

Ascorbic acid (Vitamin C) -Metal-Organic Framework Bio-hybrid with Green Synthesis for Efficient Degradation of Acid Blue 92 under Visible Light Irradiation

Bahareh Rabeie*

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 12-08-2025

Accepted: 05-09-2025

Available online: 07-09-2026

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOI: 10.30509/jscw.2025.167628.1254

Keywords:

Green chemistry

Ascorbic acid/MIL-100(Fe)

Bio-hybrid

Acid blue 92 dye

Wastewater treatment

ABSTRACT

This study presents ascorbic acid/MIL-100 (Fe) bio-hybrid, prepared via an environmentally friendly green synthesis method at room temperature, providing a sustainable approach to develop an efficient photocatalyst for environmental remediation. The structural and morphological properties of the synthesized bio-hybrid were confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy dispersive X-ray spectroscopy with elemental mapping and Thermo gravimetry. Under visible light irradiation, 0.04 g/L of the bio-hybrid degraded around 90% of the acid blue 92 solution, 80 mg/L in the presence of hydrogen peroxide. The electron-donating properties of ascorbic acid and the characteristics of the metal-organic frameworks resulted in a synergistic effect and remarkable performance for this hybrid. The degradation reaction followed first-order kinetics and was driven by hydroxyl radicals as the most effective active species. Excellent stability and reusability over four cycles, cost-effectiveness, and demonstrate the hybrid's potential for long-term wastewater treatment. This nature-inspired material promises broader pollutant removal using biomaterials, offering sustainable solutions for water purification and environmental protection.

هیبرید زیستی آسکوربیک اسید (ویتامین سی) - چارچوب فلز - آلی با سنتز سبز برای تخریب کارآمد اسید بلو ۹۲ با تابش پرتو مرئی

بهاره ربیعی*

پژوهشگر پسا دکتري، گروه محیط زیست، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۷.

چکیده

این مطالعه یک هیبرید زیستی آسکوربیک اسید / MIL-100(Fe) را ارائه می دهد که از طریق یک روش سنتز سبز سازگار با محیط زیست در دمای اتاق تهیه شده است و یک رویکرد پایدار برای توسعه یک کاتالیزور نوری کارآمد برای اصلاح محیط زیست ارائه می دهد. خواص ساختاری و ریخت هیبرید زیستی سنتز شده توسط طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوری، پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس با نقشه برداری عنصری و ترموگراویمتری تأیید شد. ۰/۰۴ گرم بر لیتر هیبرید زیستی در تابش پرتو مرئی، حدود ۹۰ درصد اسید بلو ۹۲، ۸۰ میلی گرم در لیتر را در حضور پراکسید هیدروژن تخریب کرد. خواص الکترون دهی آسکوربیک اسید و ویژگی های چارچوب فلز-آلی سبب اثر هم افزایی و عملکرد قابل توجه این هیبرید شد. واکنش تخریب از سینتیک مرتبه اول پیروی کرد و توسط رادیکال های هیدروکسیل به عنوان موثرترین گونه فعال هدایت شد. پایداری عالی و قابلیت استفاده مجدد در طول چهار چرخه، مقرون به صرفه بودن، پتانسیل هیبرید را برای تصفیه طولانی مدت پساب نشان می دهد. این ماده الهام گرفته از طبیعت، نوید حذف گسترده تر آلاینده ها با استفاده از مواد زیستی را می دهد و راه حل های پایدار برای تصفیه پساب و حفاظت از محیط زیست ارائه می دهد.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۱۴

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۵/۰۶/۱۶

شاپا چاپی: ۲۲۷۸-۲۲۵۱

شاپا الکترونیکی: ۲۲۲۳-۲۳۸۳

DOI: 10.30509/jscw.2025.167628.1254

واژه های کلیدی:

شیمی سبز

آسکوربیک اسید / MIL-100(Fe)

هیبرید زیستی

رنگزای اسید بلو ۹۲

تصفیه پساب

۱- مقدمه

آلودگی آب، ناشی از تخلیه پساب‌های صنعتی، روان‌آب‌های کشاورزی و پساب‌های تصفیه‌نشده، یک چالش جهانی حیاتی است که اکوسیستم‌ها، سلامت انسان و توسعه پایدار را تهدید می‌کند. در میان آلاینده‌های بی‌شمار، رنگ‌های آلی مانند اسید بلو ۹۲ به دلیل استفاده گسترده در صنایعی مانند نساجی، چرم، کاغذ و داروسازی، به ویژه نگران‌کننده هستند (۱-۳).

اسید بلو ۹۲، یک رنگزای سنتزی آزو دوگانه (فرمول شیمیایی $C_{26}H_{16}N_3Na_3O_{10}S_3$ ، وزن مولکولی ۶۹۵/۵۹ گرم بر مول)، به طور گسترده در صنایع نساجی، چرم، کاغذ و صابون استفاده می‌شود. حلالیت بالای آن در آب، آن را به یک آلاینده قابل توجه آب تبدیل می‌کند و به دلیل پایداری شیمیایی، سمیت و مقاومت در برابر تخریب طبیعی، چالش‌های زیست‌محیطی و بهداشتی ایجاد می‌کند. مقاومت این رنگزا در برابر نور، تصفیه‌های زیستی و فرایندهای اکسایش مانند ازون‌زنی به ماندگاری آن در آب کمک می‌کند. اسید بلو ۹۲ سمی، جهش‌زا و بالقوه سرطان‌زا هستند. مقادیر بیش از حد این رنگزا در آب، نفوذ نور را کاهش می‌دهد، فتوسنتز را مختل می‌کند و بر گیاهان و جلبک‌های آبی تأثیر منفی می‌گذارد و به طور بالقوه منجر به کاهش سطح اکسیژن و آسیب به حیات آبزیان می‌شود. روش‌های سنتی تصفیه پساب، مانند جذب سطحی، انعقاد و فرایندهای زیستی، اغلب از محدودیت‌هایی مانند حذف ناقص آلاینده‌ها، تولید آلاینده‌های ثانویه یا هزینه‌های عملیاتی بالا رنج می‌برند (۴-۸). فرایندهای اکسایش پیشرفته^۲ (AOPs)، به ویژه کاتالیزور نوری، به دلیل توانایی آنها در معدنی‌کردن آلاینده‌های آلی به محصولات جانبی غیرسمی مانند دی‌اکسید کربن و آب، در شرایط ملایم، به عنوان جایگزین‌های امیدوارکننده‌ای ظهور کرده‌اند (۹-۱۱). کاتالیزور نوری از مواد نیمه‌رسانا با تولید گونه‌های فعال اکسیژن^۳ (ROS) رادیکال‌های آلی را تجزیه می‌کنند. با این حال، بسیاری از کاتالیزورهای نوری مرسوم، مانند دی‌اکسید تیتانیم (TiO_2)، به دلیل کاف نوار وسیع خود محدود هستند و فعالیت آنها را به ناحیه فرابنفش^۴ (UV) محدود می‌کنند که تنها حدود ۴ درصد از طیف خورشیدی را تشکیل می‌دهد. این محدودیت، تحقیقات را به سمت کاتالیزورهای نوری فعال در پرتو مرئی سوق داده است که می‌توانند طیف وسیع‌تری از انرژی خورشیدی را برای افزایش بازده مهار کنند (۱۲-۱۴).

چهارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs)^۵ دسته‌ای از مواد بلوری متخلخل متشکل از یون‌های فلزی یا خوشه‌های هماهنگ با اتصال‌دهنده‌های آلی، به دلیل مساحت سطح بالا، ساختارهای منافذ قابل تنظیم و پایداری شیمیایی عالی، توجه زیادی را در کاتالیزور نوری

به خود جلب کرده‌اند (۱۵-۱۸). در این میان، MOF‌های مبتنی بر آهن، MIL-100(Fe)، که از آهن (III) و ۵،۳،۱- بنزن تری‌کربوکسیلیک اسید (H_3BTC) ساخته شده است، به دلیل سنتز سازگار با محیط‌زیست، پاسخ‌گویی به پرتو مرئی و توانایی فعال‌کردن اکسندیهایی نظیر پراکسید هیدروژن (H_2O_2) برای تولید ROS افزایش‌یافته، مورد توجه قرار گرفته است. خوشه‌های Fe-O در MIL-100(Fe) انتقال الکترون القاشده توسط نور را تسهیل می‌کنند و آن را به یک کاتالیزور نوری مؤثر برای تخریب رنگزا تبدیل می‌کنند. با این حال، چالش‌هایی چون بازده پایین جداسازی جفت‌الکترون-حفره و نیاز به ارتقای عملکرد کاتالیزوری در نور مرئی، پژوهش درباره هیبریدهای زیستی مبتنی بر MOF با اثر هم‌افزا را ضروری ساخته است (۲۰، ۱۹). آسکوربیک اسید ویتامین (C)، یک عامل کاهنده طبیعی (۲۳-۲۱) و سازگار با محیط‌زیست (۲۵، ۲۴)، با عمل به عنوان دهنده الکترون و ترویج تشکیل گونه‌های واکنش‌پذیر، نویدبخش افزایش فرایندهای کاتالیزوری نوری بوده است. ادغام آسکوربیک اسید با MIL-100(Fe) رویکردی نوین برای بهبود بازده کاتالیزوری نوری با افزایش جداسازی حامل‌های بار، افزایش تولید گونه‌های فعال اکسیژن و تثبیت ساختار MOF ارائه می‌دهد. علاوه بر این، افزودن H_2O_2 در سیستم‌های کاتالیزوری نوری می‌تواند تولید رادیکال‌های $OH^\bullet$ را تقویت کند، جایی که چرخه اکسایش-کاهش Fe(III)/Fe(II) در MIL-100(Fe) H_2O_2 را در پرتو مرئی فعال می‌کند (۲۲). این ترکیب هم‌افزایی آسکوربیک اسید، MIL-100(Fe) و H_2O_2 پتانسیل دستیابی به بازده تخریب اسید بلو ۹۲ برتر را در مقایسه با اجزای منفرد دارد و یک راه‌حل پایدار و کارآمد برای تصفیه آب ارائه می‌دهد. این مطالعه بر سنتز هیبرید زیستی آسکوربیک اسید / چهارچوب فلز-آلی و کاربرد آن در تخریب کاتالیزوری نوری اسید بلو ۹۲ با هدایت پرتو مرئی در حضور H_2O_2 تمرکز دارد. برخلاف روش‌های سنتز مرسوم که اغلب به دماهای بالا، حلال‌های سمی یا فرایندهای انرژی‌بر متکی هستند، این تحقیق از یک روش سنتز سبز پایدار در دمای اتاق با استفاده از آسکوربیک اسید، یک ماده زیستی در دسترس و ارزان، بهره می‌برد. نیاز به مقدار پایین کاتالیزور برای دستیابی به بازده بالای تخریب، هیبرید زیستی مورد نظر را به راه‌حلی مقرون‌به‌صرفه برای اصلاح محیط‌زیست تبدیل کرده است. با ترکیب خواص منحصربه‌فرد MIL-100(Fe) با قابلیت‌های اکسایش-کاهش آسکوربیک اسید و قدرت اکسایش H_2O_2 یک کاتالیزور نوری بسیار کارآمد، قابل بازیابی و سازگار با محیط‌زیست برای حذف رنگزا اسید بلو ۹۲ ایجاد شد. این تحقیق به بررسی سنتز، توصیف و عملکرد کاتالیزور نوری هیبرید زیستی می‌پردازد و سازوکارها و سینتیک‌های اساسی تخریب اسید بلو ۹۲ را

⁴ Ultraviolet⁵ Metal-Organic Framework¹ Acid Blue 92² Advanced Oxidation Processes³ Reactive Oxygen Species

حاصل به مدت ۵ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. پس از آن، محصول جامد با آب و اتانل شسته می‌شود تا هرگونه مواد اولیه یا محصولات جانبی واکنش نداده از بین برود. در نهایت، محصول شسته‌شده در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد (۲۷، ۲۸).

روشن می‌کند. این کار به پیشرفت کاتالیزور نوری مبتنی بر MOF کمک می‌کند و بینش‌هایی را در مورد راهبردهای پایدار برای کاهش آلودگی پساب ناشی از رنگزهای آلی ارائه می‌دهد.

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده

اطلاعات مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۱ خلاصه شده است و ساختار رنگزای آنیونی اسید بلو ۹۲ در شکل ۱ ارائه شده است (۲۶).

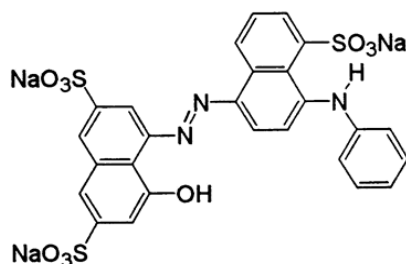
۲-۲- فرایند رنگبری

برای انجام فرایند حذف، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول‌های رنگزای اسید بلو ۹۲ (با غلظت ۸۰-۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر) با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه در حضور (۴-۱ میلی‌گرم) کاتالیزور نوری آسکوربیک اسید / MIL-100(Fe) تحت تابش نور مرئی در دمای اتاق هم‌زده شد. pH محلول‌ها با استفاده از HCl و NaOH بین ۳ تا ۱۰ تنظیم شد. برای جداسازی ذرات کاتالیزور به همراه رنگزا جذب شده، از سانتریفیوژ استفاده شد و نهایتاً با استفاده از طیف‌سنج تک پرتویی میزان تخریب آلاینده تعیین شد.

۳-۲- سنتز مواد

۱-۳-۲- سنتز MIL-100(Fe)

در این سنتز، دو محلول جداگانه تهیه می‌شود. در یک بشر کوچک، ۰/۵۳۲ گرم ۵،۳،۱-تری کربوکسیلیک اسید و ۰/۳ گرم هیدروکسید سدیم در ۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه (DI) حل شد. در ظرف نمونه ۱۰۰ میلی‌لیتری، ۰/۳ گرم کلرید آهن در ۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد. محلول‌ها تا زمانی که شفاف و زلال شوند، هم‌زده شدند. سپس، محلول اول (حاوی ۵،۳،۱-تری کربوکسیلیک اسید و هیدروکسید سدیم) به آرامی به محلول دوم (حاوی کلرید آهن) اضافه شد. مخلوط



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای اسید بلو ۹۲.

Figure 1: The structure of Acid Blue 92.

جدول ۱: اطلاعات مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق.

Table 1: Information on raw materials used in this research.

Name	Molecular Formula	Molecular Weight (g/mol)	Purity	Company
1,3,5-benzenetricarboxylic acid	C ₉ H ₆ O ₆	210.14	≥ 97	Sigma-Aldrich
L-Ascorbic acid	C ₆ H ₈ O ₆	176.124	≥ 99	Sigma-Aldrich
Iron(II) nitrate tetrahydrate	FeCl ₂ ·4H ₂ O	404.00	≥ 99	Merck
Ethyl alcohol	EtOH	46.07	≥ 99.9	Merck
Acid Blue 92	C ₂₆ H ₁₆ N ₃ Na ₃ O ₁₀ S ₃	695.59	95	Sigma-Aldrich
Hydrochloric acid	HCl	36.46	37%	Mojalali
Sodium hydroxide	NaOH	40	Extra	Mojalali

¹ Polyvinylpyrrolidone

جذبی قابل توجهی را در محدوده $1500-1600 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد که به گروه‌های کربوکسیلات لیگاند‌های تری‌مسیک اسید نسبت داده می‌شوند؛ همچنین نوارهایی در محدوده $500-700 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات Fe-O دیده می‌شود که از قله‌های مختص این چهارچوب فلز-آلی به‌شمار می‌روند (۲۷۰، ۲۹۰، ۳۰). طیف فروسرخ آسکوربیک اسید نوار پهنی در حدود $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد که نشان دهنده کشش O-H از گروه‌های هیدروکسیل و ساختار انیدرول است. قله‌های اضافی در حدود $1700-1750 \text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده کشش C=O از حلقه لاکتون است و نوارهای بین $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$ احتمالاً به دلیل کشش C-O و C-C هستند. هیبرید زیستی آسکوربیک اسید / MIL100 ترکیبی از ویژگی‌های MIL-100(Fe) و آسکوربیک اسید را نشان می‌دهد که با یک نوار پهن قابل توجه در ناحیه $3000-3500 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به کشش O-H است که هرچند شدت این قله کمتر از آسکوربیک اسید خالص است (۳۱-۳۳).

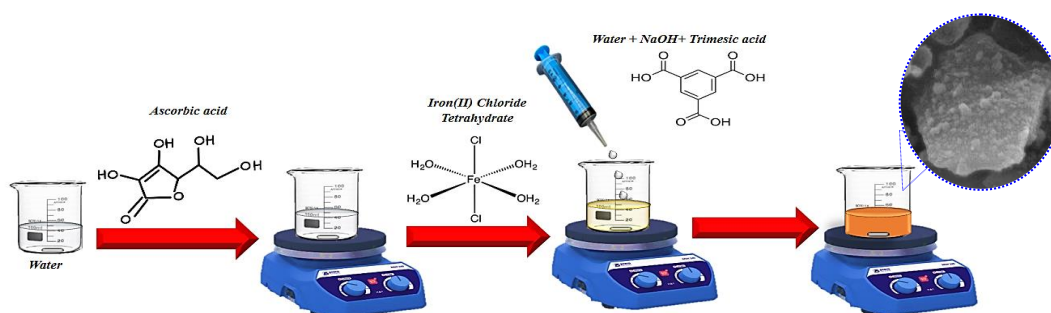
محصول حاصل با آب و اتانل شسته و در دمای 70°C سانتری‌گراد خشک شد. محصولات به ترتیب به صورت آسکوربیک اسید / MIL-100(Fe)، آسکوربیک اسید / MIL-100(Fe)-۲ و آسکوربیک اسید / MIL-100(Fe)-۳ نامگذاری شدند (شکل ۲).

۳- بحث و نتایج

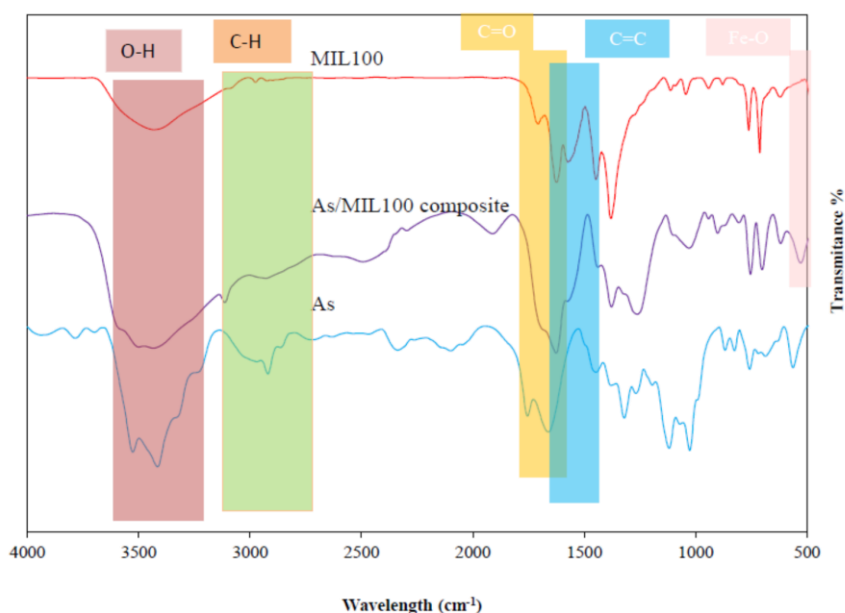
۳-۱- شناسایی مواد

۳-۱-۱- طیف‌سنجی فروسرخ

طیف‌سنجی فروسرخ یک روش تحلیلی ارزشمند برای شناسایی و توصیف ترکیبات شیمیایی بر اساس ارتعاشات مولکولی آنها ارائه می‌دهد و با تشخیص حالت‌های ارتعاشی گروه‌های عاملی، بینش‌هایی در مورد ساختار مولکولی مواد ایجاد می‌کند. در شکل ۳ طیف فروسرخ مواد ارائه شده است همان‌طور که مشاهده می‌شود، طیف فروسرخ MIL-100(Fe) نوارهای



شکل ۲: روش تهیه هیبرید زیستی آسکوربیک اسید / MIL-100(Fe).
Figure 2: Synthesis method of Ascorbic acid/MIL100(Fe) preparation.



شکل ۳: گروه‌های عاملی هیبرید زیستی /MIL-100(Fe) آسکوربیک اسید و مواد تشکیل‌دهنده آن.
Figure 3: Functional groups of Ascorbic acid /MIL-100(Fe) composite and its constituents.

(۰۲۰) در ۲۸،۱۹ درجه قرار دارد (۳۴، ۳۵). داده‌های مربوط به آسکوربیک اسید با شماره فایل (۲۲-۲۲۱-۱۵۳۶) ثبت شده است (۳۶). تولید موفقیت‌آمیز MIL100 را می‌توان به حضور قله‌ها در ۶/۴ درجه مربوط به صفحه (۵۱۱) و ۶/۹ درجه در صفحه (۴۴۰)، ۱۰/۳ درجه در صفحه (۶۶۰)، ۱۱/۱ درجه در صفحه (۴۲۸)، ۱۲/۶ درجه در صفحه (۱۱۰۲) و ۱۵ درجه در صفحه (۰۸۸) نسبت داد (۳۷-۳۹). الگوی شبیه‌سازی شده چارچوب فلز-آلی در شکل ۴ ارائه شده است (۳۳). الگوی XRD قرمز رنگ حضور هر دو ماده در ساختار هیبرید زیستی را نشان می‌دهد. یک قله در ناحیه ۹/۴۷ درجه که احتمالاً ترکیبی از صفحه (۱۰۰) آسکوربیک اسید و (۶۶۰) چارچوب فلز-آلی است که نشان‌دهنده هم‌پوشانی به دلیل موقعیت‌های مشابه ۲ θ این صفحات است که هر دو در هیبرید زیستی قرار گرفتند. قله موجود در ۲۰ درجه ممکن است مربوط به صفحه (۲۰۰) آسکوربیک اسید یا یک صفحه (۴۸۸) باشد، که نشان‌دهنده حفظ هر دو ساختار است. قله در حدود ۲۸ درجه احتمالاً صفحه (۱۰۲) آسکوربیک اسید و صفحه (۹۳۱) MIL-100 است. شدت کاهش یافته قله‌ها و وجود قله‌های کمتر نسبت به مواد اولیه نشان می‌دهد که هیبرید زیستی بلورینگی کمتری دارد، که احتمالاً به دلیل این است که آسکوربیک اسید طی فرایند سنتز در منافذ MIL-100 گنجانده شده است. اما به طور کلی قله‌های زوایای ۱۰، ۲۰ و ۲۸ درجه نشان‌دهنده مشارکت آسکوربیک اسید و MIL-100 هستند که نشان‌دهنده یک ماده هیبرید زیستی است.

وجود قله‌ها در حدود $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ و $500-700\text{ cm}^{-1}$ با ساختار MIL-100(Fe) همسو است، درحالی‌که در ناحیه $1700-1750\text{ cm}^{-1}$ شدت قله‌ها در مقایسه با آسکوربیک اسید خالص کمتر شده، به نظر می‌رسد طیف هیبرید زیستی، شامل برهم‌نهی اجزای منفرد با مقداری پهن‌شدگی یا جابجایی قله‌ها است. به طور کلی، از آنجایی‌که در هیبرید زیستی شدت قله‌های نواحی $\text{C}=\text{O}$ و کربوکسیلات کاهش یافته که این کاهش شدت قله $\text{C}=\text{O}$ در هیبرید زیستی در مقایسه با آسکوربیک اسید خالص ممکن است نشان‌دهنده برهم‌کنش بین حلقه لاکتون آسکوربیک اسید و MOF باشد. قله‌های کربوکسیلات از MIL-100(Fe) باقی می‌مانند که نشان می‌دهد ساختار MOF دست‌نخورده است. در جدول ۲، نوارهای جذبی مشخصه طیف FTIR آسکوربیک اسید، MIL-100 و هیبرید زیستی آنها، ارائه شده است.

۳-۱-۲- آزمون XRD^۱

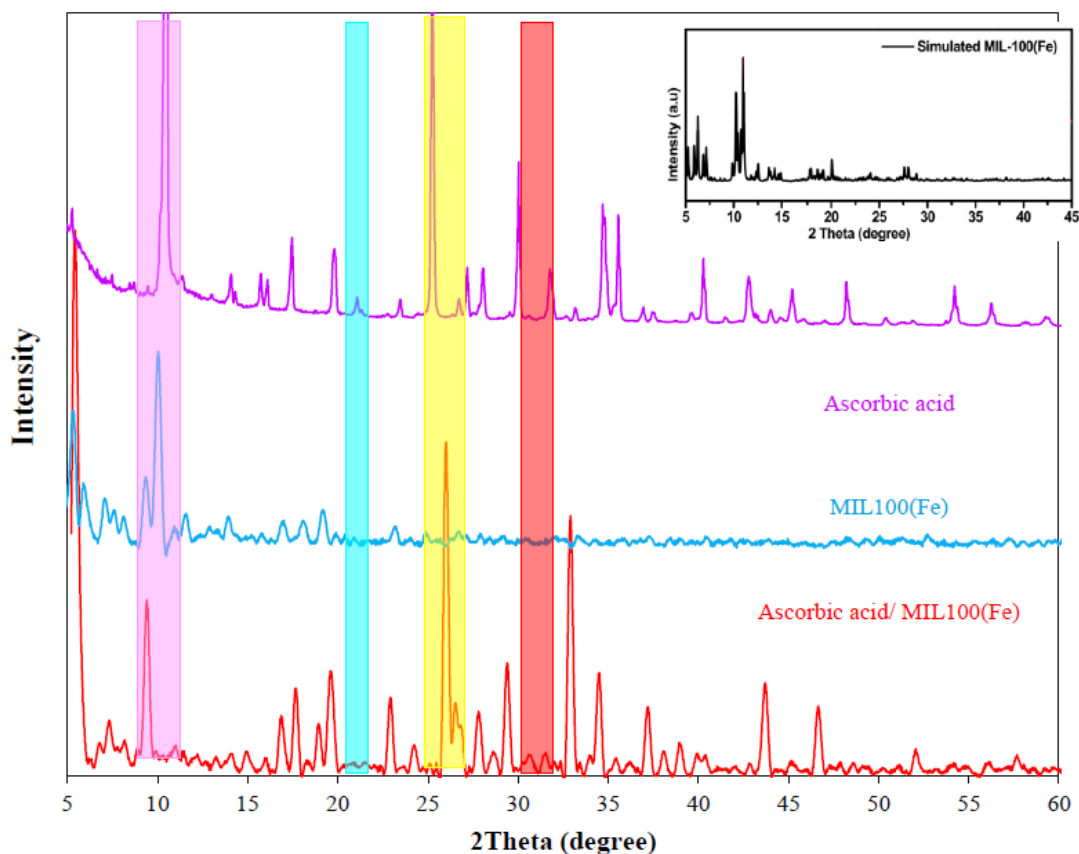
XRD روشی غیر مخرب است که از پرتو ایکس برای بررسی ساختار مواد استفاده می‌کند و بینش‌های مفیدی در مورد ساختار بلوری، شکل، خلوص و برهم‌کنش‌های بین مولکولی آنها ارائه می‌دهد. بر اساس الگوهای XRD آسکوربیک اسید (شکل ۴)، صفحه بلوری (۱۰۰) در ۱۰/۵ درجه، یکی از قوی‌ترین پیک‌ها در الگوی XRD این ترکیب است. صفحه (۱۱۰) در ۱۷/۴ درجه، صفحه (۲۰۰) در ۲۰ درجه، صفحه (۱۰۲) در ۲۸ درجه، و صفحه (۲۱۰) در ۳۱/۶ درجه و صفحه

جدول ۲: نوارهای جذبی مشخصه طیف FTIR آسکوربیک اسید، MIL-100 و آسکوربیک اسید /MIL-100.

Table 2: FTIR characteristic absorption bands of ascorbic acid, MIL-100, and ascorbic acid/MIL-100.

Functional groups	Ascorbic acid	MIL-100	Ascorbic acid /MIL-100
O-H Stretching	3526, 3415	3429	3434, 3452
C-H Stretching	2919	3075, 2971	3110, 3050
C=O Stretching	1753	1704	1707
C=C Stretching	1660	1622	1600
C-O stretching of enolic hydroxyl	1319	-	1376
C-O stretching of alcoholic hydroxyl	1270	-	1261
COO ⁻ stretching(Asymmetric)	-	1573, 1622	1625, 1572
COO ⁻ stretching(Symmetric)	-	1447, 1379	1438
O-H Bending	1118	1112	1111
C-O-C stretching	1025	1043	1028
Out-of-plane C-H bending	-	760	726
Fe-O lattice vibrations	-	481	527

¹ X-ray Diffraction



شکل ۴: الگوی XRD هیبرید زیستی MIL-100(Fe)/آسکوربیک اسید و مواد تشکیل دهنده آن.

Figure 4: XRD pattern of Ascorbic acid/MIL-100(Fe) biohybrid and its components.

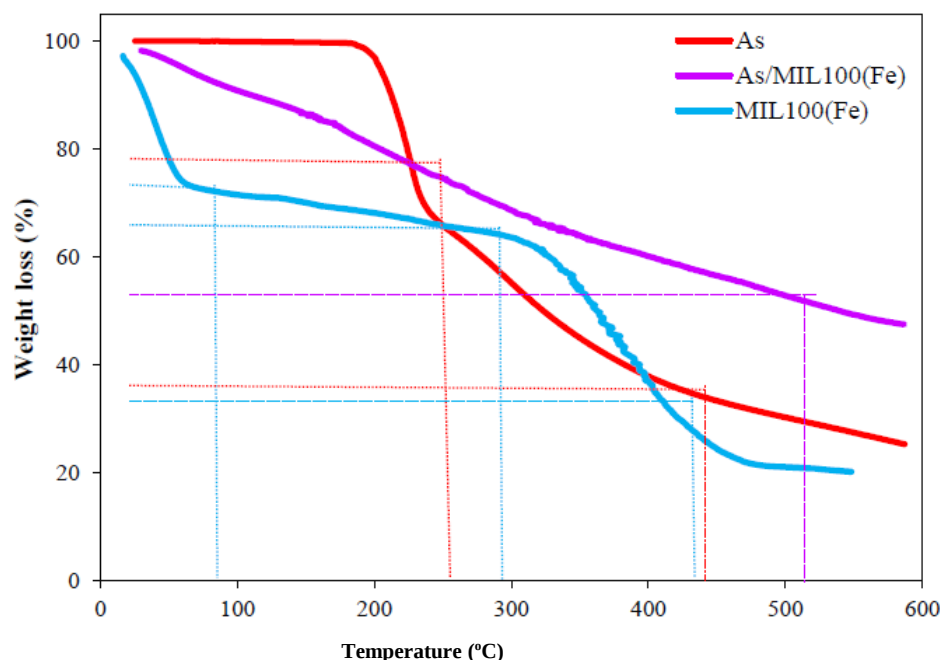
سانتی‌گراد) که در آن کاهش وزن عمده به دلیل تجزیه حرارتی پیونددهنده‌های آلی BTC مشاهده می‌شود. در واقع این منجر به فروپاشی چارچوب MOF می‌شود. این مرحله تا ۴۰ درصد از کاهش وزن را شامل شده است، زیرا جزء آلی قابل توجه است. وزن باقی‌مانده مربوط به اکسید آهن (Fe_2O_3) یا سایر مواد مبتنی بر آهن است (۴۱). در دمای بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد دیگر وزن باقی‌مانده تثبیت شده که این مساله نشان دهنده تشکیل اکسیدهای آهن پایدار از نظر حرارتی است. در منحنی آسکوربیک اسید، در دمای ۱۸۶ درجه سانتی‌گراد کاهش جرم جزئی (حدود ۳ درصد) به دلیل تبخیر رطوبت رخ داده است. کاهش جرم در ناحیه ۱۹۰ تا ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد، به دلیل شروع تجزیه با کاهش جرم تدریجی است. در ۲۴۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد یک کاهش جرم شدید (حدود ۶۰ درصد)، مربوط به تجزیه عمده ساختار آسکوربیک اسید رخ می‌دهد (۴۲).

MIL-100(Fe) یک چارچوب فلز-آلی بر پایه‌ی آهن (III) و تری‌میزیک اسید (بنزن-۱،۳،۵-تری‌کربوکسیلیک اسید) است که پایداری حرارتی بالا و ساختار متخلخل دارد و می‌تواند مولکول‌هایی مثل آسکوربیک اسید را در خود جای دهد.

۳-۱-۳- آزمون وزن‌سنجی حرارتی (TGA)

آزمون وزن‌سنجی حرارتی، روشی برای سنجش تغییر وزن یک ماده به عنوان تابعی از دما یا زمان در اتمسفر کنترل‌شده است (شکل ۵). ساختار MIL-100(Fe) متخلخل که از خوشه‌های هشت‌وجهی آهن (III) و اتصال‌دهنده‌های BTC تشکیل شده، اغلب حاوی مولکول‌های مهمان (مانند آب، باقیمانده‌های حلال مانند و یا BTC واکنش نداده) است که در منافذ گیر کرده اند و بر مشخصات TGA تأثیر می‌گذارند. منحنی چارچوب فلز-آلی به چند ناحیه دسته‌بندی شد. ناحیه دمای پایین (زیر دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد) که در آن کاهش وزن ۲۰ درصدی به دلیل تبخیر آب جذب‌شده فیزیکی، مولکول‌های حلال و یا سایر مولکول‌های به دام افتاده در منافذ چارچوب فلز-آلی مشاهده می‌شود. ناحیه میانی (حدود ۳۲۰ درجه سانتی‌گراد) که در آن مولکول‌های آب یا گروه‌های هیدروکسیل متصل به جایگاه‌های آهن بودند تخریب می‌شوند و تجزیه جزئی پیونددهنده‌های آلی (BTC) ممکن است آغاز شود، به خصوص اگر BTC واکنش نداده وجود داشته باشد. این مرحله اغلب کوچک است، اینجا کمتر از ۱۰ درصد کاهش وزن مشاهده شد. ناحیه دمای بالا (حدود ۳۵۰ تا ۵۰۰ درجه

¹ Thermogravimetric Analysis



شکل ۵: آزمون وزن‌سنجی حرارتی هیبرید زیستی MIL-100(Fe)/آسکوربیک اسید و مواد تشکیل دهنده آن.

Figure 5: TGA analysis of Ascorbic acid/MIL-100(Fe) biohybrid and its components.

کمتری تولید کنند. همچنین، برهم‌کنش‌هایی مثل پیوند هیدروژنی یا هماهنگی با مراکز آهن یا لیگاندهای آلی می‌توانند آسکوربیک اسید را پایدارتر کرده و دمای تجزیه‌اش را به محدوده‌ی بالاتری منتقل کنند. شیب تدریجی‌تر منحنی TGA هیبرید زیستی نشان می‌دهد که تجزیه آسکوربیک اسید به دلیل ادغام آن در MOF، کند شده یا در محدوده دمایی وسیع‌تری توزیع می‌شود. تجزیه اصلی در محدود ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد شامل کاهش جرم قابل توجه است، که احتمالاً شامل تجزیه ترکیبی آسکوربیک اسید باقی مانده و پیونددهنده‌های آلی (اسید تری‌مسیک) MIL-100(Fe) است. کاهش جرم این هیبرید زیستی نسبت به MIL-100(Fe) به تنهایی بارزتر است، اما نسبت به آسکوربیک اسید خالص شدت کمتری دارد. در واقع برهم‌کنش بین آسکوربیک اسید و MIL-100(Fe) ممکن است منجر به مسیر تجزیه متفاوتی شود که اثر هم‌افزایی ایجاد کند و به طور بالقوه کمپلکس‌های زغال یا واسطه‌ای تشکیل دهد که بر مشخصات کاهش جرم تأثیر می‌گذارند. نهایتاً در محدود ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد منحنی مسطح می‌شود و جرم باقیمانده به جز معدنی هیبرید زیستی، عمدتاً اکسیدهای آهن مثلاً (Fe₂O₃) که پس از تجزیه کامل اجزای آلی (پیونددهنده‌های آسکوربیک اسید و اسید تری‌مسیک) تشکیل شده‌اند، مربوط می‌شود.

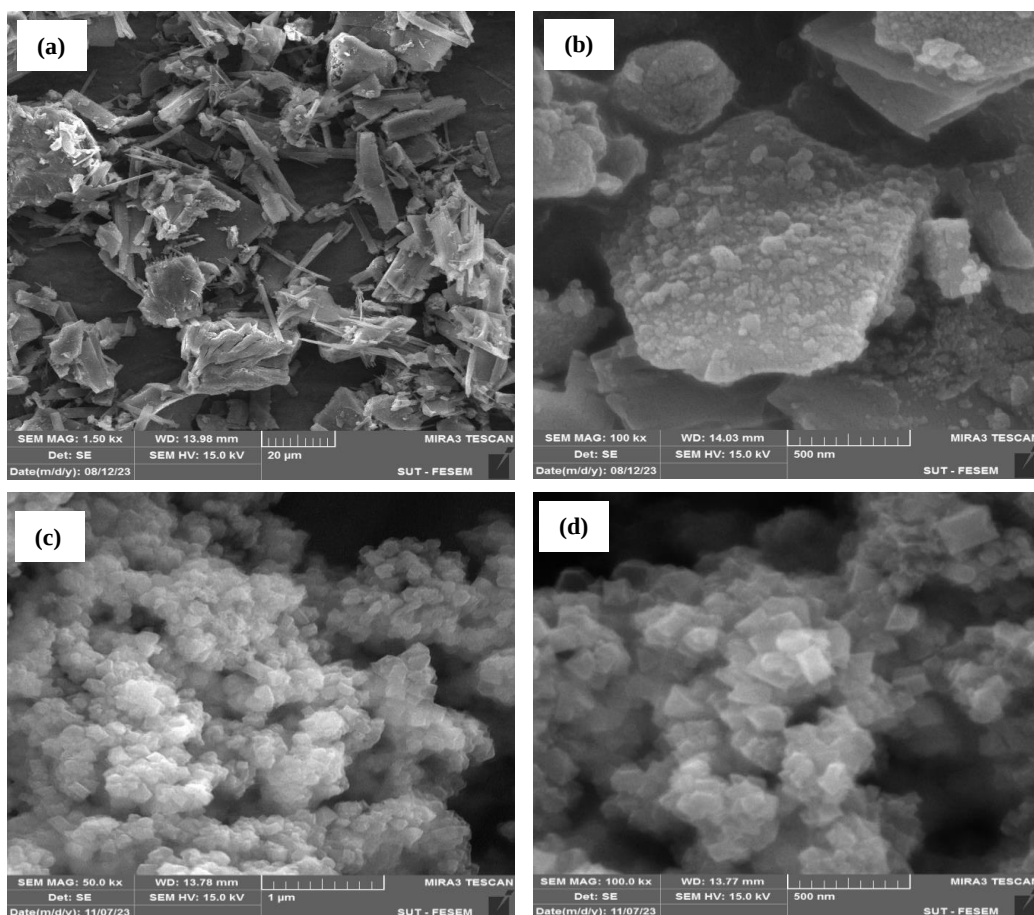
منحنی TGA هیبرید زیستی (خط بنفش) ترکیبی از رفتار حرارتی آسکوربیک اسید (خط قرمز) و MIL-100(Fe) (خط آبی) را نشان می‌دهد که بر اثر برهم‌کنش این دو در ساختار هیبرید زیستی تغییر پیدا کرده است. این منحنی یک کاهش جرم چندمرحله‌ای دارد که با یک ماده هیبرید زیستی شامل یک جز آلی (آسکوربیک اسید) و یک MOF (MIL-100(Fe)) همخوانی دارد. از نظر رفتار کاهش جرم، منحنی بنفش بین دو منحنی قرمز و آبی قرار می‌گیرد که نشان می‌دهد پایداری حرارتی و تجزیه‌ی آسکوربیک اسید تحت تأثیر قرارگیری در MIL-100(Fe) قرار گرفته است.

کاهش جرم اولیه جزئی (حدود ۱۰ درصد یا کمتر) احتمالاً به خاطر حذف آب جذب‌شده یا رطوبت است؛ زیرا هر دو ماده آب‌دوست هستند، آسکوربیک اسید رطوبت‌پذیر است و MIL-100(Fe) به دلیل تخلخل بالا می‌تواند آب را در خود نگه دارد. در بازه ۱۵۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، یک کاهش جرم تدریجی و متوسط (حدود ۳۰ درصد از کل کاهش جرم) دیده می‌شود که احتمالاً به تجزیه آسکوربیک اسید درون هیبرید زیستی مربوط است. آسکوربیک اسید خالص معمولاً از ۱۹۰ تا ۲۲۰ درجه شروع به تجزیه می‌کند و بین ۲۲۰ تا ۳۵۰ درجه کاهش جرم شدیدی دارد (همان‌طور که در منحنی قرمز مشخص است). اما در هیبرید زیستی، دمای تجزیه ممکن است به دلایلی مثل اثر کپسول‌سازی تغییر کند؛ مثلاً منافذ MOF می‌توانند آسکوربیک اسید را محدود کنند و تجزیه‌اش را به تأخیر بیندازند یا محصولات فرار

برای هیبرید زیستی است. در واقع، MIL-100 به عنوان یک تکیه‌گاه عمل می‌کند، در حالی که آسکوربیک اسید ویژگی‌های سطحی را اضافه می‌کند که می‌تواند واکنش‌پذیری یا عامل‌دار شدن را بهبود بخشد. انتظار می‌رود مقداری پوشش جزئی و تجمع ایجاد شود زیرا آسکوربیک اسید دارای گروه‌های هیدروکسیل متعددی است که می‌توانند با مکان‌های فلزی MIL-100 پیوند هیدروژنی برقرار کنند یا با آنها هماهنگ شوند و باعث تشکیل خوشه‌های کوچک شوند. ساختارهای مشابه در سایر هیبریدهای زیستی آسکوربیک اسید دیده می‌شود (۳۴، ۳۶). تغییر از اشکال چندوجهی صاف MIL-100 خالص به اشکال خشن و تزئین شده با ذرات در هیبرید زیستی دقیقاً همان چیزی است که پس از بارگذاری یا عامل‌دار کردن با یک افزودنی مولکولی یا نانومقیاس قابل انتظار می‌باشد.

۳-۱-۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر مشاهده شده در شکل ۶ مربوط به مواد سنتز شده در این تحقیق است. در شکل‌های (a, b) ۶ بلورهای چندوجهی خوش ساختار (اغلب هشت‌وجهی کوتاه‌شده) که مشخصه ساختارهای MIL-100 سنتز شده در شرایط کنترل شده است. یکنواختی در شکل و اندازه نشان دهنده یک سنتز موفق و نسبتاً خالص بدون تجمع مواد بی‌شکل است. سطح صاف به نظر می‌رسد، که برای بلورهای MOF اولیه قبل از هرگونه اصلاح معمول است (۴۳، ۴۴). در تصویر هیبرید سنتز شده، شکل بزرگ بلور MIL-100 هنوز قابل مشاهده است اما با سطحی ناهموارتر دیده می‌شود. زبری از رسوبات کوچک نانوذرات مانند، روی سطح ناشی می‌شود. احتمالاً مولکول‌های آسکوربیک بلورهای MIL-100 را پوشانده با تزئین کرده‌اند. این شکل تزئین شده، انتظاری منطقی

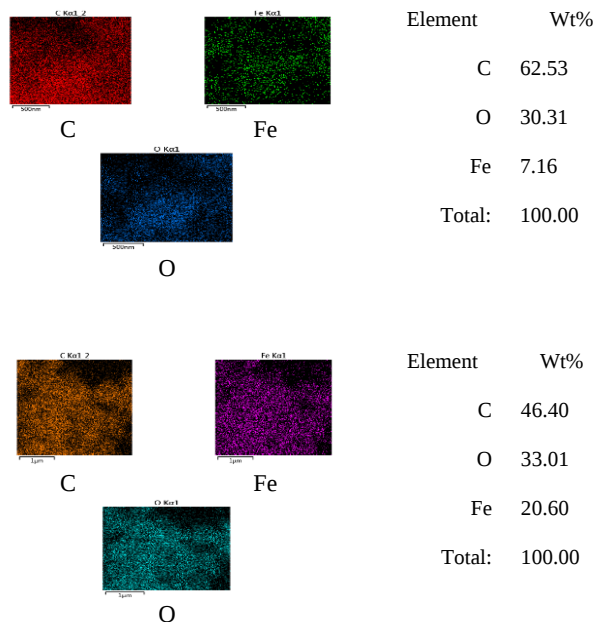
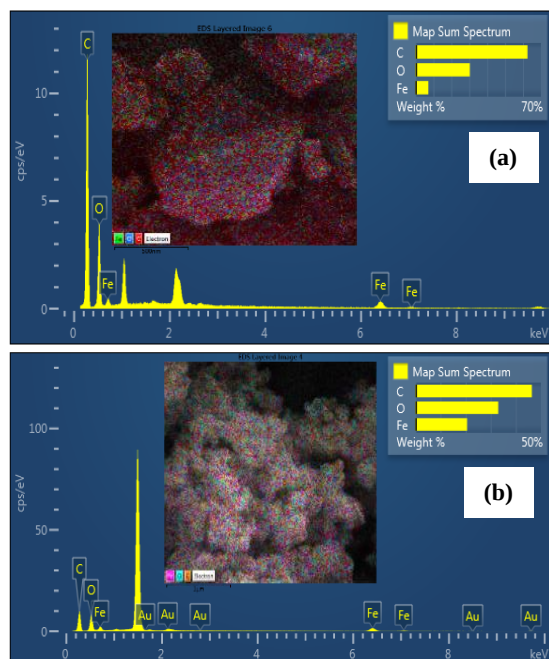


شکل ۶: تصاویر SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی) محصولات (a, b) و بایو هیبرید آسکوربیک اسید / MIL-100، MIL100(Fe).
 Figure 6: Scanning electron microscope images (SEM) of (a, b) products, and (c, d) ascorbic acid / MIL100, MIL100(Fe).

¹ Scanning electron microscope

اسید / MIL-100 میزان اکسیژن و کربن به دلیل وجود آسکوربیک اسید به مراتب بیشتر از نمونه خالص چارچوب فلز-آلی (MIL100(Fe) است (شکل ۷).

۳-۱-۵- شناسایی عناصر تشکیل دهنده نمونه‌ها MAP&EDS
بررسی عناصر مواد سنتز شده و مقدار آنها با استفاده از EDS&MAP انجام شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در هیبرید زیستی آسکوربیک



شکل ۷: تجزیه و تحلیل EDX و MAP محصولات سنتز شده (a) هیبرید زیستی آسکوربیک اسید / MIL-100 و (b) MIL100(Fe).

Figure 7: EDX and MAP analysis of synthesized products (a) Ascorbic acid / MIL100, and (b) MIL100(Fe).

۳-۲-۲- تأثیر غلظت اسید بلو ۹۲ بر عملکرد کاتالیزوری

نوری

تخریب آلاینده اسید بلو ۹۲ با استفاده از هیبرید زیستی بهینه در شرایط عملیاتی مختلف بررسی شد. برای بررسی تأثیر غلظت آلاینده، محلول‌هایی با غلظت‌های بین ۸۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه و در شرایط ثابت عوامل مؤثر، از جمله مقدار H_2O_2 ، زمان تابش نور و محتوای کاتالیزور نوری، قرار داده شد تا تأثیر آن بر فرایند تخریب ارزیابی شود (شکل ۹). همان‌طور که پیش‌بینی شد، افزایش غلظت آلاینده منجر به کاهش بازده تخریب کاتالیزوری نوری شد. از یک سو، چون در غلظت‌های بالاتر آلاینده، تعداد مولکول‌های آلاینده از سطح کاتالیزور نوری موجود در معرض تابش بیشتر می‌شود. در نتیجه، تولید رادیکال‌های فعال مؤثر به طور نامتناسبی نسبت به آلاینده کمتر می‌شود و منجر به کاهش نرخ تخریب می‌شود. از سوی دیگر، افزایش غلظت آلاینده، عمق نفوذ فوتون‌ها را به محلول کاهش می‌دهد. فوتون‌ها ممکن است مسیر بیشتری جهت برخورد با کاتالیزور نوری طی کنند.

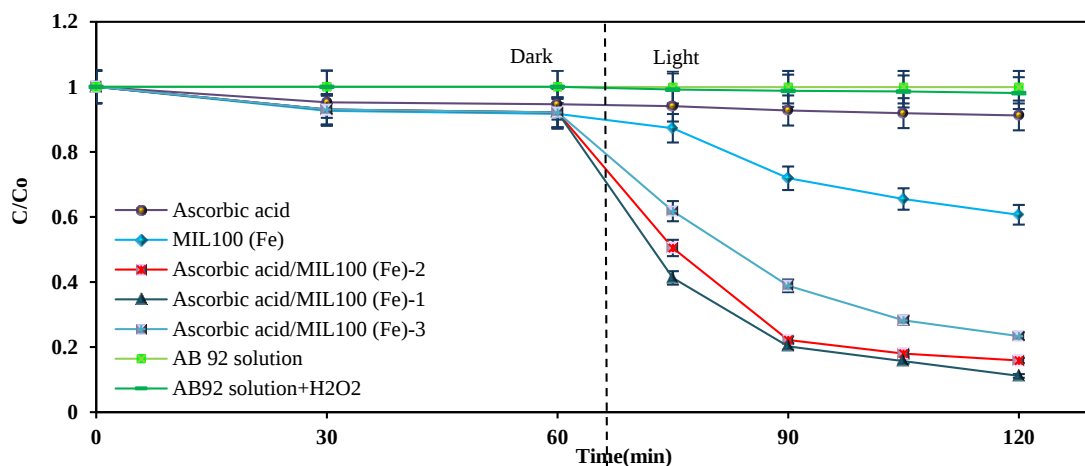
۳-۲-۲- حذف آلاینده

۳-۲-۱- تأثیر نسبت وزنی اجزا تشکیل دهنده بر میزان

تخریب کاتالیزور نوری رنگزا

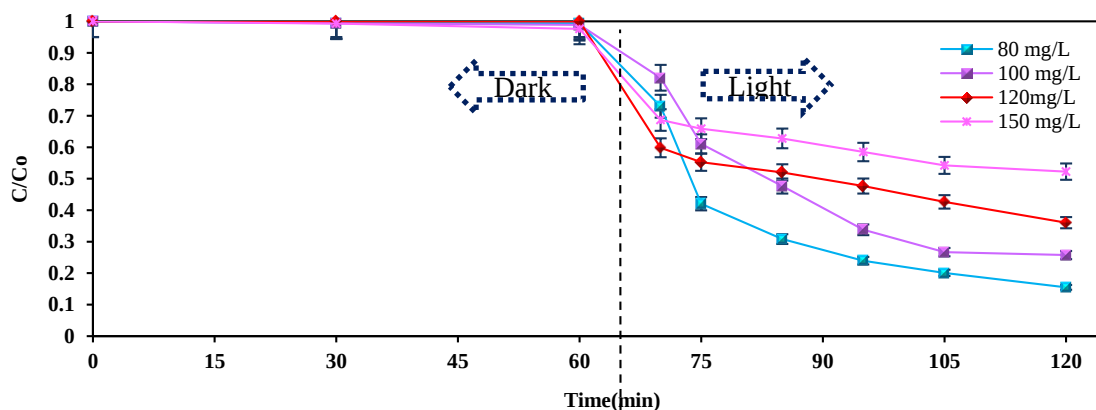
میزان تخریب کاتالیزور نوری آلاینده اسید بلو ۹۲ برای هیبریدهای زیستی سنتز شده با نسبت‌های متفاوت آسکوربیک اسید نسبت به MIL100(Fe) مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸). نتایج نشان دهنده افزایش میزان تخریب با کاهش محتوای آسکوربیک اسید در هیبرید زیستی است به طوری که پس از ۱۲۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی بودن، میزان تخریب کاتالیزور نوری MIL100(Fe) خالص ۳۹ درصد بود. این درحالی‌است که میزان تخریب کاتالیزور نوری به صورت آسکوربیک اسید / MIL-100(Fe)-1، آسکوربیک اسید / MIL-100(Fe)-2 و آسکوربیک اسید / MIL-100(Fe)-3 به ۸۷، ۸۰ و ۶۴ درصد رسید. همچنین میزان تخریب رنگزا اسید بلو ۹۲ در معرض نور مرئی بسیار ناچیز بود به طوری که در حضور پراکسید هیدروژن هیدروژن به ۲ درصد رسید (۴۵).

¹ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy



شکل ۸: عملکرد هیبریدهای زیستی آسکوربیک اسید / MIL-100(Fe) در غلظت های ۷۰ میلی گرم بر لیتر، ۳ میلی گرم کاتالیست در ۱۰۰ میلی لیتر محلول آلاینده اسید بلو ۹۲، در تابش نور مرئی و با حضور ۲۰ μL پراکسید هیدروژن.

Figure 8: The performance of Ascorbic acid/MIL-100(Fe) bio-hybrids at concentrations of 70 mg/L, 3 mg catalyst in 100 mL of Acid Blue 92 solution, under visible light irradiation and with 20 μL H_2O_2 .



شکل ۹: بررسی عملکرد هیبرید زیستی آسکوربیک اسید / MIL-100 (Fe) بهینه در ۱۰۰ میلی لیتر از غلظت های مختلف آلاینده اسید بلو ۹۲ با مقدار ۴ میلی گرم کاتالیزور نوری تحت تابش نور مرئی و حضور ۲۰ μL پراکسید هیدروژن

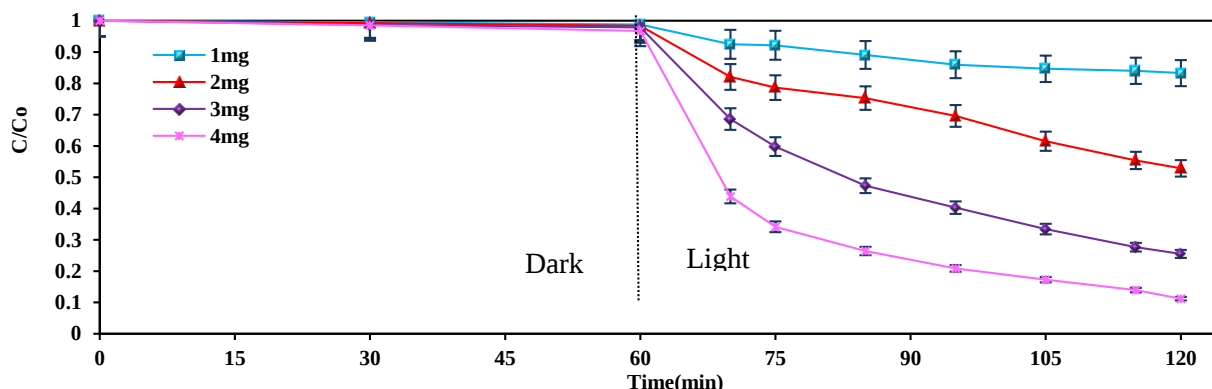
Figure 9: Investigating the performance of the optimal ascorbic acid/MIL-100(Fe) biohybrid in 100 mL of different concentrations of acid blue 92 pollutant with 4 mg of photocatalyst under visible light irradiation and the presence of 20 μL of hydrogen peroxide.

برای سایر عوامل مؤثر در واکنش تخریب انجام شد (شکل ۱۰). نتایج نشان داد که افزایش مقدار کاتالیزور نوری منجر به بهبود سرعت تخریب آلاینده می شود. این افزایش را می توان به افزایش دسترسی به سطح کاتالیزور برای برخورد موثرتر آلاینده با آن و افزایش مکان های فعال موجود در سطح آن نسبت داد، که جذب فوتون و آلاینده را تسهیل می کند. افزایش جذب فوتون منجر به تولید بیشتر جفت های الکترون-حفره و در نتیجه تولید بیشتر رادیکال های فعال مؤثر در تخریب می شود که در نهایت روند صعودی تخریب آلاینده را به دنبال دارد. علاوه بر این، بررسی جامعی در مورد سینتیک تخریب آلاینده با استفاده از هیبرید زیستی سنتز شده در مقادیر مختلف کاتالیزور انجام شد.

این به نوبه خود، تولید جفت های الکترون-حفره را که برای تولید رادیکال های فعال ضروری هستند، کاهش می دهد. در نتیجه، کاهش تولید این رادیکال ها، توانایی آنها را در واکنش مؤثر و تجزیه مولکول های آلاینده کاهش می دهد. به طور خاص، افزایش غلظت آلاینده از ۸۰ به ۱۵۰ میلی گرم در لیتر منجر به کاهش نرخ تخریب اسید بلو ۹۲ از ۸۴ به ۴۸ درصد شد (۴۶، ۴۷).

۳-۲-۳- تأثیر مقدار کاتالیزور نوری

برای بررسی تأثیر افزایش مقدار کاتالیزور نوری آسکوربیک اسید / MIL-100 (Fe) بر تخریب رنگزا اسید بلو ۹۲، یک سری از آزمایش ها با استفاده از مقادیر مختلف کاتالیزور نوری بهینه با حفظ شرایط ثابت



شکل ۱۰: بررسی عملکرد هیبرید زیستی آسکوربیک اسید / MIL-100 (Fe) بهینه در ۱۰۰ میلی لیتر از غلظت ۷۰ میلی گرم بر لیتر آلاینده اسید بلو ۹۲ با مقادیر مختلف کاتالیزور نوری در تابش نور مرئی و حضور ۲۰ μL پراکسید هیدروژن.

Figure 10: Investigating the performance of the optimal ascorbic acid/MIL-100 (Fe) biohybrid in 100 mL of 80 mg/L concentration of Acid Blue 92 pollutant with different amounts of photocatalyst under visible light irradiation and the presence of 20 μL hydrogen peroxide.

آسکوربیک اسید می باشد که بار سطحی کاتالیست را تغییر داده و توانایی آن را در جذب رنگزا آنیونی اسید بلو ۹۲ کاهش می دهد. علاوه بر این، تولید گونه های فعال ممکن است به دلیل یون های H^+ بیش از حد که با رنگزا برای مکان های فعال رقابت می کنند یا فرایندهای اکسایش-کاهش را مهار می کنند، سرکوب شود. در $\text{pH} = 5$ عملکرد به طور قابل توجهی افزایش می یابد و به بهینه می رسد که تقریباً ۹۰ درصد است. این مساله نشان دهنده تعادل بهینه است که در آن بار سطحی کاتالیزور برای جذب رنگزا آنیونی اسید بلو ۹۲ مطلوب تر می شود. آسکوربیک اسید ممکن است انتقال الکترون را افزایش دهد یا به عنوان یک عامل کاهنده عمل کند و تولید گونه های فعال را افزایش دهد. چارچوب فلز-آلی احتمالاً یکپارچگی ساختاری و فعالیت کاتالیزوری را در این pH ملایم اسیدی حفظ می کند و این با محدوده عملکرد طبیعی هیبرید زیستی آسکوربیک اسید / MIL همسو است.

در $\text{pH} = 7$ ، تخریب رنگزا اسید آبی همچنان بالا و نزدیک به ۸۲ درصد است. در $\text{pH} = 10$ ، عملکرد به شدت به حدود ۲۰ درصد تخریب کاهش می یابد. این کاهش را می توان به پروتون زدایی چارچوب فلز-آلی یا آسکوربیک اسید نسبت داد که منجر به بار سطحی منفی می شود و رنگزا آنیونی اسید بلو ۹۲ را دفع می کند. علاوه بر این، غلظت های بالای OH^- ممکن است تولید گونه های فعال را در فرایند کاتالیزوری نوری خاموش کند یا پتانسیل اکسایش-کاهش را تغییر دهد و اثربخشی کاتالیزور را کاهش دهد. این بررسی نشان می دهد که بازده کاتالیزوری نوری هیبرید زیستی آسکوربیک اسید / MIL-100(Fe) در شرایط خنثی تا کمی اسیدی در $\text{pH} = 5-7$ بهینه است و حداکثر عملکرد آن نزدیک به $\text{pH} = 5$ رخ می دهد. بازده پایین تر در $\text{pH} = 3$ و در $\text{pH} = 10$ ممکن است به دلیل تغییرات در بار سطحی هیبرید زیستی، پایداری یا تولید گونه های واکنش پذیر در شرایط بسیار اسیدی یا بازی باشد.

ثابت های سینتیکی به دست آمده از معادلات مربوطه در جدول ارائه شده اند. قابل ذکر است که داده ها، همبستگی قوی بین تخریب آلاینده و سینتیک مرتبه دوم را نشان می دهد (۲۸، ۲۷).

۳-۲-۴- سینتیک واکنش کاتالیزوری نوری

یک تجزیه و تحلیل سینتیکی جامع برای درک بهتر فرایند تخریب AB92 با استفاده از کاتالیزور نوری هیبرید زیستی آسکوربیک اسید / MIL-100 (Fe) در مقادیر مختلف انجام شد. نمودارهای غلظت - زمان (مرتبه صفر)، C/C_0 به زمان (مرتبه اول) و $(1/C) - (1/C_0)$ به زمان (مرتبه دوم) در ادامه در (شکل ۱۱) ارائه شده اند. همچنین در جدول ۳ نتایج این تحقیق آورده شده است. همان طور که مشاهده می کنید سینتیک تخریب از یک مدل سینتیکی مرتبه دوم پیروی می کند، که نشان می دهد سرعت واکنش به غلظت آلاینده و گونه های فعال تولید شده توسط کاتالیزور نوری بستگی دارد. ثابت های سینتیکی، که از معادلات سرعت مربوطه مشتق شده اند، نشان دهنده همبستگی قوی بین نرخ های تخریب و مدل سینتیکی مرتبه دوم است. بنابراین سازوکار واکنش شامل برهمکنش های بین آلاینده و گونه های فعال روی سطح کاتالیزور است. این همبستگی، کارایی کاتالیزور نوری هیبرید زیستی را برجسته می کند و اهمیت بهینه سازی مقدار کاتالیزور را برای به حداکثر رساندن عملکرد تخریب نشان می دهد (۵۰-۴۸).

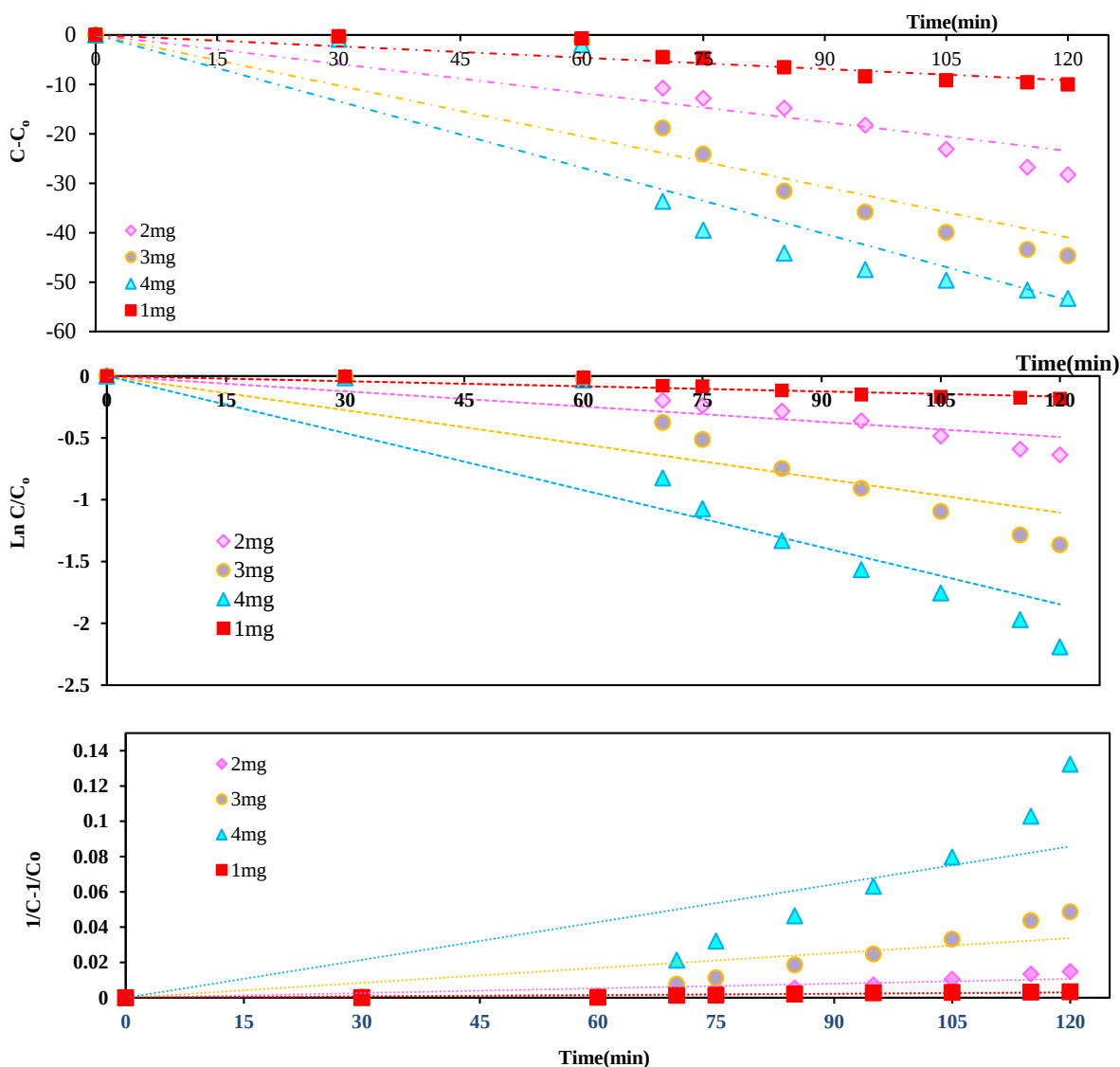
۳-۲-۵- تاثیر pH بر تخریب کاتالیزوری نوری

تاثیر pH بر فرایند کاتالیزوری نوری حذف آلاینده رنگزا اسید بلو ۹۲ بررسی شد (شکل ۱۲). قابل مشاهده است که در $\text{pH} = 3$ عملکرد متوسط است، حدود ۳۳ درصد تخریب آلاینده مشاهده شده است. این بازده ممکن است ناشی از پروتون دار شدن چارچوب فلز-آلی یا جزء

جدول ۳: اطلاعات سینتیکی هیبرید زیستی آسکوربیک اسید / MIL-100 (Fe).

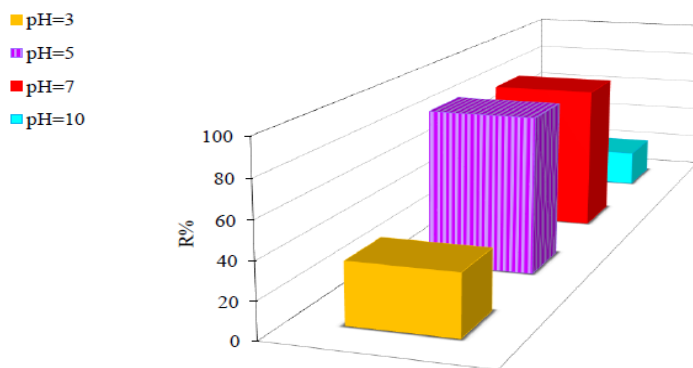
Table 3: Kinetic data of GQD/MIL101 binary composite and pure MIL101.

Photocatalyst	Dose	Zero-order		First-order		Second-order	
		$C - C_0 = -k_0t$		$\ln(C/C_0) = k_1t$		$(1/C) - (1/C_0) = k_2t$	
		k_0 (mg/min L)	R^2	k_1 (1/min)	R^2	k_2 (L/mg min)	R^2
Ascorbic acid/ MIL-100 (Fe)	1	0.047	0.9181	0.0055	0.8696	2E-05	0.9649
	2	0.2108	0.8994	0.0069	0.9525	0.0001	0.9855
	3	0.4344	0.6218	0.009	0.9556	0.0002	0.9278
	4	0.1222	0.9415	0.0081	0.9517	0.0002	0.9718



شکل ۱۱: نمودارهای سینتیک هیبرید زیستی آسکوربیک اسید / MIL-100 (Fe)، در ۱۰۰ میلی لیتر از غلظت ۷۰ میلی گرم بر لیتر آلاینده اسید بلو ۹۲ با مقادیر مختلف کاتالیزور نوری در تابش نور مرئی و حضور ۲۰ μL پراکسید هیدروژن.

Figure 11: Kinetic profiles of the Ascorbic acid/MIL-100(Fe) biohybrid (in 100 mL of a 70 mg/L solution of Acid Blue 92 contaminant, using various photocatalyst loadings under visible light irradiation in the presence of 20 μL of hydrogen peroxide H_2O_2).



شکل ۱۲: تاثیر pH بر عملکرد کاتالیزور نوری هیبرید زیستی آسکوربیک اسید / MIL-100 (Fe).

Figure 12: Effect of pH on the photocatalytic performance of ascorbic acid/MIL-100 (Fe) biohybrid.

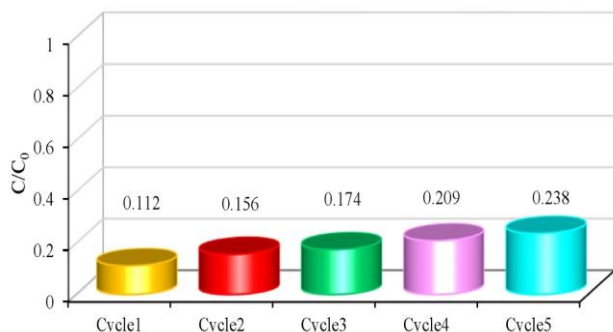
۵۰ درصدی در فرایند تخریب آلاینده شد، در حالی که افزودن متانل منجر به کاهش ۳۳ درصدی شد. این یافته‌ها نشان می‌دهد که هر دو گونه $\text{OH}^\bullet$ و h^+ نقش حیاتی در مسیر تخریب کاتالیزوری نوری اسید بلو ۹۲ با استفاده از این کاتالیزور نوری هیبرید زیستی دارند (۵۳، ۵۴).

۳-۲-۸- سازوکار پیشنهادی جهت فرایند کاتالیزوری نوری

MIL-100(Fe)، یک چارچوب فلزی-آلی (MOF) با مراکز Fe^{3+} است که نور مرئی را جذب می‌کند، الکترون‌ها را از نوار ظرفیت (VB) خود به نوار رسانش (CB) تحریک می‌کند و جفت‌های الکترون-حفره تولید می‌کند (واکنش ۱).



الکترون‌های موجود در CB مربوط به MIL-100(Fe) ممکن است H_2O_2 یا اکسیژن (در صورت وجود) را کاهش داده و گونه‌های فعال اکسیژن مانند رادیکال‌های سوپراکسید ($\text{O}_2^{\bullet-}$) را تشکیل دهند (واکنش ۲ و ۳).



شکل ۱۳: بازیابی هیبرید زیستی آسکوربیک اسید / MIL-100 (Fe) پس از پنج چرخه.

Figure 13: Recycling of Ascorbic acid/MIL100(Fe) bio-hybrid after 5 cycle.

۳-۲-۶- بازیابی

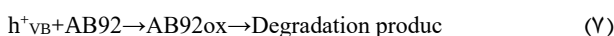
بازیابی یک کاتالیزور نوری برای تخریب آلاینده‌های آب شامل بازیابی و استفاده مجدد از مواد پس از هر چرخه واکنش است. این فرایند با کاهش نیاز به سنتز کاتالیزور جدید، مقرون به صرفه بودن را افزایش می‌دهد و با به حداقل رساندن استفاده از منابع و تولید زباله، پایداری محیط زیست را ارتقا می‌دهد. همچنین بازیابی، مواد ارزشمند را حفظ می‌کند و از مدیریت پایدار منابع پشتیبانی می‌کند و کارایی فرایند را برای کاربردهای تصفیه آب مقیاس پذیر بهبود می‌بخشد. یک کاتالیزور نوری قابل بازیابی، عملکرد تخریب ثابتی را در طول چندین چرخه حفظ می‌کند. پایداری آن، دوام را در شرایط سخت تضمین می‌کند و آن را برای استفاده عملی ایده آل می‌سازد. بازیابی با جلوگیری از باقی ماندن بقایای کاتالیزور در آب تصفیه شده، خطرات آلودگی ثانویه را کاهش می‌دهد. این امر با اصول شیمی سبز همسو است و مزایای زیست محیطی تصفیه آب را افزایش می‌دهد (۵۲، ۵۱). همان طور که در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود، هیبرید زیستی آسکوربیک اسید / MIL-100 (Fe) سنتز شده حتی پس از ۵ چرخه همچنان قابلیت تخریبی خود را جهت حذف آلاینده رنگزا حفظ کرده است.

۳-۲-۷- تعیین گونه‌های فعال فرایند کاتالیزوری نوری

تخریب کاتالیزوری نوری اسید بلو ۹۲ شامل تولید چندین گونه فعال است، که یک یا چند گونه نقش غالب را در فرایند تخریب آلاینده ایفا می‌کنند. برای بررسی سهم گونه‌های فعال خاص در تخریب اسید بلو ۹۲ توسط هیبرید زیستی، آزمایش‌های به دام انداختن گونه‌های فعال با استفاده از ایزوپروپیل الکل و متانل به عنوان جاذب انجام شد. در این آزمایش‌ها، محلول‌های ۱ مولار از هر جاذب به ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۷۰ میلی گرم در لیتر اسید بلو ۹۲، که حاوی ۳ میلی گرم کاتالیزور نوری در pH نرمال بود، پراکسید هیدروژن در معرض نور مرئی اضافه شد. نتایج که در شکل ۱۴ نشان داده شده است، کاهش قابل توجهی در بازده تخریب اسید بلو ۹۲ در حضور ایزوپروپیل الکل و متانل را نشان داد. این مشاهده اهمیت رادیکال‌های هیدروکسیل $\text{OH}^\bullet$ و حفره h^+ را در تخریب آلاینده رنگزا برجسته می‌کند. به طور خاص، افزودن ایزوپروپیل الکل منجر به کاهش

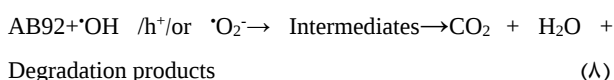
این توجیه با آزمایش انجام شده جهت تعیین گونه های فعال فرایند کاتالیزوری نوری مطابقت دارد، در آن آزمایش رادیکال های $\bullet\text{OH}$ به عنوان گونه های فعال اولیه تعیین شدند.

حفره های تولید شده توسط نور (h^+) در VB MIL-100(Fe) مستقیماً AB92 را اکسید می کنند یا با آب واکنش می دهند تا رادیکال های $\bullet\text{OH}$ اضافی تولید کنند (واکنش ۶ و ۷).

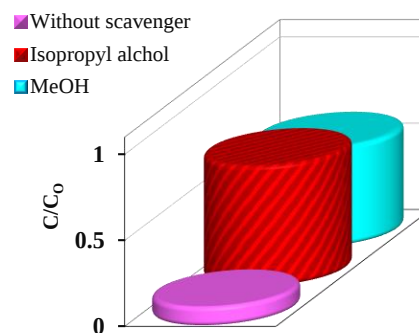


آزمایش انجام شده جهت تعیین گونه های فعال تأیید می کند که حفره ها دومین گونه مؤثر هستند.

نهایتاً رادیکال های $\bullet\text{OH}$ و حفره های تولید شده به مولکول اسید بلو ۹۲ حمله می کنند و پیوندهای آزورنگ ساز و حلقه های آروماتیک آن را می شکنند و منجر به رنگ زدایی می شود (واکنش ۸) (۵۷-۵۵).



در شکل ۱۵ شمایی از سازوکار پیشنهادی ارائه شده است. جدول ۴، عملکرد کاتالیزوری نوری کاتالیزورهای مختلف را در تخریب آلاینده های رنگزای مختلف در تابش نور مرئی، با تمرکز بر نوع آلاینده، مقدار کاتالیزور نوری و بازده فعالیت کاتالیزوری نوری مقایسه می کند. تحقیق حاضر از یک طرف، به دلیل مدیریت غلظت بالاتر متیلن بلو که ۸۰ میلی گرم در لیتر است، در مقایسه با سایر کاتالیزورها (۴۰ میلی گرم در لیتر یا کمتر) عملکردی قابل توجه دارد که نشان دهنده قدرت کاتالیزور نوری در شرایط چالش برانگیزتر است. از طرف دیگر، کمترین مقدار کاتالیزور نوری را در واکنش تخریب به کار گرفته است. در واقع، یک مزیت رقابتی را برجسته می کند و اهمیت عملی کاتالیزور نوری را نشان می دهد (۵۸).



شکل ۱۴: تاثیر گونه های فعال در واکنش تخریب کاتالیزور نوری اسید بلو ۹۲
Figure 14: Effect of active species in degradation of Acid Blue 92

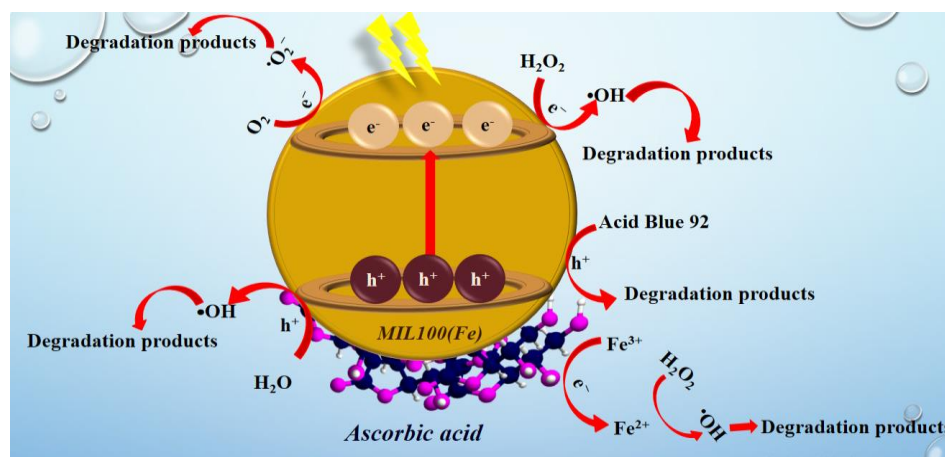
آسکوربیک اسید که یک عامل کاهنده است، می تواند به عنوان دهنده الکترون و کمک کاتالیزور عمل کند. آسکوربیک اسید ممکن است فرایند کاتالیزوری نوری را به روش های زیر بهبود بخشد:

الف- کاهش Fe^{3+} به Fe^{2+} : آسکوربیک اسید الکترون ها را به جایگاه های Fe^{3+} در MIL-100(Fe) اهدا می کند و Fe^{2+} را تشکیل می دهد که برای فعال کردن پر اکسید هیدروژن ضروری است (واکنش ۴).



ب- مهار نوترکیبی الکترون-حفره: آسکوربیک اسید حفره ها را از بین می برد یا انتقال الکترون را تسهیل می کند و طول عمر الکترون های تولید شده توسط نور را افزایش می دهد.

ج- فعال سازی H_2O_2 توسط Fe^{2+} (واکنش شبه فنتون): Fe^{2+} در MIL-100(Fe) با H_2O_2 واکنش می دهد تا رادیکال های هیدروکسیل ($\bullet\text{OH}$)، یک گونه بسیار واکنش پذیر، را از طریق یک فرایند شبه فنتون تولید کند (واکنش ۵).



شکل ۱۵: سازوکار پیشنهادی تخریب اسید بلو ۹۲ توسط هیبرید زیستی آسکوربیک اسید / MIL-100 (Fe).
Figure 15: Proposed mechanism of Acid Blue 92 degradation by Ascorbic acid/MIL-100 (Fe) biohybrid.

جدول ۴: مقایسه عملکرد کاتالیزورهای نوری مختلف در تخریب رنگزا.

Table 4: Comparison the performances of different photocatalysts in dye degradation.

Catalyst	Pollutant	Dose (g/l)	Concentration	light	Yield (%)	Ref
N-TiO ₂ /MIL100	MB	1	5×10^{-5} M	visible	99.1	(59)
	RhB				93	
COF/MIL100/CuFe ₂ O ₄	MG	0.06	40 mg/L	visible	98	(27)
MIL-100(Fe)@PAN	MO	(3 × 3 cm)	20mg/L	Visible	99	(60)
	RhB				88	
Starch/M100/CoFe ₂ O ₄	MB	0.1	40mg/L	visible	96.6	(28)
Ascorbic acid/MIL100	MB	0.04	80mg/L	visible	87	This work

کارایی کاتالیزور نوری می‌شود. غلبه رادیکال‌های هیدروکسیل و حفره‌ها همراه با سینتیک مرتبه دوم و پایداری قابل توجه در طول پنج چرخه بازیابی، بر کارایی، قابلیت استفاده مجدد و مقرون به صرفه بودن هیبرید زیستی تأکید می‌کند. این ماده نوآورانه نه تنها از کاتالیزورهای نوری معمولی بهتر عمل می‌کند، بلکه اصول شیمی سبز را نیز در برمی‌گیرد و یک راه‌حل مقیاس‌پذیر و پایدار برای تصفیه پساب ارائه می‌دهد. با بهره‌گیری از طراحی الهام‌گرفته از طبیعت، هیبرید زیستی آسکوربیک اسید / MIL-100(Fe) راه را برای پیشرفت‌های متحول‌کننده در حذف آلاینده‌ها هموار می‌کند و نویدبخش محیطی پاک‌تر و سالم‌تر برای نسل‌های آینده است.

تقدیر و تشکر

نویسنده از حمایت‌های پژوهشگاه رنگ تقدیر و تشکر می‌نماید.

تعارض منافع

هیچگونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

۴- نتیجه‌گیری

این مطالعه، هیبرید زیستی آسکوربیک اسید / MIL-100(Fe) را به عنوان یک کاتالیزور نوری پیشگام و سازگار با محیط‌زیست، که از طریق یک روش سبز پایدار و در دمای اتاق سنتز شده است، رونمایی می‌کند. ادغام یکپارچه آسکوربیک اسید مشتق‌شده از طبیعت با چارچوب فلز-آلی MIL-100(Fe)، تخریب کاتالیزوری نوری خوبی با اسید بلو ۹۲ در نور مرئی با پراکسید هیدروژن در بر داشت. بر اساس تحقیقات موجود، آسکوربیک اسید به دلیل فقدان ساختار الکترونیکی لازم برای جذب نور مرئی، به تنهایی یک کاتالیزور نوری مؤثر برای تخریب رنگزا در تابش نور مرئی نیست، اما در صورت ترکیب شدن چارچوب فلز-آلی MIL-100(Fe)، می‌تواند به عنوان یک کمک کاتالیزور یا دهنده الکترون، عملکرد کاتالیزوری نوری MIL-100(Fe) را افزایش دهد و جداسازی بار و تولید گونه‌های فعال را در هیبرید زیستی حاصل بهبود بخشد. در واقع، آسکوربیک اسید به‌عنوان یک دهنده الکترون، یا کمک کاتالیزور در سیستم کاتالیزوری نوری عمل می‌کند و نوترکیبی الکترون-حفره را کاهش داده و سبب فعال‌سازی H₂O₂ و افزایش

۵- مراجع

- Ahmadijokani F, Ghaffarkhah A, Molavi H, Dutta S, Lu Y, Wuttke S, et al. COF and MOF hybrids: advanced materials for wastewater treatment. *Adv Funct Mater*. 2023;2305527. <https://doi.org/10.1002/adfm.202305527>.
- Russo V, Hmoudah M, Broccoli F, Iesce MR. Applications of metal organic frameworks in wastewater treatment: a review on adsorption and photodegradation. 2020;21-13. <https://doi.org/10.3389/fceng.2020.581487>.
- Holkar CR, Jadhav AJ, Pinjari D V., Mahamuni NM, Pandit AB. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. *J Environ Manage*. 2016;182:351-66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>.
- Chen Y, Wu Y, Zhang Y, Huang S, Lv H, Chen J, et al. Cu-based heterostructure photocatalysts derived from Cu sludge and municipal sewage sludge for efficient degradation of 2,4-dichlorophenol. *Chem Eng J*. 2022;429.2021.132140. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132140>.
- Rabeie B, Mahkam M, Mahmoodi NM, Lan CQ. Graphene quantum dot incorporation in the zeolitic imidazolate framework with sodalite (SOD) topology: Synthesis and improving the adsorption ability in liquid phase. *J Environ Chem Eng*. 2021;9(6):106303. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106303>.
- Ayar S, Tajik H, Mahmoodi NM, Fallah Moafi H, Rabeie B. Removal of malachite green dye from wastewater using metal-organic mold biocomposite (ZIF-67) and polymer(carboxymethyl cellulose). *J Stud Color World*. 2024;14(4):285-301. <https://doi.org/10.30509/jscw.2024>.

- 167336.1197 [In Persian].
7. Li Y, Cheng C, Bai S, Jing L, Zhao Z, Liu L. The performance of Pd-rGO electro-deposited PVDF/carbon fiber cloth composite membrane in MBR/MFC coupled system [Internet]. Vol. 365, Chemical Engineering Journal. Elsevier B.V. 2019. 317–324 p. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.048>.
 8. Xie B, Tang X, Ng HY, Deng S, Shi X, Song W, et al. Biological sulfamethoxazole degradation along with anaerobically digested centrate treatment by immobilized microalgal-bacterial consortium: Performance, mechanism and shifts in bacterial and microalgal communities. Chem Eng J. 2020;388(January):124217. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124217>.
 9. Liu W, Kang Q, Wang L, Wen L, Li Z. Facile synthesis of Z-scheme g-C₃N₄@MIL-100 (Fe) and the efficient photocatalytic degradation on doxycycline and disinfection by-products by coupling with persulfate: Mechanism and pathway. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp. 2022;635. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128057>.
 10. Pavel M, Anastasescu C, State RN, Vasile A, Papa F, Balint I. Photocatalytic Degradation of Organic and Inorganic Pollutants to Harmless End Products: Assessment of Practical Application Potential for Water and Air Cleaning. Catalysts. 2023;13(2). <https://doi.org/10.3390/catal13020380>.
 11. Sun Y, Meng X, Dall'Agnese Y, Dall'Agnese C, Duan S, Gao Y, et al. 2D MXenes as Co-catalysts in Photocatalysis: Synthetic Methods. Nano-Micro Lett. 2019;11(1). <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0309-6>.
 12. Behnam S, Kazemeini M, Mohammad N. Journal of Colloid and Interface Science Preparation of novel and highly active magnetic ternary structures (metal-organic framework / cobalt ferrite / graphene oxide) for effective visible-light-driven photocatalytic and photo-Fenton-like degradation o. J Colloid Interface Sci. 2021;602:73–94. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.181>.
 13. Rabeie B, Mahmoodi NM. Heterogeneous MIL-88A on MIL-88B hybrid: A promising eco-friendly hybrid from green synthesis to dual application (Adsorption and photocatalysis) in tetracycline and dyes removal. J Colloid Interface Sci. 2024;654(PA):495–522. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.10.060>.
 14. Rabeie B. MXenes : From the Introduction of Structure and Synthesis to the Photocatalytic Ability to Degrade Dyes and Organic Pollutants in Water . J Studies Color World, 2025; 15(1), 91-114. <https://doi.org/10.30509/jscw.2025.167478.1222> [In Persian]
 15. Li Y, Karimi M, Gong YN, Dai N, Safarifard V, Jiang HL. Integration of metal-organic frameworks and covalent organic frameworks: Design, synthesis, and applications. Matter. 2021;4(7):2230–65. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.03.022>.
 16. Chen L, Xu Q. Metal-Organic Framework Composites for Catalysis. Matter. 2019;1(1):57–89. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.018>.
 17. Ke F, Luo G, Chen P, Jiang J, Yuan Q, Cai H, et al. Porous metal-organic frameworks adsorbents as a potential platform for defluoridation of water. J Porous Mater. 2016;23(4):1065–73. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0164-5>.
 18. Lu S, Liu L, Demissie H, An G, Wang D. Design and application of metal-organic frameworks and derivatives as heterogeneous Fenton-like catalysts for organic wastewater treatment: A review. Environ Int. 2021;146:106273. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106273>.
 19. Rabeie B, Mahmoodi NM. Environmentally friendly novel covalent organic framework composites as porous photocatalysts and adsorbents for Tetracycline and dyes (Congo Red and Methylene Blue) removal : Green synthesis , kinetics , regeneration , and removal mechanisms. Appl Mater Today. 2025;46:102884. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2025.102884>.
 20. Rabeie B, Mahmoodi NM. Fish scales-like magnetic covalent organic framework (COF) composite: Synthesis and photocatalytic tetracycline and dye degradation using LED visible light in water. Surfaces and Interfaces. 2025;72(July):107251. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.107251>.
 21. Al-Ayash AI, Wilson MT. The mechanism of reduction of single-site redox proteins by ascorbic acid. Biochem J. 1979;177(2):641–8. <https://doi.org/10.1042/bj1770641>.
 22. Shen J, Griffiths PT, Campbell SJ, Utinger B, Kalberer M, Paulson SE. Ascorbate oxidation by iron, copper and reactive oxygen species: review, model development, and derivation of key rate constants. Sci Rep. 2021;11(1):1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86477-8>.
 23. Borsook H, Davenport HW, Jeffreys CEP, Warner RC. the Oxidation of Ascorbic Acid and Its Reduction in Vitro and in Vivo. J Biol Chem. 1937;117(1):237–79. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)74605-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)74605-X).
 24. Hasan MM. Environment-Friendly Ascorbic Acid Fuel Cell. Electrochem. 2023;4(1):31–41. <https://doi.org/10.3390/electrochem4010003>.
 25. Markovic MD, Svetozarevic MM, Panic V V., Savic SI, Masulovic APMS, Pjanovic R V. Novel eco-friendly initiation system based on vitamin C for energy efficient synthesis of PMAA hydrogel used for delivery of phenolic compounds. Chem Eng J. 2023;459:141580. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141580>.
 26. Rabeie B, Mohammad N, Mahkam M. Morphological diversity effect of graphene quantum dot / MIL88A (Fe) composites on dye and pharmaceuticals (tetracycline and doxycycline) removal. J Environ Chem Eng. 2022;10: 108321. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108321>.
 27. Rabeie B, Mahmoodi NM, Dargahi A, Hayati B, Rezakhani Moghaddam H. Magnetic COF/MOF hybrid: An efficient Z-scheme photocatalyst for the visible light-assisted degradation of tetracycline and malachite green. J Mol Liq. 2025;421:126869. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.126869>.
 28. Rabeie B, Mahmoodi NM. Green and environmentally friendly architecture of starch-based ternary magnetic biocomposite (Starch/MIL100/CoFe₂O₄): Synthesis and photocatalytic degradation of tetracycline and dye. Int J Biol Macromol. 2024;274:133318. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133318>.
 29. Huang S, Yang KL, Liu XF, Pan H, Zhang H, Yang S. MIL-100(Fe)-catalyzed efficient conversion of hexoses to lactic acid. RSC Adv. 2017;7(10):5621–7. <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA26469G>.
 30. Lestari WW, Yunita L, Saraswati TE, Herald E, Khafidhin MA, Krisnandi YK, et al. Fabrication of composite materials MIL-100(Fe)/Indonesian activated natural zeolite as enhanced CO₂ capture material. Chem Pap. 2021;75(7):3253–63. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01558-2>.

31. Umer A, Naveed S, Ramzan N, Rafique MS, Imran M. A green method for the synthesis of copper nanoparticles using l-ascorbic acid. *Rev Mater*. 2014;19(3):197–203. <https://doi.org/10.1590/S1517-70762014000300002>
32. Logpriya S, Bhuvaneshwari V, Vaidehi D, SenthilKumar RP, Nithya Malar RS, Pavithra Sheetal B, et al. Preparation and characterization of ascorbic acid-mediated chitosan-copper oxide nanocomposite for anti-microbial, sporicidal and biofilm-inhibitory activity. *J Nanostructure Chem*. 2018;8(3):301–9. <https://doi.org/10.1007/s40097-018-0273-6>
33. Sreeja V, Jayaprabha KN, Joy PA. Water-dispersible ascorbic-acid-coated magnetite nanoparticles for contrast enhancement in MRI. *Appl Nanosci*. 2015;5(4):435–41. <https://doi.org/10.1007/s13204-014-0335-0>
34. Maher EM, Ali AMA, Salem HF, Abdelrahman AA. In vitro/in vivo evaluation of an optimized fast dissolving oral film containing olanzapine co-amorphous dispersion with selected carboxylic acids. *Drug Deliv*. 2016;23(8):3088–100. <http://dx.doi.org/10.3109/10717544.2016.1153746>
35. Mallakpour S, Nezamzadeh Ezhieh A. Citric Acid and vitamin c as coupling agents for the surface coating of zro2 nanoparticles and their behavior on the optical, mechanical, and thermal properties of poly(vinyl alcohol) nanocomposite films. *J Polym Environ*. 2018;26(7):2813–24. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-017-1170-7>
36. Mallakpour S, Naghdi M. Application of SiO₂ nanoparticles with double layer coverage consist of citric acid and l(+)-ascorbic acid for the production of poly(vinyl chloride)/SiO₂ nanocomposite films with enhanced optical and thermal properties. *Polym Bull*. 2016;73(6):1701–17. <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-015-1572-4>
37. Wang JW, Qiu FG, Wang P, Ge C, Wang CC. Boosted bisphenol A and Cr(VI) cleanup over Z-scheme WO₃/MIL-100(Fe) composites under visible light. *J Clean Prod*. 2021;279:123408. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123408>
38. Meng Y, Huang Y, Huang G, Song Y. TPN-COF@Fe-MIL-100 composite used as an electrochemical aptasensor for detection of trace tetracycline residues. *RSC Adv*. 2023;13(40):28148–57. <https://doi.org/10.1039/D3RA05452G>
39. Luis J, Espejo M, Gandara J, Pinz A, Reina R, Pastor-p L, et al. Heliyon MIL-100 (Fe) -derived catalysts for CO 2 conversion via low- and high-temperature reverse water-gas shift reaction. 2023;9(5): e16070 . <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16070>
40. Rasheed HU, Lv X, Zhang S, Wei W, ullah N, Xie J. Ternary MIL-100(Fe)/Fe₃O₄/CA magnetic nanophotocatalysts (MNPCs): Magnetically separable and Fenton-like degradation of tetracycline hydrochloride. *Adv Powder Technol*. 2018;29(12):3305–14. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.09.011>
41. Huo SH, Yan XP. Metal-organic framework MIL-100(Fe) for the adsorption of malachite green from aqueous solution. *J Mater Chem*. 2012;22(15):7449–55. <https://doi.org/10.1039/C2JM16513A>
42. Palomba M, Longo A, Carotenuto G. Gel-Phase Reduction of Graphene Oxide Coatings by L-Ascorbic Acid. 2021;4(1): 33. <https://doi.org/10.3390/IOCN2020-07783>
43. Simon MA, Anggraeni E, Soetaredjo FE, Santoso SP, Irawaty W, Thanh TC, et al. Hydrothermal synthesise of hf-free mil-100(fe) for isoniazid-drug delivery. *Sci Rep*. 2019;9(1):1–11. <https://doi.org/s41598-019-53436-3>
44. Nivetha R, Gothandapani K, Raghavan V, Jacob G, Sellappan R, Bhardwaj P, et al. Highly Porous MIL-100(Fe) for the hydrogen evolution reaction (her) in acidic and basic media. *ACS Omega*. 2020;5(30):18941–9. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02171>
45. Rabeie B, Nasrollahi F. Exploring the Photocatalytic Efficacy of GQD / MIL101 Nanocomposites for the degradation of malachite green under visible light irradiation. *J Studies Color World*. 2025;15(2):191–209. <https://doi.org/10.30509/jscw.2025.167496.1226> [In Persian].
46. Rajamanickam D, Shanthi M. Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide – solar process. *Arab J Chem*. 2016;9:S1858–68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjch.2012.05.006>
47. Rabeie B, Mahmoodi NM, Hayati B, Dargahi A, Rezakhani Moghaddam H. Chitosan adorned with ZIF-67 on ZIF-8 biocomposite: A potential LED visible light-assisted photocatalyst for wastewater decontamination. *Int J Biol Macromol*. 2024;282(6):137405 <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.137405>
48. Yan D, Hu H, Gao N, Ye J, Ou H. Fabrication of carbon nanotube functionalized MIL-101(Fe) for enhanced visible-light photocatalysis of ciprofloxacin in aqueous solution. *Appl Surf Sci*. 2019;498:143836. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143836>
49. Ranaño L, Rivero MJ, Mueses MÁ, Ortiz I. Comprehensive kinetics of the photocatalytic degradation of emerging pollutants in a led-assisted photoreactor. S-metolachlor as case study. *Catalysts*. 2021;11(1):1–13. <https://doi.org/10.3390/catal11010048>
50. Tran HD, Nguyen DQ, Do PT, Tran UNP. Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: a mini-review and new approach. *RSC Adv*. 2023;13(25):16915–25. <https://doi.org/10.1039/D3RA01970E>
51. Mukonza SS, Chaukura N, Mishra AK. Photocatalytic Activity and Reusability of F, Sm³⁺ Co-Doped TiO₂/MWCNTs Hybrid Heterostructure for Efficient Photocatalytic Degradation of Brilliant Black Bis-Azo Dye. *Catalysts*. 2023;13(1):1–18. <https://doi.org/10.3390/catal13010086>
52. Mashkoo F, Nasar A, Inamuddin, Asiri AM. Exploring the reusability of synthetically contaminated wastewater containing crystal violet dye using tectona grandis sawdust as a very low-cost adsorbent. *Sci Rep*. 2018;8(1):1–16. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-018-26655-3>
53. Hoseinzadeh H, Bakhtiari M, Seifpanahi-Shabani K, Oveisi M, Hayati B, Rabeie B, et al. Synthesis of the metal-organic framework – Copper oxide nanocomposite and LED visible light organic contaminants (dye and pharmaceutical) destruction ability in the water. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol*. 2021;274. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115495>
54. Rabeie B, Mahmoodi NM. Hierarchical ternary titanium dioxide decorated with graphene quantum dot/ZIF-8 nanocomposite for the photocatalytic degradation of doxycycline and dye using visible light. *J Water Process Eng*. 2023;54(May):103976. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103976>
55. Li X, Garlisi C, Guan Q, Anwer S, Al-ali K, Palmisano G, et al. A review of material aspects in developing direct Z-scheme photocatalysts. 2021;47:75–107. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.02.017>
56. Low J, Jiang C, Cheng B, Wageh S, Al-ghamdi AA. A

- Review of Direct Z-Scheme Photocatalysts. 2017;1(5):17000801–21. <https://doi.org/10.1002/smt.201700080>.
57. Yang H. A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms. Mater Res Bull. 2021;142:111406. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111406>.
58. Rabeie B. A Review on the Synthesis and Performance of Fe-Based Metal-Organic Framework Composites for the Removal of Dyes and Pharmaceuticals . J Stud Color World.2025;15(2):377-408. <https://doi.org/10.30509/jscw.2025.167496.1226> [In Persian].
59. Huang J, Song H, Chen C, Yang Y, Xu N, Ji X, et al. Facile synthesis of N-doped TiO₂ nanoparticles caged in MIL-100(Fe) for photocatalytic degradation of organic dyes under visible light irradiation. Elsevier B.V. 2017. 2579–2585 p. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.012>
60. Lee H, Lee H, Ahn S, Kim J. MIL-100(Fe)-hybridized nanofibers for adsorption and visible light photocatalytic degradation of water pollutants: experimental and dft approach. ACS Omega. 2022;7(24):21145–55. <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.2c01953>

How to cite this article:

Rabeie B. Ascorbic acid (vitamin c) -metal-organic framework bio-hybrid with green synthesis for efficient degradation of acid blue 92 under visible light irradiation. J Stud Color World. 2025;16(2):137-155. <https://doi.org/10.30509/jscw.2025.167628.1254> [In Persian].