



'26

ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД

год. 67
бр. 4 (септембар)

YU ISSN 04406826
UDC 54.011.93

Век од рођења

академика
Драгомира Виторовића
(1926-2015)

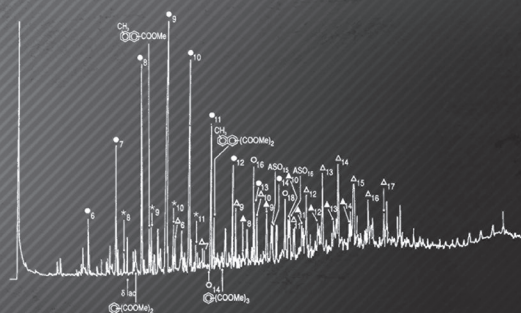


Fig. 1. Gas chromatogram of ether-soluble acids K4 obtained by oxidation of Estonian kukersite kerogen (fourth fraction). Methyl-esters: (○) — *n*-monocarboxylic acids; (●) — *n*- α,ω -dicarboxylic acids; (+) — α -methylcarboxylic acids; (□) — branched dicarboxylic acids; (△) — alkyltricarboxylic acids; (▲) — alkyltetracarboxylic acids; ASOn — *n*-alkylsuccinic acids with O-function in alkyl-chain; 7- and 8-lac — 7- and 8-lactones; *n* — total number of C atoms.

**Водећег органског геохемичара
друге половине двадесетог века**

hp.shd.org.rs

ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД CHEMICAL REVIEW



Editor-in-Chief
DRAGICA D. TRIVIĆ

Volume 67
NUMBER 4
(September)

Deputy Editor-in-Chief
VESNA D. MILANOVIĆ
MAŠTRAPOVIĆ

Publisher
SERBIAN CHEMICAL SOCIETY
Belgrade/Serbia, Karnegijeva 4

број 4
септембар

Годиште 67

Издаје
СРПСКО ХЕМИЈСКО ДРУШТВО

Телефон 3370-467

Карнегијева 4

излази двомесечно

ОДГОВОРНИ И ГЛАВНИ УРЕДНИК
Драгица Д. Тривић

ПОМОЋНИК ОДГОВОРНОГ И ГЛАВНОГ УРЕДНИКА
Весна Д. Милановић Маштраповић

ЧЛАНОВИ РЕДАКЦИЈЕ
Душанка М. Милојковић Опсеница,
Тамара Р. Тодоровић, Игор М. Опсеница,
Милан Р. Николић, Ксенија Стојановић,
Александра Дапчевић

УРЕЂИВАЧКИ ОДБОР
Иван Гутман, Душан Сладић, Снежана Зарић, Сузана
Јовановић Шанта, Драган Марковић, Радомир Саичић,
Мелина Калагасидис Крушић, Живорад Чековић
(председник)

Web site: <https://hp.shd.org.rs/>

e-mail редакције: hempred@chem.bg.ac.rs

Припрема за штампу и штампа:
РИЦ графичког инжењерства
Технолошко-металуршки факултет
Београд, Карнегијева 4

Насловна страна:
Слободан и Горан Ратковић
RatkovicDesign
www.ratkovicdesign.net
office@ratkovicdesign.net

САДРЖАЈ

ЧЛАНЦИ

Андрија ГИГИЋ, Ана КЕСИЋ, Јована БОГОЈЕСКИ,
Andrija GIGIĆ, Ana KESIĆ, Jovana BOGOJESKI
ПРИМЕНА MOF-а У ПРОЦЕСУ УНАПРЕЂИВАЊА
КВАЛИТЕТА ВОДЕ
*APPLICATION OF MOFs IN THE PROCESS OF IMPROVING
WATER QUALITY* 102

Бојана БАШЧАРЕВИЋ
Bojana BASCAREVIC
КАЛЦИЈУМ-ФОСФАТ КАО МАТЕРИЈАЛ У ИЗГРАДЊИ
КОШТАНОГ ТКИВА
*CALCIUM PHOSPHATE AS A MATERIAL FOR
BONE TISSUE ENGINEERING* 112

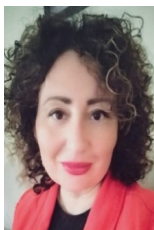
Ђорђе Д. ЈАНКОВИЋ
Đorđe D. JANKOVIĆ
КАДА ВИРУСИ ПОСТАНУ ЛЕК: ОНКОЛИТИЧКИ
ВИРУСИ У ТЕРАПИЈИ РАКА
*WHEN VIRUSES BECOME A MEDICINE: ONCOLYTIC
VIRUSES IN CANCER THERAPY* 115

ВЕСТИ из / за ШКОЛЕ

Ивана МИЋИЋ
Ivana MIĆIĆ
ИНТЕРАКТИВНИ МОДЕЛ НАСТАВЕ ХЕМИЈЕ
У ФУНКЦИЈИ РАЗВОЈА МЕЂУПРЕДМЕТНИХ
КОМПЕТЕНЦИЈА: МОДИФИКОВАНИ ESCAPE ROOM
ПРИСТУП У ОКВИРУ ФЕСТИВАЛА НАУКЕ
*INTERACTIVE CHEMISTRY TEACHING MODEL
FOR DEVELOPING CROSS-CURRICULAR
COMPETENCIES: A MODIFIED ESCAPE ROOM
APPROACH WITHIN THE SCIENCE FESTIVAL* 124



ЧЛАНЦИ



Андрија ГИГИЋ, Универзитет у Крагујевцу,
Природно-математички факултет

Ана КЕСИЋ, Универзитет у Крагујевцу,
Институт за Информационе технологије

Јована БОГОЈЕСКИ, Универзитет у Крагујевцу,
Природно-математички факултет

Е-пошта: andrija.gigic@pmf.kg.ac.rs,
akesic@uni.kg.ac.rs, jovana.bogojeski@pmf.kg.ac.rs

ПРИМЕНА MOF-а У ПРОЦЕСУ УНАПРЕЂИВАЊА КВАЛИТЕТА ВОДЕ

ИЗВОД

Један од главних извора загађења воде је испуштање неискоришћених боја из различитих индустријских процеса без примене одговарајућих третмана. У том контексту, различити начини за уклањање боја су развијени и испитани. Међу њима су метал-органски оквири (*eng. Metal-Organic Frameworks*, MOF) као ефикасни агенси за пречишћавање воде. Овај рад пружа кратак преглед о метал-органским оквирима и њиховој примени у пречишћавању и уклањању метиленског пигмента и метил-оранжа из отпадних вода.

Кључне речи: MOF, прерада отпадне воде, пречишћавање воде, метил-оранж, метиленско плаво

УВОД

Са сталним порастом броја становника на планети и убрзаним развојем друштва и индустрије, свет се суочава са ослобађањем различитих загађујућих супстанци у водене екосистеме. Повећани индустријски и антропогени утицаји на водене ресурсе довели су до значајног опадања њиховог квалитета (Qin et al., 2019; Wang & Zhang, 2019). Данас је велики проценат вода загађен и неупотребљив без претходног третмана.

Природна водена станишта, која би требало да буду извор чисте воде, у великој мери су нарушена или уништена, што доводи до тога да значајан део светске популације нема редован приступ води за пиће и одржавање основних хигијенских потреба. Степен третмана отпадних вода значајно варира између различитих земаља. Према новијим глобалним извештајима УН-а (*eng. UN-Water*), око 76 % укупних отпадних вода обухваћених статистиком пролази кроз неки облик пречишћавања (при чему се 60 % пречишћава безбедно), док се код индустријских отпадних вода пречишћава свега 38 %, а чак 42 % отпадних вода из

домаћинства и даље остаје небезбедно пречишћено пре испуштања у животну средину (UN-Water, 2024).

Према подацима из базе AQUASTAT, Организација за храну и пољопривреду Уједињених нација (FAO) процењује да се на глобалном нивоу годишње потроши око 3928 km³ свеже воде. Од те запремине, приближно 56 % се враћа у животну средину као отпадна вода у облику комуналних и индустријских отпадних вода, као и пољопривредних дренажних вода (Ahmed et al., 2021).

ВОДА ПОД ЛУПОМ – ДА ЛИ ЈЕ ЗАИСТА ЧИСТА НАКОН ПРЕЧИШЋАВАЊА?

Типична постројења за пречишћавање отпадних вода укључују неколико фаза обраде. Примарни третман служи за уклањање чврстог материјала, секундарни третман за разградњу раствореног и суспендованог органског материјала, као и једињења азота и фосфора, док се терцијарни третман примењује за елиминацију нитрата и одређених органских молекула коришћењем микрофилтрације или синтетичких мембрана (Carr et al., 2016). У Европи се 1,5 % отпадних вода обрађује уклањањем чврстог материјала (2017. године: 3,1 %), 23,6 % обрађује се уклањањем органских супстанци (2017: 28,5 %), 63,7 % обрађује се уклањањем хранљивих супстанци, а 11,3 % отпадних вода се обрађује према строгим захтевима прописаним Директивом ЕУ о пречишћавању комуналних отпадних вода (2017: 68,4 % је било обрађено за уклањање хранљивих супстанци и према строгим стандардима заједно) (EurEau 2021).

Третмани воде заснивају се на комбинацији физичких, хемијских и биолошких процеса. Физички процеси омогућавају уклањање токсичних супстанци коришћењем природних сила, као што је гравитација и применом физичких баријера, попут филтера или мембрана. Хемијски процеси пречишћавања отпадних

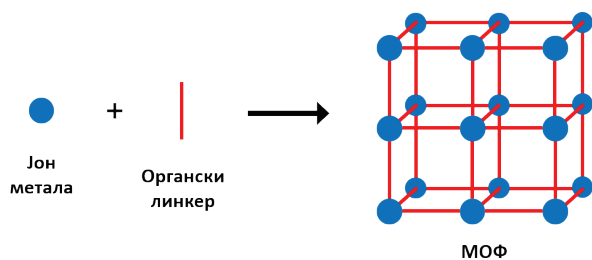
вода се заснивају на уклањању појединих растворних материјала: хемијским таложењем, јонском изменом, оксидацијом, продувавањем гаса и адсорпцијом. Биолошки процеси могу бити аеробни или анаеробни, у зависности од врсте микроорганизама који учествују у разградњи загађујућих супстанци. Аеробни процеси су чешће примењивани и могу се одвијати на два начина: са суспендованом микрофлором, као што је активни муљ, или са имобилисаном микрофлором на носачу, што је карактеристично за биолошку филтрацију. Поред тога, ултраљубичаста (UV) светлост се често користи за дезинфекцију воде, обезбеђујући елиминацију микроорганизама.

Иако савремени системи за пречишћавање отпадних вода постижу висок степен уклањања загађујућих супстанци кроз физичке, хемијске и биолошке процесе, питање „*да ли је вода заиста чиста*” и даље остаје актуелно. Присуство загађујућих супстанци у траговима, отпорних органских једињења и остатака фармацеутских супстанци често захтева примену напредних третмана, који нису увек део стандардних процедура. Стога је континуирано унапређивање метода пречишћавања, праћено ригорозном контролом квалитета воде, од кључне важности за обезбеђивање здраве и безбедне животне средине.

Последњих година бројне студије истражују нове процесе за уклањање различитих једињења из воде. Међу тим методама издвајају се сонодеградација, биодеградација, неорганска хетерогена катализа, третман активним угљем, као и употреба метал-органских умрежених структура, познатих као метал-органски оквири (*eng. Metal-Organic Frameworks - MOF*) (Lal et al., 2024).

ОПШТЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ МЕТАЛ-ОРГАНСКИХ ОКВИРА (MOF)

Током последње две деценије посебну пажњу привлачи класа кристално порозних материјала, позната као метал-органски оквири. Ови материјали се структурно састоје од јона метала или кластера метала који су повезани различитим органским лигандима (линкерима) путем координационих веза, формирајући кристалне структуре у једној, две или три димензије (1D, 2D, 3D). На Слици 1 дат је шематски приказ компоненти и коначне структуре MOF-a (Yaghi et al., 2003; Férey, 2008; MacGillivray, 2010).

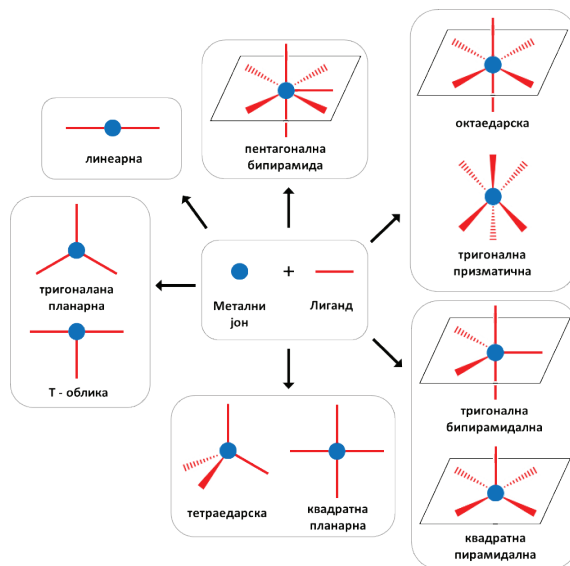


Слика 1. Шематски приказ структуре и састава метал-органских оквира

Секундарне градивне јединице (СГЈ, *eng. Secondary Building Units - SBU*) представљају кључне елементе у изградњи метал-органских оквира. Ове јединице се састоје од јона метала и атома кисеоника, који су међусобно повезани органским лигандима, најчешће карбоксилатним или сличним негативно наелектрисаним јонима. Комбинацијом ових компоненти на специфичан начин формирају се тродимензионалне мреже које одговарају структури MOF-a.

Будући да је тешко предвидети коначну геометрију MOF-a само на основу избора линкера и јона метала или кластера метала, концепт СГЈ се показао изузетно корисним у дизајну ових структура. СГЈ омогућавају контролисано повезивање компоненти, што олакшава креирање материјала са жељеним својствима. Овај приступ се често користи за оптимизацију порозности, стабилности и функционалности MOF-a, чиме се отварају нове могућности за њихову примену у различитим областима као што су складиштење гасова, катализатори и пречишћавање воде (Rowsell & Yaghi, 2004).

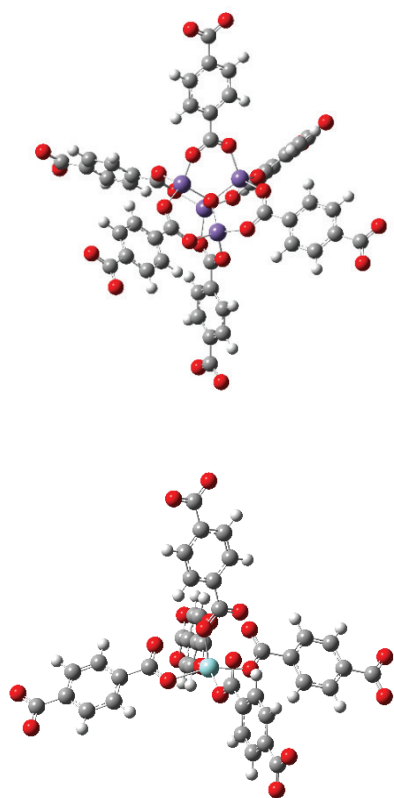
У структури метал-органских оквира, прелазни метали се најчешће користе као неорганске компоненте, јер њихова координациона својства значајно доприносе обликовању коначне геометрије материјала. Јони метала или кластери служе као централне тачке које се повезују са органским лигандима, формирајући различите тродимензионалне мреже. Избор прелазног метала, као и његовог оксидационог стања, има кључну улогу у дефинисању геометрије координационог центра, што директно утиче на морфологију и функционалност MOF-a. Геометрије које се могу јавити у овим структурама укључују широк спектар облика: линеарна геометрија, Т-облик и Y-облик, тетраедарска, квадратно-планарна, квадратно-пирамидална, тригонална бипирамидална, октаедарска, тригонално-призмична и пентагонално-бипирамидална геометрија. Разноврсност геометријских облика (Слика 2) омогућава прецизно дизајнирање MOF-a са специфичним својствима, прилагођеним за различите примене као што су катализатори, складиштење гасова, сензори и апсорпција загађујућих супстанци (Gangu et al., 2016).



Слика 2. Координационе геометрије прелазних метала

За синтезу MOF-а најчешће се користе јони прелазних метала као што су: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mo^{2+} , Fe^{2+} , а поред њих у мањој мери се користе јони лантаноида који имају велике координационе бројеве (8-11) и флексибилну координациону геометрију (Cui et al., 2016; Pagis et al., 2016).

Један од првих и најпознатијих метал-органских оквира је MOF-5 (Слика 3), који представља важан корак у развоју ове класе материјала. MOF-5 се састоји од тетраедарских ZnO_4 секундарних градивних јединица, које су међусобно повезане бензен-дикарбоксилним лигандима, познатим као терефталатни дијони. Ове компоненте формирају симетричну кубичну решетку, која обезбеђује високу порозност и значајну површину за примене као што су складиштење гасова и катализатора. Zr^{4+} се користи за синтезу UiO-66 (Слика 3), једног од најстабилнијих MOF-а, познатог по својој отпорности на топлоту и влагу. Al^{3+} је основа за MIL-53, који је препознатљив по својој флексибилности и способности да прилагоди своју структуру у зависности од адсорбованих молекула. Cr^{3+} се налази у MIL-101, MOF-у са изузетно великом специфичном површином и запремином пора, што га чини идеалним за складиштење и сепарацију гасова (Yaghi, et al., 1995; Rocío-Bautista et al., 2019).



Слика 3. Делови структура MOF-5 и UiO-66 (боје куглица одговарају атомима, односно јонима, на следећи начин: сива-угљеник, црвена-кисеоник, светло плава-цирковијум, љубичаста-цинк)

Метал-органске умрежене структуре истичу се изузетном порозношћу, која може премашити 50 % укупне запремине самог материјала. Њихова специфична површина варира у широком опсегу од 1000 до 10.000 m^2/g , што значајно надмашује традиционалне порозне материјале, попут зеолита (Furukawa et al., 2013).

Једна од главних предности MOF-ова је присуство и органских и неорганских компоненти у њиховој структури. Овај јединствени спој омогућава прецизно подешавање величине, облика и структуре пора, као и модификацију хемијског окружења унутар мреже, чиме се постижу специфична својства прилагођена захтевима конкретне примене. Додатна флексибилност може се постићи различитим хемијским модификацијама и функционализацијом, укључујући калемљење функционалних група на површину или унутрашње зидове пора. Захваљујући готово неограниченим могућностима комбиновања органских линкера и неорганских градивних јединица, могуће је дизајнирати MOF материјале са различитим структурним и хемијским карактеристикама, што их чини погодним за широк спектар примена, укључујући складиштење и сепарацију гасова, катализу, сензоре, филтрацију и уклањање загађујућих супстанци. Управо ова синтетичка флексибилност издваја MOF-ове од других порозних материјала, попут зеолита и активног угљеника. Иако су зеолити кристални и микропорозни материјали, они су у потпуности неоргански, што ограничава могућности њихове хемијске модификације и прилагођавања специфичним применама (Sumida et al., 2012).

Повезивањем јона метала и органских молекула стварају се добро дефинисане мрежне структуре, односно решетке, са крутим и прецизно формираним порима. Ове поре карактерише висока стабилност, што омогућава да структура остане очувана чак и након уклањања молекула растварача или других „гостију“ који испуњавају поре током синтезе. Овај феномен доводи до трајне порозности материјала, што је једно од његових најзначајнијих својстава. Међутим, у раним фазама истраживања метал-органских мрежа, примећено је да су неке структуре склоне урушавању након уклањања молекула растварача. То је изазвало сумње у могућност примене ових материјала у индустријским условима, јер је њихова стабилност била критичан фактор за одржавање функционалности. Захваљујући интензивним истраживањима водећих научника широм света, развијени су хемијски стабилни MOF-ови који могу да задрже своје структуре чак и након уклањања молекула гостију (Peplow, 2015).

Поред наведених примена, MOF-ови се све више истражују и у областима као што су одвајање и пречишћавање супстанци, горивне ћелије, испорука лекова, сакупљање светлости, фотокатализа и биокатализа, што додатно потврђује њихов широк потенцијал за примену (Lee et al., 2011; Zhang et al., 2013; Kumar et al., 2015; Qiu et al., 2018; Zhao et al., 2018; Bilal et al., 2019; Rojas et al., 2019; Vilela et al., 2019).

Посебно значајну област примене представља уклањање загађујућих супстанци из отпадних вода.

Поред адсорпционих својстава, одређени MOF-ови имају активна места која омогућавају хемисорпцију или каталитичку деградацију загађујућих супстанци. Њихова способност да остварују специфичне интеракције са молекулима гостију и да селективно адсорбују или катализују трансформацију молекула различитих величина и облика чини их погодним за развој напредних система за деконтаминацију воде. Додатну предност представља могућност обликовања MOF-ова у различите макроскопске форме, попут монолита, пелета, мембрана и стубова, што олакшава њихову интеграцију у уређаје за пречишћавање воде. Могућност синтезе ових материјала у већим количинама додатно повећава њихов потенцијал за примену у индустријским процесима (Yang & Gates, 2019).

НОМЕНКЛАТУРА МЕТАЛ-ОРГАНСКИХ ОКВИРА

Током последње три деценије, истраживачи су користили различите називе за ову врсту порозних материјала, што је резултат недостатка опште прихваћене дефиниције. Првобитно су били познати као порозни координациони полимери (*eng. porous coordination polymer* - PCP), што је одражавало њихову основну структуру. Након тога, термин порозна координациона мрежа (*eng. porous coordination network* - PCN) уведен је да би боље описао њихову мрежасту архитектуру. Данас се најчешће користи назив метал-органски оквири, овај термин истиче специфичну комбинацију јона метала и органских молекула као основних елемената њихове структуре, као и њихову изузетну функционалност и примену у различитим областима (Li et al., 2012).

Метал-органски оквири су нумерисани хронолошки по редоследу откривања (нпр. MOF-2, MOF-74, MOF-253), а касније су добијали називе по универзитетима на којима су материјали синтетисани и истраживачима који су их синтетисали, на пример, UiO-66 (Универзитет у Ослу, *eng. University of Oslo*), MIL (Институт за материјале Лавоисиер, *eng. Materials Institute Lavoisier*), HKUST (Хонгконшки универзитет науке и технологије, *eng. Hong Kong University of Science and Technology*), ITQMOF (Институт Технологије Квимики метал-органски оквир, *eng. Instituto de Tecnología Química metal-organic framework*), SNU (Национални универзитет у Сеулу, *eng. Seoul National University*), JUC (Јилин Универзитет Кина, *eng. Jilin University China*), CUK (Кембриџ универзитет KRICT, *eng. Cambridge University KRICT*) и POST (Универзитет науке и технологије Поханг, *eng. Pohang University of Science and Technology*), итд.

Постоје и бројни MOF-ови који су добили називе према групи која их изграђује или према некој карактеристици везаној за конкретан материјал: MCP (микропорозни координациони полимер, *eng. microporous coordination polymer*), ZMOF (метал-органски оквири слични зеолиту - *eng. zeolite-like metal-organic framework*), ZIF (зеолитски имидазолатни оквир - *eng. zeolitic imidazolate framework*), MPF (метал пептидни оквир - *eng. metal peptide framework*), MAF (метал азолатни оквири - *eng. metal azolate frameworks*),

mesoMOF (мезопорозни метал-органски оквир - *eng. mesoporous metal-organic framework*), и bio-MOF или MBioF (оквир металбиомолекула - *eng. metalbiomolecule framework*).

УПОТРЕБА MOF-а У ПРЕЧИШЋАВАЊУ ВОДЕ

Метал-органски оквири представљају нову и изузетно перспективну класу порозних материјала, са великим потенцијалом за елиминацију загађујућих супстанци из воде. Ови материјали могу уклањати загађујуће супстанце путем селективне апсорпције или каталитичке деградације, што их чини идеалним за примену у системима за пречишћавање воде. Кључ њихове ефикасне примене је у стабилности MOF-ова у различитим радним условима, посебно при температурним осцилацијама и у присуству воде и других загађујућих супстанци.

Иако је пријављен велики број MOF-ова и њихових композита за пречишћавање воде, примена је често ограничена због токсичних компоненти које се користе у њиховој синтези. Многи од ових MOF-ова садрже токсичне метале, попут кадмијума, хрома, сребра и кобалта, или користе органске молекуле као што су пирозин и 4,4'-бипиридин, који такође могу бити штетни по животну средину.

Стога је велики изазов у развоју MOF-ова за третман воде синтеза еколошки прихватљивих и хемијски стабилних материјала. Напори истраживача усмерени су ка креирању MOF-ова од нетоксичних метала (нпр. гвожђе, алуминијум, цирконијум) и органских компоненти које су биоразградиве, чиме се унапређује њихова одрживост и безбедност у индустријској примени. Овакв приступ отвара могућности за развој иновативних решења у борби против загађења воде, доприносећи како заштити животне средине, тако и побољшању квалитета воде за пиће.

Метал-органске умрежене структуре користе се у пречишћавању воде за уклањање неорганских загађујућих супстанци (као што су арсен, селен, флуор, жива, хром, итд) и органских загађујућих супстанци (као што су органоарсен, ароматична једињења, боје, феноли, шећери, фармацеутски производи, производи за личну негу и хербициди/пестициди).

Њихова својства која их чине изузетно погодним за елиминацију загађујућих супстанци у третману отпадних вода укључују:

- велику специфичну површину и запремину пора, што омогућава висок капацитет адсорпције;
- присуство активних места, где полутанти могу бити хемисорбовани или хемијски деградирани;
- стабилност у воденим срединама код одређених MOF-ова;
- могућност функционализације пора, што омогућава специфичне интеракције домаћин-гост;
- прилагодљивост структуре, чиме се постиже селективна адсорпција или катализа у зависности од облика молекула;

- синтеза у великим размерама, што их чини практичним за индустријске примене;
- флексибилност у обликовању, укључујући монолите, пелете, мембране или стубове, што омогућава њихову интеграцију у уређаје за деконтаминацију (Yang & Gates, 2019).

Током година постигнут је велики напредак у дизајнирању нових MOF-а који су стабилни у воденој средини дужи временски период и на различитим pH вредностима (Khan et al., 2020).

Механизам уклањања загађујућих супстанци помоћу MOF-а (Схема 1) најчешће укључује π - π интеракције, водоничне везе, киселинско-базне и електростатичке интеракције, као и хидрофобне ефекте (Tong et al., 2013; Hasan & Jhung, 2015).

БОЈЕ У ОТПАДНИМ ВОДАМА

Брзи напредак у индустријализацији у последњих неколико година повећао је испуштање загађујућих супстанци у животну средину (Das & Dey, 2020). Један од најчешћих органских загађујућих супстанци су ароматичне органске боје које долазе из индустрије. Ослобођене боје као и њихови производи настали током разградње су токсични, канцерогени или мутагени за животну средину, и многи остају у животnoj средини током дужег временског периода (нпр. време полу-распада боје реактивно плаво 19, *eng.* Reactive Blue 19, је око 46 година) (Нao et al., 2000). Од светске производње боја (скоро 800 000 t годишње), око 10-15 % доспева у животну средину (Hassaan & El Nemr, 2017).

Синтетичке боје су широко коришћене у текстилној, прехранбеној, козметичкој индустрији и индустрији боја и лакова. Међутим, њихова појава у животnoj средини представља значајан еколошки и здравствени проблем. Ове боје често садрже токсичне функционалне групе, као што су amino и ароматичне групе, које могу да учествују у разним хемијским реакцијама и формирају још токсичније деривате. Поред тога, многе синтетичке боје садрже тешке метале, укључујући кадмијум, бакар, олово, хром, кобалт и цинк, који се акумулирају у организмима и доводе до хроничних тровања (Sriram et al., 2019; Zhou et al., 2019). Заступљеност ових токсичних једињења у отпадним водама индустријског порекла има далекосежне последице по животну средину и здравље људи. Боје не само што смањују продор светлости у водене екосистеме, већ и ремете фотосинтезу водених биљака, што може довести до дестабилизације читавих екосистема. Са здравственог аспекта, дуготрајна изложеност бојама кроз контаминирану воду може проузроковати оштећења коже, неуролошке поремећаје, мутације ДНК, као и дисфункцију бубрега, јетре, нервног и репродуктивног система (Kadirvelu et al., 2003). Поред тога, бројне студије су показале да су синтетичке боје повезане са алергијским реакцијама, астмом, хормонским дисбалансом, а у екстремним случајевима и развојем малигних тумора и карцинома (Tan et al., 2015). Због свега наведеног, неопходно је ефикасно уклањање боја из отпадних вода пре њиховог испуштања у водене системе, како би се спречило дугорочно загађење и заштитили здравље људи и опстанак водених организама. У том контексту, применом савремених метода третмана, као што су адсорпција, напредни оксидациони процеси и коришћење метал-органских оквира, може се значајно побољшати ефикасност уклањања ових штетних једињења (Tambat et al., 2018; Sriram et al., 2022).

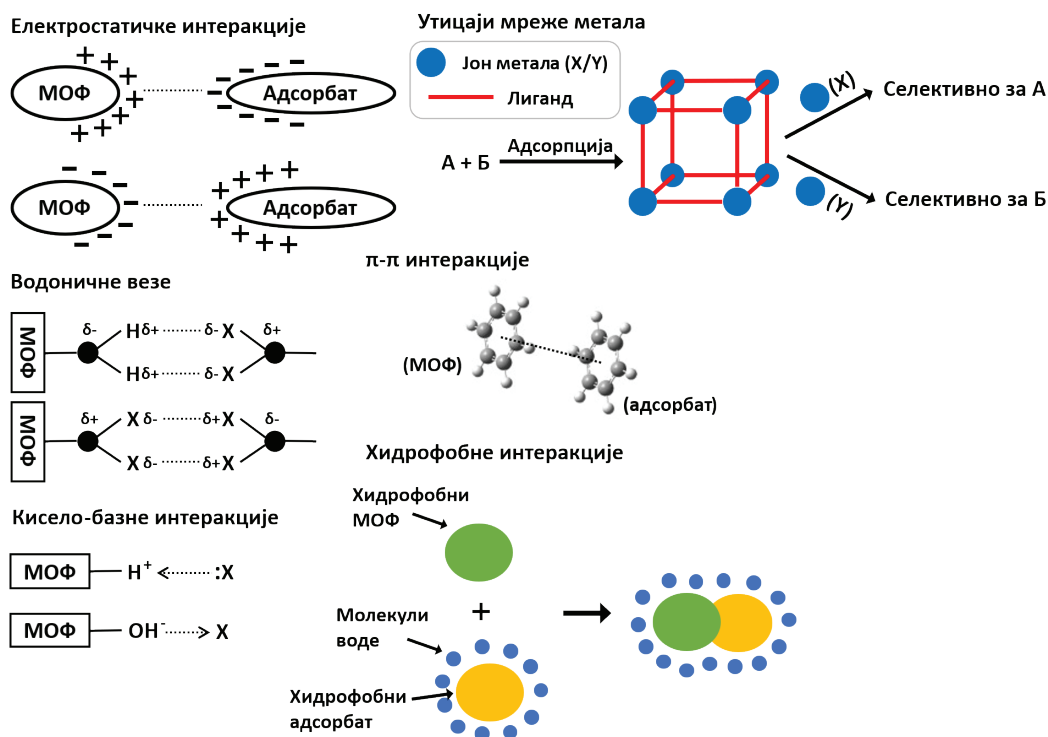


Схема 1. Шематски приказ могућих интеракција између MOF-а и загађујућих супстанци

Међу бројним техникама за пречишћавање воде, адсорпција се издваја као једна од најперспективнијих метода захваљујући својој једноставности, лакоћи примене, економичности и високој ефикасности. Једна од њених највећих предности је могућност регенерације адсорбента, што омогућава вишеструку употребу и смањење оперативних трошкова. Поред тога, за разлику од неких других метода, адсорпција не доводи до формирања токсичних нуспроизвода, чиме се додатно смањује ризик од секундарног загађења. Међутим, ефикасност процеса зависи од различитих фактора, укључујући рН вредност воде. Уклањање боја при екстремно ниским рН вредностима (испод 3) и високим (изнад 8) може довести до нежељених хемијских реакција и стварања нестабилних једињења која могу бити штетна за животну средину. Због тога се адсорпција најчешће изводи у распону рН вредности који је еколошки прихватљив и оптималан за постизање максималне ефикасности третмана (Yagub et al., 2014; Kumeria et al., 2015; Sriram et al., 2020; Supriya et al., 2020).

У пречишћавању воде коришћени су многи адсорбенти као што су синтетички силицијум-диоксид, природни силицијум-диоксид, биомаса, зеолити, целулоза, наноматеријали, биоугаљ, глине, хитозан, полимери и ксерогел (Sriram et al., 2022). Међутим, њихови недостаци су: низак капацитет адсорпције, ниска селективност и лоша могућност поновне употребе. Стога, су неопходна истраживања нових врста адсорбената са већим капацитетом адсорпције и могућности поновне употребе.

УПОТРЕБА MOF-а У УКЛАЊАЊУ БОЈА ИЗ ОТПАДНЕ ВОДЕ

Метиленско плаво (МП)

Метиленско плаво (МП) је једна од најзаступљенијих катјонских боја која се широко користи у текстилној индустрији за бојење памука, свиле, вуне, хартије и дрвета, захваљујући свом интензивном контрасту и доброј видљивости боје (Sriram et al., 2020). Ова боја има моларну масу од 319,8 g/mol и максималну таласну дужину апсорпције ($\lambda_{\max}$) на 663 nm, због чега се лако идентификује у анализама загађене воде. Иако је метиленско плаво корисно у индустријским процесима, његово присуство у животној средини представља озбиљан ризик по здравље. Високе концентрације ове боје у води могу довести до бројних штетних ефеката, укључујући жутицу, прекомерно знојење, срчане тегобе, иритацију очију, мучнину, повраћање, па чак и неуролошке поремећаје попут квадриплегије (Rafatullah et al., 2010). Поред тога, дуготрајна изложеност МП може проузроковати оксидативни стрес и оштећење ћелија, што може довести до хроничних здравствених проблема. С обзиром на токсичност МП у воденим екосистемима, неопходно је применити ефикасне методе уклањања из отпадних вода. Напредне технологије третмана, као што су адсорпција, фотокатализа и биолошка разградња, играју кључну улогу у смањењу загађења и заштити животне средине.

У студијама које су спровели Аурора (Arora et al., 2019) и Паиман (Paiman et al., 2020), синтетисани су

метал-органски оквири на бази гвожђа: MOF-Fe (Fe-BDC) и његов аминок-дериват, аминок-MOF-Fe. MOF-Fe је показао специфичну површину од 46,0 m²/g и максимални адсорпциони капацитет ($q_{\max}$) од 149,2 mg/g, док је аминок-MOF-Fe имао значајно мању специфичну површину од 16,3 m²/g, али много већи адсорпциони капацитет од 312,5 mg/g. Ови резултати указују на то да $q_{\max}$ вредност није директно условљена површином материјала, већ да на њу утиче више експерименталних фактора, укључујући почетну концентрацију и рН вредност раствора боје, електростатичко површинско наелектрисање адсорбента, као и количину коришћеног адсорбента.

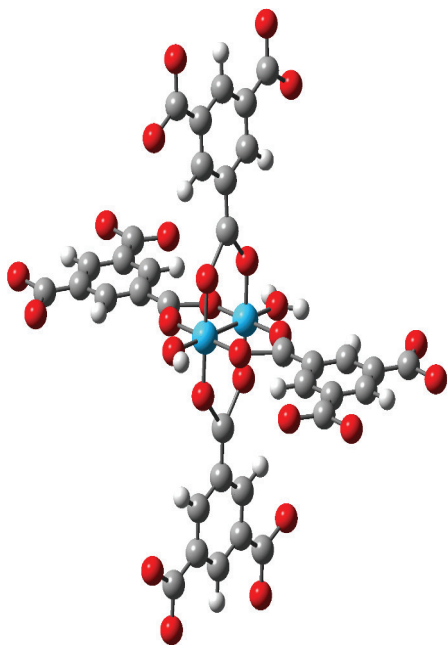
Смањење специфичне површине након увођења аминок функционалне групе може се приписати делимичном блокирању пора услед везивања аминок група на површину материјала. Ипак, ова промена није негативно утицала на ефикасност адсорпције метиленског плавог. Напротив, присуство аминок група допринело је развоју негативног површинског наелектрисања аминок-MOF-Fe, што је довело до снажног електростатичког привлачења позитивно наелектрисаних јона МП, чиме је постигнута знатно већа адсорпциона ефикасност у односу на немодификовани MOF-Fe. Ови резултати потврђују да функционализација MOF-а може бити ефикасна стратегија за побољшање њихових адсорпционих карактеристика, посебно у процесима пречишћавања воде од катјонских загађујућих супстанци.

У студији Сониа и сарадника (Soni et al., 2020) успешно је синтетисан адсорбент за уклањање МП, допирањем кобалта у Fe-BDC MOF. Новоразвијени MOF је показао знатно побољшану ефикасност у уклањању МП из водених раствора, при чему је капацитет адсорпције порастао 2,8 пута у поређењу са претходно развијеним Fe-BDC MOF-ом. Такође, утврђено је да се процес адсорпције одвија механизмом хемисорпције, и да је уклањање МП боје ефикасније при нижим рН вредностима.

У студији Акбарбандарија и сарадника (Akbarbandari et al., 2021) испитан је састав и ефикасност четири различита MOF-а (моно-, би- и три-метални) за уклањање МП из водених раствора. Резултати студије су показали да сви узорци имају задовољавајућу магнетну снагу. Међутим, додавањем другог (Co) и трећег метала (Cu) дошло је до благог смањења магнетних својстава. Највећи капацитет адсорпције постигли су би-метални (Ni-Co-MOF@MAC) са 66,51 mg/g и три метални (Ni-Co-Cu-MOF@MAC) са 71,43 mg/g. Адсорпција МП се повећава са повећањем рН и температуре, што указује да је процес ендотерман. Поред тога, би-метални и три-метални MOF-ови показали су задовољавајући капацитет и стабилност током вишекратне употребе у неколико узастопних циклуса, што потврђује њихов потенцијал за практичну примену у третману отпадних вода.

У истраживању које су спровели Манташа и сарадници (Mantasha et al., 2020) развијен је бакарни метал-органски оквир (Cu-MOF), означен као Cu-BTC (Слика 4), и испитиван за уклањање различитих боја, укључујући метиленско плаво, при неутралној рН вредности. Овај MOF показао је изузетно високу

ефикасност уклањања МП, достижући 98,6 % за само 40 минута, што указује на брзу кинетику адсорпције. Поред тога, Cu-BTC је показао високу селективност према МП у поређењу са другим бојама, што га чини обећавајућим материјалом за пречишћавање отпадних вода. Анализа структуре боја открива да је адсорпција МП значајно већа у поређењу са родамином Б (RhB). Ова разлика се може приписати молекулској структури – док RhB има велику и сложену нелинеарну структуру, која отежава интеракцију са порозном мрежом Cu-BTC, молекули МП су мањи и линеарнији, што омогућава њихову лакшу дифузију и ефикасније везивање за активна места MOF-а. Ови резултати потврђују да структурне карактеристике боја играју кључну улогу у процесу адсорпције, као и да Cu-BTC има велики потенцијал за селективно уклањање катјонских боја из отпадних вода. Даље истраживање стабилности и поновне употребе овог MOF-а могло би додатно потврдити његову применљивост у реалним условима третмана воде.



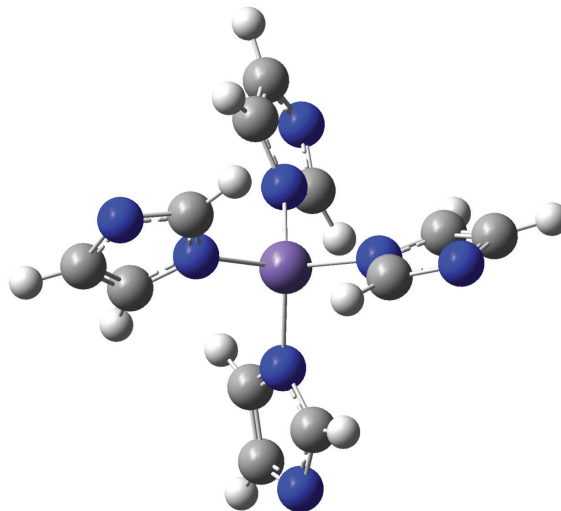
Слика 4. Структурни мотиви Cu-BTC (боје куглица одговарају атомима, односно јонима, на следећи начин: сива-угљеник, црвена-кисеоник, светло плава-бакар)

Метил-оранж

Метил-оранж (МО) је анјонска азо боја која се широко користи у различитим индустријама, укључујући прехранбену, гумарску, текстилну, козметичку, фармацеутску, папирну и штампарску индустрију (Lafi & Nafiane 2016). Захваљујући интензивној боји и стабилности, МО је посебно популаран као рН индикатор у лабораторијским испитивањима. Иако се метил-оранж сматра биоразградивом бојом, присуство азо групе ($-N=N-$) у његовој структури представља озбиљан еколошки проблем. Азо једињења се у одређеним условима могу редукovati до ароматичних амина, који су познати по својој токсичности и потенцијалној канцерогености. МО има моларну масу од 327,3 g/mol, а максимална таласна дужина његове апсорпције ($\lambda_{\max}$)

износи 464 nm, због чега се лако детектује у воденим растворима. Његова висока растворљивост у води доприноси брзој дисперзији у животној средини, што додатно отежава његово уклањање из отпадних вода. МО може изазвати бројне здравствене проблеме код људи, укључујући: иритацију коже и очију, респираторне тегобе попут астме, мучнину, повраћање, дијареју и појачано знојење. Поред штетних ефеката на људско здравље, МО утиче и на водене екосистеме. Његова заступљеност у отпадним водама смањује пропустљивост светлости у воденим срединама, што може нарушити процес фотосинтезе код водених биљака и довести до дисбаланса у екосистему. Због ових разлога, неопходно је развити ефикасне методе за уклањање метил-оранжа из индустријских отпадних вода, укључујући адсорпцију помоћу напредних материјала као што су метал-органски оквири, наноматеријали и биолошки приступи разградње.

Недавно су синтетисана три MOF-а MIL-101-Cr, MIL-53-Al и ZIF-8 (Слика 5) за уклањање МО. Највећа површина и $q_{\max}$ (2891 m²/g и 196 mg/g) уочени су код MIL-101-Cr у поређењу са MIL-53-Al (1238 m²/g и 100 mg/g) и ZIF-8 (1426 m²/g и 5,2 mg/g). Иако ZIF-8 има велику површину, показао је веома мали капацитет адсорпције у поређењу са MIL-53-Al, због чињенице да је величина молекула боје била већа од величине пора ZIF-8 (Zhang et al., 2020).



Слика 5. Структурни мотиви ZIF-8 (боје куглица одговарају атомима, односно јонима, на следећи начин: сива-угљеник, плава-азот, љубичаста-цинк)

У следећој студији уочена је велика вредност $q_{\max}$ (617 mg/g) за уклањање МО при рН 6 помоћу Co-MOF-а (ZIF-67) модификованог аерогелом од целулозе (CA/ZIF-67). Међутим, добијена вредност $q_{\max}$ за аерогел од целулозе износила је 127 mg/g. Стога се може закључити да је ZIF-67 имао кључну улогу у повећању капацитета адсорпције аерогела од целулозе (Song et al., 2020).

Бао и сарадници (Bao et al., 2018), синтетисали су Fe₃O₄/MIL-101(Al_{0.9}Fe_{0.1}/NH₂), који је имао вредност $q_{\max}$ од 355,8 mg/g за адсорпцију МО. Постојање два централна метална јона у MOF структури повећава стабилност MOF-а у воденој средини и побољшава перформансе

адсорпције композита због јаких интеракција између централног металног јона, линкера и МО боје.

MIL-68(Al)/GO је припремљен ради испитивања његове перформансе за адсорпцију МО из воде (Wu et al., 2017). Максимални адсорпциони капацитети за уклањање МО коришћењем MIL-68(Al) и MIL-68(Al)/GO износили су 340,14 mg/g и 400 mg/g. Повећани капацитет адсорпције приписује се повећању површине додавањем GO структури MIL-68(Al) тако да се површина мења са 1239 m²/g на 1309 m²/g.

Резултати истраживања адсорпције анјонске боје МО коришћењем различитих MOF-ова показали су да је ефикасност уклањања МО из водене средине износила 90,5 % за MOF-525(Co) и 56,0 % за MOF-525(Zn) при почетној концентрацији од 100 mg/L након 60 минута, док је NZVI@MOF-545 показао занемарљиву способност адсорпције (Lu et al., 2023). Утврђена је оптимална вредност pH=3 за адсорпцију МО помоћу MOF-525(Co), при чему је присуство NaCl негативно утицало на капацитет адсорпције. Термодинамичка анализа је потврдила да је процес адсорпције ендотерман и праћен повећањем ентропије, што указује на већу ефикасност адсорпције при повишеним температурама.

МЕХАНИЗАМ АДСОРПЦИЈЕ КАТЈОНСКИХ И АНЈОНСКИХ БОЈА

Генерално, механизми катјонске и анјонске адсорпције боја помоћу MOF-а заснива се на електростатичким интеракцијама, π - π слагању, водоничној вези, јонској размени, попуњењу пора, итд. Упркос томе, ови механизми само промовишу интеракцију између боја и MOF-а, а не повећање капацитета адсорпције. Капацитет адсорпције зависи од концентрације боја, количине раствора, као и дозирања коришћених MOF-ова. У процесу адсорпције, MOF реагују и са катјонским и са анјонским бојама електростатичким интеракцијама, и ово је кључни механизам који је сличан за обе врсте боја. Додатни механизми, укључујући водоничну везу, π - π слагање и јонску размену, зависе од површинских функционалних група MOF-а и структуре молекула боја. Катјонске и анјонске боје су у воденом раствору позитивно и негативно наелектрисане честице. До потпуне адсорпције катјонских и анјонских боја механизмом електростатичке интеракције долази ако су MOF-ови потпуно негативни и потпуно позитивни на површини (Jun et al., 2019; Azhar et al., 2020). Према томе, MOF-ови имају карактеристично површинско наелектрисање које може утицати на интеракцију са бојама. Недавне студије показују да наелектрисање нулте тачке од PCN-222 MOF-а износи +8,2. Тако да на pH = 9 показује велику адсорпцију за МП услед електростатичких и π - π интеракција депротонованог MOF-а и ароматичног прстена боје, док на pH = 5 долази до велике адсорпције МО услед електростатичких интеракција које настају протоновањем MOF-а (Li et al., 2017). На адсорпцију боја такође утиче и присуство металних јона у MOF-у (Tong et al., 2013). Нпр. негативно наелектрисани MIL-100(Fe) има већу способност адсорпције позитивно наелектрисаног МП и негативно наелектрисаног МО, док негативно наелектрисан MIL-100(Cr) може да адсорбује само МП. Из тога

слиеди да додавањем различитих металних јона у MIL-100, може доћи до промене у адсорпцији. Као резултат студија, електростатички механизми су најчешће средство за уклањање катјонских и анјонских боја, чиме се побољшавају перформансе MOF-а.

ЗАКЉУЧАК

Питање „*Да ли је вода заиста чиста?*” и даље остаје актуелно, упркос томе што савремени системи за пречишћавање отпадних вода постижу висок степен уклањања загађујућих супстанци кроз физичке, хемијске и биолошке процесе. Истраживања су стога фокусирана на проналажење нових и ефикаснијих метода за уклањање различитих једињења из воде. Једна од перспективних метода представља адсорпција помоћу MOF-а (метал-органских оквира), који се показују као веома обећавајући материјали. Велики број MOF-ова је синтетисан за уклањање различитих загађујућих супстанци, међутим њихова ефикасност и примењивост захтевају даља истраживања. Фокус будућих студија требао би да буде на оптимизацији својстава MOF-а и развоју нових структура са побољшаним капацитетом адсорпције, како би се обезбедила примена ових материјала у индустријским процесима пречишћавања воде.

ЗАХВАЛНИЦА

Ово истраживање финансирају Министарство просвете и Министарство науке, технолошког развоја и иновација Републике Србије, по основу пројеката бр. 451-03-136/2025-03/200378 и 451-03-136/2025.

Abstract

APPLICATION OF MOFs IN THE PROCESS OF IMPROVING WATER QUALITY

Andrija GIGIĆ, University of Kragujevac, Faculty of Science

Ana KESIĆ, University of Kragujevac, Institute for Information Technologies

Jovana BOGOJESKI, University of Kragujevac, Faculty of Science

One of the most significant sources of water pollution is the discharge of unused dyes from various industrial processes without the application of appropriate treatment methods. In this context, different approaches for dye removal have been developed and investigated. Among them are metal-organic frameworks (MOFs) as effective agents for water purification. This work provides a brief overview of metal-organic frameworks and their application in the purification and removal of methylene blue and methyl orange from wastewater.

Keywords: MOF, wastewater treatment, water purification, methyl orange, methylene blue

ЛИТЕРАТУРА

- Ahmed, J., Thakur, A., & Goyal, A. (2021). Biological treatment of industrial wastewater. In M. P. Shah (Ed.), *Biological Treatment of Industrial Wastewater* (pp. 1–14). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781839165399-00001>
- Akbarbandari, F., Zabihi, M., & Faghihi, M. (2021). Water environment research using MOFs. *Water Environment Research*, 93, 906–920. <https://doi.org/10.1002/wer.1481>
- Arora, C., Soni, S., Sahu, S., Mittal, J., Kumar, P., & Bajpai, P. K. (2019). MOFs for liquid-phase applications. *Journal of Molecular Liquids*, 284, 343–352. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.012>
- Azhar, B., Angkawijaya, A. E., Santoso, S. P., Gunarto, C., Ayucitra, A., Go, A. W., Tran-Nguyen, P. L., Ismadji, S., & Ju, Y.-H. (2020). Sustainable MOF materials. *Scientific Reports*, 10, 19212. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-75927-4>
- Bao, S., Li, K., Ning, P., Peng, J., Jin, X., & Tang, L. (2018). Chemical engineering applications. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 87, 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.03.009>
- Bilal, M., Adeel, M., Rasheed, T., & Iqbal, H. M. N. (2019). MOFs for water remediation. *Journal of Materials Research and Technology*, 8, 2359–2371. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.12.001>
- Carr, S. A., Liu, J., & Tesoro, A. G. (2016). Transport and fate of microplastics in wastewater treatment plants. *Water Research*, 91, 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002>
- Cui, Y., Zhang, J., Chen, B., & Qian, G. (2016). Photonic applications of MOFs. In *Handbook of Photonics Research* (Vol. 50, pp. 243–268). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2016.04.001>
- Das, A., & Dey, A. (2020). Environmental applications of MOFs. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 103830. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103830>
- EurEau. (2021). *Europe's water in figures: An overview of the European drinking water and wastewater sectors*. EurEau. (ISBN 9782960222630)
- Férey, G. (2008). Hybrid porous solids: past, present, future. *Chemical Society Reviews*, 37, 191–214. <https://doi.org/10.1039/B618320B>
- Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2013). The chemistry and applications of MOFs. *Science*, 341, Article 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
- Gangu, K. K., Maddila, S., Mukkamala, S. B., & Jonnalagadda, S. B. (2016). A review on MOF materials for gas adsorption. *Inorganica Chimica Acta*, 446, 61–74. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.02.062>
- Hao, O. J., Kim, H., & Chiang, P.-C. (2000). Critical review of environmental engineering. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30, 449–505. <https://doi.org/10.1080/10643380091184237>
- Hasan, Z., & Jhung, S. H. (2015). Removal of hazardous materials using MOFs. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 329–339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.046>
- Hassaan, M. A., & El Nemr, A. (2017). Environmental science studies. *American Journal of Environmental Science and Engineering*, 1, 64–67. <https://doi.org/10.11648/j.ajese.20170103.11>
- Jun, B.-M., Heo, J., Park, C. M., & Yoon, Y. (2019). Catalysis and environmental studies. *Chemosphere*, 235, 527–537. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.208>
- Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N., & Patabhi, S. (2003). Adsorption of pollutants using activated carbon. *Bioresource Technology*, 87, 129–132. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(02\)00201-8](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(02)00201-8)
- Khan, M. S., Khalid, M., & Shahid, M. (2020). Recent advances in MOFs. *Materials Advances*, 1, 1575–1601. <https://doi.org/10.1039/D0MA00291G>
- Kumar, P., Deep, A., & Kim, K.-H. (2015). MOFs in analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*, 73, 39–53. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.009>
- Kumeria, T., Yu, J., Alsawat, M., Kurkuri, M. D., Santos, A., Abell, A. D., & Losic, D. (2015). Advanced materials for sensing applications. *Advanced Materials*, 27, 3019–3024. <https://doi.org/10.1002/adma.201500473>
- Lafi, R., & Hafiane, A. (2016). Chemical engineering research studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 424–433. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.035>
- Lal, S., Singh, P., Singhal, A., Kumar, S., Gahlot, A. P. S., Gandhi, N., & Kumari, P. (2024). Advances in MOF-based materials. *RSC Advances*, 14, 3413–3446. <https://doi.org/10.1039/D3RA07982A>
- Lee, C. Y., Farha, O. K., Hong, B. J., Sarjeant, A. A., Nguyen, S. T., & Hupp, J. T. (2011). MOFs as heterogeneous catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 15858–15861. <https://doi.org/10.1021/ja206029a>
- Li, H., Cao, X., Zhang, C., Yu, Q., Zhao, Z., Niu, X., Sun, X., Liu, Y., Ma, L., & Li, Z. (2017). MOFs for adsorption and catalysis. *RSC Advances*, 7, 16273–16281. <https://doi.org/10.1039/C7RA01647F>
- Li, J.-R., Sculley, J., & Zhou, H.-C. (2012). MOFs for separations. *Chemical Reviews*, 112, 869–932. <https://doi.org/10.1021/cr200190s>
- Lu, H., Yang, Q., Huang, B., Qi, J., Wang, R., Zhou, Q., Chen, Q., Zhu, L., Jin, J., & Kong, Y. (2023). Porous materials and their applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 360, 112665. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112665>
- MacGillivray, L. R. (2010). *Metal-organic frameworks: Design and application*. John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9780470606858>
- Mantasha, I., Hussain, S., Ahmad, M., & Shahid, M. (2020). Separation technologies with MOFs. *Separation and Purification Technology*, 238, 116413. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116413>
- Pagis, C., Ferbinteanu, M., Rothenberg, G., & Tanase, S. (2016). MOF catalysts: Quo vadis? *ACS Catalysis*, 6, 6063–6072. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01935>
- Paiman, S. H., Rahman, M. A., Uchikoshi, T., Abdullah, N., Othman, M. H. D., Jaafar, J., Abas, K. H., & Ismail, A. F. (2020). Advanced chemical studies. *Journal of the Saudi Chemical Society*, 24 (11), 896–905. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.09.006>
- Peplow, M. (2015). The rise of metal-organic frameworks. *Nature*, 520, 148–150. <https://doi.org/10.1038/520148a>
- Qin, X., Sun, C., Han, Q., & Zou, W. (2019). Identifying sulfate contamination sources in water resources. *Water Resources*, 46, 454–465. <https://doi.org/10.1134/S0097807819030187>

- Qiu, J., Zhang, X., Feng, Y., Zhang, X., Wang, H., & Yao, J. (2018). Catalytic applications of MOFs. *Applied Catalysis B*, 231, 317–342. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.039>
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of dyes using activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
- Rocio-Bautista, P., Taima-Mancera, I., Pasán, J., & Pino, V. (2019). MOFs as sorbents in sample preparation. *Separations*, 6 (3), 33. <https://doi.org/10.3390/separations6030033>
- Rojas, S., Arenas-Vivo, A., & Horcajada, P. (2019). Metal–organic frameworks in biomedical applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 388, 202–226. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.032>
- Rowsell, J. L. C., & Yaghi, O. M. (2004). Metal–organic frameworks: A new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73, 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>
- Song, W., Zhu, M., Zhu, Y., Zhao, Y., Yang, M., Miao, Z., Ren, H., Ma, Q., & Qian, L. (2020). Cellulose-based materials. *Cellulose*, 27, 2161–2172. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02883-2>
- Soni, S., Bajpai, P. K., Mittal, J., & Arora, C. (2020). MOFs in molecular liquid applications. *Journal of Molecular Liquids*, 314, 113642. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113642>
- Sriram, G., Bendre, A., Mariappan, E., Altalhi, T., Kigga, M., Ching, Y. C., Jung, H.-Y., Bhaduri, B., & Kurkuri, M. (2022). Sustainable materials applications. *Sustainable Materials and Technologies*, 31, Article e00378. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00378>
- Sriram, G., Bhat, M. P., Kigga, M., Uthappa, U. T., Jung, H.-Y., & Kurkuri, M. D. (2019). Functional materials for catalysis. *Materials Chemistry and Physics*, 235, 121738. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121738>
- Sriram, G., Kigga, M., Uthappa, U. T., Rego, R. M., Thendral, V., Kumeria, T., Jung, H.-Y., & Kurkuri, M. D. (2020). MOFs in colloid and interface science. *Advances in Colloid and Interface Science*, 282, 102198. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102198>
- Sriram, G., Uthappa, U. T., Losic, D., Kigga, M., Jung, H.-Y., & Kurkuri, M. D. (2020). Applied science applications of MOFs. *Applied Sciences*, 10 (7), 2285. <https://doi.org/10.3390/app10072285>
- Sriram, G., Uthappa, U. T., Rego, R. M., Kigga, M., Kumeria, T., Jung, H.-Y., & Kurkuri, M. D. (2020). MOF-based catalysis and environmental applications. *Chemosphere*, 238, 124692. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124692>
- Sumida, K., Rogow, D. L., Mason, J. A., McDonald, T. M., Bloch, E. D., Herm, Z. R., Bae, T., & Long, J. R. (2012). Carbon capture in MOFs. *Chemical Reviews*, 112, 724–781. <https://doi.org/10.1021/cr2003272>
- Supriya, S., Sriram, G., Ngaini, Z., Kavitha, C., Kurkuri, M., De Padova, I. P., & Hegde, G. (2020). Waste valorization using MOFs. *Waste and Biomass Valorization*, 11, 3821–3831. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00675-0>
- Tambat, S. N., Sane, P. K., Suresh, S., Varadan, N. O., Pandit, A. B., & Sontakke, S. M. (2018). Advanced powder technologies. *Advanced Powder Technology*, 29, 2626–2632. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.07.010>
- Tan, K. B., Vakili, M., Amini Horri, B., Poh, P. E., Abdullah, A. Z., & Salamatinia, B. (2015). Water treatment technologies. *Separation and Purification Technology*, 150, 229–242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.009>
- Tong, M., Liu, D., Yang, Q., Devautour-Vinot, S., Maurin, G., & Zhong, C. (2013). Metal–organic frameworks for gas storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 8534–8537. <https://doi.org/10.1039/C3TA11807J>
- UN-Water, "Progress on Wastewater Treatment - 2024 Update," United Nations, 2024. [Online]. Available: <https://www.unwater.org/publications/progress-wastewater-treatment-2024-update>. [Accessed: Aug. 27, 2026].
- Vilela, S. M. F., Devic, T., Varez, A., Salles, F., & Horcajada, P. (2019). MOFs for biocatalysis. *Dalton Transactions*, 48, 11181–11185. <https://doi.org/10.1039/C9DT02009H>
- Wang, H., & Zhang, Q. (2019). Research advances in identifying sulfate contamination sources of water environment by using stable isotopes. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16 (11), Article 1914. <https://doi.org/10.3390/ijerph16111914>
- Wu, S., Yu, L., Xiao, F., You, X., Yang, C., & Cheng, J. (2017). Metal–organic frameworks in alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 724, 625–632. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.095>
- Yaghi, O. M., Li, G., & Li, H. (1995). Selective binding in MOFs. *Nature*, 378, 703–706. <https://doi.org/10.1038/378703a0>
- Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., & Kim, J. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423, 705–714. <https://doi.org/10.1038/nature01650>
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye removal from wastewater: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
- Yang, D., & Gates, B. C. (2019). Catalysis in metal–organic frameworks. *ACS Catalysis*, 9, 1779–1798. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04515>
- Zhang, X., Qian, L., Yang, S., Peng, Y., Xiong, B., Li, J., & He, C. (2020). Porous materials for catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 296, 109993. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109993>
- Zhang, Z., Zhao, Y., Gong, Q., Li, Z., & Li, J. (2013). Metal–organic frameworks for catalysis. *Chemical Communications*, 49, 653–661. <https://doi.org/10.1039/C2CC35561B>
- Zhao, X., Wang, Y., Li, D.-S., Bu, X., & Feng, P. (2018). Functional MOFs in energy and environment. *Advanced Materials*, 30, Article 1705189. <https://doi.org/10.1002/adma.201705189>
- Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., & Liu, Y. (2019). Water pollution studies. *Environmental Pollution*, 252, 352–365. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>