

بیوهیبرید اسکوربیک اسید(ویتامین سی) - چارچوب فلز - آلی با سنتز سبز برای

تخریب کارآمد اسید آبی ۹۲ تحت تابش نور مرئی

بهاره ربیعی

مقاله پژوهشی

JSCW-2508-1254

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴-۰۵-۲۱

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۴-۰۶-۱۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴-۰۶-۱۴

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

ب. ربیعی، "بیوهیبرید اسکوربیک اسید(ویتامین سی) - چارچوب فلز - آلی با سنتز سبز برای تخریب کارآمد اسید آبی ۹۲ تحت تابش نور مرئی"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ JSCW-2508-1254، 1404. این فایل PDF مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. مکتب مقاله توسط دفتر نشریه مطالعات در دنیای رنگ تهیه شده و قبل از چاپ ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می شود.

بیوهیبرید اسکوربیک اسید(ویتامین سی) - چارچوب فلز - آلی با سنتز سبز برای تخریب کارآمد اسید آبی ۹۲ تحت تابش نور مرئی

بهاره ربیعی*

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

* Rabeie-ba@icrc.ac.ir; b_rabeie@yahoo.com

چکیده:

این مطالعه یک بیوهیبرید اسید آسکوربیک/MIL-100(Fe) را ارائه می‌دهد که از طریق یک روش سنتز سبز سازگار با محیط زیست در دمای اتاق تهیه شده است و یک رویکرد پایدار برای توسعه یک فوتوکاتالیست کارآمد برای اصلاح محیط زیست ارائه می‌دهد. خواص ساختاری و مورفولوژیکی بیوهیبرید سنتز شده توسط طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی پراکندگی انرژی اشعه ایکس با نقشه‌برداری عنصری و ترموگراویمتری تأیید شد. ۰/۰۴ گرم بر لیتر بیوهیبرید تحت تابش نور مرئی، حدود ۹۰ درصد اسید آبی ۹۲، ۸۰ میلی گرم در لیتر را در حضور هیدروژن پراکسید تخریب کرد. خواص الکترون‌دهی اسکوربیک اسید و ویژگی‌های چارچوب فلز-آلی سبب اثر هم‌افزایی و عملکرد قابل توجه این هیبرید شد. واکنش تخریب از سینتیک مرتبه اول پیروی کرد و توسط رادیکال‌های هیدروکسیل به عنوان موثرترین گونه‌ی فعال هدایت شد. پایداری عالی و قابلیت استفاده مجدد در طول چهار چرخه، مقرون به صرفه بودن، پتانسیل هیبرید را برای تصفیه طولانی مدت فاضلاب نشان می‌دهد. این ماده الهام گرفته از طبیعت، نوید حذف گسترده‌تر آلاینده‌ها با استفاده از مواد زیستی را می‌دهد و راه‌حل‌های پایدار برای تصفیه آب و حفاظت از محیط زیست ارائه می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: شیمی سبز؛ بیوهیبرید آسکوربیک اسید/MIL-100(Fe)؛ رنگزای اسید آبی ۹۲؛ تصفیه پساب

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

* Rabeie-ba@icrc.ac.ir; b_rabeie@yahoo.com.

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.

Keywords: Green chemistry; Ascorbic acid/MIL-100(Fe); bio-hybrid; Acid blue 92 dye; Wastewater treatment

آلودگی آب، ناشی از تخلیه پساب‌های صنعتی، رواناب‌های کشاورزی و فاضلاب‌های تصفیه نشده، یک چالش جهانی حیاتی است که اکوسیستم‌ها، سلامت انسان و توسعه پایدار را تهدید می‌کند. در میان آلاینده‌های بی‌شمار، رنگ‌های آلی مانند اسید آبی ۹۲ به دلیل استفاده گسترده در صنایعی مانند نساجی، چرم، کاغذ و داروسازی، به ویژه نگران‌کننده هستند (1-3).

اسید آبی 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 رنگزای در برابر نور، تصفیه‌های بیولوژیکی و فرآیندهای اکسیداسیون مانند ازناسیون به ماندگاری آن در آب کمک می‌کند. اسید آبی ۹۲ سمی، جهش‌زا و بالقوه سرطان‌زا هستند. مقادیر بیش از حد این رنگزای 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 آبیان می‌شود. روش‌های سنتی تصفیه فاضلاب، مانند جذب، انعقاد و فرآیندهای بیولوژیکی، اغلب از محدودیت‌هایی مانند حذف ناقص آلاینده‌ها، تولید آلاینده‌های ثانویه یا هزینه‌های عملیاتی بالا رنج می‌برند (4-8). فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته^۱ (AOPs)، به ویژه فوتوکاتالیز، به دلیل توانایی آنها در معدنی کردن آلاینده‌های آلی به محصولات جانبی غیرسمی مانند دی‌اکسید کربن و آب، در شرایط ملایم، به عنوان جایگزین‌های امیدوارکننده‌ای ظهور کرده‌اند (9-11). فوتوکاتالیز از مواد نیمه‌رسانا برای تولید گونه‌های فعال اکسیژن^۲ (ROS)، مانند رادیکال‌های آلی، را تجزیه می‌کند. با این حال، بسیاری از فوتوکاتالیست‌های مرسوم، مانند دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2)، به دلیل شکاف باند وسیع خود محدود هستند و فعالیت آنها را به ناحیه فرابنفش^۳ (UV) محدود می‌کنند که تنها حدود ۴٪ از طیف خورشیدی را تشکیل می‌دهد. این محدودیت، تحقیقات را به سمت فوتوکاتالیست‌های فعال در نور مرئی سوق داده است که می‌توانند طیف وسیع‌تری از انرژی خورشیدی را برای افزایش راندمان مهار کنند (12-14).

چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs)^۵، دسته‌ای از مواد کریستالی 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 فوتوکاتالیز به خود جلب کرده‌اند (15-18). در میان MOF‌های مبتنی بر آهن، MIL-100(Fe)، که از آهن (III) و $5,3,1$ -بزن تری‌کربوکسیلیک اسید (H_3BTC) ساخته شده است، به دلیل سنتز سازگار با محیط زیست، پاسخگویی به نور مرئی و توانایی فعال کردن اکسیدان‌هایی مانند پراکسید هیدروژن (H_2O_2) برای تولید ROS افزایش یافته، برجسته است. خوشه‌های Fe-O در MIL-100(Fe) انتقال الکترون القا شده توسط نور را تسهیل می‌کنند و آن را به یک فوتوکاتالیست مؤثر برای تخریب رنگ تبدیل می‌کنند. با این حال، چالش‌هایی مانند راندمان محدود جداسازی الکترون-حفره و نیاز به بهبود عملکرد کاتالیستی تحت نور مرئی، کاوش کامپوزیت‌های مبتنی بر MOF با عملکردهای هم‌افزایی را برانگیخته است (19,20). اسکوربیک اسید ویتامین (C)، یک عامل کاهنده طبیعی (21-23) و سازگار با محیط زیست (24,25)، با عمل به عنوان دهنده الکترون و ترویج تشکیل گونه‌های واکنش‌پذیر، نویدبخش افزایش فرآیندهای فوتوکاتالیزی بوده است. ادغام اسکوربیک اسید با MIL-100(Fe) رویکردی نوین برای بهبود راندمان فتوکاتالیستی 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 فتوکاتالیستی می‌تواند تولید رادیکال‌های $OH^\bullet$ را تقویت کند، جایی که چرخه اکسایش-کاهش $Fe(III)/Fe(II)$ در MIL-100(Fe) و H_2O_2 تحت نور مرئی فعال می‌کند (22). این ترکیب هم‌افزایی اسکوربیک اسید، MIL-100(Fe) و H_2O_2 پتانسیل دستیابی به راندمان تخریب اسید آبی ۹۲ برتر را در مقایسه با اجزای منفرد دارد و یک راه‌حل پایدار و کارآمد برای تصفیه آب ارائه می‌دهد. این مطالعه بر سنتز کامپوزیت اسکوربیک اسید/چارچوب فلز-آلی و کاربرد آن در تخریب فتوکاتالیستی اسید آبی ۹۲ با هدایت نور مرئی در حضور H_2O_2 تمرکز دارد. برخلاف روش‌های سنتز مرسوم که اغلب به دماهای بالا، حلال‌های سمی یا فرآیندهای انرژی‌بر متکی هستند، این تحقیق از یک روش سنتز سبز پایدار در دمای اتاق با استفاده از اسید اسکوربیک اسید، یک ماده زیستی در دسترس و ارزان، بهره می‌برد. دوز پایین کاتالیست مورد نیاز برای راندمان بالای تخریب، بیهیبرید یک راه حل مقرون به صرفه برای اصلاح محیط زیست تبدیل می‌کند. با ترکیب خواص منحصر به فرد MIL-100(Fe) با قابلیت‌های اکسایش-کاهش اسکوربیک اسید و قدرت اکسایش H_2O_2 یک فوتوکاتالیست بسیار کارآمد، قابل بازیابی و سازگار با محیط زیست برای حذف رنگزای اسید بلو ۹۲ ایجاد شد. این تحقیق به بررسی سنتز، توصیف و عملکرد فوتوکاتالیزی کامپوزیت می‌پردازد و سازوکارها و سینتیک‌های اساسی تخریب اسید بلو ۹۲ را روشن می‌کند. این کار به پیشرفت فوتوکاتالیز مبتنی بر MOF کمک می‌کند و بینش‌هایی را در مورد استراتژی‌های پایدار برای کاهش آلودگی آب ناشی از رنگزای آلی ارائه می‌دهد.

^۱ - Acid Blue 92

^۲ - Advanced Oxidation Processes

^۳ - Reactive Oxygen Species

^۴ - Ultraviolet

^۵ - Metal-Organic Framework

۲- بخش تجربی

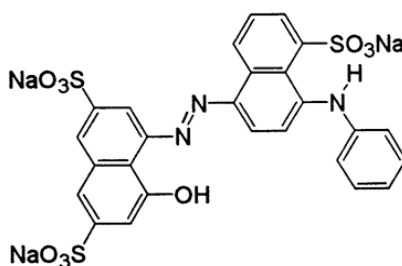
۲-۱. مواد شیمیایی مورد استفاده

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

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



شکل ۱. ساختار شیمیایی رنگزای اسید آبی ۹۲

Fig. 1. The structure of Acid Blue 92

۲-۲. فرآیند رنگبری

برای انجام فرایند حذف، ۱۰۰ میلی لیتر محلول های رنگزای اسید آبی ۹۲ (با غلظت ۸۰-۱۵۰ میلی گرم در لیتر) با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه در حضور (۴-۱ میلی گرم) فوتوکاتالیست آسکوربیک اسید / MIL-100(Fe) تحت تابش نور مری در دمای اتاق هم زده شد. pH محلول ها با استفاده از HCl و NaOH بین ۳ تا ۱۰ تنظیم شد. برای جداسازی ذرات کاتالیست به همراه رنگزا جذب شده، از سانتریفیوژ استفاده شد و نهایتا با استفاده از اسپکتروفوتومتر تک پرتویی میزان تخریب آلاینده تعیین شد.

۲-۳-۱. سنتز مواد

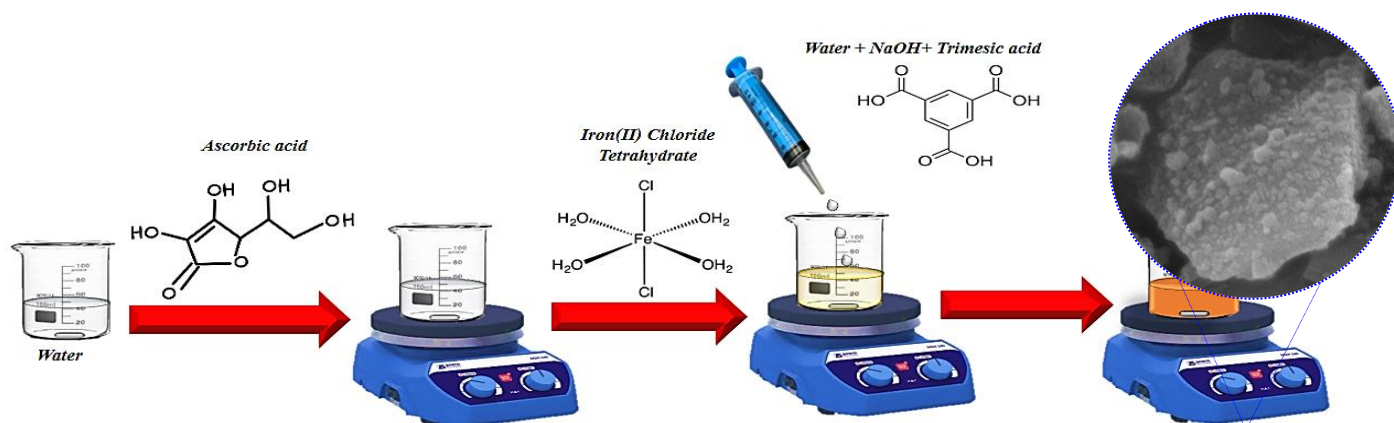
۲-۳-۱-۱. سنتز MIL-100(Fe)

در این سنتز، دو محلول جداگانه تهیه می شود. در یک بشر کوچک، ۰.۵۳۲ گرم ۱،۳،۵-تری کربوکسیلیک اسید و ۰.۳ گرم هیدروکسید سدیم در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه (DI) حل شد. در ظرف نمونه ۱۰۰ میلی لیتری، ۰.۳ گرم کلرید آهن در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شد. محلول ها تا زمانی که شفاف و زلال شوند، هم خوردند. سپس، محلول اول (حاوی ۱،۳،۵-تری کربوکسیلیک اسید و هیدروکسید سدیم) به آرامی به محلول دوم (حاوی کلرید آهن) اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۵ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. پس از آن، محصول جامد با آب و اتانول شسته می شود تا هرگونه مواد اولیه یا محصولات جانبی واکنش نداده از بین برود. در نهایت، محصول شسته شده در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد خشک شد (27,28).

۲-۳-۲. سنتز کامپوزیت آسکوربیک اسید/MIL-100(Fe)

۰.۵۳۲ گرم ۱،۳،۵-تری کربوکسیلیک اسید (همچنین به عنوان تریمتیک اسید شناخته می شود، به ۰.۳ گرم هیدروکسید سدیم (NaOH) در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه (DI) اضافه شد. در یک ظرف نمونه ۱۰۰ میلی لیتری، ۰/۱ و ۰/۳ و ۰/۵ گرم آسکوربیک اسید) یا همان ویتامین

(C)، ۰.۳ گرم کلرید آهن (II) تتراهیدرات و ۰.۵ گرم پلی وینیل پیرولیدون یا PVP^۱ به ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه (DI) اضافه شد. مخلوط به مدت ۲ ساعت هم زده شد. محلول اول (حاوی اسید تری کربوکسیلیک و هیدروکسید سدیم) به آرامی و قطره قطره به محلول دوم (حاوی کلرید آهن (II) تتراهیدرات، اسکوربیک اسید و پلی وینیل پیرولیدون اضافه شد. سرعت و نحوه افزودن آهسته برای کنترل واکنش و تشکیل ذرات مهم است، سپس به مدت ۵ ساعت در دمای اتاق هم زده شد و سپس استراحت داده شد. محصول حاصل با آب و اتانول شسته و در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد خشک شد. محصولات به ترتیب به صورت اسکوربیک اسید / MIL-100(Fe)-۱، اسکوربیک اسید / MIL-100(Fe)-۲ و اسکوربیک اسید / MIL-100(Fe)-۳ نامگذاری شدند.



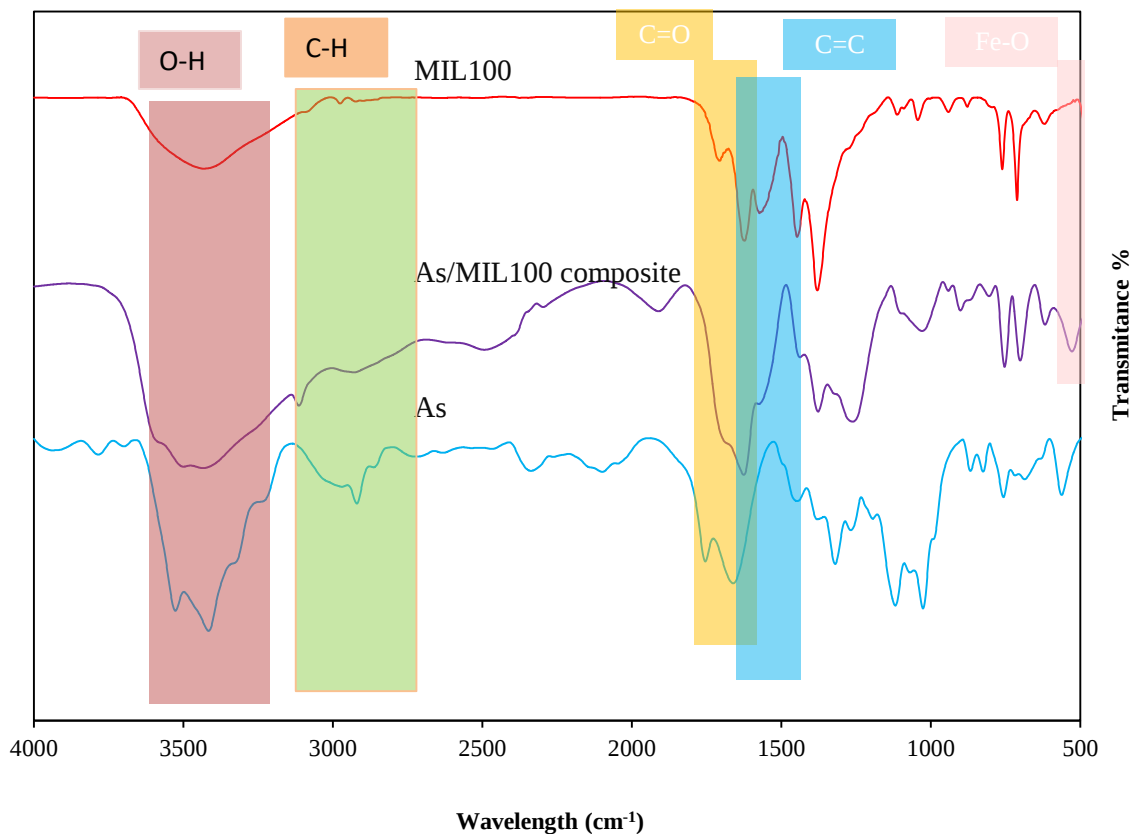
شکل ۲. روش تهیه کامپوزیت اسکوربیک اسید / MIL-100(Fe)
Fig. 2. Synthesis method of Ascorbic acid/MIL100(Fe) preparation

۳- بحث و نتایج

۳-۱- شناسایی مواد

۳-۱-۱- طیف سنجی مادون قرمز

طیف سنجی مادون قرمز یک تکنیک تحلیلی ارزشمند برای شناسایی و توصیف ترکیبات شیمیایی بر اساس ارتعاشات مولکولی آنها ارائه می دهد و با تشخیص حالت های ارتعاشی گروه های عاملی، بینش هایی در مورد ساختار مولکولی مواد ایجاد می کند. در شکل ۳ طیف مادون قرمز مواد ارائه شده همان طور که مشاهده می شود، MIL-100(Fe) نوارهای جذبی قابل توجه در محدوده $1600-1500\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه های کربوکسیلات از لیگاند های تری میسک اسید و $500-700\text{ cm}^{-1}$ ارتعاشات Fe-O که پیک های مختصه این چارچوب فلز-آلی هستند نشان می دهد (27,29,30). طیف طیف مادون قرمز اسکوربیک اسید نوار پهنی در حدود $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ نشان می دهد که نشان دهنده کشش O-H از گروه های هیدروکسیل و ساختار انیدرول است. پیک های اضافی در حدود $1700-1750\text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده 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. بیهیبرید اسکوربیک اسید / MIL100 ترکیبی از ویژگی های MIL-100(Fe) و اسکوربیک اسید را نشان می دهد، با یک نوار پهن قابل توجه در ناحیه 3000 cm^{-1} مربوط به کشش O-H، هر چند شدت این پیک کمتر از اسکوربیک اسید خالص است (31-33). وجود پیک ها در حدود 1500 cm^{-1} و 1600 cm^{-1} و $500-700\text{ cm}^{-1}$ ساختار MIL-100(Fe) همسو است، در حالی که ناحیه $1700-1750\text{ cm}^{-1}$ شدت پیک ها در مقایسه با اسکوربیک اسید خالص کمتر شده، به نظر می رسد طیف بیهیبرید، شامل برهم نهی اجزای منفرد با مقداری پهن شدگی یا جابجایی پیک هاست. به طور کلی، از آنجایی که در بیهیبرید شدت پیک های نواحی C=O و کربوکسیلات کاهش یافته که این کاهش شدت پیک C=O در بیهیبرید در مقایسه با اسکوربیک اسید خالص ممکن است نشان دهنده برهم کنش بین حلقه لاکتون اسکوربیک اسید و MOF باشد. پیک های کربوکسیلات از MIL-100(Fe) باقی می ماند که نشان می دهد ساختار MOF دست نخورده است. در جدول ۲، نوارهای جذبی مشخصه طیف FTIR اسکوربیک اسید، MIL-100 و بیهیبرید آنها، ارائه شده است.



شکل ۳. گروه های عاملی بیوهیبرید اسکوربیک اسید / MIL-100(Fe) و مواد تشکیل دهنده آن
Fig. 3. Functional groups of Ascorbic acid /MIL-100(Fe) composite and its constituents

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

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

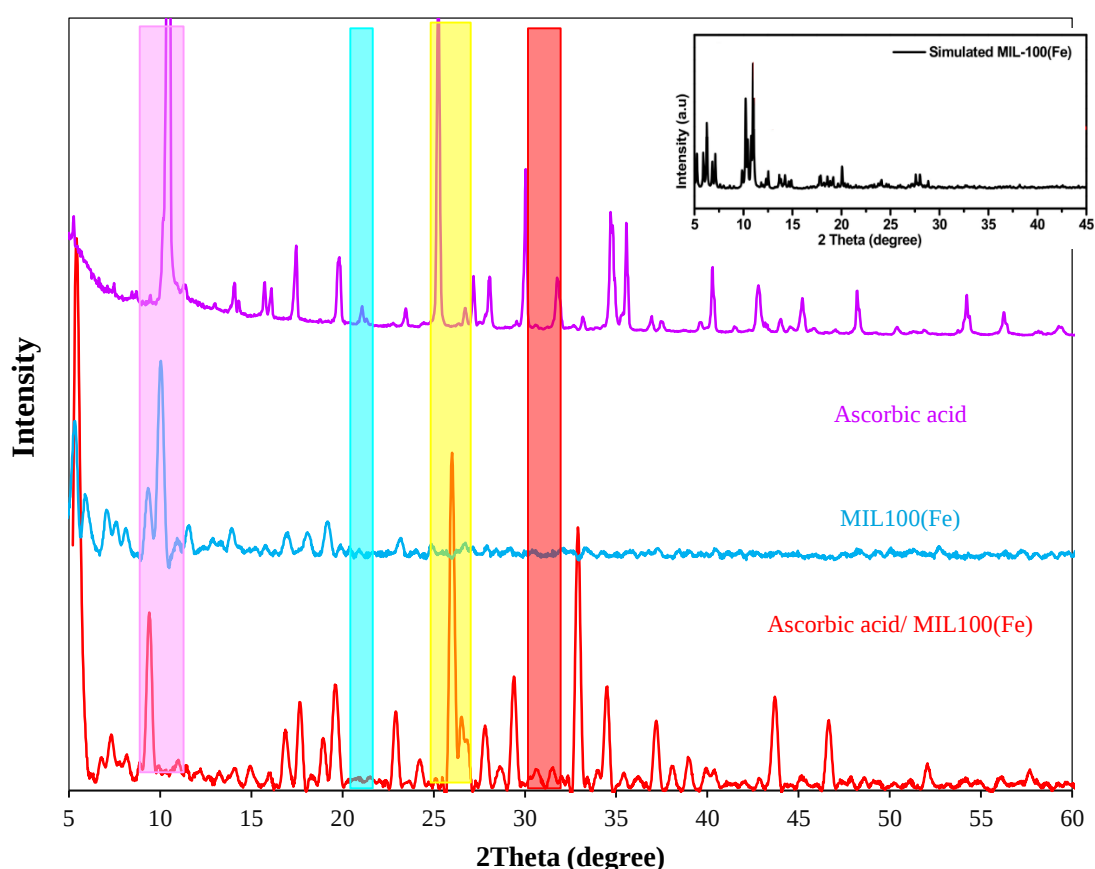
گروه عاملی	آسکوربیک اسید	MIL-100	آسکوربیک اسید / MIL-100
O-H Stretching	۳۴۱۵ و ۳۵۲۶	۳۴۲۹	۳۴۳۴ و ۳۴۵۲
C-H Stretching	۲۹۱۹	۲۹۷۱ و ۳۰۷۵	۳۰۵۰ و ۳۱۱۰
C=O Stretching	۱۷۵۳	۱۷۰۴	۱۷۰۷
C=C Stretching	۱۶۶۰	۱۶۲۲	۱۶۰۰
C-O stretching of enolic hydroxyl	۱۳۱۹	-	۱۳۷۶
C-O stretching of alcoholic hydroxyl	۱۲۷۰	-	۱۲۶۱
COO ⁻ stretching(Asymmetric)	-	۱۶۲۲، ۱۵۷۳	۱۶۲۵، ۱۵۷۲
COO ⁻ stretching(Symmetric)	-	۱۴۴۷، ۱۳۷۹	۱۴۳۸
O-H Bending	۱۱۱۸	۱۱۱۲	۱۱۱۱
C-O-C stretching	۱۰۲۵	۱۰۴۳	۱۰۲۸
Out-of-plane C-H bending	-	۷۶۰	۷۲۶
Fe-O lattice vibrations	-	۴۸۱	۵۲۷

۳-۱-۲- آنالیز XRD^۱

XRD روشی غیر مخرب است که از اشعه ایکس برای بررسی ساختار مواد استفاده می کند و بینش های مفیدی در مورد ساختار کریستالی، شکل، خلوص و برهمکنش های بین مولکولی آنها ارائه می دهد. بر اساس الگوهای XRD اسکوروبیک اسید، صفحه کریستالی (۱۰۰) در ۱۰/۵، یکی از قوی ترین ها پیک ها در الگوی XRD این ترکیب است. صفحه (۱۱۰) در ۱۷/۴، صفحه (۲۰۰) در ۲۰، صفحه (۱۰۲) در

^۱ - X-ray Diffraction

۲۸ °، صفحه (۲۱۰) در ۳۱/۶ °، و صفحه (۲۰) در ۲۸،۱۹ ° قرار دارد (34,35). داده های مربوط به آسکوربیک اسید با شماره فایل (۲۲-۱۵۳۶-۰۲۲۱) ثبت شده است (36). تولید موفقیت آمیز MIL100 را می توان به حضور پیک ها در ۶/۴ ° مربوط به صفحه (۵۱۱) و ۶/۹ ° صفحه (۴۴۰)، ۱۰/۳ ° صفحه (۶۶۰)، ۱۱/۱ ° صفحه (۴۲۸)، ۱۲/۶ ° صفحه (۱۱۰۲)، ۱۵ ° صفحه (۰۸۸) نسبت داد (37-39). الگوی شبیه سازی شده چارچوب فلز-آلی در تصویر (۴) ارائه شده است (33). الگوی XRD قرمز رنگ حضور هر دو ماده در ساختار بیوهیبریدرا نشان می دهد. یک پیک در ناحیه ۹/۴۷ ° که احتمالاً ترکیبی از صفحه (۱۰۰) اسکوربیک اسید و (۶۶۰) چارچوب فلز-آلی است، نشان دهنده همپوشانی به دلیل موقعیت های مشابه ۲θ این صفحات است که هر دو در بیوهیبرید قرار گرفتند. پیک موجود در ۲۰ ° ممکن است مربوط به صفحه (۲۰۰) اسکوربیک اسید یا یک صفحه (۴۸۸) باشد، که نشان دهنده حفظ هر دو ساختار است. پیک در حدود ۲۸ ° احتمالاً صفحه (۱۰۲) اسکوربیک اسید و صفحه (۹۳۱) MIL-100 است. شدت کاهش یافته پیک ها و وجود پیک های کمتر نسبت به مواد اولیه نشان می دهد که بیوهیبرید بلورینگی کمتری دارد، که احتمالاً به دلیل این است که اسکوربیک اسید طی فرایند سنتز در منافذ MIL-100 گنجانده شده است. اما به طور کلی پیک های زوایای ۱۰ °، ۲۰ ° و ۲۸ ° نشان دهنده مشارکت اسکوربیک اسید و MIL-100 هستند که نشان دهنده یک ماده ی بیوهیبریدی است.



شکل ۴. الگوی XRD بیوهیبرید Ascorbic acid /MIL-100(Fe) و مواد تشکیل دهنده آن

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

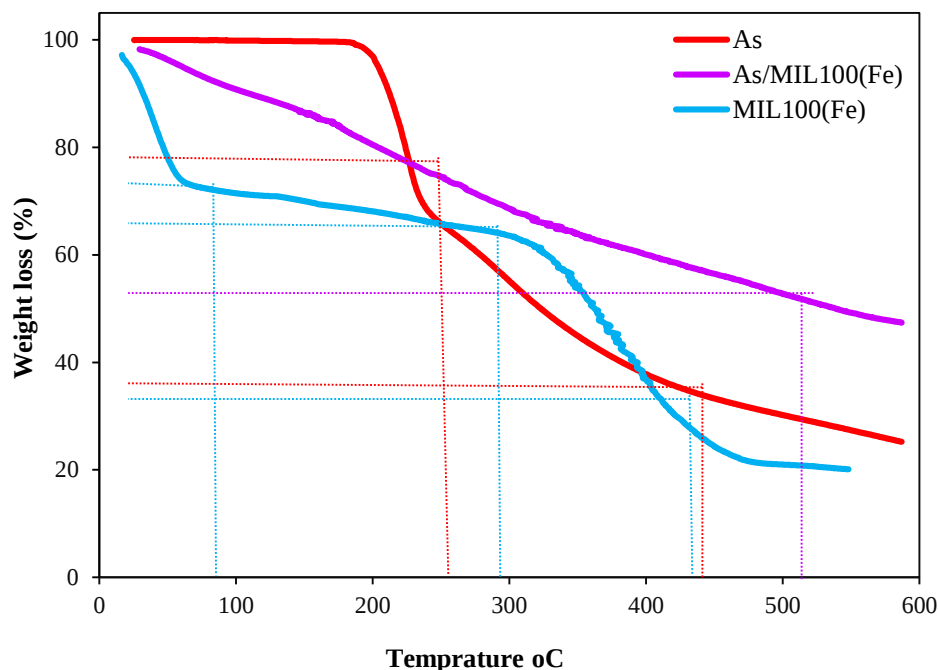
۳-۱-۳- آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)

آنالیز وزن سنجی حرارتی، تکنیکی برای سنجش تغییر وزن یک ماده به عنوان تابعی از دما یا زمان تحت اتمسفر کنترل شده است (شکل ۵). ساختار MIL-100(Fe) متخلخل که از خوشه های هشت وجهی آهن (III) و اتصال دهنده های BTC تشکیل شده، اغلب حاوی مولکول های مهمان (مانند آب، باقیمانده های حلال مانند و یا BTC واکنش نداده) است که در منافذ گیر کرده اند و بر مشخصات TGA تأثیر می گذارند. منحنی چارچوب فلز-آلی به چند ناحیه دسته بندی شد. ناحیه دمای پایین (زیر دمای ۶۰ درجه سانتیگراد) که در آن کاهش وزن ۲۰ درصدی به دلیل تبخیر آب جذب شده فیزیکی، مولکول های حلال و یا سایر مولکول های به دام افتاده در منافذ چارچوب فلز-آلی مشاهده می شود. ناحیه میانی (حدود ۳۲۰ درجه سانتیگراد) که در آن مولکول های آب هماهنگ یا گروه های هیدروکسیل متصل به جایگاه های آهن بودند تخریب میشوند، تجزیه جزئی پیوند دهنده های آلی (BTC) ممکن است آغاز شود، به خصوص اگر BTC واکنش نداده وجود داشته

مقاله پذیرفته شده

باشد. این مرحله اغلب کوچک است، اینجا کمتر از ۱۰ درصد کاهش وزن مشاهده شد. ناحیه دمای بالا (حدود ۳۵۰ تا ۵۰۰ درجه 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 (40,41). 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٪) 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٪)، مربوط به تجزیه عمده ساختار آسکوربیک اسید رخ می‌دهد (42). از آنجاییکه MIL-100(Fe) یک چارچوب فلزی-آلی مبتنی بر آهن (III) و اسید تری‌میزیک (بنزن-۱،۳،۵-تری‌کربوکسیلیک اسید) است که به دلیل پایداری حرارتی بالا و ساختار متخلخل خود شناخته شده است و می‌تواند میزبان مولکول‌هایی مانند آسکوربیک اسید باشد. منحنی TGA بیوهیبرید (خط بنفش) ترکیبی از رفتارهای حرارتی اسکوربیک اسید (خط قرمز) و (خط آبی) MIL-100(Fe) را نشان می‌دهد که توسط برهمکنش آنها در ساختار بیوهیبریدی اصلاح شده است. در واقع منحنی بنفش، نمودار کاهش جرم چند مرحله‌ای را نشان می‌دهد که با یک ماده بیوهیبریدی حاوی یک جزء آلی (اسکوربیک اسید) و یک چارچوب فلزی-آلی (MIL-100(Fe)) سازگار است. این منحنی از نظر رفتار کاهش جرم، بین منحنی‌های قرمز (اسکوربیک اسید) و آبی (MIL-100(Fe)) قرار دارد که نشان‌دهنده یک اثر ترکیبی است که در آن پایداری حرارتی و تجزیه اسکوربیک اسید تحت تأثیر ترکیب آن در ماتریس MIL-100(Fe) قرار می‌گیرد. کاهش جرم جزئی ابتدایی (مثلاً حدود ۱۰ درصد یا کمتر) مربوط به کاهش جرم اولیه احتمالاً به دلیل حذف آب جذب شده یا رطوبت از ماده بیوهیبریدی است. هم اسکوربیک اسید و هم MIL-100(Fe) به دلیل ماهیت آبدوست خود می‌توانند آب را حفظ کنند - اسکوربیک اسید جاذب رطوبت است و MIL-100(Fe) دارای ساختار متخلخلی است که می‌تواند مولکول‌های آب را به دام بیندازد. در محدوده ۱۵۰ تا ۳۰۰ درجه سانتیگراد کاهش تدریجی و متوسط (۳۰ درصد کاهش جرم کل از ابتدا)، احتمالاً مربوط به تجزیه اسکوربیک اسید در داخل بیوهیبرید است. اسکوربیک اسید معمولاً در حدود ۱۹۰ تا ۲۲۰ درجه سانتیگراد (همانطور که در منحنی قرمز دیده می‌شود) شروع به تجزیه می‌کند و بین ۲۲۰ تا ۳۵۰ درجه سانتیگراد کاهش جرم قابل توجهی دارد. اما در بیوهیبرید، دمای تجزیه ممکن است به دلایلی چون، اثر کپسوله‌سازی: ممکن است منافذ MIL-100(Fe) اسکوربیک اسید را محدود کنند، تجزیه آن را به تأخیر بیندازند یا محصولات تجزیه را تغییر دهند (مثلاً کاهش آزادسازی مواد فرار)، و تعامل با چارچوب: پیوند هیدروژنی یا هماهنگی بین اسکوربیک اسید و مراکز آهن یا لیگندهای آلی MIL-100(Fe) می‌تواند اسکوربیک اسید را تثبیت کند و تجزیه آن را به محدوده دمایی بالاتر منتقل کند.

شیب تدریجی‌تر منحنی TGA بیوهیبرید نشان می‌دهد که تجزیه اسکوربیک اسید به دلیل ادغام آن در MOF، کند شده یا در محدوده دمایی وسیع‌تری توزیع می‌شود. تجزیه اصلی در محدوده ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد شامل کاهش جرم قابل توجه است، که احتمالاً شامل تجزیه ترکیبی اسکوربیک اسید باقی مانده و پیونددهنده‌های آلی (اسید تری‌مسیک) MIL-100(Fe) است. کاهش جرم این بیوهیبرید 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 اثر هم‌افزایی ایجاد کند و به طور بالقوه کمپلکس‌های زغال یا واسطه‌ای تشکیل دهد که بر مشخصات کاهش جرم تأثیر می‌گذارند. نهایتاً در محدوده ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد منحنی مسطح می‌شود و جرم باقیمانده به جزء معدنی بیوهیبرید، عمدتاً اکسیدهای آهن (مثلاً Fe_2O_3) که پس از تجزیه کامل اجزای آلی پیونددهنده‌های اسکوربیک اسید و اسید تری‌مسیک تشکیل شده‌اند، مربوط می‌شود.

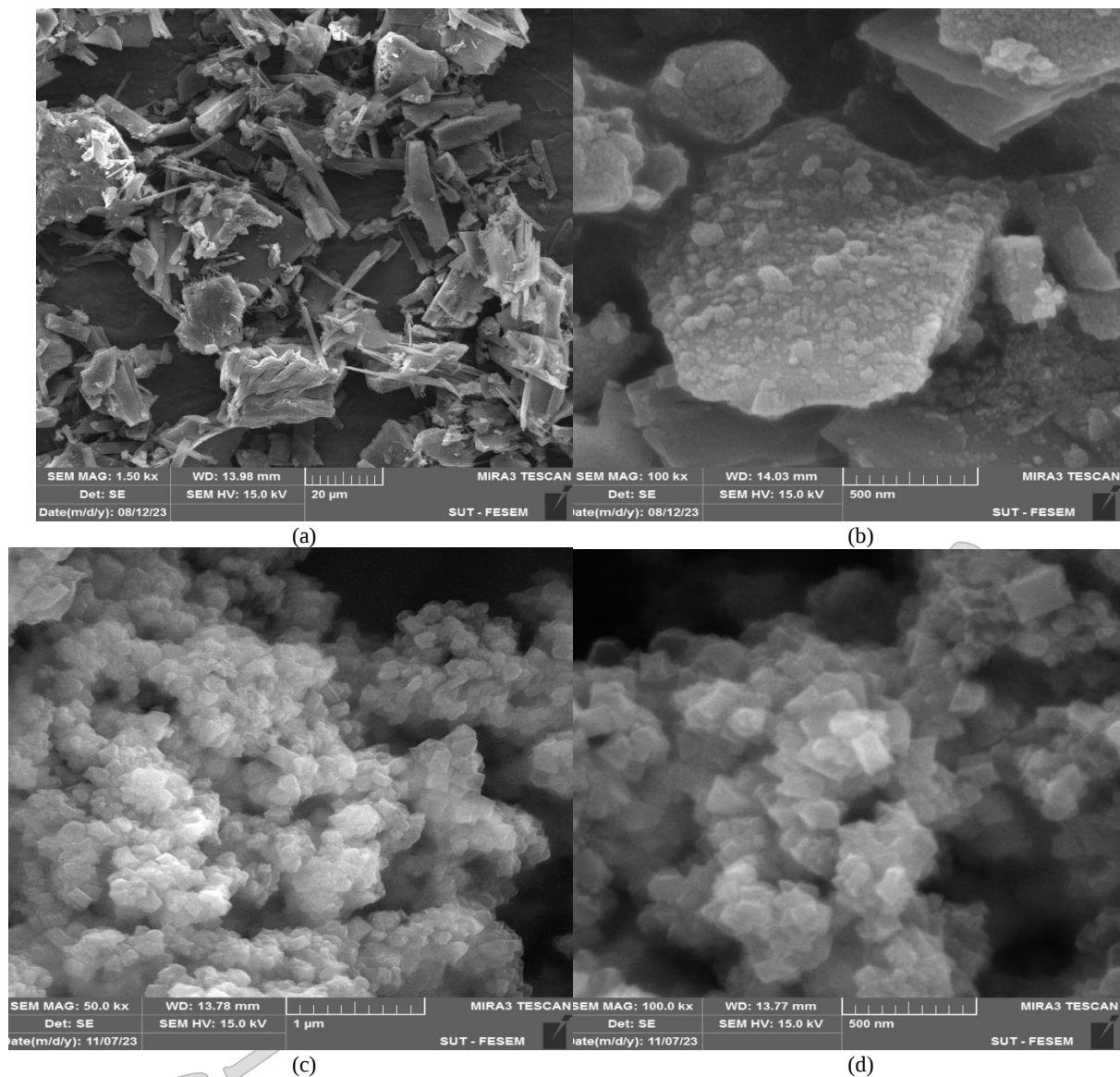


شکل ۵. آنالیز وزن سنجی حرارتی بیوهیبرید Ascorbic acid /MIL-100(Fe) و مواد تشکیل دهنده آن

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

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

تصاویر مشاهده شده در شکل ۶ مربوط به مواد سنتز شده در این تحقیق است. در تصاویر (a, b) بلورهای چندوجهی خوش ساختار (اغلب هشت وجهی کوتاه شده) مشخصه ساختارهای MIL-100 سنتز شده تحت شرایط کنترل شده است. یکنواختی در شکل و اندازه نشان دهنده یک سنتز موفق و نسبتاً خالص بدون تجمع مواد آمورف است. سطح صاف به نظر می رسد، که برای بلورهای MOF اولیه قبل از هرگونه اصلاح معمول است (43,44). در تصویر هیبرید سنتز شده، مورفولوژی بزرگ بلور MIL-100 هنوز قابل مشاهده است اما با سطحی ناهموار تردیده می شود. زبری از رسوبات کوچک نانوذرات مانند، روی سطح ناشی می شود. احتمالاً مولکول های اسکوربیک بلورهای MIL-100 را پوشانده یا تزئین کرده اند. این مورفولوژی تزئین شده، انتظاری منطقی برای بیو هیبرید است. در واقع، MIL-100 به عنوان یک تکیه گاه عمل می کند، در حالی که اسکوربیک اسید ویژگی های سطحی را اضافه می کند که می تواند واکنش پذیری یا عامل دار شدن را بهبود بخشد. انتظار می رود مقداری پوشش جزئی و تجمع ایجاد شود زیرا اسید اسکوربیک دارای گروه های هیدروکسیل متعددی است که می توانند با مکان های فلزی MIL-100 پیوند هیدروژنی برقرار کنند یا با آنها هماهنگ شوند و باعث تشکیل خوشه های کوچک شوند. ساختارهای مشابه در سایر کامپوزیت های اسکوربیک اسید دیده می شود (34,36). تغییر از اشکال چندوجهی صاف MIL-100 خالص (به اشکال خشن و تزئین شده با ذرات در بیوهیبرید دقیقاً همان چیزی است که پس از بارگذاری یا عامل دار کردن با یک افزودنی مولکولی یا نانومقیاس) انتظار می باشد.

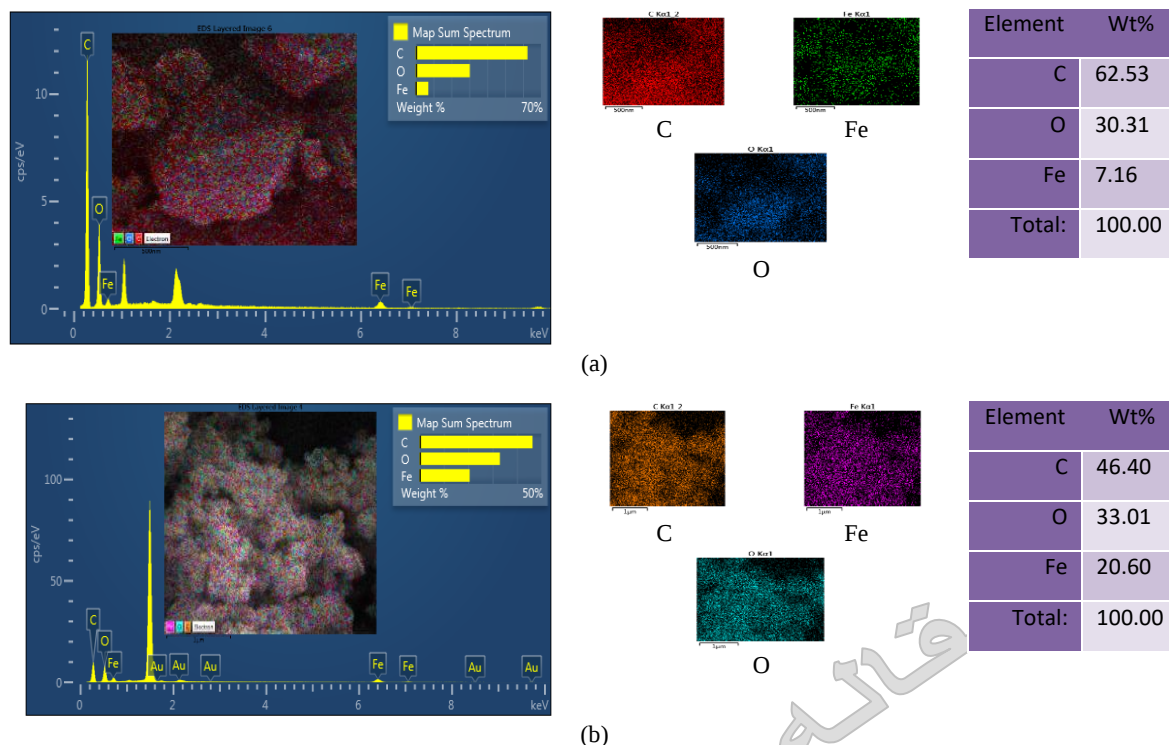


شکل ۶. تصاویر SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی) محصولات (a,b) بایو هیبرید آسکوربیک اسید / MIL-100، (c, d) MIL100(Fe)

Fig. 6. Scanning electron microscope images (SEM) of products (a, b) ascorbic acid /MIL100, (c, d) MIL100(Fe)

۳-۱-۴- شناسایی عناصر تشکیل دهنده نمونه‌ها^۱ MAP&EDS

بررسی عناصر مواد سنتز شده و مقدار آنها با استفاده از EDS&MAP انجام شد. همان طور که مشاهده می‌شود در بایو هیبرید آسکوربیک اسید / MIL-100 میزان اکسیژن و کربن به دلیل وجود اسکوربیک اسید به مراتب بیشتر از نمونه خالص چارچوب فلز-آلی MIL100(Fe) است (شکل ۷).

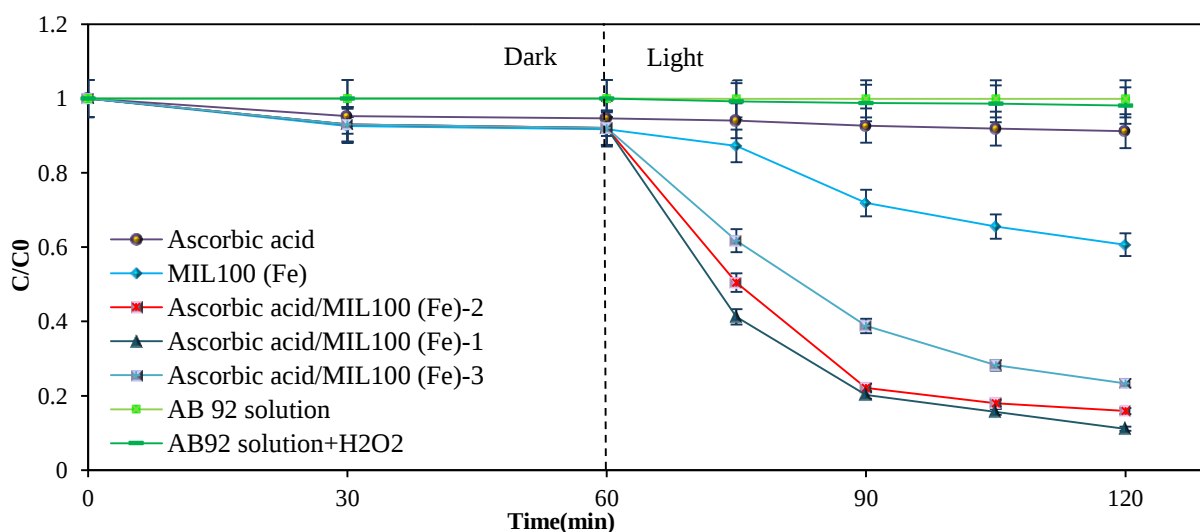


شکل ۷. تجزیه و تحلیل EDX و MAP محصولات سنتز شده (a) بایو هیبرید آسکوربیک اسید / MIL-100، (b) MIL100(Fe)

۲-۳- حذف آلاینده

۲-۳-۱- تاثیر نسبت وزنی اجزا تشکیل دهنده بر میزان تخریب فوتوکاتالیزی رنگزا

میزان تخریب فوتوکاتالیزی آلاینده اسید آبی ۹۲ برای بیوهیبریدهای سنتز شده با نسبت های متفاوت آسوربیک اسید نسبت به MIL100(Fe) مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸). نتایج نشان دهنده افزایش میزان تخریب با کاهش محتوای آسوربیک اسید در بیوهیبرید است به طوری که پس از ۱۲۰ دقیقه تحت تابش نور مری بودن، میزان تخریب فوتوکاتالیزی MIL100(Fe) خالص ۳۹٪ بود، این در حالی است که صورت آسوربیک اسید / MIL-100(Fe)-1، آسوربیک اسید / MIL-100(Fe)-2 و آسوربیک اسید / MIL-100(Fe)-3 به ۸۷٪، ۸۰٪ و ۶۴٪ رسید. همچنین میزان تخریب رنگزا اسید آبی ۹۲ در معرض نور مری بسیار ناچیز بود به طوری که در حضور هیدروژن پراکسید هیدروژن به ۲٪ رسید (۴۵).

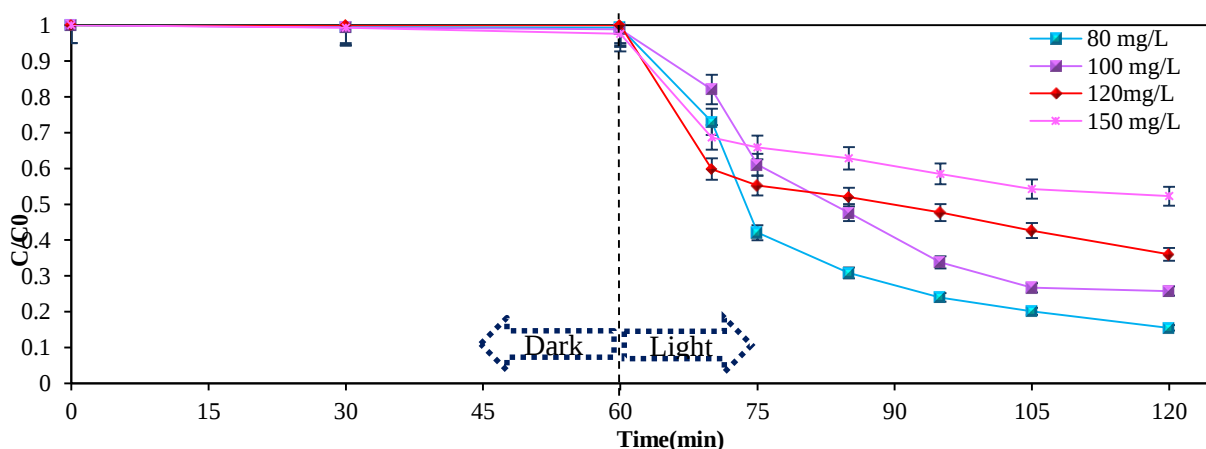


شکل ۸. عملکرد بیوهیبریدهای آسوربیک اسید / MIL-100(Fe) در غلظت های ۷۰، میلی گرم بر لیتر، ۳ میلی گرم کاتالیست در ۱۰۰ میلی لیتر محلول آلاینده اسید آبی ۹۲، تحت تابش نور مری و با حضور ۲۰ μ L هیدروژن پراکسید

Fig. 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 μ L H_2O_2

۳-۲-۲- تأثیر غلظت اسید آبی ۹۲ بر عملکرد فوتوکاتالیستی

تخریب آلایندہ اسید آبی ۹۲ با استفاده از بیوهیبرید بهینه تحت شرایط عملیاتی مختلف بررسی شد. برای بررسی تأثیر غلظت آلایندہ، محلول‌هایی با غلظت‌های بین ۸۰ تا ۱۵۰ میلی گرم در لیتر تهیه و در شرایط ثابت عوامل مؤثر، از جمله مقدار H_2O_2 ، زمان تابش نور و محتوای فوتوکاتالیست، قرار داده شد تا تأثیر آن بر فرآیند تخریب ارزیابی شود (شکل ۹). همانطور که پیش‌بینی می‌شد، افزایش غلظت آلایندہ منجر به کاهش راندمان تخریب فوتوکاتالیستی شد. از یک سو، چون در غلظت‌های بالاتر آلایندہ، تعداد مولکول‌های آلایندہ از سطح فوتوکاتالیست موجود در معرض تابش بیشتر می‌شود. در نتیجه، تولید رادیکال‌های فعال مؤثر به طور نامتناسبی نسبت به آلایندہ کمتر می‌شود و منجر به کاهش نرخ تخریب می‌شود. از سوی دیگر، افزایش غلظت آلایندہ، عمق نفوذ فوتون‌ها را به محلول کاهش می‌دهد. فوتون‌ها ممکن است مسیر بیشتری جهت برخورد با فوتوکاتالیست طی کنند. این به نوبه خود، تولید جفت‌های الکترون-حفره را که برای تولید رادیکال‌های فعال ضروری هستند، کاهش می‌دهد. در نتیجه، کاهش تولید این رادیکال‌ها، توانایی آنها را در واکنش مؤثر و تجزیه مولکول‌های آلایندہ کاهش می‌دهد. به طور خاص، افزایش غلظت آلایندہ از ۸۰ به ۱۵۰ میلی گرم در لیتر منجر به کاهش نرخ تخریب اسید بلو ۹۲ از ۸۴٪ به ۴۸٪ شد (۴۶، ۴۷).



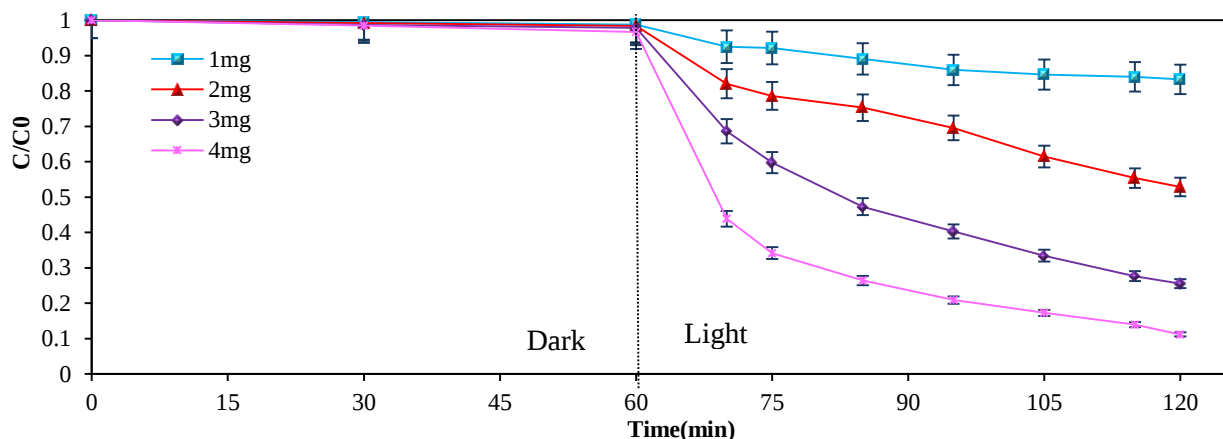
شکل ۹. بررسی عملکرد بیوهیبرید آسکوربیک اسید / MIL-100 (Fe) بهینه در ۱۰۰ میلی لیتر از غلظت‌های مختلف آلایندہ اسید

آبی ۹۲ با مقدار ۴ میلی گرم فوتوکاتالیست تحت تابش نور مرئی و حضور ۲۰ μL هیدروژن پراکسید

Fig. 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

۳-۲-۴- تأثیر مقدار فوتوکاتالیست

برای بررسی تأثیر افزایش مقدار فتوکاتالیست آسکوربیک اسید / MIL-100 (Fe) بر تخریب رنگزا اسید آبی ۹۲، یک سری از آزمایش‌ها با استفاده از مقادیر مختلف فتوکاتالیست بهینه با حفظ شرایط ثابت برای سایر عوامل مؤثر در واکنش تخریب انجام شد (شکل ۱۰). نتایج نشان داد که افزایش مقدار فتوکاتالیست منجر به بهبود سرعت تخریب آلایندہ می‌شود. این افزایش را می‌توان به افزایش دسترسی به سطح کاتالیست برای برخورد مؤثرتر آلایندہ با آن و افزایش مکان‌های فعال موجود در سطح آن نسبت داد، که جذب فوتون و آلایندہ را تسهیل می‌کند. افزایش جذب فوتون منجر به تولید بیشتر جفت‌های الکترون-حفره و در نتیجه تولید بیشتر رادیکال‌های فعال مؤثر در تخریب می‌شود که در نهایت روند صعودی تخریب آلایندہ را به دنبال دارد. علاوه بر این، بررسی جامعی در مورد سینتیک تخریب آلایندہ با استفاده از بیوهیبرید سنتز شده در مقادیر مختلف کاتالیست انجام شد. ثابت‌های سینتیکی به دست آمده از معادلات مربوطه در جدول ارائه شده‌اند. قابل ذکر است که داده‌ها، همبستگی قوی بین تخریب آلایندہ و سینتیک مرتبه دوم را نشان می‌دهد (۲۷، ۲۸).



شکل ۱۰. بررسی عملکرد بیوهیبرید آسکوربیک اسید / MIL-100 (Fe) بهینه در ۱۰۰ میلی لیتر از غلظت ۷۰ میلی گرم بر لیتر آلاینده اسید آبی ۹۲ با مقادیر مختلف فوتوکاتالیست تحت تابش نور مرئی و حضور ۲۰ μL هیدروژن پراکسید

Fig. 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

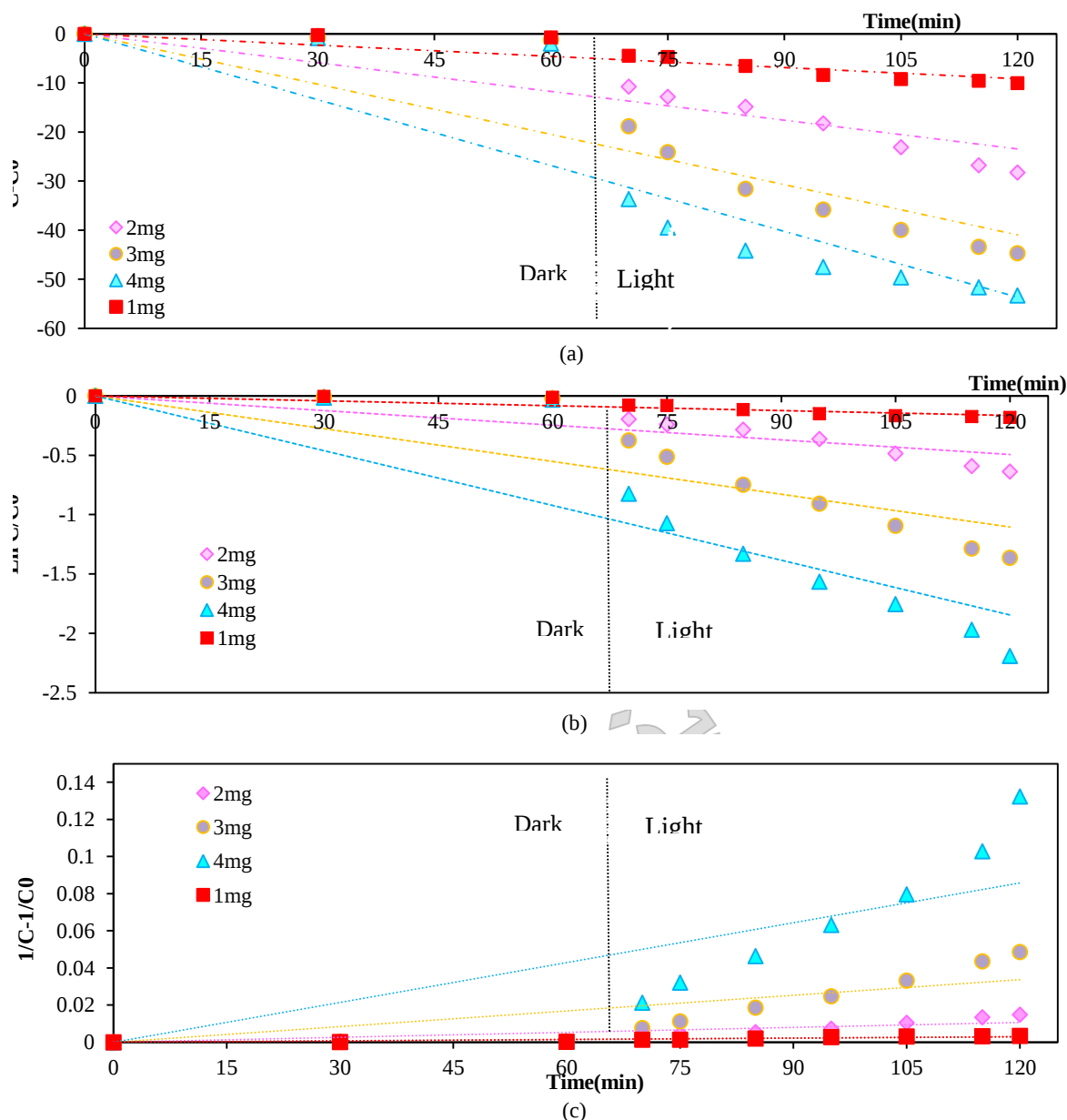
۳-۲-۵- سینتیک واکنش فوتوکاتالیزی

یک تجزیه و تحلیل سینتیکی جامع برای درک بهتر فرآیند تخریب AB92 با استفاده از فوتوکاتالیست بیوهیبرید 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 فوتوکاتالیست 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 کاتالیست است. این همبستگی، کارایی فوتوکاتالیست بیوهیبریدی را برجسته می کند و اهمیت بهینه سازی مقدار کاتالیست را برای به حداکثر رساندن عملکرد تخریب نشان می دهد (48-50).

جدول ۳. اطلاعات سینتیکی بیوهیبرید 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 بیوهیپرید آسکوربیک اسید / MIL-100 (Fe)، در ۱۰۰ میلی لیتر از غلظت ۷۰ میلی گرم بر لیتر آلاینده اسید آبی ۹۲ با مقادیر مختلف فوتوکاتالیست تحت تابش نور مرئی و حضور ۲۰ μL پراکسید هیدروژن

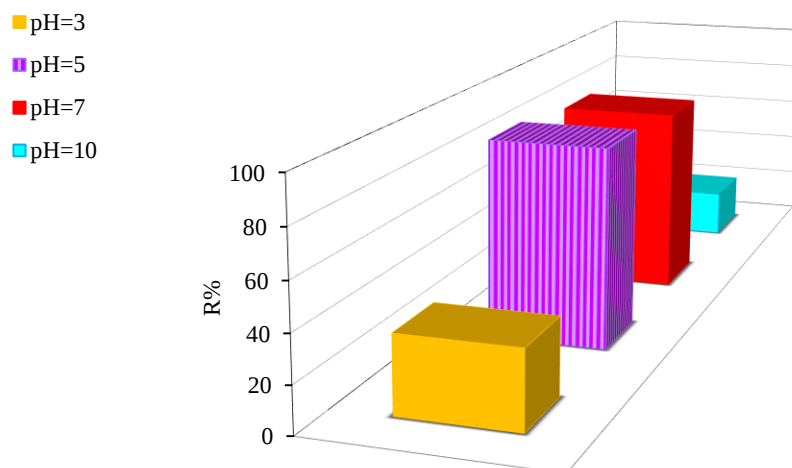
Fig. 11. Kinetics of Ascorbic acid/MIL100(Fe) (70mg/L AB92 solution, pH=natural with 20 μL H₂O₂)

۳-۲-۶- تاثیر pH بر تخریب فوتوکاتالیزی

تاثیر pH بر فرایند فوتوکاتالیزی حذف آلاینده رنگزا اسید آبی ۹۲ بررسی شد (شکل ۱۲). قابل مشاهده است که در pH = ۳ عملکرد متوسط است، حدود ۲۳٪ تخریب آلاینده مشاهده شده است. این راندمان ممکن است ناشی از پروتونه شدن چارچوب فلز-آلی یا جزء اسید اسکوربیک باشد که بار سطحی کاتالیست را تغییر داده و توانایی آن را در جذب رنگزا آنیونی اسید آبی 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 فرآیندهای ردوکس را مهار می کنند، سرکوب شود. در pH = ۵ عملکرد به طور قابل توجهی افزایش می یابد و به بهینه می رسد که تقریباً ۹۰٪ است. این مساله نشان دهنده تعادل بهینه است که در آن بار سطحی کاتالیست برای جذب رنگزا آنیونی اسید آبی ۹۲ مطلوب تر می شود. اسکوربیک 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 کاتالیستی را در این pH ملایم اسیدی حفظ می کند و این با محدوده عملکرد طبیعی کامپوزیت اسید اسکوربیک/MIL همسو است.

در pH = ۷، تخریب رنگزا اسید آبی همچنان بالا و نزدیک به ۸۲٪ است. در pH = ۱۰، عملکرد به شدت به حدود ۲۰٪ تخریب کاهش می یابد. این کاهش را می توان به پروتون زدایی چارچوب فلز-آلی یا اسید اسکوربیک نسبت داد که منجر به بار سطحی منفی می شود و رنگزا آنیونی اسید آبی ۹۲ را دفع می کند. علاوه بر این، غلظت های بالای OH⁻ ممکن است تولید گونه های فعال را در فرایند فوتوکاتالیزی خاموش

کند یا پتانسیل ردوکس را تغییر دهد و اثربخشی کاتالیست را کاهش دهد. این بررسی نشان می‌دهد که راندمان فوتوکاتالیزی بیو هیبرید اسکوروبیک اسید/MIL100(Fe) در شرایط خنثی تا کمی اسیدی در $\text{pH} = 5$ تا $\text{pH} = 7$ بهینه است و حداکثر عملکرد آن نزدیک به $\text{pH} = 5$ رخ می‌دهد. راندمان پایین‌تر در $\text{pH} = 3$ و در $\text{pH} = 10$ ممکن است به دلیل تغییرات در بار سطحی کامپوزیت، پایداری یا تولید گونه‌های واکنش‌پذیر در شرایط بسیار اسیدی یا بازی باشد.

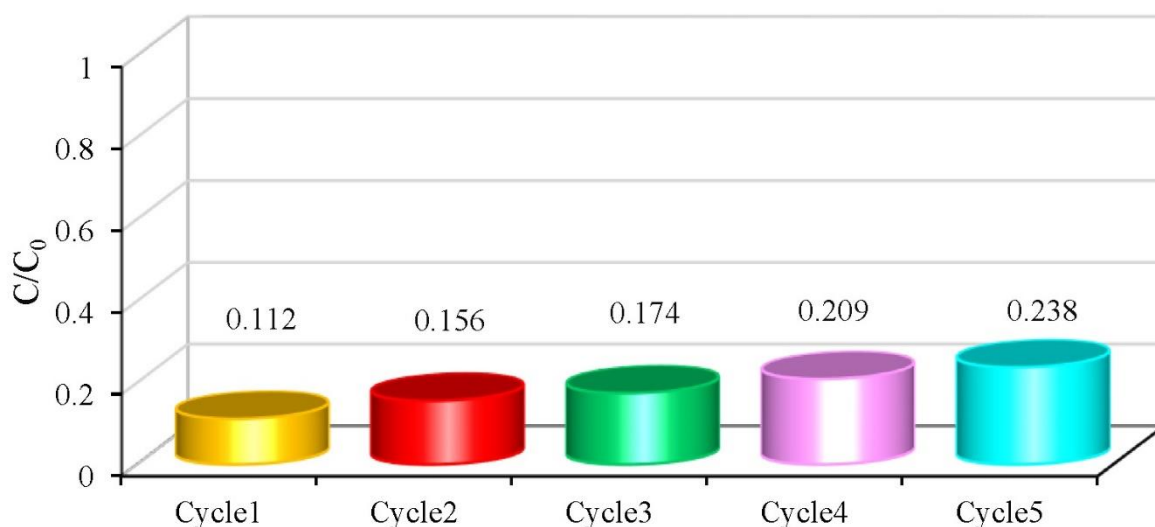


شکل ۱۲. تاثیر pH بر عملکرد فوتوکاتالیزی بیوهیبرید آسکوروبیک اسید / MIL-100 (Fe)

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

۷-۲-۳- بازیابی

بازیابی یک فوتوکاتالیست برای تخریب آلاینده‌های آب شامل بازیابی و استفاده مجدد از مواد پس از هر چرخه واکنش است. این فرآیند با کاهش نیاز به سنتز کاتالیست 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 فرآیند را برای کاربردهای تصفیه آب مقیاس‌پذیر بهبود می‌بخشد. یک فوتوکاتالیست 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 ایده‌آل می‌سازد. بازیابی با جلوگیری از باقی ماندن بقایای کاتالیست در آب تصفیه شده، خطرات آلودگی ثانویه را کاهش می‌دهد. این امر با اصول شیمی سبز همسو است و مزایای زیست‌محیطی تصفیه آب را افزایش می‌دهد (51,52). همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، بیوهیبرید آسکوروبیک اسید/MIL-100 (Fe) سنتز شده حتی پس از ۵ چرخه همچنان قابلیت تخریبی خود را جهت حذف آلاینده رنگزا حفظ کرده است (شکل ۱۳).

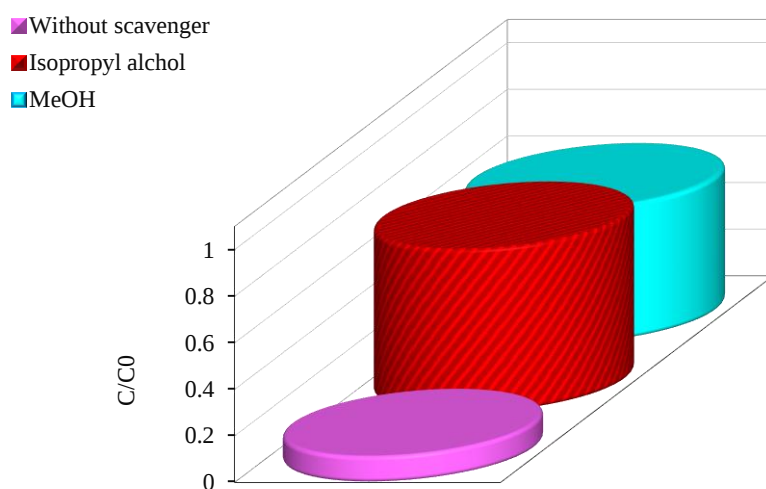


شکل ۱۳. بازیابی بیوهیبرید آسکوروبیک اسید / MIL-100 (Fe) پس از پنج چرخه

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

۸-۲-۳- تعیین گونه های فعال فرایند فوتوکاتالیزی

تخریب فوتوکاتالیزی اسید آبی ۹۲ شامل تولید چندین گونه فعال است، که یک یا چند گونه نقش غالب را در فرآیند تخریب آلاینده ایفا می کنند. برای بررسی سهم گونه های فعال خاص در تخریب اسید آبی ۹۲ توسط بیوهیبرید، آزمایش های به دام انداختن گونه های فعال با استفاده از ایزوپروپیل الکل و متانول به عنوان جاذب انجام شد. در این آزمایش ها، محلول های ۱ مولار از هر جاذب به ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۷۰ میلی گرم در لیتر اسید آبی ۹۲، که حاوی ۳ میلی گرم فوتوکاتالیست در pH نرمال بود، حضور پراکسید هیدروژن در معرض نور مرئی اضافه شد. نتایج، که در شکل ۱۴ نشان داده شده است، کاهش قابل توجهی در راندمان تخریب اسید آبی ۹۲ در حضور ایزوپروپیل الکل و متانول را نشان داد. این مشاهده اهمیت رادیکال های هیدروکسیل $\cdot\text{OH}$ و حفره h^+ را در تخریب آلاینده رنگزا برجسته می کند. به طور خاص، افزودن ایزوپروپیل الکل منجر به کاهش ۵۰ درصدی در فرآیند تخریب آلاینده شد، در حالی که افزودن متانول منجر به کاهش ۳۳ درصدی شد. این یافته ها نشان می دهد که هر دو گونه h^+ و $\cdot\text{OH}$ نقش حیاتی در مسیر تخریب فوتوکاتالیزی اسید آبی ۹۲ با استفاده از این فوتوکاتالیست بیوهیبریدی دارند (53,54).



شکل ۱۴. تاثیر گونه های فعال در واکنش تخریب فوتوکاتالیزی اسید آبی ۹۲

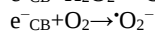
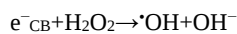
Fig. 14. Effect of active species in degradation of Acid Blue 92

۹-۲-۳- سازوکار پیشنهادی جهت فرایند فوتوکاتالیزی

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

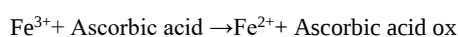


الکترون های موجود در CB مربوط به MIL-100(Fe) ممکن است H_2O_2 یا اکسیژن (در صورت وجود) را کاهش داده و گونه های فعال اکسیژن مانند رادیکال های سوپراکسید ($\cdot\text{O}_2^-$) را تشکیل دهند (معادله ۲ و ۳).



و اسکوربیک اسید، که یک عامل کاهنده است، می تواند به عنوان دهنده الکترون و کمک کاتالیست عمل کند. اسکوربیک اسید ممکن است فرآیند فوتوکاتالیزی را به روش های زیر بهبود بخشد.

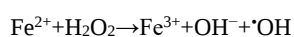
الف- کاهش Fe^{3+} به Fe^{2+} : اسکوربیک اسید الکترون ها را به جایگاه های Fe^{3+} در MIL-100(Fe) اهدا می کند و Fe^{2+} را تشکیل می دهد که برای فعال کردن پراکسید هیدروژن ضروری است (معادله ۴).



ب- مهار نوترکیبی الکترون-حفره: اسکوربیک 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.

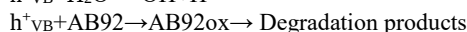
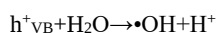
ج- فعال سازی H_2O_2 توسط Fe^{2+} واکنش شبه فنتون

Fe^{2+} در MIL-100(Fe) با H_2O_2 واکنش می دهد تا رادیکال های هیدروکسیل ($\cdot\text{OH}$)، یک گونه بسیار واکنش پذیر، را از طریق یک فرآیند شبه فنتون تولید کند (معادله ۵).



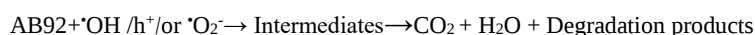
این توجیه با آزمایش انجام شده جهت تعیین گونه های فعال فرایند فوتوکاتالیزی مطابقت دارد، در آن آزمایش رادیکال های $\bullet\text{OH}$ به عنوان گونه های فعال اولیه تعیین شدند.

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 (معادله 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 آبی ۹۲ حمله می کنند و پیوندهای آزو کروموفوری و حلقه های آروماتیک آن را می شکنند و منجر به رنگ زدایی و می شوند (معادله ۸) (55-57).



در شکل ۱۵ شماتیک سازوکار پیشنهادی ارایه شده است.



شکل ۱۵. سازوکار پیشنهادی تخریب اسید آبی ۹۲ توسط بیو بیوهیبرید آسکوربیک اسید/MIL-100 (Fe).

Fig.15. Proposed mechanism of Acid Blue 92 degradation by Ascorbic acid/MIL-100 (Fe) biohybrid

جدول ۴. عملکرد فوتوکاتالیزی کاتالیستهای مختلف را در تخریب آلاینده های رنگزای مختلف تحت تابش نور مرئی، با تمرکز بر نوع آلاینده، مقدار فوتوکاتالیست و بازده فعالیت فوتوکاتالیزی 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 کاتالیستها (۴۰ میلی گرم در لیتر یا کمتر) عملکردی قابل توجه دارد، نشان دهنده قدرت فوتوکاتالیست در شرایط چالش برانگیزتر است. از طرف دیگر، کمترین مقدار فوتوکاتالیست را در واکنش تخریب به کار گرفته است. در واقع، یک مزیت رقابتی را برجسته می کند و اهمیت عملی فوتوکاتالیست را نشان می دهد (58).

جدول ۴. مقایسه عملکرد فوتوکاتالیزی کاتالیستهای مختلف در تخریب رنگزا

Table 4. Comparison of photocatalytic performance of different catalysts 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

۴- نتیجه گیری

این مطالعه، بیوهیبرید اسکوربیک اسید / MIL-100(Fe) را به عنوان یک فوتوکاتالیست پیشگام و سازگار با محیط زیست، که از طریق یک روش سبز پایدار و در دمای اتاق سنتز شده است، رونمایی می کند. ادغام یکپارچه اسکوربیک اسید مشتق شده از طبیعت با چارچوب فلز-آلی MIL-100(Fe)، تخریب فوتوکاتالیزی خوب اسید آبی ۹۲ را تحت نور مرئی با پراکسید هیدروژن در بر داشت. بر اساس تحقیقات موجود، اسکوربیک اسید به دلیل فقدان ساختار الکترونیکی لازم برای جذب نور مرئی، به تنهایی یک فوتوکاتالیست مؤثر برای تخریب رنگزا تحت تابش نور مرئی نیست، اما در صورت ترکیب شدن چارچوب فلز-آلی MIL-100(Fe)، می تواند به عنوان یک کمک کاتالیست یا دهنده الکترون، عملکرد فوتوکاتالیزی MIL-100(Fe) را افزایش دهد و جداسازی بار و تولید گونه های فعال را در بیوهیبرید حاصل بهبود بخشد. در واقع، اسکوربیک اسید به عنوان یک دهنده الکترون، یا کمک کاتالیست در سیستم فوتوکاتالیزی عمل می کند و نوترکیبی الکترون-حفره را کاهش داده و سبب فعال سازی H_2O_2 و افزایش کارایی فوتوکاتالیست می شود. غلبه رادیکال های هیدروکسیل، و حفره ها همراه با سینتیک مرتبه دوم و پایداری قابل توجه در طول پنج چرخه بازیابی، برکارایی، قابلیت استفاده مجدد و مقرون به صرفه بودن بیوهیبرید تأکید می کند. این ماده نوآورانه نه تنها از فوتوکاتالیست های معمولی بهتر عمل می کند، بلکه اصول شیمی سبز را نیز در بر می گیرد و یک راه حل مقیاس پذیر و پایدار برای تصفیه فاضلاب ارائه می دهد. با بهره گیری از طراحی الهام گرفته از طبیعت، بیوهیبرید اسکوربیک اسید / MIL-100(Fe) راه را برای پیشرفت های متحول کننده در حذف آلاینده ها هموار می کند و نویدبخش محیطی پاک تر و سالم تر برای نسل های آینده است.

تعارض منافع

هیچگونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

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]
- 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>.
- 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>.
- 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>.
- 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>.
- 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>.
- 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>.
- 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>.
- 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. Journal of Environmental Chemical Engineering Morphological diversity effect of graphene quantum dot / MIL88A (Fe) composites on dye and pharmaceuticals (tetracycline and doxycycline) removal. 2022;10: 108321. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108321>.
27. Rabeie B, Mahmoodi NM, Dargahi A, Hayati B, Reza khani 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, Bhuvaneswari 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.apr.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. DOI <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 Synthesize 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.arabjc.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. Rancano 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. DOI <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. Vol. 5, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 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>