی که کامپوزیت MMOF ساده تشکیل می شود، مقدار اشباع مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، از  $66/5 \text{ emu/g}$  به  $46/6 \text{ emu/g}$  کاهش یافت [۲۹]. همان طور که شکل ۶ نشان داده شده است مقدار اشباع مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  برابر با  $55/6 \text{ emu/g}$  بود که با سنتز UiO-66 بر روی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  اشباع مغناطیس  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO-66}$  به دلیل عدم خاصیت مغناطیسی پوشش UiO-66 به عدد  $26/5 \text{ emu/g}$  کاهش یافت و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در



شکل ۵: کاربردهای سنجش نور کامپوزیت های مبتنی بر MOF [۶۸]



شکل ۶: الف) الگوهای PXRD، ب) طیف FT-IR، ج) منحنی VSM از  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO-66}$  [۳۷]



می شوند. با توجه به اقتصادی بودن خاصیت فوتوکاتالیستی، این روش سازگار با محیط زیست (فناوری سبز) برای از بین بردن آلودگی ها می باشد [۷۳]. روش فوتوکاتالیستی شامل چهار مرحله اصلی است:

۱- جذب نور توسط فوتوکاتالیست برای تولید جفت الکترون-حفره (جذب نور برای تحریک) ۲- جداسازی بارهای برانگیخته ۳- انتقال الکترون ها و حفره ها به سطح فوتوکاتالیست ۴- بارهای روی سطح کاتالیزور [۷۴].

## ۵- کاربرد کامپوزیت های MMOF در شناسایی و حذف آلاینده های زیست محیطی

کامپوزیت های MMOF، موادی با کاربردهای فراوان هستند که در بسیاری از موضوعات از جمله کنترل و کاهش آلودگی محیط زیست قابل استفاده هستند. برای مقابله با آلودگی محیط زیست از روش هایی برای تشخیص موثر و کارآمد و حذف یا کاهش این آلاینده ها از محیط استفاده می شود که در ادامه به صورت کامل توضیح داده شده است.

### ۵-۱- تشخیص (سنگش) آلودگی های محیط زیست

ماهیت پیچیده محیط زیست در مقابل غلظت کم آلاینده ها در آن (هرچند مضر) باعث توسعه و استقرار روش های قابل حمل، سریع،

محصولات کم خطر یا بی خطر برای محیط زیست شود که اهمیت اقتصادی زیادی دارد [۷۱]. دو روش اصلی تجزیه و تحلیل، کاتالیز ناهمگن یا کاتالیزور سطحی و فوتوکاتالیز در روشهای حفظ محیط زیست مورد استفاده قرار می گیرند.

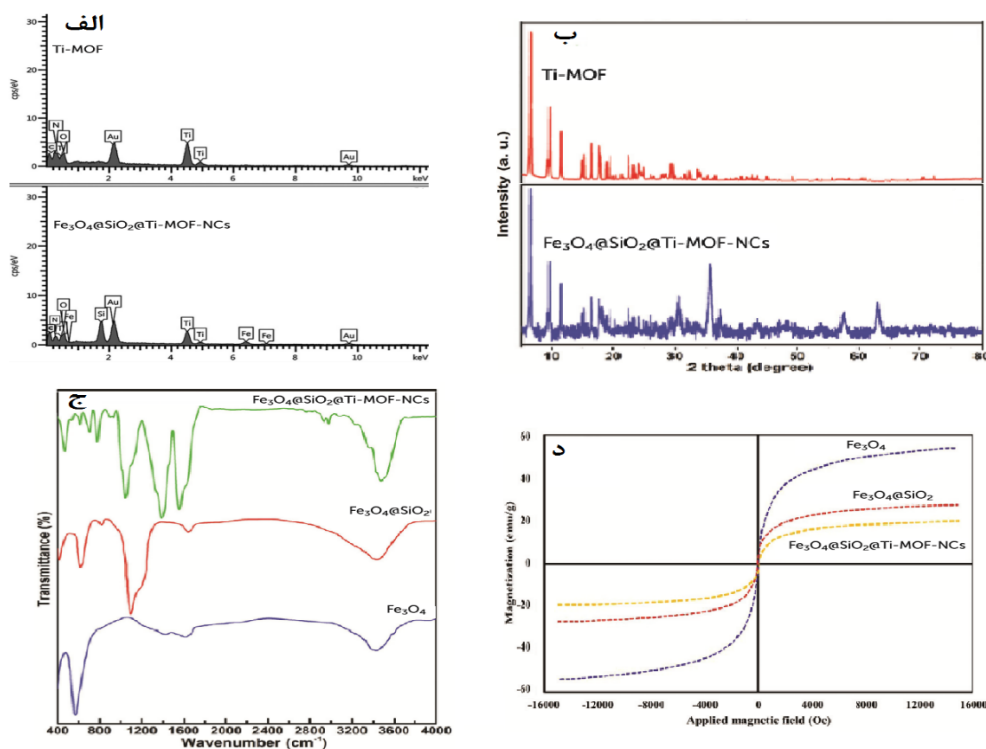
الف) کاتالیزور سطحی: برای بیشتر واکنش های کاتالیزوری مورد استفاده است، زیرا از نظر اقتصادی مناسب است. واکنش دهنده ها و کاتالیزور در مراحل مختلفی قرار دارند و بازیافت کاتالیزور پس از استفاده نسبتاً ساده است.

به طور کلی، تجزیه و تحلیل کاتالیزور ناهمگن چهار مرحله می باشد:

۱- جذب واکنش دهنده ها (آلاینده ها) بر روی سطح کاتالیزور ۲- انتشار واکنش دهنده ها بر روی سطح کاتالیزور ۳- واکنش واکنش دهنده ها روی سطح کاتالیزور ۴- خروج محصولات از سطح کاتالیزور.

فلزات نجیب مانند Au، Ag، Pt و Pd توسط مواد شیمیایی آنها (نسبت به سایر عناصر فلزی، واکنش کمتری دارند و در مقابل اکسیداسیون توسط اکسیژن اتمسفر مستعد نیستند) و به عنوان عناصر فعال در ترکیبات MMOF برای کاتالیزور ناهمگن معرفی می شوند [۷۲].

ب) کامپوزیت های MMOF با خاصیت فوتوکاتالیستی در حفظ محیط زیست، به خصوص در تجزیه آلاینده های رنگی استفاده



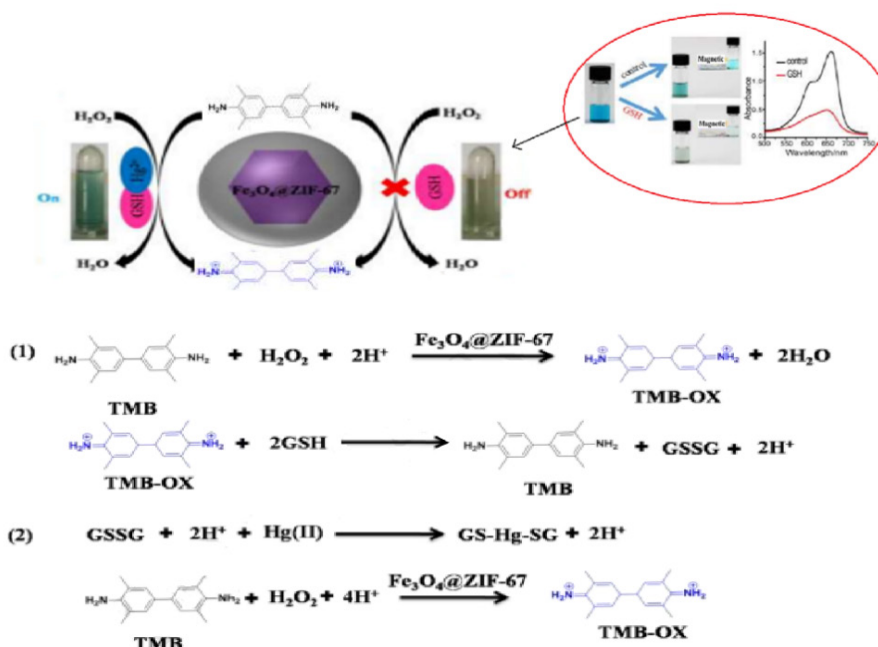
شکل ۷: الف) طیف EDS از Ti-MOF و Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Ti-MOF-NCs (ج) طیف FT-IR از Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> و Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Ti-MOF-NCs (د) VSM از Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> و Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Ti-MOF-NCs [۶۲]

استفاده می شود. از ویژگی های این روش، اقتصادی بودن، سادگی و کارآمدی در سنجش آلاینده ها می باشد که می توان با چشم غیر مسلح و بدون استفاده از تجهیزات پیشرفته، تغییرات رنگ را مشاهده کرد [۷۵]. در همین راستا ژانگ و همکارانش کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-88}$  را برای تشخیص رنگ سنجی گلوپاتینون (GSH) بر اساس  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-88-H}_2\text{O}_2\text{-MB}$  سنتز کردند. همچنین به عنوان فراهم کردن بستری متخلخل برای  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و همچنین به عنوان یک چارچوب فلزی-آلی مبتنی بر آهن از تجمع نانوذرات جلوگیری می کند. کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-88}$  در حضور پراکسید هیدروژن  $\text{H}_2\text{O}_2$  باعث کاهش متیلن بلو می شود. با اضافه نمودن مقدار کمی از گلوپاتینون، متیلن بلو تخریب شده و رنگ آبی تیره به رنگ آبی روشن تبدیل می شود [۷۶].

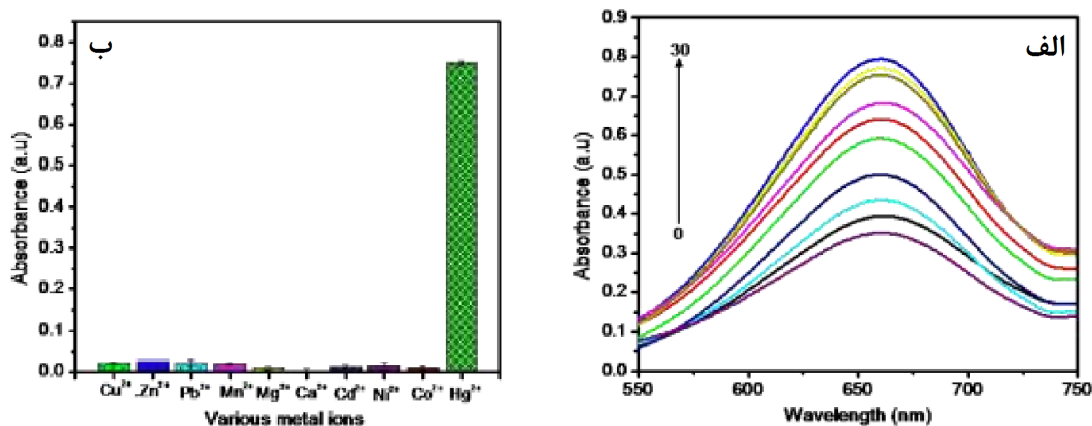
حساس و اقتصادی برای شناسایی میزان آلاینده ها در محیط زیست می شود. روش های قدیمی شناسایی آلاینده ها شامل طیف سنجی جرمی، رزونانس مغناطیسی هسته ای و طیف سنجی رامان می باشد. دلایلی نظیر هزینه و زمان طولانی، فرایندها و روش های نگهداری سخت باعث شده این تکنیک ها چندان مورد استفاده قرار نگیرند. با پیشرفت تکنولوژی، تلاش برای ارائه روش های مناسب یک امر ضروری است.

### ۵-۱-۱- تشخیص آلاینده ها به روش رنگ سنجی

رنگ سنجی تکنیکی است که برای نشان دادن حضور آنالیت (نوع شیمیایی یا ترکیب) بر اساس تغییر رنگ ناشی از واکنش کروموفرنیک ترکیبات رنگی، برای شناسایی آلاینده ها در محلول



شکل ۸: روند تشخیص رنگ سنجی یون جیوه با استفاده از نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{ZIF-67}$  [۷۷]



شکل ۹: الف) طیف UV-Vis غلظت های مختلف یونهای جیوه (ب) تغییر در طیف جذب برای تشخیص یون جیوه نسبت به دیگر یونهای فلزی [۷۷].

یکی از رایج ترین آلاینده های موجود در آب در صنعت معدنکاری طلا، جیوه است که از سمی ترین آلاینده های فلزات سنگین می باشد. از عوارض جانبی این آلاینده می توان به آسیب مغزی و نقص عضو اشاره کرد. کریستوس و همکارانش، کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-67}$  را به عنوان یک حسگر رنگ سنجی بسیار حساس برای تشخیص یون جیوه در محلول تولید کردند. کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-67}$  ویژگی تقلید آنزیمی را در نتیجه تقویت خاصیت ذاتی پراکسیداز  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  با  $\text{ZIF-67}$  نشان داد. این کامپوزیت در اکسیداسیون ۳، ۳، ۵- تترامیل بنزیدین (TMB) در حضور پراکسید هیدروژن ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) مورد استفاده قرار گرفت و باعث تولید رنگ آبی تیره شد. با اضافه کردن گلو تاتیون (GSH) به محلول، اکسیداسیون TMB کنترل و رنگ آبی تیره محو می شود. سپس با اضافه کردن یون های جیوه به محلول، رنگ آبی تیره در محلول حاوی یون جیوه با GSH به دلیل وابستگی شدید یون جیوه برای تیول در GSH ظاهر می شود و بدین ترتیب TMB را از GSH آزاد می کند و باعث اکسیداسیون می شود. این روند در شکل ۸ و همچنین طیف جذب UV-Vis و تغییر در طیف جذب برای تشخیص یون جیوه در شکل ۹ نشان داده شده است [۷۷]. وانگ و همکارانش کامپوزیت مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}/\text{ZIF-8}$  را به عنوان یک پراکسیداز برای تشخیص فنل تهیه کردند. این کامپوزیت دارای مکانهای فعال فراوان بود. با اضافه کردن فنل، رنگ محلول از شفاف به صورتی تغییر پیدا می کند. همچنین با افزایش غلظت فنل، در شدت رنگ صورتی افزایش خطی مشاهده شد [۷۸].

رنگ سنجی می تواند در شناسایی آلاینده ها در مواد غذایی نیز به کار رود. توسط ژانگ و همکارانش کامپوزیت  $\text{MIL-101}$  برای تشخیص رنگ سنجی کلن بوترو (عواض جانبی بر سلامت انسان) در گوشت حیوانات تولید شد.  $\text{MIL-101}$  (Fe) به عنوان کاتالیست سیستم  $\text{TMB-H}_2\text{O}_2$  جهت ایجاد رنگ و مشاهده با چشم غیر مسلح استفاده شد [۷۹]. وانگ و همکاران برای شناسایی رنگ سنجی باکتریهای بیماری زا از  $\text{Cu-MOF}$  حذف شده آپتامر و آپتامر حذف شده  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  استفاده کردند.  $\text{Cu-MOF}$  فعالیتی مانند پراکسیداز را نشان می دهد که  $\text{TMB-H}_2\text{O}_2$  را کاتالیز می کند تا یک واکنش کروموژنیک زرد رنگ ایجاد کند. علاوه بر این، گروه آمین فراوان در  $\text{Cu-MOF}$  حذف آسان از استافیلوکوکس اورئوس آپتامر در  $\text{Cu-MOF}$  را بهبود می بخشد. در حضور باکتریهای هدف در محلول،  $\text{Cu-MOF}$  حذف شده با آپتامر و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  حذف شده با آپتامر به باکتریها متصل می شوند. جداسازی مغناطیسی منجر به از بین بردن  $\text{Cu-MOF}$  مایع رویی شده و از این رو

کاهش قابل توجهی در شدت رنگ زرد نسبت به محلول باکتریهای غیر هدف کاهش می یابد [۸۰].

### ۵-۱-۲- تشخیص آلاینده ها به روش فلورسانس

بعضی از کامپوزیت های MMOF که برای تشخیص آلاینده ها در محیط مورد استفاده قرار می گیرند هنگام تابش، نور مرئی را منتشر می کنند که می توان از این ویژگی برای شناسایی برخی از آلاینده های زیست محیطی استفاده کرد. کیان و همکاران ساخت فلورسنت مبتنی بر تربیوم MOF را نشان دادند. کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Tb-BTC}$  برای کشف مواد منفجره نیترواروماتیک تولید شد. با ساخت فلورسنت بر پایه تربیوم MOF با عملکرد  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، برای سنتز پوسته Tb-BTC در اطراف هسته مغناطیسی از روش لایه به لایه استفاده شد. کامپوزیت فلورسانس را در حالت جامد و سوسپانسیون ساطع می کند که با حضور مواد منفجره نیترواروماتیک، فلورسانس با کاهش تری نیتروتولون (TNT) به طور قابل توجهی (۹۱/۳ درصد) کاهش یافت [۸۱].

آرسنیک یکی از آلاینده های زیست محیطی کشنده و سرطان زا است که پتانسیل ایجاد ناهنجاری های عصبی را دارد. موپیداتی و همکارانش با سنتز کامپوزیت  $\text{Fe-MIL88A@Fe}_3\text{O}_4$  که در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس کربنیزه شده، برای تشخیص فلورسانسی یون های آرسنیک در محلول استفاده کردند.  $\text{Fe-MIL-88}$  دارای سطح مخصوص زیاد بوده و از تجمع  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  جلوگیری می کند. با اتصال جز بیولوژیکی، DNA تک رشته ای به کامپوزیت و برانگیختگی آن در ۴۹۰ نانومتر، فلورسانس به شدت کاهش یافت و با اضافه نمودن یون های آرسنیک، شدت فلورسانس افزایش یافت. جز مغناطیسی امکان جداسازی کامپوزیت بعد از تشخیص یونهای فلزی سنگین سمی از محلول را فراهم می کند [۸۲]. فلز سنگین کادمیم (Cd) باعث ایجاد بیماری های قلبی عروقی، نارسایی کلیه و اختلال در رشد می شود. فن و همکاران  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MOF}/\text{Lcysteine}$  را برای سنجش فلورسانس یون های کادمیوم تولید کردند. کامپوزیت MOF بستر لازم را برای حذف توسط Lcysteine فراهم می کند. در ۴۱۵ نانومتر، شدت فلورسانس  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MOF}$  ضعیف است. به علاوه زمانی که  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MOF}$  با اسید آمینه طبیعی Lcysteine برای به تولید  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MOF}/\text{Lcysteine}$  سنتز شد، شدت فلورسانس به شدت افزایش یافت. با اضافه کردن یون های Cd به کامپوزیت برای تشکیل  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MOF}/\text{Lcysteine}-\text{Cd}^{2+}$  کاهش گسترده ای در شدت فلورسانس مشاهده شد [۸۳].

باقیمانده سموم دفع آفات ارگانوفسفر مانند گلیفوسات ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$ ) اثرات نامطلوبی بر میکروب های خاک و گیاهان

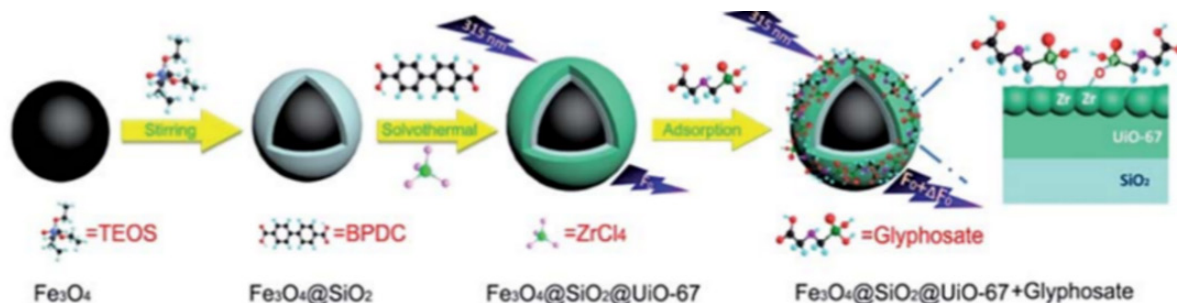


از انتقال الکترون بین  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و UiO-67 منجر به شناسایی جاذب در حد تشخیص کم ( $0.093$  میلی گرم در لیتر) می شود. بدین ترتیب حسگر  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{UiO}-67$  انتخاب مناسبی برای کنترل میزان گلیفوسات در آب بود [۸۵].

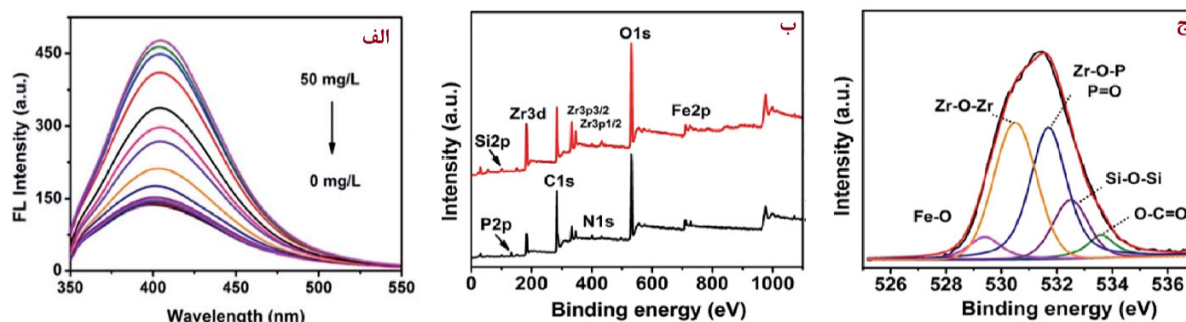
### ۵-۱-۳- سایر روش های شناسایی آلاینده ها

در کامپوزیت های MMOF برای تشخیص آلاینده های محیطی از تکنیک های مبتنی بر نور استفاده می شود. نیتروفل، آلاینده اصلی

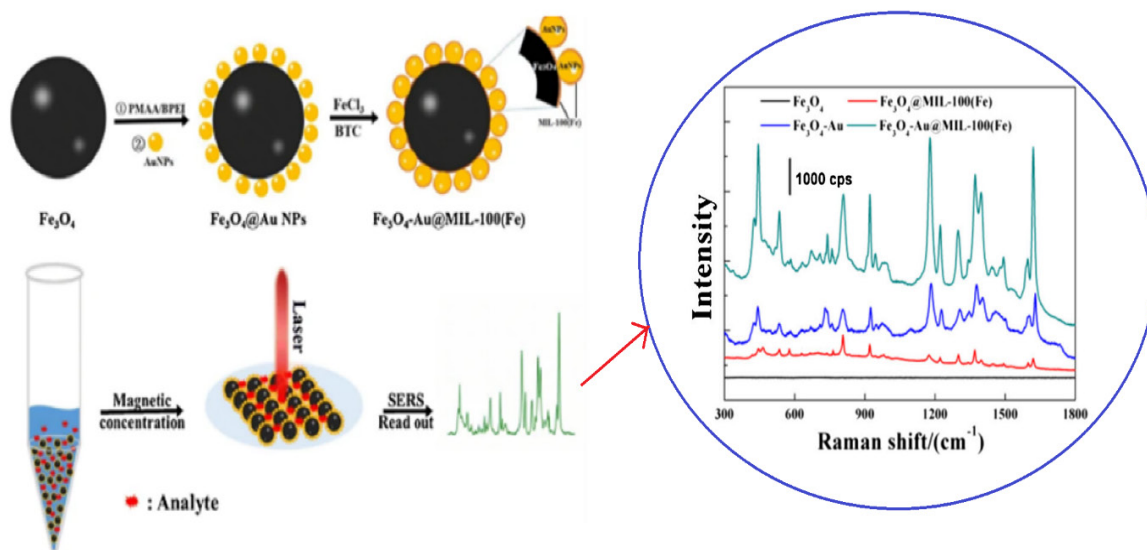
آبزی دارند [۸۴]. همان طور که در شکل ۱۰ و ۱۱ مشاهده می شود کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{UiO}-67$  برای شناسایی و جذب باقیمانده های  $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$  سنتز و کامپوزیت Zr-MOF تولید شد. کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{UiO}-67$  دارای گروه Zr-OH است که وابستگی بالایی به گروه های فسفات دارد. کامپوزیت با شناسایی انتخابی  $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$  عمل می کند. ترکیب کامپوزیت MMOF با  $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$  منجر به تغییر قابل توجه در شدت فلورسانس در  $315$  نانومتر شد. علاوه بر این، جز  $\text{SiO}_2$  با جلوگیری



شکل ۱۰: تشخیص آلاینده: جاذب MOF  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{UiO}-67$  و مکانیسم عملکرد جذب / تشخیص [۸۵]



شکل ۱۱: (الف) طیف انتشار فلورسانس  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{UiO}-67$  با حضور غلظت های مختلف گلیفوزات، (ب) طیف XPS از  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{UiO}-67$  قبل و بعد از شناسایی / جذب گلیفوزات، (ج) طیف O1s پس از جذب گلیفوزات [۸۵]

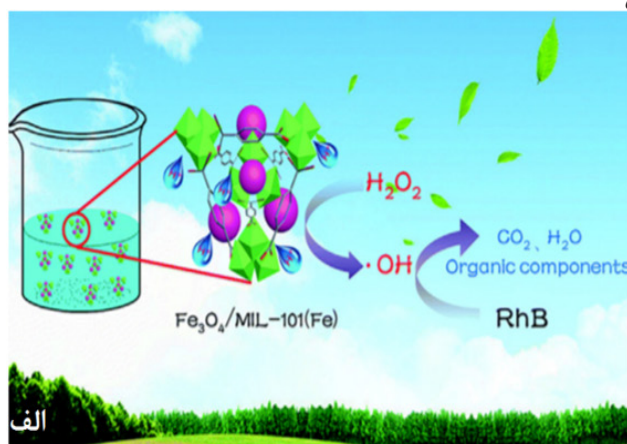


شکل ۱۲: روش آماده سازی  $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Au}@MIL-100$  و تشخیص رنگ سبز مالاکیت [۴۶]

اثرات سرطان زا می باشد. اینها آلاینده هایی هستند که معمولاً در صنعت نساجی وجود دارند [۹۰]. با توجه به شکل ۱۲ با سنتز  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au@MIL-100 (Fe)}$  یک کامپوزیت پیچیده MMOF به صورت رامن ارتقاء یافته سطحی (SERS) برای تشخیص رنگ سبز مالاکیت و تیرام که از بین برنده قارچ در نمونه های آب دریاچه می باشد تولید شد. هسته  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در بارگذاری یکنواخت طلا نقش اساسی دارد. برای اطمینان از تکرارپذیری طیف های SERS پوسته MIL-100 (Fe) به طور قابل توجهی توانایی شیمیایی کامپوزیت را برای تقویت سیگنال در هنگام شناسایی آلاینده افزایش می دهد. LOD برای مالاکیت سبز  $140 \text{ pM}$  است که تقریباً ۵۰ برابر کمتر از  $\text{Au@MIL-100 (Fe)}$  که تأییدکننده اثر هم افزایی اجزای مختلف کامپوزیت بوده است [۴۶].

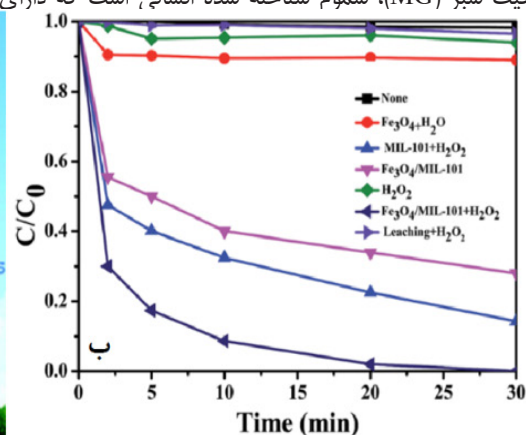
## ۵-۲- حذف آلودگی

روش های حذف آلودگی شامل جداسازی، تخریب، به حداقل رساندن یا خنثی سازی آلاینده هایی است که اثرات مخربی بر زندگی انسان و محیط زیست دارند. در سال های اخیر، کامپوزیت های MMOF با استفاده از روش های مختلف به روش های حذف آلودگی وارد شده است. حذف کاتالستی و جذبی، روش های اصلی در فرایندهای حذف آلودگی از محیط زیست است [۷۳، ۹۱].



شکل ۱۳: الف) مکانیسم تخریب RhB توسط  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MIL-101-H}_2\text{O}_2$  ب) حذف RhB در شرایط واکنش مختلف با  $\text{pH} = 7$  [۹۲]

تولید شده در صنایع نساجی است که اثراتی زیان آور بر سلامت انسان مانند آسیب به کلیه و کبد دارد [۸۶]. در همین راستا، لی و همکارانش کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PDA@ZrMOF}$  را به برای شناسایی و جذب مولکول ها در حالت یون منفی با استفاده از طیف سنج جرمی یونیزاسیون زمان پرواز (TOFMS) تولید کردند. این کامپوزیت به عنوان یک چارچوب مناسب با مزایایی نظیر تداخل پس زمینه کم و پایداری عالی برای تشخیص ۴-نیتروگوایاکول و ۴-نیتروکاتول با LOD به ترتیب  $14/5 \text{ uM}$  و  $44/4 \text{ uM}$  بود [۸۷]. متیل پاراتیون (MP) یک سم شناخته شده ارگانوفسفره است که اثرات مضر برای محیط زیست دارد. هو و همکارانش،  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@CoBTC}$  را برای تشخیص الکتروشیمیایی MP تولید کردند. با یک روش معمولی مقدار مناسبی از MP، محلول بافر فسفات (PBS) و کامپوزیت تولید شده در یک فلاسک حجمی با هم مخلوط شد. سیستم الکتروشیمیایی شامل یک الکترود کربنی شیشه ای مغناطیسی است که به عنوان الکترود کار می کرد. رفتار الکتروشیمیایی از MP با کامپوزیت در PBS با استفاده از ولتاژتری چرخه ای تعیین گردید [۸۸]. لی و همکارانش کامپوزیت کربونیزه شده Zn/Co-MOF را تولید و از آن برای شناسایی چندین سموم ارگانوفسفره از جمله فورات، دیازینون، اتیون و مالاتیون در میوه استفاده کردند. سپس کروماتوگرافی گازی با استفاده از روش تشخیص فتومتر انجام شد [۸۹]. رنگ تری فنیل متان و مالاکیت سبز (MG)، سموم شناخته شده انسان، است که دارای



جدول ۳: کامپوزیت MMOF به عنوان کاتالیزور ناهمگن در حذف آلاینده های محیطی

| مرجع | آلاینده             | کامپوزیت مغناطیسی MMOF                      |
|------|---------------------|---------------------------------------------|
| [۹۴] | 4-NP, MO, MB        | HKUST-1/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CMF |
| [۹۵] | CP, Phenol          | Pd@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MOFs     |
| [۹۶] | U(VI)               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @Zn-MOF-74   |
| [۹۷] | Cr(VI)              | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA@ZIF-8   |
| [۹۸] | indigo carmine (IC) | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZIF-8-Lac   |

### ۵-۲-۱- حذف کاتالیستی

کامپوزیت های MOF مغناطیسی به عنوان کاتالیزور برای از بین بردن آلاینده ها یا تبدیل آنها به موادی با سموم کمتر استفاده شده اند.

### ۵-۲-۱-۱- کاتالیزر سطحی

کامپوزیت های MMOF توسط محققان به عنوان کاتالیزور ناهمگن در تبدیل آلاینده های سمی به محصولات سازگار با محیط زیست مورد استفاده قرار گرفته اند. ژائو و همکارانش کاتالیزوری شبیه به فرآیند فنتون را تهیه کردند. کامپوزیت  $Fe_3O_4/MIL-101$  برای از بین بردن رنگ رودامین بی (RhB) با حضور  $H_2O_2$  مطابق شکل ۱۳ تولید شد. در محلول  $Fe_3O_4/MIL-101-H_2O_2$ ، رادیکال آزاد هیدروکسیل تولید شده بر روی سطح کاتالیزور تحت شرایط pH بهینه شده برای تخریب RhB استفاده شد. کاتالیزور قدرت تخریب بیشتری در مقایسه با  $Fe_3O_4$  خالص و MIL-101 نشان داد [۹۲]. احسان و همکاران یک تکنیک آسان و سازگار با محیط زیست را برای سنتز نانوذرات کبالت مغناطیسی بر روی نانوکاتالیست کربن متخلخل C@Co با استفاده از چارچوبهای فلزی-آلی برای کاهش کاتالیستی متیل نارنجی و ۴-نیترو فنول استفاده کردند. مطالعات نشان داد که نانوکاتالیست مغناطیسی C@Co می تواند متیل نارنجی و ۴-نیترو فنول را در مدت زمان ۲ دقیقه به طور قابل توجهی کاهش دهد. نانوکاتالیست سنتز شده قابل بازیافت و استفاده مجدد بوده که می تواند پس از چند دوره مصرف بدون تغییر باقی بماند [۹۳]. نمونه هایی از کامپوزیت های MMOF به عنوان کاتالیزور ناهمگن در جدول ۳ خلاصه شده است.

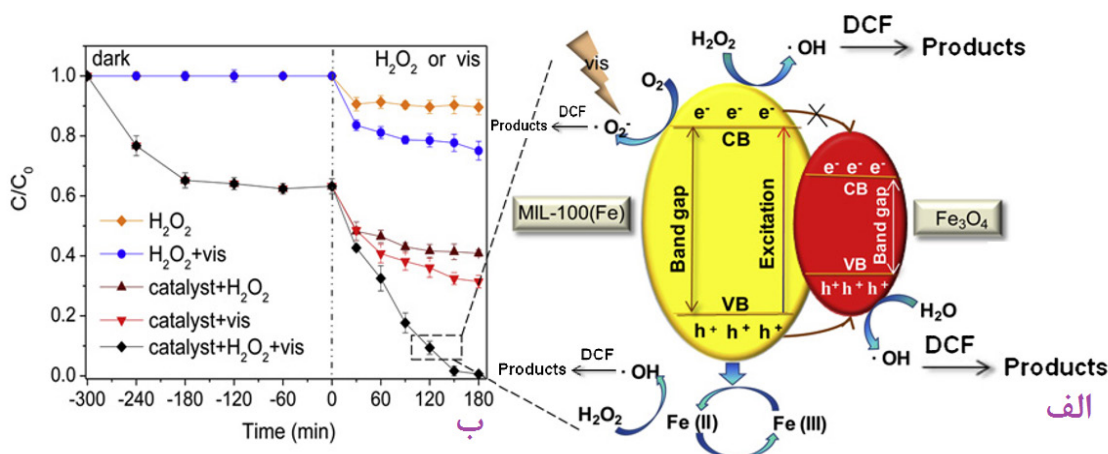
### ۵-۲-۱-۲- فوتوکاتالیز

فوتوکاتالیست یک فناوری بی خطر است که از منابع طبیعی مانند

نور خورشید به همراه کاتالیست برای از بین بردن آلاینده استفاده می کند. دی کلرو فنول یک آلاینده محیطی است که تأثیر نامطلوبی بر زندگی انسان و محیط می گذارد. دی کلرو فنول ممکن است به سیستم عصبی، کبد و کلیه آسیب رساند. کامپوزیت  $Fe_3O_4@$  بر زندگی انسان و محیط می گذارد. دی کلرو فنول ممکن است به سیستم عصبی، کبد و کلیه آسیب رساند. کامپوزیت  $Fe_3O_4@$  (Fe)GO@MO-100 توسط گونگ و همکاران برای تجزیه نوری آلاینده های ۲، ۴ دی کلرو فنول در حضور  $H_2O_2$  تولید شد. فعالیت کاتالیستی بالای کامپوزیت مربوط به انتقال موثر الکترون های تولید شده بین  $Fe_3O_4$ ، MIL-100 (Fe) و GO می باشد. راندمان تخریب ۱۰۰٪ بعد از ۶۰ دقیقه برای کامپوزیت در مقایسه با ۵۲/۳٪ برای  $Fe_3O_4$  و ۸۳٪ برای  $Fe_3O_4@GO$  بدست آمد. کامپوزیت از پایداری مناسبی برخوردار بوده و با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی قابل بازیابی است [۹۹]. دیکلوفناک سدیم، یک محصول خوب دارویی است، هنگامی که به طور غیر ارادی وارد محیط آبی شود به عنوان یک داروی ضد التهابی غیر استروئیدی طبقه بندی شده و می تواند محیط زیست مخصوصاً محیط آبی را آلوده کند. همانطور که در شکل ۱۴ نشان داده شده است سنتز کامپوزیت  $Fe_3O_4@MIL-100(Fe)$ ، برای کاهش دیکلوفناک سدیم از طریق فوتوکاتالیز  $H_2O_2$  تحت تابش نور مرئی انجام شده است. کامپوزیت  $Fe_3O_4@MIL-100(Fe)/H_2O_2$  نرخ ثابت  $10^{-2} \times 2/6$  در مقایسه با سیستم  $H_2O_2$  با نرخ ثابت  $10^{-3} \times 1/2$  برای تخریب دیکلوفناک سدیم نشان داد [۱۰۰]. موارد بیشتر کامپوزیت های MMOF به عنوان فوتوکاتالیست در جدول ۴ ارائه شده است.

### ۵-۲-۲- روش های جذب سطحی آلاینده ها

جذب سطحی پرکاربردترین روش مورد استفاده در رفع آلودگی ها است. جذب تا حد زیادی به سطح مخصوص موجود و مکان های فعال کامپوزیت وابسته است. جذب به عنوان یک روش مؤثر در



شکل ۱۴: الف) تخریب فوتوکاتالیستی دیکلوفناک سدیم با استفاده از  $Fe_3O_4@MIL-100(Fe)/vis/H_2O_2$  (ب) جذب وابسته به زمان و تجزیه نوری از DCF [۱۰۰]



جذب بالای ۲۶۴ mg/g را نشان داد [۱۰۹]. کامپوزیت مغناطیسی سنتز شده Zr-MOF (شکل ۱۵) برای جذب تعدادی از یون های فلزی سنگین از جمله  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Hg}^{2+}$  و رنگهای MO و MB استفاده شد [۱۱۰].

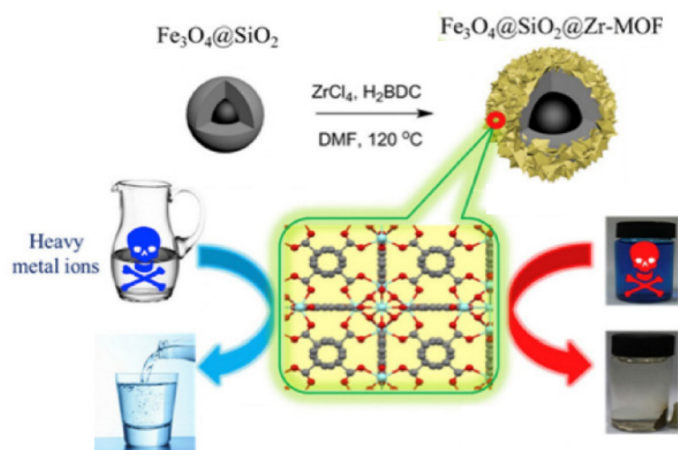
اورانیوم (U) و توریم (Th) دو ماده رادیواکتیوی هستند که می توانند برای سوخت رسانی به نیروگاه های هسته ای مورد استفاده قرار گیرند. با این حال U (VI) و Th (IV) عناصر بسیار سمی هستند که به سرطان خون، سرطان کبد و ریه مرتبط هستند [۱۱۱]. القادسی و همکارانش کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AMCA-MIL53}$  (Al) را برای از بین بردن عناصر رادیواکتیو U (VI) و Th (IV) از محیط های آبی سنتز کردند. جذب تهیه شده جذب بسیار خوبی برای U(VI) و Th(IV) نشان داد. کامپوزیت علاوه بر پاسخ مطلوب نسبت به مغناطیس خارجی (آهنربا)، پایداری خوبی را نیز نشان داد. این روند در شکل های ۱۶ و ۱۷ نشان داده شده است [۴۲]. وو و همکاران کامپوزیت MMOF پایدار در آب ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZIF-8}$ )، را به منظور از بین بردن رادیونوکلئیدهای U و Eu از فاضلاب حاوی مواد رادیواکتیو سنتز کردند. کامپوزیت سنتز شده نه تنها توانایی جذب آلاینده بالا ۵۳۹/۷ mg U/g و ۲۵۵/۶ mg Eu/g را نشان داد، بلکه توانایی جذب سریع (تقریباً ۳۰ دقیقه)، پایداری و بازیافت مناسب در شرایط سخت را دارد

از بین بردن آلاینده ها از جمله فلزات سنگین، هسته های پرتوزا (رادیونوکلئیدها) و رنگزها در بین آلاینده های محیط زیست به شمار می رود. کامپوزیت های MMOF به طور قابل توجهی در سطح مخصوص نقش دارد و جزء مغناطیسی کامپوزیت به جداسازی کامپوزیت پس از جذب آلاینده کمک می کند.

کامپوزیت مغناطیسی بر پایه زیرکونیوم  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-UiO-66}$  با استفاده از روش ساده حلال گرمایی سنتز شده و به عنوان جاذب برای از بین بردن رنگزهای مستقیم و اسیدی از محلول آبی استفاده شد. به منظور افزایش عملکرد جذب، از دندریمر پلی (پروپیلن ایمین) برای نانوکامپوزیت متخلخل مغناطیسی استفاده شد. جاذب سنتز شده دارای خواص مغناطیسی با اشباع مغناطیسی و سطح مخصوص بالا بود. ظرفیت جذب کامپوزیت مغناطیسی دارای دندریمر برای رنگزهای مستقیم و اسیدی مورد بررسی به ترتیب ۱۷۳/۷ mg/g و ۱۲۵/۵ mg/g بدست آمد [۱۰۷]. کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HKUST-1}$  برای جذب انتخابی یون های جیوه ( $\text{Hg}^{2+}$ ) و سرب ( $\text{Pb}^{2+}$ ) در حضور یون های دیگر در آب فاضلاب تولید شد. حداکثر ظرفیت جذب جاذب برای  $\text{Hg}^{2+}$  و  $\text{Pb}^{2+}$  به ترتیب ۳۴۸/۴۳ و ۲۱۵/۰۵ mg/g بدست آمد [۱۰۸]. در مطالعه ای دیگر، کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-HKUST-1}$  برای حذف  $\text{Hg}^{2+}$  از آب تولید شد. جاذب از نظر حرارتی، پایدار و قابل بازیافت بوده و قدرت

جدول ۴: کامپوزیت های MMOF به عنوان فوتوکاتالیست در رفع آلودگی

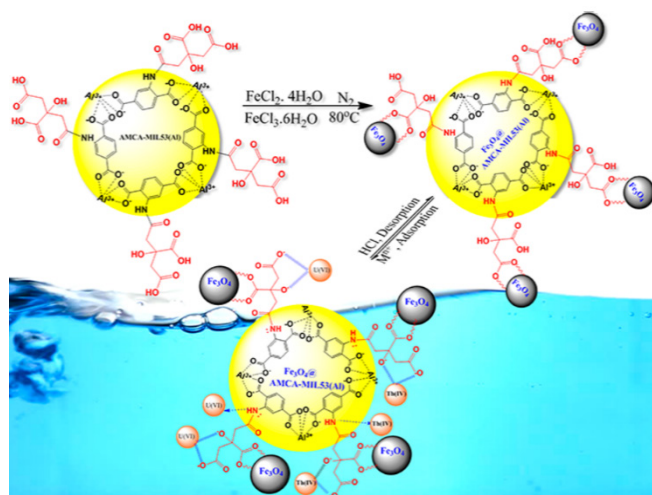
| کامپوزیت مغناطیسی MMOF                                           | آلاینده  | مرجع  |
|------------------------------------------------------------------|----------|-------|
| $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-HKUST-1}$                           | MB       | [۱۰۱] |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MIL-100(Fe)}$                       | MB       | [۱۰۲] |
| $\text{Ag/AgCl-CoFe}_2\text{O}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ | RhB      | [۱۰۳] |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe-MIL-88B}$                        | MB, RhB  | [۱۰۴] |
| Zn(Fe)-MOF                                                       | RhB, MB  | [۱۰۵] |
| (Co/Ni-MOF)/ BiFeO <sub>3</sub>                                  | MO, 4-NP | [۱۰۶] |



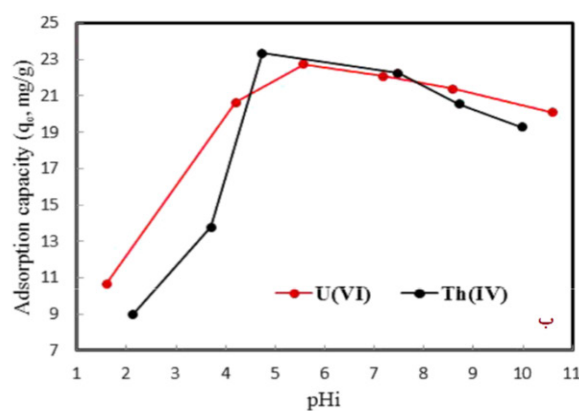
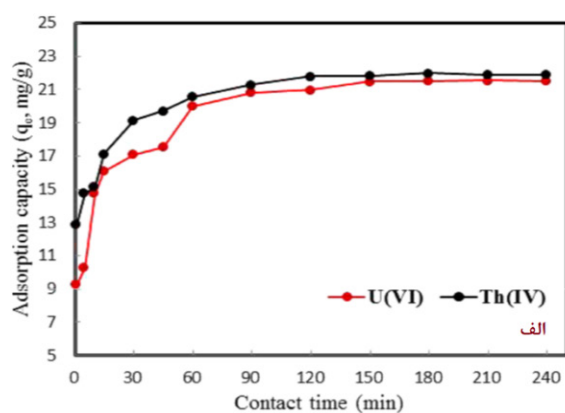
شکل ۱۵: تصویر شماتیک سنتز و کاربرد کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-Zr-MOF}$  برای جذب فلزات سنگین و رنگ [۱۱۰]

سموم دفع آفات در کشاورزی یکی از آلاینده های زیست محیطی است که باعث آسیب رساندن به اعضای بدن و اختلالات عصبی می شود [۱۱۴]. یانگ و همکاران کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{UiO}-67$  را برای شناسایی و از بین بردن گلیفوزات سنتز کردند. این جاذب ظرفیت جذب  $256/54 \text{ mg/g}$  را نشان داد [۸۵]. سو و همکاران نیز از سنتز  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{ZIF}-8/\text{TiO}_2$  برای جذب

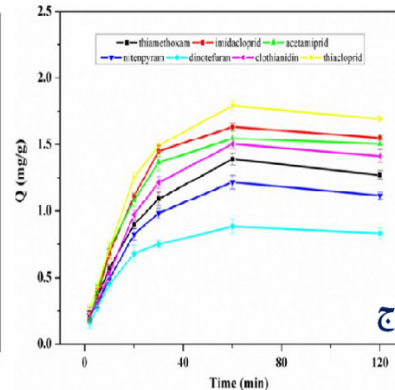
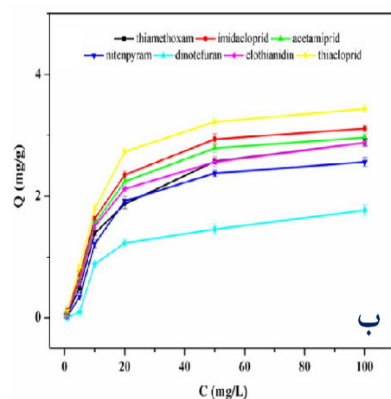
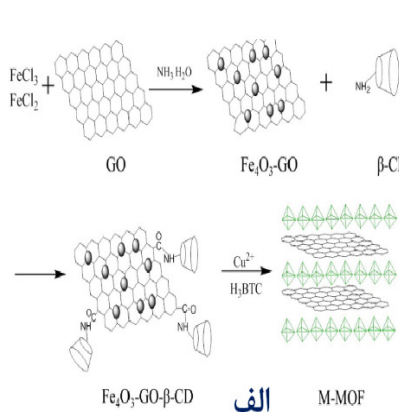
[۱۱۲]. استرانتیوم (Sr) یکی از نگرانی های مهم رادیونوکلئید در کنترل پسماندهای رادیواکتیو است. این عنصر به دلیل عمر نسبتاً طولانی (۲۸/۵ سال) سبب شد محققانی نظیر بین و همکاران کامپوزیت  $\text{DtBuCH}_{18}\text{C}_6@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$  را برای جذب آن تولید کنند. جاذب سنتز شده در جداسازی  $\text{Sr}^{2+}$  از محلول آبی مؤثر بود [۱۱۳].



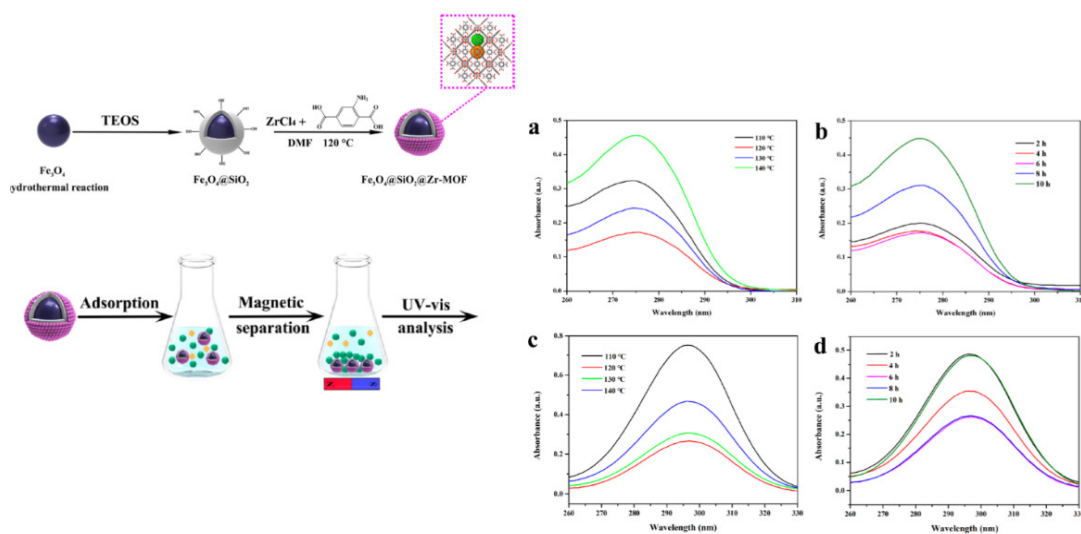
شکل ۱۶: سنتز نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AMCA-MIL53}$  (Al) و رفتار جذب یون های فلزی [۴۲]



شکل ۱۷: حذف یون های فلزی U (VI) و Th (IV) با استفاده از نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AMCA-MIL53}$  (Al) در مقادیر مختلف زمان (الف) ، زمان ، pH (ب) [۴۲]



شکل ۱۸: (الف) شماتیک روش سنتز M-MOF (ب) ایزوترمهای جذب حشره کش های نئونیکوتینوئید، (ج) منحنی های جذب سینتیکی برای هفت حشره کش نئونیکوتینوئید [۱۱۶]



شکل ۱۹: الف) سنتز نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Zr-MOF}$  (ب) روش جذب (a,b) حذف استیل سالیسیلیک اسید (c,d) سالیسیلیک اسید [۱۷۷]

جدول ۵: جاذب های مبتنی بر MMOF بکارگرفته شده به منظور حذف آلودگی

| مرجع  | کامپوزیت مغناطیسی MOF                                                | آلاینده                                 | نوع آلاینده   |
|-------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------|
| [۱۲۰] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA}@\text{UiO-66}$                      | As(III)                                 | فلزات سنگین   |
| [۱۲۱] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-101}(\text{Cr})$                    | As(III), As(V)                          |               |
| [۱۲۲] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TAR}$                                   | Pb(II), Cd(II), Ni(II)                  |               |
| [۱۲۳] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{ZIF-8}$                    | Hg(II)                                  |               |
| [۱۲۴] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$                    | Cr(VI)                                  |               |
| [۱۲۵] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{morin/MIL-101}(\text{Fe})$ | V(IV), V(V)                             |               |
| [۱۲۶] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{En/MIL-101}(\text{Fe})$                 | Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cr(III)         |               |
| [۱۲۷] | $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}@\text{HKUST-1}$                      | MB                                      | رنگزا         |
| [۱۱۰] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{UiO-66}$                   | MO                                      |               |
| [۳۱]  | $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-88A}$                               | BPB, MG, MR, BG, BCG                    |               |
| [۱۲۸] | $\text{ZIF-67}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ESM}$                     | BR18                                    |               |
| [۵۹]  | $\text{ZIF-8}/\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$                     | MG                                      |               |
| [۱۲۹] | $\text{ZIF-8}@\text{SiO}_2@\text{Mn Fe}_2\text{O}_4$                 | 4 MG, MO                                |               |
| [۲۹]  | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$                    | MB, RhB, EBT                            |               |
| [۱۳۰] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$                    | MB                                      |               |
| [۱۳۱] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{HKUST-1}$                  | CR                                      |               |
| [۱۳۲] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$                                 | MB                                      |               |
| [۱۳۳] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-101}$                               | CR, MB, DV                              |               |
| [۱۳۴] | $\text{m-CS}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}$                   | MO                                      |               |
| [۱۳۵] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$                    | AO10                                    |               |
| [۱۳۶] | $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101}(\text{Al})$        | MG, IC                                  |               |
| [۱۱۲] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$                                 | U(VI), Eu(III)                          | رادیونوکلیئید |
| [۱۲۷] | $\text{UiO-66}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$                      | Cs                                      |               |
| [۱۲۷] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA}@\text{UiO-66}$                      | Sb(III)                                 |               |
| [۱۳۸] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO-66-NH}_2$                           | Sr(II)                                  |               |
| [۱۳۹] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$                                 | U(VI)                                   |               |
| [۱۴۰] | $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MOF-99}$                                | dinotefuran, thiamethoxam,              | آفت کش        |
| [۱۴۱] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIL-101}$                  | flusilazole, fipronil, fenpyroximate    |               |
| [۱۴۲] | $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs-ZIF-67}$                         | HCH, DDD, DDE, DDT                      |               |
| [۱۴۳] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$                    | DBP, DDD, DDE, DDT                      |               |
| [۱۴۴] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2/\text{PSA}@\text{ZrMOF}$        | bifenthrin                              |               |
| [۱۴۵] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cys}@\text{MIL125-NH}_2$                | ciprofloxacin, enrofloxacin, fleroxacin | ارگانیک ها    |
| [۱۴۶] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MOF-100}(\text{Fe})$                    | diclofenac sodium                       |               |
| [۱۰۰] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$                    | diclofenac sodium                       |               |
| [۱۴۷] | $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$                    | PCBs                                    |               |



و حذف آلاینده ها توسط فرایند کاتالیستی و جذب سطحی مورد استفاده قرار گیرند. با این حال، قبل از استفاده از MMOF ها در تصفیه آب و پساب، پایداری آنها در این محیط مهم است که تعیین کننده پتانسیل کاربردی آنها در استفاده صنعتی است. پایداری ضعیف، هزینه لیگاندهای آلی، روشهای سنتز پیچیده و بازده تولید نسبتاً کم، اشکالاتی اساسی است که مانع از کاربرد وسیع این کامپوزیت ها در کنترل و حذف آلاینده های زیست محیطی گردیده است. بسیاری از مطالعات گزارش شده، استفاده کوتاه مدت را در نظر گرفته و استفاده طولانی مدت توسط تعداد محدودی از پژوهشگران مورد بررسی قرار گرفته است. برای حذف آلاینده ها با استفاده از چارچوب های فلزی-آلی باید به نکات زیر توجه شود: (۱) استفاده از نمونه های پساب واقعی، (۲) pH و درجه حرارت متناسب با پساب واقعی، (۳) قابلیت استفاده و بازیابی مجدد و (۴) دستیابی به جاذب / کاتالیست با هزینه مناسب و طول عمر بالا. علاوه بر این به منظور استفاده در کاربردهای صنعتی، قابلیت بازیافت با استفاده از حلال های سبز و مقرون به صرفه نیز مهم است. با توجه به عملکرد چارچوب های فلزی-آلی، ارزیابی عمیق پارامترهای ایمنی، طول عمر، کارایی، قابلیت استفاده مجدد، هزینه، شرایط صنعتی و غیره لازم است. چارچوب های فلزی-آلی به عنوان یک بستر چند منظوره در نظر گرفته می شوند. زیرا آنها نه تنها در حذف آلاینده ها بلکه به عنوان آشکارساز آلاینده ها، جداسازی و حتی بعنوان عامل سم زدایی نیز استفاده می شوند.

سم قارچ کش تریازول از نمونه های آب محیط استفاده کردند. بررسی ها نشان داد که کامپوزیت تهیه شده در جداسازی تریازول موثر بوده و می تواند در زندگی واقعی مورد استفاده قرار گیرد [۱۱۵]. با توجه به شکل ۱۸، لیو و همکاران، کامپوزیت MMOF با جز مغناطیسی  $Fe_3O_4$  را برای از بین بردن حشره کش نئونیکوتینوید از محلول آبی سنتز کردند. کامپوزیت  $Fe_3O_4$ -GO- $\beta$ -CD/HKUST در جذب هفت نمونه حشره کش نئونیکوتینوید نظیر تیامتوکسام، ایمیداکلوپرید، استامپیرد، نیتین پیرام، دینوتوروران، پارتیانیدین و تیاکلوپید از آب واقعی مؤثر بود. کامپوزیت سنتز شده دارای سطح مخصوص  $250/33 \text{ m}^2/\text{g}$  و مقدار اشباع مغناطیسی  $10/47 \text{ emu/g}$  بود و می تواند به عنوان روشی مناسب برای حذف سموم دفع آفات محیط زیست از قرار گیرد [۱۱۶].

آلاینده های ارگانیک دیگری مانند بقایای دارویی در محیط زیست وجود دارد که تأثیر منفی بر زندگی انسان دارد. حذف چنین آلودگی هایی برای بقا و پایداری محیط زیست لازم است. به دلیل تجمع این آلاینده ها در محیط زیست، ورود استیل سالیسیلیک اسید در محیط آبیان مشاهده شده است. ژانگ و همکاران کامپوزیت  $Fe_3O_4@SiO_2@UiO-66-NH_2$  برای جذب استیل سالیسیلیک اسید از محلول آبی سنتز کردند. کامپوزیت با پوشش دادن نانوذرات  $Fe_3O_4$  با اورتوسیلات ترا اتیل به شکل هسته-پوسته  $Fe_3O_4@SiO_2$  سنتز شده و برای تولید Zr-MOF، از دی متیل فرمامید، تتراکلرید زیرکونیوم و ۲-اسید آمینوترفالایک استفاده شد که این روند در شکل ۱۹ نشان داده شده است. کامپوزیت  $Fe_3O_4@SiO_2@UiO-66-NH_2$  در مقایسه با سایر جاذب ها برای حذف استیل سالیسیلیک جذب بالایی نشان داد [۱۱۷]. وو و همکاران کامپوزیت  $Fe_3O_4/HKUST-1$  را برای حذف سیپروفلوکساسین (CIP) و نورفلوکساسین (NOR) سنتز کردند. ظرفیت جذب کامپوزیت MMOF برای CIP و NOR به ترتیب  $538 \text{ mg/g}$  و  $513 \text{ mg/g}$  بود [۱۱۸]. یانگ و همکاران نیز برای جذب 4-NP در محلول آبی، کامپوزیت  $Fe_3O_4@SiO_2-UiO-66$  (Zr) را تولید کردند. ظرفیت جذب کامپوزیت تهیه شده نیز  $180 \text{ mg/g}$  بود [۱۱۹]. موارد بیشتر از کامپوزیت های MMOF به عنوان جاذب برای جداسازی آلاینده های رنگی، رادیونوکلئید، سموم دفع آفات و سایر آلاینده ها از محیط زیست در جدول ۵ ارائه شده است.

## ۶- نتیجه گیری و چشم انداز

کامپوزیت های چارچوب فلزی-آلی مغناطیسی (MMOF) ترکیبی از نانوذرات مغناطیسی و MOF ها هستند که می توانند در شناسایی آلاینده های محیطی از طریق رنگ سنجی و فلورومتری

## ۶- مراجع

- [1] M. Moreno-Brush, D. S. McLagan, and H. Biester, "Fate of mercury from artisanal and small-scale gold mining in tropical rivers: Hydrological and biogeochemical controls. A critical review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 50, no. 5, pp. 437-475, 2020.
- [2] J. A. Cotruvo, "2017 WHO guidelines for drinking water quality: first addendum to the fourth edition," *Journal-American Water Works Association*, vol. 109, no. 7, pp. 44-51, 2017.
- [3] U. WWAP, "World Water Assessment Programme: The United Nations World Water Development Report 4: Managing Water under Uncertainty and Risk," ed: Paris: UNESCO, 2012.
- [4] L. Heinke and C. Wöll, "Surface-Mounted Metal-Organic Frameworks: Crystalline and Porous Molecular Assemblies for Fundamental Insights and Advanced Applications," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 26, p. 1806324, 2019.
- [5] D. Kim, G. Lee, S. Oh, and M. Oh, "Unbalanced MOF-on-MOF growth for the production of a lopsided core-shell of MIL-88B@ MIL-88A with mismatched cell parameters," *Chemical communications*, vol. 55, no. 1, pp. 43-46, 2019.
- [6] Z. Guo, Z. Zhang, Z. Li, M. Dou, and F. Wang, "Well-defined gradient Fe/Zn bimetal organic framework cylinders derived highly efficient iron-and nitrogen-codoped hierarchically porous carbon electrocatalysts towards oxygen reduction," *Nano Energy*, vol. 57, pp. 108-117, 2019.
- [7] Y.-S. Kang, Y. Lu, K. Chen, Y. Zhao, P. Wang, and W.-Y. Sun, "Metal-organic frameworks with catalytic centers: From synthesis to catalytic application," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 378, pp. 262-280, 2019.
- [8] S. Aslam, F. Subhan, Z. Yan, U. Etim, and J. Zeng, "Dispersion of nickel nanoparticles in the cages of metal-organic framework: an efficient sorbent for adsorptive removal of thiophene," *Chemical Engineering Journal*, vol. 315, pp. 469-480, 2017.
- [9] S. Dantas, L. Sarkisov, and A. V. Neimark, "Deciphering the Relations between Pore Structure and Adsorption Behavior in Metal-Organic Frameworks: Unexpected Lessons from Argon Adsorption on Copper-Benzene-1, 3, 5-tricarboxylate," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, no. 21, pp. 8397-8401, 2019.
- [10] P. Freund et al., "MIL-53 (Al)/carbon films for CO<sub>2</sub>-sensing at high pressure," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 7, no. 4, pp. 4012-4018, 2019.
- [11] B. N. Khirak, M. Hasanzadeh, M. Mojaddami, H. S. Far, and A. Simchi, "In situ synthesis of quasi-needle-like bimetallic organic frameworks on highly porous graphene scaffolds for efficient electrocatalytic water oxidation," *Chemical Communications*, vol. 56, no. 21, pp. 3135-3138, 2020.
- [12] G. Khandelwal, A. Chandrasekhar, N. P. Maria Joseph Raj, and S. J. Kim, "Metal-Organic Framework: A Novel Material for Triboelectric Nanogenerator-Based Self-Powered Sensors and Systems," *Advanced Energy Materials*, vol. 9, no. 14, p. 1803581, 2019.
- [13] G. Maurin, C. Serre, A. Cooper, and G. Férey, "The new age of MOFs and of their porous-related solids," *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 11, pp. 3104-3107, 2017.
- [14] C. Doonan, R. Riccò, K. Liang, D. Bradshaw, and P. Falcaro, "Metal-organic frameworks at the biointerface: synthetic strategies and applications," *Accounts of chemical research*, vol. 50, no. 6, pp. 1423-1432, 2017.
- [15] M. Giménez-Marqués, T. Hidalgo, C. Serre, and P. Horcajada, "Nanostructured metal-organic frameworks and their bio-related applications," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 307, pp. 342-360, 2016.
- [16] G. Aguilera et al., "Carboxymethyl cellulose coated magnetic nanoparticles transport across a human lung microvascular endothelial cell model of the blood-brain barrier," *Nanoscale Advances*, vol. 1, no. 2, pp. 671-685, 2019.
- [17] J.-B. Huo, L. Xu, J.-C. E. Yang, H.-J. Cui, B. Yuan, and M.-L. Fu, "Magnetic responsive Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZIF-8 core-shell composites for efficient removal of As (III) from water," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 539, pp. 59-68, 2018.
- [18] P. Quartermann et al., "Demonstration of Ru as the 4th ferromagnetic element at room temperature," *Nature*, vol. 570, pp. 505-508, 2019.

ture communications, vol. 9, no. 1, pp. 1-6, 2018.

[19] Z. Zhou, L. Yang, J. Gao, and X. Chen, "Structure-Relaxivity Relationships of Magnetic Nanoparticles for Magnetic Resonance Imaging," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 8, p. 1804567, 2019.

[20] B. Morcos, P. Lecante, R. Morel, P.-H. Haumesser, and C. C. Santini, "Magnetic, structural, and chemical properties of cobalt nanoparticles synthesized in ionic liquids," *Langmuir*, vol. 34, no. 24, pp. 7086-7095, 2018.

[21] L. Yu, J. F. Yang, B. Y. Guan, Y. Lu, and X. W. Lou, "Hierarchical hollow nanoprisms based on ultrathin Ni-Fe layered double hydroxide nanosheets with enhanced electrocatalytic activity towards oxygen evolution," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, no. 1, pp. 172-176, 2018.

[22] G. M. Espallargas and E. Coronado, "Magnetic functionalities in MOFs: from the framework to the pore," *Chemical Society Reviews*, vol. 47, no. 2, pp. 533-557, 2018.

[23] G. Xiong et al., "La-Metal-Organic Framework incorporating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, post-synthetically modified with Schiff base and Pd. A highly active, magnetically recoverable, recyclable catalyst for CC cross-couplings at low Pd loadings," *Journal of Catalysis*, vol. 361, pp. 116-125, 2018.

[24] C. Lin, K. Xu, R. Zheng, and Y. Zheng, "Immobilization of amidase into a magnetic hierarchically porous metal-organic framework for efficient biocatalysis," *Chemical Communications*, vol. 55, no. 40, pp. 5697-5700, 2019.

[25] W. Li, G. Li, and D. Liu, "Synthesis and application of core-shell magnetic metal-organic framework composites Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IRMOF-3," *RSC advances*, vol. 6, no. 96, pp. 94113-94118, 2016.

[26] L. Wang et al., "Magnetically recyclable Cu-BTC@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite-catalyzed C (aryl)-S-P bond formation using aniline, P(O)H compounds and sulfur powder," *Catalysis Science & Technology*, vol. 7, no. 11, pp. 2356-2361, 2017.

[27] F. Du et al., "Magnetic stir cake sorptive extraction of trace tetracycline antibiotics in food samples: preparation of metal-organic framework-embedded polyHIPE monolithic composites, validation and application," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol.

411, no. 10, pp. 2239-2248, 2019.

[28] L. Nirumand, S. Farhadi, A. Zabardasti, and A. Khataee, "Synthesis and sonocatalytic performance of a ternary magnetic MIL-101 (Cr)/RGO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for degradation of dye pollutants," *Ultrasonics sonochemistry*, vol. 42, pp. 647-658, 2018.

[29] S. Aslam et al., "In situ one-step synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MIL-100 (Fe) core-shells for adsorption of methylene blue from water," *Journal of colloid and interface science*, vol. 505, pp. 186-195, 2017.

[30] L.-J. Han, F.-Y. Ge, G.-H. Sun, X.-J. Gao, and H.-G. Zheng, "Effective adsorption of Congo red by a MOF-based magnetic material," *Dalton Transactions*, vol. 48, no. 14, pp. 4650-4656, 2019.

[31] Y. Liu, Y. Huang, A. Xiao, H. Qiu, and L. Liu, "Preparation of Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MIL-88A Nanocomposite and Its Adsorption Properties for Bromophenol Blue Dye in Aqueous Solution," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 1, p. 51, 2019.

[32] T. Xu, X. Hou, S. Liu, and B. Liu, "One-step synthesis of magnetic and porous Ni@ MOF-74 (Ni) composite," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 259, pp. 178-183, 2018.

[33] H. Wang et al., "Efficient and lightweight electromagnetic wave absorber derived from metal organic framework-encapsulated cobalt nanoparticles," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9, no. 48, pp. 42102-42110, 2017.

[34] H. Li, Q. Li, Y. He, N. Zhang, Z. Xu, and Y. Wang, "Facile fabrication of magnetic Metal-Organic Framework composites for the highly selective removal of cationic dyes," *Materials*, vol. 11, no. 5, p. 744, 2018.

[35] X. Zhao et al., "Synthesis of magnetic metal-organic framework (MOF) for efficient removal of organic dyes from water," *Scientific reports*, vol. 5, p. 11849, 2015.

[36] S. E. Moradi, A. M. H. Shabani, S. Dadfarnia, and S. Emami, "Effective removal of ciprofloxacin from aqueous solutions using magnetic metal-organic framework sorbents: mechanisms, isotherms and kinetics," *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 13, no. 9, pp. 1617-1627, 2016.

[37] J.-B. Huo et al., "Direct epitaxial synthesis of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ UiO-66 composite for efficient removal of arsenate from water," *Microporous and Mes-*



oporous Materials, vol. 276, pp. 68-75, 2019.

[38] S. Yang, Z. H. Zhang, Q. Chen, M. Y. He, and L. Wang, "Magnetically Recyclable Metal-Organic Framework@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite-Catalyzed Facile Reduction of Nitroarene Compounds in Aqueous Medium," *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 32, no. 3, p. e4132, 2018.

[39] J. Zheng, Z. Lin, G. Lin, H. Yang, and L. Zhang, "Preparation of magnetic metal-organic framework nanocomposites for highly specific separation of histidine-rich proteins," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 3, no. 10, pp. 2185-2191, 2015.

[40] Y. Li et al., "Magnetic metal-organic frameworks nanocomposites for negligible-depletion solid-phase extraction of freely dissolved polyaromatic hydrocarbons," *Environmental Pollution*, vol. 252, pp. 1574-1581, 2019.

[41] H. Li, W. Shi, K. Zhao, H. Li, Y. Bing, and P. Cheng, "Enhanced hydrostability in Ni-doped MOF-5," *Inorganic chemistry*, vol. 51, no. 17, pp. 9200-9207, 2012.

[42] A. A. Alqadami, M. Naushad, Z. A. Allothman, and A. A. Ghfar, "Novel metal-organic framework (MOF) based composite material for the sequestration of U (VI) and Th (IV) metal ions from aqueous environment," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 41, pp. 36026-36037, 2017.

[43] G. Liu et al., "Adsorption and removal of organophosphorus pesticides from environmental water and soil samples by using magnetic multi-walled carbon nanotubes@ organic framework ZIF-8," *Journal of Materials Science*, vol. 53, no. 15, pp. 10772-10783, 2018.

[44] R. Wo et al., "Preparation and Characterization of Functionalized Metal-Organic Frameworks with Core/Shell Magnetic Particles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>@ MOFs) for Removal of Congo Red and Methylene Blue from Water Solution," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 64, no. 6, pp. 2455-2463, 2019.

[45] V. Jabbari, J. Veleta, M. Zarei-Chaleshtori, J. Gardea-Torresdey, and D. Villagrán, "Green synthesis of magnetic MOF@ GO and MOF@ CNT hybrid nanocomposites with high adsorption capacity towards organic pollutants," *Chemical Engineering Journal*, vol. 304, pp. 774-783, 2016.

[46] H. Lai, W. Shang, Y. Yun, D. Chen, L. Wu, and F. Xu, "Uniform arrangement of gold nanoparticles on magnetic core particles with a metal-organic framework shell as a substrate for sensitive and reproducible SERS based assays: application to the quantitation of malachite green and thiram," *Microchimica Acta*, vol. 186, no. 3, p. 144, 2019.

[47] X. Guo et al., "Magnetic metal-organic frameworks/carbon dots as a multifunctional platform for detection and removal of uranium," *Applied Surface Science*, vol. 491, pp. 640-649, 2019.

[48] J. Zhou et al., "Versatile core-shell nanoparticle@ metal-organic framework nanohybrids: Exploiting mussel-inspired polydopamine for tailored structural integration," *ACS nano*, vol. 9, no. 7, pp. 6951-6960, 2015.

[49] H.-j. Zhang, X.-y. Niu, J. Hu, C.-l. Ren, H.-l. Chen, and X.-g. Chen, "Metallic nanoparticles immobilized in magnetic metal-organic frameworks: preparation and application as highly active, magnetically isolable and reusable catalysts," *Catalysis Science & Technology*, vol. 4, no. 9, pp. 3013-3024, 2014.

[50] S. Chen, L. Wen, F. Svec, T. Tan, and Y. Lv, "Magnetic metal-organic frameworks as scaffolds for spatial co-location and positional assembly of multi-enzyme systems enabling enhanced cascade biocatalysis," *RSC advances*, vol. 7, no. 34, pp. 21205-21213, 2017.

[51] Y. Yang et al., "Litchi-like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ Fe-MOF capped with HAp gatekeepers for pH-triggered drug release and anticancer effect," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 5, no. 43, pp. 8600-8606, 2017.

[52] F. Maya, C. P. Cabello, R. M. Frizzarin, J. M. Estela, G. T. Palomino, and V. Cerdà, "Magnetic solid-phase extraction using metal-organic frameworks (MOFs) and their derived carbons," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 90, pp. 142-152, 2017.

[53] Z. W. Jiang, F. Q. Dai, C. Z. Huang, and Y. F. Li, "Facile synthesis of a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MIL-101 (Fe) composite with enhanced catalytic performance," *RSC advances*, vol. 6, no. 89, pp. 86443-86446, 2016.

[54] M. Yadollahi, H. Hamadi, and V. Nobakht, "Co-Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TMU-17-NH<sub>2</sub> as a hybrid magnetic nanocomposite catalyst for multicomponent synthesis of dihydropyrimidines," *Applied Organometallic Chemistry*,

vol. 33, no. 1, p. e4629, 2019.

[55] F. Ke, L. Wang, and J. Zhu, "Multifunctional Au-Fe 3 O 4@ MOF core-shell nanocomposite catalysts with controllable reactivity and magnetic recyclability," *Nanoscale*, vol. 7, no. 3, pp. 1201-1208, 2015.

[56] R. Xiao, Y. Pan, J. Li, L. Zhang, and W. Zhang, "Layer-by-layer assembled magnetic bimetallic metal-organic framework composite for global phosphopeptide enrichment," *Journal of Chromatography A*, vol. 1601, pp. 45-52, 2019.

[57] D. Wang, S. C. Pillai, S.-H. Ho, J. Zeng, Y. Li, and D. D. Dionysiou, "Plasmonic-based nanomaterials for environmental remediation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 237, pp. 721-741, 2018.

[58] M. Hasanzadeh, A. Simchi, and H. S. Far, "Kinetics and adsorptive study of organic dye removal using water-stable nanoscale metal organic frameworks," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 233, pp. 267-275, 2019.

[59] N. M. Mahmoodi et al., "Environmentally friendly ultrasound-assisted synthesis of magnetic zeolitic imidazolate framework-Graphene oxide nanocomposites and pollutant removal from water," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 282, pp. 115-130, 2019.

[60] J. Liu, F. Yang, Q. Zhang, W. Chen, Y. Gu, and Q. Chen, "Construction of Hierarchical Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ HKUST-1/MIL-100 (Fe) Microparticles with Large Surface Area through Layer-by-Layer Deposition and Epitaxial Growth Methods," *Inorganic chemistry*, vol. 58, no. 6, pp. 3564-3568, 2019.

[61] M. A. Karimi, H. Masrouri, H. Karami, S. Andishgar, M. A. Mirbagheri, and T. Pourshamsi, "Highly efficient removal of toxic lead ions from aqueous solutions using a new magnetic metal-organic framework nanocomposite," *Journal of the Chinese Chemical Society*, vol. 66, no. 10, pp. 1327-1335, 2019.

[62] Z. Moradi, E. A. Dil, and A. Asfaram, "Dispersive micro-solid phase extraction based on Fe 3 O 4@ SiO 2@ TI-MOF as a magnetic nanocomposite sorbent for the trace analysis of caffeic acid in the medical extracts of plants and water samples prior to hplc-uv analysis," *Analyst*, vol. 144, no. 14, pp. 4351-4361, 2019.

[63] P. Falcato et al., "Application of metal and metal oxide nanoparticles@ MOFs," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 307, pp. 237-254, 2016.

[64] H. Wang, H. Rao, M. Luo, X. Xue, Z. Xue, and X. Lu, "Noble metal nanoparticles growth-based colorimetric strategies: From monocolorimetric to multicolorimetric sensors," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 398, p. 113003, 2019.

[65] B. S. Boruah, R. Biswas, and P. Deb, "A green colorimetric approach towards detection of arsenic (III): A pervasive environmental pollutant," *Optics & Laser Technology*, vol. 111, pp. 825-829, 2019.

[66] L. He et al., "Core-Shell Noble-Metal@ Metal-Organic-Framework Nanoparticles with Highly Selective Sensing Property," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 13, pp. 3741-3745, 2013.

[67] S. Kempahanumakkagari, K. Vellingiri, A. Deep, E. E. Kwon, N. Bolan, and K.-H. Kim, "Metal-organic framework composites as electrocatalysts for electrochemical sensing applications," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 357, pp. 105-129, 2018.

[68] T. Rasheed and F. Nabeel, "Luminescent metal-organic frameworks as potential sensory materials for various environmental toxic agents," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 401, p. 213065, 2019.

[69] Y. Deng, R. Zhang, D. Li, P. Sun, P. Su, and Y. Yang, "Preparation of iron-based MIL-101 functionalized polydopamine@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic composites for extracting sulfonyleurea herbicides from environmental water and vegetable samples," *Journal of separation science*, vol. 41, no. 9, pp. 2046-2055, 2018.

[70] A. M. Abu-Dief and S. M. Abdel-Fatah, "Development and functionalization of magnetic nanoparticles as powerful and green catalysts for organic synthesis," *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, vol. 7, no. 1, pp. 55-67, 2018.

[71] K. Kakaei, M. D. Esrafil, and A. Ehsani, "Introduction to catalysis," in *Interface Science and Technology*, vol. 27: Elsevier, 2019, pp. 1-21.

[72] O. Piqué, I. Z. Koleva, F. Viñes, H. A. Aleksandrov, G. N. Vayssilov, and F. Illas, "Subsurface Carbon: A General Feature of Noble Metals," *Angewandte Chemie*, vol. 131, no. 6, pp. 1758-1762, 2019.

[73] L. Zhu, L. Meng, J. Shi, J. Li, X. Zhang, and M. Feng, "Metal-organic frameworks/carbon-based materials for environmental remediation: A state-of-the-art mini-review," *Journal of environmental management*, vol. 232, pp. 964-977, 2019.

- [74] S. Zhu and D. Wang, "Photocatalysis: basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities," *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 23, p. 1700841, 2017.
- [75] M. J. Kangas, R. M. Burks, J. Atwater, R. M. Lukowicz, P. Williams, and A. E. Holmes, "Colorimetric sensor arrays for the detection and identification of chemical weapons and explosives," *Critical reviews in analytical chemistry*, vol. 47, no. 2, pp. 138-153, 2017.
- [76] Y. Zhang et al., "Highly sensitive and selective colorimetric detection of glutathione via enhanced Fenton-like reaction of magnetic metal organic framework," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 262, pp. 95-101, 2018.
- [77] A. A. B. Christus, P. Panneerselvam, A. Ravikumar, N. Morad, and S. Sivasenan, "Colorimetric determination of Hg (II) sensor based on magnetic nanocomposite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ ZIF-67) acting as peroxidase mimics," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 364, pp. 715-724, 2018.
- [78] Y. Wang et al., "Graphene-based magnetic metal organic framework nanocomposite for sensitive colorimetric detection and facile degradation of phenol," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 102, pp. 312-320, 2019.
- [79] Y. Zhang, H.-X. Ren, and Y.-B. Miao, "Visualization and colorimetric determination of clenbuterol in pork by using magnetic beads modified with aptamer and complementary DNA as capture probes, and G-quadruplex/hemin and DNA antibody on the metal-organic framework MIL-101 (Fe) acting as a peroxidase mimic," *Microchimica Acta*, vol. 186, no. 8, p. 515, 2019.
- [80] S. Wang, W. Deng, L. Yang, Y. Tan, Q. Xie, and S. Yao, "Copper-based metal-organic framework nanoparticles with peroxidase-like activity for sensitive colorimetric detection of *Staphylococcus aureus*," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9, no. 29, pp. 24440-24445, 2017.
- [81] J.-J. Qian, L.-G. Qiu, Y.-M. Wang, Y.-P. Yuan, A.-J. Xie, and Y.-H. Shen, "Fabrication of magnetically separable fluorescent terbium-based MOF nanospheres for highly selective trace-level detection of TNT," *Dalton Transactions*, vol. 43, no. 10, pp. 3978-3983, 2014.
- [82] M. Muppudathi, P. Perumal, R. Ayyanu, and S. Subramanian, "Immobilization of ssDNA on a metal-organic framework derived magnetic porous carbon (MPC) composite as a fluorescent sensing platform for the detection of arsenate ions," *Analyst*, vol. 144, no. 9, pp. 3111-3118, 2019.
- [83] L. Fan et al., "A multifunctional composite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MOF/l-cysteine for removal, magnetic solid phase extraction and fluorescence sensing of Cd (ii)," *RSC advances*, vol. 8, no. 19, pp. 10561-10572, 2018.
- [84] V. Torretta, I. A. Katsoyiannis, P. Viotti, and E. C. Rada, "Critical review of the effects of glyphosate exposure to the environment and humans through the food supply chain," *Sustainability*, vol. 10, no. 4, p. 950, 2018.
- [85] Q. Yang et al., "The simultaneous detection and removal of organophosphorus pesticides by a novel Zr-MOF based smart adsorbent," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 5, pp. 2184-2192, 2018.
- [86] X.-Y. Zhu et al., "Controlled fabrication of well-dispersed AgPd nanoclusters supported on reduced graphene oxide with highly enhanced catalytic properties towards 4-nitrophenol reduction," *Journal of colloid and interface science*, vol. 516, pp. 355-363, 2018.
- [87] Z. Li, Q. Liu, X. Lu, C. Deng, N. Sun, and X. Yang, "Magnetic metal-organic framework nanocomposites for enrichment and direct detection of environmental pollutants by negative-ion matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry," *Talanta*, vol. 194, pp. 329-335, 2019.
- [88] L. Hu, N. Wu, J. Zheng, J. Xu, M. Zhang, and P. He, "Preparation of a Magnetic Metal Organic Framework Composite and Its Application for the Detection of Methyl Parathion," *Analytical Sciences*, vol. 30, no. 6, pp. 663-668, 2014.
- [89] D. Li, M. He, B. Chen, and B. Hu, "Metal organic frameworks-derived magnetic nanoporous carbon for preconcentration of organophosphorus pesticides from fruit samples followed by gas chromatography-flame photometric detection," *Journal of Chromatography A*, vol. 1583, pp. 19-27, 2019.
- [90] X. Ou et al., "Photodegradation of Malachite Green Catalyzed by Aqueous Iron (III)-Citrate Complex: Roles of Iron (II) and Hydrogen Peroxide," *ChemistrySelect*, vol. 4, no. 7, pp. 2089-2094, 2019.



- [91] M. Hasanzadeh, A. Simchi, and H. S. Far, "Nanoporous composites of activated carbon-metal organic frameworks for organic dye adsorption: Synthesis, adsorption mechanism and kinetics studies," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 81, pp. 405-414, 2020.
- [92] C. Zhao et al., "Facile synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MIL-101 nanocomposite as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of pollutants in Fenton-like system," *RSC advances*, vol. 7, no. 39, pp. 24453-24461, 2017.
- [93] M. A. Ahsan et al., "Carbonization of Co-BDC MOF results in magnetic C@Co nanoparticles that catalyze the reduction of methyl orange and 4-nitrophenol in water," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 290, p. 111059, 2019.
- [94] H. Lu, L. Zhang, J. Ma, N. Alam, X. Zhou, and Y. Ni, "Nano-Cellulose/MOF Derived Carbon Doped CuO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite as High Efficient Catalyst for Organic Pollutant Remedy," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 2, p. 277, 2019.
- [95] H. Niu, Y. Zheng, S. Wang, L. Zhao, S. Yang, and Y. Cai, "Continuous generation of hydroxyl radicals for highly efficient elimination of chlorophenols and phenols catalyzed by heterogeneous Fenton-like catalysts yolk/shell Pd@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@metal organic frameworks," *Journal of hazardous materials*, vol. 346, pp. 174-183, 2018.
- [96] Y. Y. Xiong et al., "MOF catalysis of Fe II-to-Fe III reaction for an ultrafast and one-step generation of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MOF composite and uranium (vi) reduction by iron (ii) under ambient conditions," *Chemical Communications*, vol. 52, no. 61, pp. 9538-9541, 2016.
- [97] K. Zhu et al., "Cr (VI) reduction and immobilization by core-double-shell structured magnetic polydopamine@zeolitic idazolate frameworks-8 microspheres," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, no. 8, pp. 6795-6802, 2017.
- [98] J. Wang, S. Yu, F. Feng, and L. Lu, "Simultaneous purification and immobilization of laccase on magnetic zeolitic imidazolate frameworks: Recyclable biocatalysts with enhanced stability for dye decolorization," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 150, p. 107285, 2019.
- [99] Q. Gong, Y. Liu, and Z. Dang, "Core-shell structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GO@MIL-100 (Fe) magnetic nanoparticles as heterogeneous photo-Fenton catalyst for 2, 4-dichlorophenol degradation under visible light," *Journal of hazardous materials*, vol. 371, pp. 677-686, 2019.
- [100] S. Li, J. Cui, X. Wu, X. Zhang, Q. Hu, and X. Hou, "Rapid in situ microwave synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100 (Fe) for aqueous diclofenac sodium removal through integrated adsorption and photodegradation," *Journal of hazardous materials*, vol. 373, pp. 408-416, 2019.
- [101] Y.-F. Zhang, L.-G. Qiu, Y.-P. Yuan, Y.-J. Zhu, X. Jiang, and J.-D. Xiao, "Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C/Cu and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CuO core-shell composites constructed from MOF-based materials and their photocatalytic properties under visible light," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 144, pp. 863-869, 2014.
- [102] C.-F. Zhang et al., "A novel magnetic recyclable photocatalyst based on a core-shell metal-organic framework Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100 (Fe) for the decolorization of methylene blue dye," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 45, pp. 14329-14334, 2013.
- [103] N. M. Mahmoodi, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, and J. Abdi, "In situ deposition of Ag/AgCl on the surface of magnetic metal-organic framework nanocomposite and its application for the visible-light photocatalytic degradation of Rhodamine dye," *Journal of hazardous materials*, vol. 378, p. 120741, 2019.
- [104] Z. Jin, W. Dong, M. Yang, J. Wang, H. Gao, and G. Wang, "One-Pot Preparation of Hierarchical Nanosheet-Constructed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MIL-88B (Fe) Magnetic Microspheres with High Efficiency Photocatalytic Degradation of Dye," *ChemCatChem*, vol. 8, no. 22, pp. 3510-3517, 2016.
- [105] Y. Xu et al., "Synthesis, characterization, and photocatalytic degradation properties of ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic heterostructures," *New Journal of Chemistry*, vol. 41, no. 24, pp. 15433-15438, 2017.
- [106] H. Ramezanalizadeh and F. Manteghi, "Immobilization of mixed cobalt/nickel metal-organic framework on a magnetic BiFeO<sub>3</sub>: A highly efficient separable photocatalyst for degradation of water pollutants," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 346, pp. 89-104, 2017.

- [107] H. Shahriyari Far, M. Hasanzadeh, M. S. Nashataei, M. Rabbani, A. Haji, and B. Hadavi Moghadam, "PPI-Dendrimer Functionalized Magnetic Metal Organic Framework (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MOF@ PPI) with High Adsorption Capacity toward the Sustainable Wastewater Treatment," ACS Applied Materials & Interfaces, 2020.
- [108] F. Ke, J. Jiang, Y. Li, J. Liang, X. Wan, and S. Ko, "Highly selective removal of Hg<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> by thiol-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ metal-organic framework core-shell magnetic microspheres," Applied Surface Science, vol. 413, pp. 266-274, 2017.
- [109] L. Huang, M. He, B. Chen, and B. Hu, "A designable magnetic MOF composite and facile coordination-based post-synthetic strategy for the enhanced removal of Hg<sup>2+</sup> from water," Journal of Materials Chemistry A, vol. 3, no. 21, pp. 11587-11595, 2015.
- [110] L. Huang, M. He, B. Chen, and B. Hu, "Magnetic Zr-MOFs nanocomposites for rapid removal of heavy metal ions and dyes from water," Chemosphere, vol. 199, pp. 435-444, 2018.
- [111] G. M. Roozbahani, X. Chen, Y. Zhang, O. Juarez, D. Li, and X. Guan, "Computation-assisted nanopore detection of thorium ions," Analytical chemistry, vol. 90, no. 9, pp. 5938-5944, 2018.
- [112] Y. Wu et al., "Magnetic metal-organic frameworks (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ ZIF-8) composites for U (VI) and Eu (III) elimination: simultaneously achieve favorable stability and functionality," Chemical Engineering Journal, vol. 378, p. 122105, 2019.
- [113] L. Yin, X. Kong, X. Shao, and Y. Ji, "Synthesis of DtBuCH<sub>18</sub>C<sub>6</sub>-coated magnetic metal-organic framework Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ UiO-66-NH<sub>2</sub> for strontium adsorption," Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 7, no. 3, p. 103073, 2019.
- [114] D. Debnath, A. K. Gupta, and P. S. Ghosal, "Recent advances in the development of tailored functional materials for the treatment of pesticides in aqueous media: A review," Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 70, pp. 51-69, 2019.
- [115] H. Su, Y. Lin, Z. Wang, Y.-L. E. Wong, X. Chen, and T.-W. D. Chan, "Magnetic metal-organic framework-titanium dioxide nanocomposite as adsorbent in the magnetic solid-phase extraction of fungicides from environmental water samples," Journal of Chromatography A, vol. 1466, pp. 21-28, 2016.
- [116] G. Liu et al., "Metal-organic framework preparation using magnetic graphene oxide-β-cyclodextrin for neonicotinoid pesticide adsorption and removal," Carbohydrate polymers, vol. 175, pp. 584-591, 2017.
- [117] R. Zhang et al., "Highly effective removal of pharmaceutical compounds from aqueous solution by magnetic Zr-based MOFs composites," Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 58, no. 9, pp. 3876-3884, 2019.
- [118] G. Wu et al., "Magnetic copper-based metal organic framework as an effective and recyclable adsorbent for removal of two fluoroquinolone antibiotics from aqueous solutions," Journal of colloid and interface science, vol. 528, pp. 360-371, 2018.
- [119] Q. Yang, Q. Zhao, S. Ren, Z. Chen, and H. Zheng, "Assembly of Zr-MOF crystals onto magnetic beads as a highly adsorbent for recycling nitrophenol," Chemical Engineering Journal, vol. 323, pp. 74-83, 2017.
- [120] P. Qi et al., "Development of a magnetic core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ TA@ UiO-66 microsphere for removal of arsenic (III) and antimony (III) from aqueous solution," Journal of hazardous materials, vol. 378, p. 120721, 2019.
- [121] K. Folens et al., "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MIL-101-A Selective and Regenerable Adsorbent for the Removal of As Species from Water," European Journal of Inorganic Chemistry, vol. 2016, no. 27, pp. 4395-4401, 2016.
- [122] E. Ghorbani-Kalhor, "A metal-organic framework nanocomposite made from functionalized magnetite nanoparticles and HKUST-1 (MOF-199) for preconcentration of Cd (II), Pb (II), and Ni (II)," Microchimica Acta, vol. 183, no. 9, pp. 2639-2647, 2016.
- [123] L. Huang, M. He, B.-b. Chen, Q. Cheng, and B. Hu, "Highly efficient magnetic nitrogen-doped porous carbon prepared by one-step carbonization strategy for Hg<sup>2+</sup> removal from water," ACS applied materials & interfaces, vol. 9, no. 3, pp. 2550-2559, 2017.
- [124] Q. Yang, Q. Zhao, S. Ren, Q. Lu, X. Guo, and Z. Chen, "Fabrication of core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MIL-100 (Fe) magnetic microspheres for the removal of Cr (VI) in aqueous solution," Journal of Solid State Chemistry, vol. 244, pp. 25-30, 2016.
- [125] M. Esmacilzadeh, "A composite prepared from

a metal-organic framework of type MIL-101 (Fe) and morin-modified magnetite nanoparticles for extraction and speciation of vanadium (IV) and vanadium (V)," *Microchimica Acta*, vol. 186, no. 1, p. 14, 2019.

[126] M. Babazadeh, R. Hosseinzadeh-Khanmiri, J. Abolhasani, E. Ghorbani-Kalhor, and A. Hassanpour, "Solid phase extraction of heavy metal ions from agricultural samples with the aid of a novel functionalized magnetic metal-organic framework," *Rsc Advances*, vol. 5, no. 26, pp. 19884-19892, 2015.

[127] Y. Xiong, F. Ye, C. Zhang, S. Shen, L. Su, and S. Zhao, "Synthesis of magnetic porous  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C@HKUST-1 composites for efficient removal of dyes and heavy metal ions from aqueous solution," *RSC Advances*, vol. 5, no. 7, pp. 5164-5172, 2015.

[128] N. M. Mahmoodi, M. Taghizadeh, A. Taghizadeh, J. Abdi, B. Hayati, and A. A. Shekarchi, "Bio-based magnetic metal-organic framework nanocomposite: Ultrasound-assisted synthesis and pollutant (heavy metal and dye) removal from aqueous media," *Applied Surface Science*, vol. 480, pp. 288-299, 2019.

[129] J. Abdi, N. M. Mahmoodi, M. Vossoughi, and I. Alemzadeh, "Synthesis of magnetic metal-organic framework nanocomposite (ZIF-8@ SiO<sub>2</sub>@ Mn-Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) as a novel adsorbent for selective dye removal from multicomponent systems," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 273, pp. 177-188, 2019.

[130] Y. Shao, L. Zhou, C. Bao, J. Ma, M. Liu, and F. Wang, "Magnetic responsive metal-organic frameworks nanosphere with core-shell structure for highly efficient removal of methylene blue," *Chemical Engineering Journal*, vol. 283, pp. 1127-1136, 2016.

[131] H. F. Teoh et al., "Microlandscaping on a graphene oxide film via localized decoration of Ag nanoparticles," *Nanoscale*, vol. 6, no. 6, pp. 3143-3149, 2014.

[132] J. Zheng et al., "Surfactant-free synthesis of a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ ZIF-8 core-shell heterostructure for adsorption of methylene blue," *CrystEngComm*, vol. 16, no. 19, pp. 3960-3964, 2014.

[133] Y.-F. Huang, Y.-Q. Wang, Q.-S. Zhao, Y. Li, and J.-M. Zhang, "Facile in situ hydrothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MIL-101 composites for removing textile dyes," 2014.

[134] L. Liu, J. Ge, L.-T. Yang, X. Jiang, and L.-G.

Qiu, "Facile preparation of chitosan enwrapping Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and MIL-101 (Cr) magnetic composites for enhanced methyl orange adsorption," *Journal of Porous Materials*, vol. 23, no. 5, pp. 1363-1372, 2016.

[135] J. Fan et al., "Adsorption and biodegradation of dye in wastewater with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MIL-100 (Fe) core-shell bio-nanocomposites," *Chemosphere*, vol. 191, pp. 315-323, 2018.

[136] H. Liu, L. Chen, and J. Ding, "Adsorption behavior of magnetic amino-functionalized metal-organic framework for cationic and anionic dyes from aqueous solution," *RSC advances*, vol. 6, no. 54, pp. 48884-48895, 2016.

[137] S. Feng et al., "One-step synthesis of magnetic composite UiO-66/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO for the removal of radioactive cesium ions," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 319, no. 3, pp. 737-748, 2019.

[138] L. L. Yin, X. Y. Kong, Y. Zhang, and Y. Q. Ji, "Facile synthesis of the magnetic metal organic framework Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ UiO-66-NH<sub>2</sub> for separation of strontium," *Biomedical and Environmental Sciences*, vol. 31, no. 6, pp. 483-488, 2018.

[139] X. Min, W. Yang, Y.-F. Hui, C.-Y. Gao, S. Dang, and Z.-M. Sun, "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ ZIF-8: a magnetic nanocomposite for highly efficient UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> adsorption and selective UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>/Ln<sup>3+</sup> separation," *Chemical Communications*, vol. 53, no. 30, pp. 4199-4202, 2017.

[140] X. Cao et al., "Preparation of magnetic metal organic framework composites for the extraction of neonicotinoid insecticides from environmental water samples," *RSC advances*, vol. 6, no. 114, pp. 113144-113151, 2016.

[141] J. Ma et al., "Metal organic frameworks (MOFs) for magnetic solid-phase extraction of pyrazole/pyrrole pesticides in environmental water samples followed by HPLC-DAD determination," *Talanta*, vol. 161, pp. 686-692, 2016.

[142] X. Huang et al., "Novel zeolitic imidazolate frameworks based on magnetic multiwalled carbon nanotubes for magnetic solid-phase extraction of organochlorine pesticides from agricultural irrigation water samples," *Applied Sciences*, vol. 8, no. 6, p. 959, 2018.

[143] Y. Zhou et al., "Magnetic nanoparticles speed



up mechanochemical solid phase extraction with enhanced enrichment capability for organochlorines in plants,” *Analytica chimica acta*, vol. 1066, pp. 49-57, 2019.

[144] M. Xu, K. Chen, C. Luo, G. Song, Y. Hu, and H. Cheng, “Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@m-SiO<sub>2</sub>/PSA@Zr-MOF Nanocomposites for Bifenthrin Determination in Water Samples,” *Chromatographia*, vol. 80, no. 3, pp. 463-471, 2017.

[145] L. Lian et al., “Magnetic solid-phase extraction of fluoroquinolones from water samples using titanium-based metal-organic framework functionalized magnetic microspheres,” *Journal of Chromatography A*, vol. 1579, pp. 1-8, 2018.

[146] X. Zheng et al., “Facile synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF-100 (Fe) magnetic microspheres for the adsorption of diclofenac sodium in aqueous solution,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, no. 31, pp. 31705-31717, 2018.

[147] X. Chen et al., “Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF core-shell magnetic microspheres for magnetic solid-phase extraction of polychlorinated biphenyls from environmental water samples,” *Journal of Chromatography A*, vol. 1304, pp. 241-245, 2013.