

Exploring the Photocatalytic Efficacy of GQD/MIL101 Nanocomposites for the Degradation of Malachite Green under Visible Light Irradiation

Bahareh Rabeie*, Faezeh Nasrollahi

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 12-02-2025

Accepted: 11- 04-2025

Available online: 03-05-2025

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOI: 10.30509/jscw.2025.167482.1223

Keywords:

GQD/MIL101

Nanocomposite

Green chemistry

Photo-fenton reaction

Malachite green

ABSTRACT

This study presents the green synthesis of the metal-organic framework/graphene quantum dot composite GQD/MIL101 using a simple method with water solvent. Composites were synthesized in different molar ratios of graphene quantum dots to MIL101, labeled as GQD/MIL101-5, GQD/MIL101-10, and GQD/MIL101-15, and assessed for photocatalytic activity. For the most effective composite (GQD/MIL101-15), key parameters such as pollutant concentration, initial pH of the solution, and photocatalyst dosage were optimized. The photocatalytic activity was assessed through the Photo-Fenton reaction using malachite green as the target pollutant, achieving an impressive degradation rate of approximately 99%. Scavenging experiments identified hydroxyl radicals as the most active and effective species participating. After six operational cycles, the photocatalyst showed remarkable recovery and stability, which emphasizes its potential for practical applications in wastewater treatment.

بررسی کارایی فوتوکاتالیزی نانوکامپوزیت GQD/MIL101 برای تخریب مالاکیت سبز تحت تابش نور مرئی

بهاره ربیعی^{۱*}، فائزه نصراللهی^۲

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

چکیده

این مطالعه سنتز سبز کامپوزیت چارچوب فلز-آلی / گرافن کوانتوم دات GQD/MIL101 را با استفاده از روشی ساده در یک حلال آبی ارائه می‌کند. نسبت های مولی متفاوت گرافن کوانتوم دات به MIL101 که به صورت GQD/MIL101-5، GQD/MIL101-10 و GQD/MIL101-15 نشان داده شده، سنتز شد و از نظر فعالیت فوتوکاتالیزی مورد ارزیابی قرار گرفت. در مورد بهترین کامپوزیت، بهینه سازی عوامل کلیدی مانند محتوای گرافن کوانتوم دات، غلظت آلاینده، pH اولیه محلول آلاینده، و مقدار فوتوکاتالیست ارزیابی شد. فعالیت فوتوکاتالیزی به طور خاص از طریق واکنش فوتو-فنتون با استفاده از مالاکیت سبز به عنوان یک آلاینده هدف ارزیابی گردید که میزان تخریب قابل توجه و حدود ۹۹ درصد بود. آزمایش های گیرانداز، رادیکال های هیدروکسیل را به عنوان فعال ترین و مؤثرترین گونه هایی که در فرایند فوتوکاتالیزی مشارکت دارند، شناسایی کردند. پس از شش چرخه عملیاتی، فوتوکاتالیست بازیابی و پایداری قابل توجهی را نشان داد، که بر پتانسیل آن برای کاربردهای عملی در تصفیه پساب تاکید می‌کند.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۱/۲۲

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۴/۰۲/۱۳

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOI: 10.30509/jscw.2025.167482.1223

واژه های کلیدی:

نانوکامپوزیت GQD/MIL101

شیمی سبز

واکنش فوتو-فنتون

مالاکیت سبز

۱- مقدمه

چالش‌های رو به رشد مربوط به آلودگی‌های زیست‌محیطی، مواد مضر تولید شده توسط صنایع مختلف نگرانی‌های قابل توجهی برای بشریت ایجاد کرده تا جایی که مسولان و محققان را بر آن داشته که تلاش‌های بی‌وقفه، جهت کاهش یا حذف آلاینده‌ها را اولویت برنامه‌های خود قرار دهند. یکی از بحرانی‌ترین مسائل، به ویژه در مناطق خشک، که بارندگی کم و آب قابل دسترسی محدود است، تهیه آب تمیز است که نقش کلیدی در بقای انسان و سایر موجودات زنده دارد. آلاینده‌های متداول آب که نیاز به کاهش موثر و تصفیه دارند شامل باقی مانده‌های دارویی، رنگ‌های آلی، فلزات سنگین و سموم آلی موجود در پساب صنعتی می‌باشند. پرداختن به حذف این آلاینده‌ها هم برای انسان و سایر جانداران و هم برای اکوسیستم‌ها ضروری است (۱-۴).

روش‌های متعددی برای تصفیه پساب توسعه یافته است که شامل روش‌های فیزیکی مانند تبادل یونی، جذب سطحی و صافش غشایی می‌باشند (۵-۷). روش‌های شیمیایی مانند فرایندهای اکسایش پیشرفته، الکترولیز، تصفیه فنتون، کلرزی، تخریب فوتوکاتالیزی و لخته‌سازی (۱۳-۸) و همچنین روش‌های زیست‌شیمیایی که شامل تجزیه لجن تحت فشار بالا و تصفیه زیستی هوازی یا بی‌هوازی مانند راکتورهای زیستی غشایی می‌شود. هر کدام از این روش‌ها مزایا و معایب خاص خود را دارند (۱۸-۱۴).

مالاکیت سبز رنگزای پرکاربرد نساجی، ممکن است در بافت‌ها تجمع یابد سبب سرطان‌زایی، آسیب DNA، جهش‌زایی، تحریک پوست، چشم‌ها و سیستم تنفسی انسان و آبیان شود. این رنگزا برای مدت طولانی در آب باقی می‌ماند و منجر به آلودگی و افزایش سمیت آن می‌شود. علاوه بر این، مالاکیت سبز با تغییر شیمی آب و تأثیر بر فوتوسنتز، اکوسیستم‌های آبی را مختل می‌کند، که بر سطح اکسیژن و تنوع زیستی تأثیر نامطلوب می‌گذارد (۱۹-۲۱).

فوتوکاتالیز روشی بسیار موثر برای تجزیه مولکول‌های آلاینده، بهره‌وری از نور خورشید است. طی این فرایند فوتوکاتالیست‌ها مجموعه‌ای از دگرگونی‌های شیمیایی ایجاد می‌کنند و می‌توانند آلاینده‌های آلی پیچیده، به‌ویژه آلاینده‌های دارای ساختار آروماتیک را تجزیه کنند. این روش به دلیل زیست‌سازگاری و مقرون‌به‌صرفه بودن، عدم سمیت و بهره‌وری از منبع انرژی خاص، در مقایسه با روش‌های تصفیه سنتی، مانند انعقاد، جذب و غیره، به طور فزاینده‌ای مورد توجه قرار می‌گیرد.

یکی از چالش‌های جاری برای محققان شناسایی فوتوکاتالیست‌های کارآمدی است که می‌توانند از انرژی خورشیدی برای تسهیل تخریب آلاینده‌ها در پساب استفاده کنند. یک فوتوکاتالیست ایده‌آل باید دارای کاف نواری مناسبی باشد که به آن اجازه می‌دهد نور مرئی را به طور موثر

جذب کند و منجر به تجزیه مولکول‌های آلاینده شود. علاوه بر این، بسیار مهم است که این ماده برای کاربردهای عملی در اصلاح محیطی غیرسمی، به راحتی در دسترس و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد (۲۸-۲۲).

فرایند فوتوفنتون یک فرایند اکسایش پیشرفته (AOP) است که از اثرات هم افزایی نور، پراکسید هیدروژن (H_2O_2) و یون‌های آهن، برای تخریب آلاینده‌های آلی در آب استفاده می‌کند. این روش به ویژه برای تصفیه پساب‌های حاوی ترکیبات مقاوم که به سختی از طریق روش‌های مرسوم حذف می‌شوند موثر است. در واقع پراکسید هیدروژن به عنوان یک عامل اکسید کننده عمل می‌کند و یون‌های آهن واکنش را کاتالیز می‌کند و با تولید رادیکال‌هایی سبب پیشبرد واکنش می‌شود. نور تابیده شده، انرژی مورد نیاز برای فعال کردن واکنش را فراهم می‌کند. هنگامی که نور می‌تابد، یون‌های Fe^{2+} با H_2O_2 واکنش می‌دهند و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌کند، که گونه‌های بسیار واکنش‌پذیری هستند که قادر به تخریب آلاینده‌های آلی هستند (۲۹). رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده به آلاینده‌های آلی حمله می‌کنند که منجر به اکسید شدن و تجزیه آن‌ها به ترکیبات کوچک‌تر و کم‌ضررتر می‌شوند. یون‌های Fe^{3+} تولید شده را می‌توان توسط ترکیبات آلی یا سایر عوامل کاهنده موجود در محلول به Fe^{2+} کاهش داد و فرایند را ادامه داد. این فرایند به طور موثر در تخریب طیف وسیعی از آلاینده‌های آلی از جمله رنگ‌ها، مواد دارویی و آفت‌کش‌ها نقش دارد. حساسیت به pH از ویژگی‌های این فرایند است، به طوری که کارایی فرایند را می‌توان تحت تأثیر pH در شرایط بهینه معمولاً در ۳-۵ pH بسیار مطلوب نمود (۳۰).

چارچوب‌های فلز-آلی^۲ (MOFs) مواد متخلخل بلوری متشکل از لیگاند‌های آلی و یون‌های فلزی هستند که به دلیل خواص منحصربه‌فرد خود، پتانسیل قابل توجهی را برای کاربردهای مختلف نشان می‌دهند. تنوع شیمیایی و قابلیت تنظیم ساختاری سبب اثربخشی آنها در کاربردهایی مانند جداسازی گاز، ذخیره‌سازی، سنجش شیمیایی، دارورسانی و لومینسانس شده است (۳۱). کامپوزیت‌های MOF، ترکیبی از MOF‌ها و مواد دیگری هستند که از تنوع یون‌های فلزی و لیگاند‌های آلی برای افزایش خواص منحصربه‌فرد خود استفاده می‌کنند. پیشرفت‌های اخیر در روش‌های سنتز و ارزیابی عملکرد، دامنه کاربردهای آنها را بیشتر گسترش داده است (۳۲-۳۴). MIL نیز نوعی از MOF است که در این تحقیق استفاده شده است.

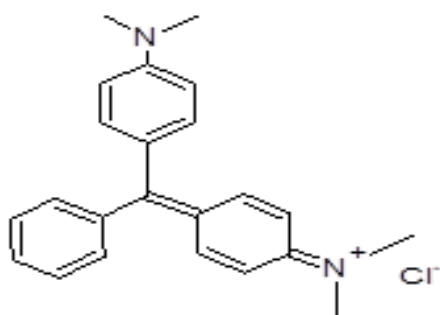
گرافن کوانتوم دات‌ها^۳ (GQDs) گروهی از مواد گرافن صفر بعدی هستند که ممکن است از لایه‌های تک یا چند تایی تشکیل شده باشند که به ضخامت کمتر از ۲ نانومتر و قطر معمول کمتر از ۱۰ نانومتر مشخص می‌شوند. آنها از اواسط دهه ۱۹۴۰ به دلیل ویژگی‌های سودمندشان، سبب

³ Graphene quantum dots¹ Band gap² Metal Organic Frameworks

بهاون ساییده شد، سپس برای تشکیل قرص شفاف تحت فشار قرار گرفت. قرص (با ضخامت تقریبی ۱/۲ سانتی متر به دست آمده) در معرض لامپ فروسرخ قرار گرفت و طیف انتقال (یا جذب) در محدوده ۵۰۰ تا 4000 cm^{-1} ثبت شد. شکل، اندازه و ریخت مواد سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی LEO 1455VP (SEM) بررسی شد. اندازه‌گیری مساحت سطح و حجم منافذ و ایزوترم‌های جذب/واحد جذب N_2 Brunauer-Emmett-Teller (BET) توسط یک تحلیل‌گر سطح میکرومتریک (ASAP-2020) انجام شد. آلایندگی‌های باقی‌مانده در آزمایش‌های نمونه‌برداری توسط طیف‌سنج UV-Vis دو پرتو (PerkinElmer) اندازه‌گیری شد. برای جمع‌آوری رسوب مواد سنتز شده و جداسازی محلول‌های حاوی فوتوکاتالیست، گریزانه (universal) (320) با دور ۱۲۰۰۰ در دقیقه استفاده شد. برای تنظیم pH اولیه محلول‌ها دستگاه METTLER TOLEDO مورد استفاده قرار گرفت. برای آنالیز DRS یا طیف سنجی بازتابی نمونه‌های پودری، به همراه ماده مرجع (عموما پتاسیم برمید، به نسبت یک به پنج قرصی با ضخامت حدود ۱/۵ میلی‌متر تولید شد و سپس نمونه تحت تابش پرتو توسط دستگاه DRS S_4100 SCINCO قرار گرفت.

۲-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ آورده شده است. ساختار شیمیایی رنگزای نساجی مالاکیست سبز مورد استفاده در این تحقیق، در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای مالاکیست سبز.

Figure 1: Chemical structure of malachite green dye.

شگفتی محققان شدند (۳۹-۳۵). گرافن کوانتوم دات‌ها دارای شیمی سطحی غنی از گروه‌های عاملی‌ای چون هیدروکسیل، کربوکسیلیک و اپوکسی هستند که پراکندگی خوب در آب، تولید مقرون به صرفه و آسان آنها، پایداری نور عالی، غیرسمی بودن و زیست سازگاری آنها را برای کاربردهای مختلف از جمله استفاده در تصفیه آلایندگی از پساب جذاب می‌کند (۳۸، ۳۵، ۴۰). مطالعات اخیر روش‌های مختلفی را برای افزایش خواص گرافن کوانتوم دات‌ها با ادغام آنها با چارچوب‌های فلز-آلی MOFs برای ایجاد مواد کامپوزیتی با ویژگی‌های بهبود یافته در دیودها، فوتولومینسانس (۳۸، ۳۵)، کاتالیست (۴۱، ۴۰)، سنسور (۴۳، ۴۲)، و خازن‌ها (۴۴) بررسی کرده‌اند.

در واقع در این تحقیق، سنتز GQD/MIL101 در آب، به جای حلال سمی رایج دی متیل فرمامید (DMF)، به طور قابل توجهی اثرات زیست محیطی فرایند تولید را به حداقل می‌رساند. این رویکرد به شدت با اصول شیمی سبز همسو است و فرایند پایدارتر و ایمن‌تر را برای محققان و محیط‌زیست تضمین می‌کند. برای کاربردهای تصفیه آب، اجتناب از حلال‌های سمی، حذف آلودگی باقیمانده و اطمینان از خلوص آب تصفیه‌شده از اهداف حیاتی هستند. این کار با موفقیت تمام این معیارها را برآورده می‌کند. علاوه بر این، توانایی بازیافت کاتالیزور تا پنج بار بدون کاهش عملکرد قابل توجه، دوام و کاربرد عملی کاتالیزور GQD/MIL101 برجسته می‌کند و آن را با کاهش هزینه‌ها و ضایعات در مقایسه با کاتالیست‌های یکبار مصرف، به راه‌حلی مقرون به صرفه برای کاربردهای صنعتی تبدیل می‌کند. علاوه بر این، ادغام فرایندهای نور محور، یک روش کارآمد انرژی برای تخریب فراهم می‌کند. فوتوکاتالیز که از انرژی خورشیدی تجدیدپذیر استفاده می‌کند، با کاهش هزینه‌های عملیاتی و کاهش تقاضای انرژی، جایگزین قانع کننده‌ای برای روش‌های شیمیایی یا حرارتی سنتی است. این یک مزیت کلیدی کامپوزیت است. تاکید بر سنتز مبتنی بر آب و تصفیه آب به طور مستقیم از تلاش‌های پایدار جهانی مانند بهبود دسترسی به آب پاک و کاهش آلودگی حمایت می‌کند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- دستگاه‌های مورد استفاده

برای بررسی گروه‌های عاملی مواد سنتز شده در این تحقیق، از طیف‌سنجی FTIR استفاده شد. نمونه‌های پودری و برمید پتاسیم

جدول ۱: اطلاعات مواد شیمیایی مورد استفاده.

Table 1: Information of the used materials.

Material	Formula	Molecular weight (g/mol)	Purity	Company
Sodium Acetate	CH_3COONa	82.03	$99 \geq$	Sigma-Aldrich
Terephthalic acid	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$	166.13	$99 \geq$	Sigma-Aldrich
Iron(III) nitrate nonahydrate	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	404	$98 \geq$	Merck
Citric acid	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	192.13	$99 \geq$	Merck
Sodium hydroxide	NaOH	39.99	$99 \geq$	Merck

۳-۲- فرایند رنگبری

تمام نمونه‌های آزمایش، حاوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگزا مالاکیت سبز بودند که با سرعت ثابت ۷۰۰ دور در دقیقه در دمای محیط هم زده شدند. پس از ۶۰ دقیقه هم‌خوردن در تاریکی و دستیابی به تعادل جذب - و جذب لامپ ال ای دی روشن شد. برای بررسی اثر pH اولیه محلول رنگزا، از HCl و NaOH رقیق‌شده، برای محدوده (pH = ۳-۵) استفاده شد. برای به دست آوردن بهینه مقدار، مقادیر مختلف جاذب در ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۲۰ میلی گرم در لیتر رنگزای مالاکیت سبز در (pH = ۳) بررسی شد. برای بررسی غلظت محلول اولیه رنگزا، ۱۰ میلی گرم فوتو کاتالیست در (pH = ۳) در ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگزا با غلظت مشخص (۲۰-۶۰ میلی گرم در لیتر) مورد ارزیابی قرار گرفت. سه میلی لیتر نمونه در هر نمونه‌گیری برداشته شد. با گریزانه دور ۶۰۰۰، ذرات فوتوکاتالیست جدا شدند و نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنج دوپرتویی پرکین المر مورد بررسی قرار گرفتند.

۴-۲- سنتز مواد

۱-۴-۲- سنتز گرافن کوانتوم دات

ترکیبی از روش‌های میکروویو و حرارتی برای سنتز GQD ها استفاده شد (شکل ۲). اسید سیتریک (۵ گرم) به تدریج به ۵ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه شد. محلول به دست آمده را در یک ظرف تفلون ریخته و به مدت ۸ دقیقه در مایکروویو با ۱۵۰ وات قرار داده و سپس در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد گرم شد. در نهایت محلول شفاف به

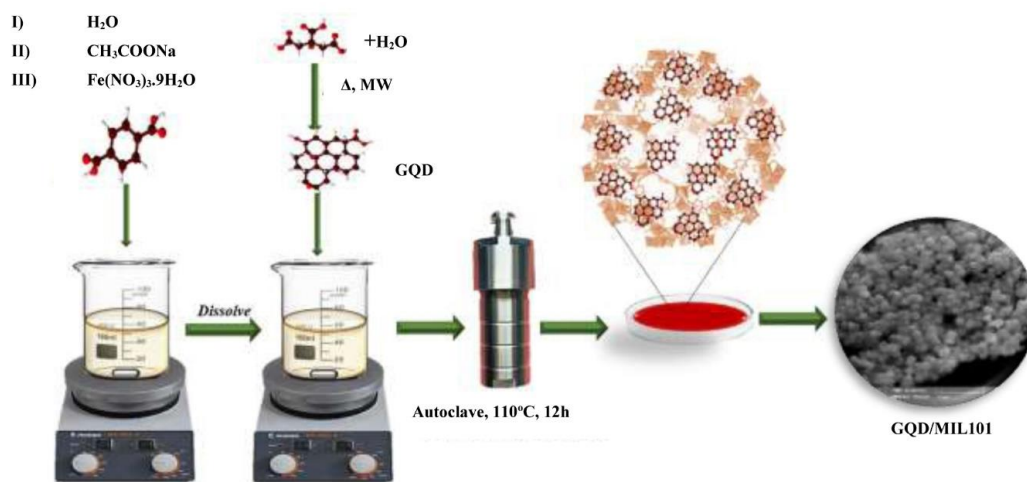
مایع قهوه‌ای چسبناک تبدیل شد و GQD تشکیل شد. ماده سنتز شده در دمای محیط خنک شد. برای از بین بردن محصول کربن نامحلول و مولکول‌های ذوب نشده کوچک، از طریق یک غشای ریز متخلخل فیلتر شد (۴۵، ۴۶).

۲-۴-۲- سنتز MIL-101

ابتدا محلول ۱۰۰ میلی لیتری استات سدیم با غلظت ۰,۰۵ مول بر لیتر تهیه شد. به ۵۰ میلی لیتر از این محلول ۱/۶۴ گرم ترفتالیک اسید اضافه شد. هنگامی که شفاف شد، ۶/۷۳ گرم نیترات آهن III نونآهیدرات اضافه گردید. مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد، سپس به اتوکلاو منتقل شده و در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در آون به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شد. پس از حرارت دادن، رسوب با استفاده از سانتریفیوژ جدا شد و در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت خشک شد. پودر قهوه ای مایل به قرمز حاصل با دی متیل فرم‌امید شسته شد و در محلول اتانول در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد دو بار، هر کدام به مدت ۳ ساعت حرارت داده شد. در نهایت پودر حاصل دو بار با اتانول شسته و به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد (۴۷).

۳-۴-۲- سنتز کامپوزیت GQD/MIL-101

با در نظر گرفتن بازده چارچوب فلز-آلی سنتز شده خالص، گرافن کوانتوم دات به محلول استات سدیم همراه با ترفتالیک اسید و نیترات آهن در مقادیر ۵، ۱۰ درصد و ۱۵ درصد وزن چارچوب فلز-آلی خالص اضافه شد. پس از مخلوط کردن واکنش به مدت ۳۰ دقیقه، به اتوکلاو منتقل شد.



شکل ۲: روش سنتز GQD/MIL101.

Figure 2: Synthesis method of GQD/MIL101.

۱۶۲۹ به دلیل کشش C=C مشاهده می شود. کشش C-O در ۱۳۸۹، کشش C-O-C در 1042 cm^{-1} ظاهر شده است (۴۹،۴۸،۳۵). در مورد MIL101 خالص قله ارتعاشی پیوندهای آروماتیک و کربوکسیلات C-C و C-O در قله های 1391 cm^{-1} و 1695 cm^{-1} ظاهر شدند (۴۷). پیک موجود در 546 cm^{-1} با ارتعاش کششی Fe-O مطابقت دارد (۴۵). باند پهن در 3413 cm^{-1} به ارتعاش کششی O-H از گروه های هیدروکسیل اشاره دارد. ظاهر قله های قرارگرفته در 1504 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات کشش C=C موجود اختصاص داده شد. پیوند Fe-O با نوار در cm^{-1} ۵۴۵ همراه بود. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود در مورد کامپوزیت های GQD/MIL101 وجود همه گروه های عاملی متعلق به گرافن کوانتوم دات و MIL101 تاییدی بر سنتز موفق آنها است.

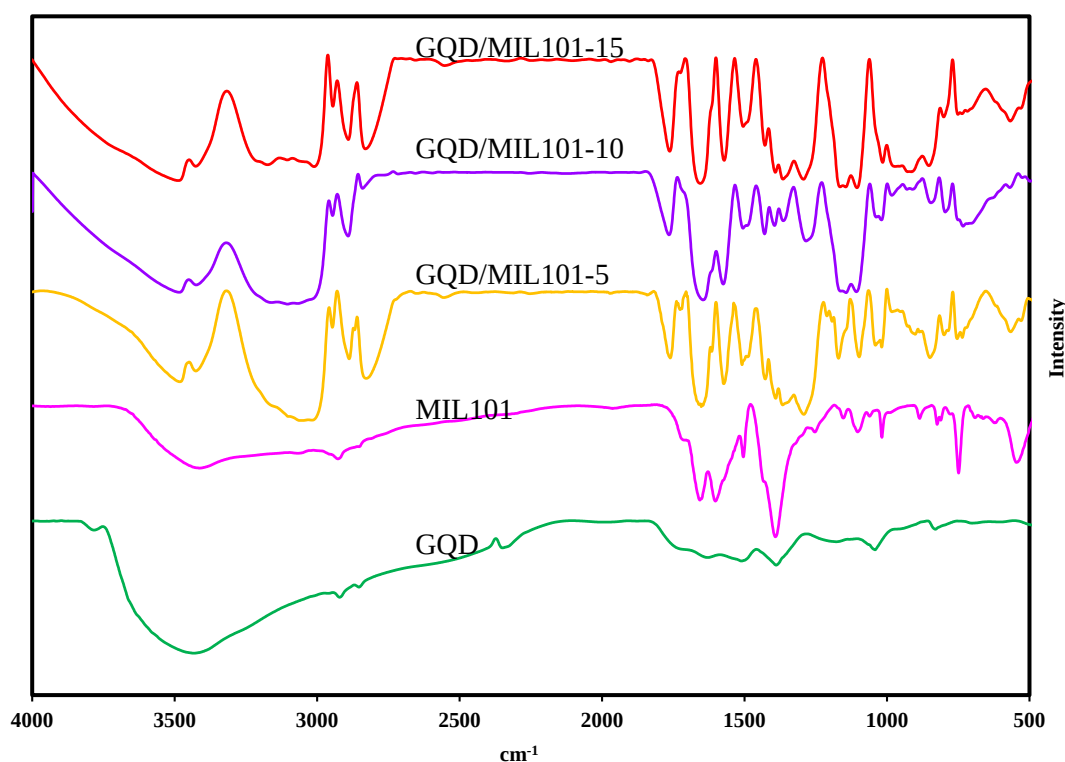
مراحل بعدی گرم کردن، شستشو و خشک کردن به روشی مشابه موارد مورد استفاده برای MIL101 خالص انجام شد. محصولات حاصل GQD/MIL101-5 و GQD/MIL101-10 و GQD/MIL101-15 نامگذاری شدند.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- شناسایی مواد

۳-۱-۱- طیف سنجی فروسرخ FTIR

در طیف گرافن کوانتوم دات، قله پهن قابل توجه در 3433 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی OH- است. قله پهن دیگر در 1715 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاشات کششی C=O است و دو قله در 1510 cm^{-1} و



شکل ۳: تعیین گروه های عاملی مواد سنتز شده توسط آنالیز FTIR.

Figure 3: Determination of functional groups of synthesized materials by analysis FTIR.

می گردد. طیف بازتاب اطلاعاتی در مورد ساختار الکترونیکی، کاف نوار و انتقال نوری مواد ارائه می دهد. مواد سنتز شده در این مطالعه به طور خاص به عنوان فوتوکاتالیست برای تجزیه آلاینده مالاکیت سبز تحت تابش نور مرئی طراحی شدند. رفتار نوری نمونه خالص MIL-101(Fe) و کامپوزیت GQD/MIL101 بهینه شده، در شکل ۴ ارائه شده است. هر دو نمونه جذب

۳-۱-۲- روش طیف سنجی بازتاب انتشاری

تجزیه و تحلیل DRS یا طیفسنجی بازتابی انتشاری یک ابزار ارزشمند برای درک رفتار نوری مواد حالت جامد در زمینه های مختلف از جمله کاتالیست و شیمی محیطی است. در DRS، نور به یک نمونه هدایت می شود و نوری که از سطح منعکس می شود جمع آوری و تجزیه و تحلیل

به وضوح قابل تشخیص است. با تعبیه گرافن کوانتوم دات در چارچوب فلز-آلی زیر شدن سطح آن مشاهده می‌شود و این خود دلیلی بر سنتز موفق این کامپوزیت است. با افزایش محتوای گرافن کوانتوم دات در کامپوزیت میزان زبری افزایش می‌یابد. در تصویر (a) چارچوب فلز-آلی MIL101 مشاهده می‌شود. کامپوزیت GQDMIL101-5 در قسمت (b)، کامپوزیت GQDMIL101-10 در قسمت (c)، و کامپوزیت GQDMIL101-15 در قسمت (d) به تصویر کشیده شده‌اند.

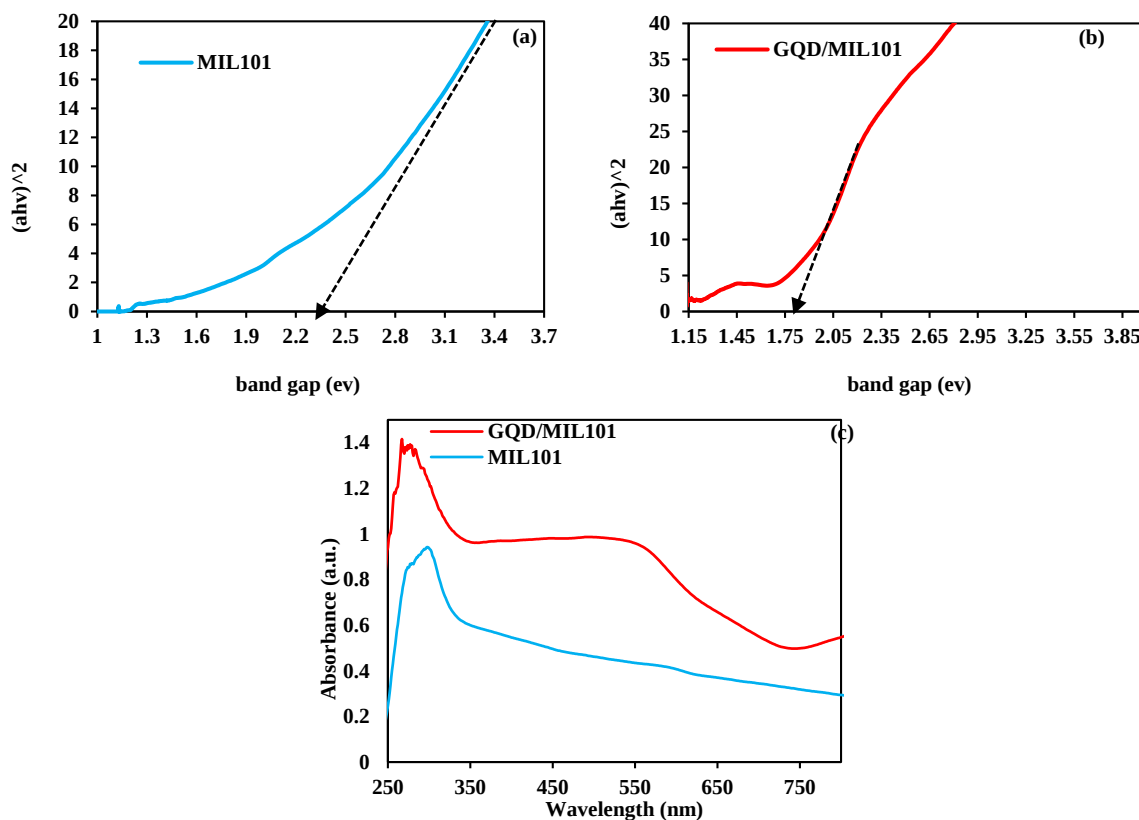
۳-۱-۴- طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۱ و تصویربرداری مپینگ^۲ (EDS&MAP)

جهت بررسی عناصر موجود در نمونه‌های سنتز شده و میزان آنها از (EDS&MAP) استفاده شد. چارچوب فلز-آلی MIL101 حاوی عناصر آهن، اکسیژن و کربن است و با افزایش گرافن کوانتوم دات میزان کربن و اکسیژن موجود در کامپوزیت GQDMIL101 افزایش می‌یابد (شکل ۶).

نور قابل توجهی را در محدوده طول موج ۲۵۰ تا ۸۰۰ نانومتر نشان دادند، اما ادغام چارچوب فلز-آلی با گرافن کوانتوم دات، شدت جذب نور کامپوزیت GQD/MIL101 را در مقایسه با خالص MIL-101 (Fe) به طور قابل توجهی بهبود داده است. این نشان می‌دهد که تشکیل کامپوزیت و تعامل بین اجزای آن بر خواص جذب نور تأثیر مطلوبی می‌گذارد. انرژی کاف نواری تشکیل و رفتار جفت الکترون-حفره القایی را تعیین می‌کند. روش نمودار Tauc برای محاسبه انرژی‌های فاصله باند نوری MIL-101 (Fe) و نمونه کامپوزیتی GQD/MIL101، همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، استفاده شد. مقادیر حدودی کاف نواری محاسبه شده ۲٫۲۵ الکترون ولت برای MIL-101 (Fe) و ۱٫۸ الکترون ولت برای نمونه کامپوزیت GQD/MIL101 بود. این نتایج نشان داد که ادغام گرافن کوانتوم دات با چارچوب فلز-آلی، به طور قابل توجهی انرژی کاف نواری را کاهش می‌دهد و در نتیجه جذب نور را در ناحیه مرئی افزایش می‌یابد (۵۲-۵۰).

۳-۱-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل ۵) شکل هندسی منظم و یکنواخت، همچنین حالت بلوری چارچوب فلز-آلی خالص MIL101

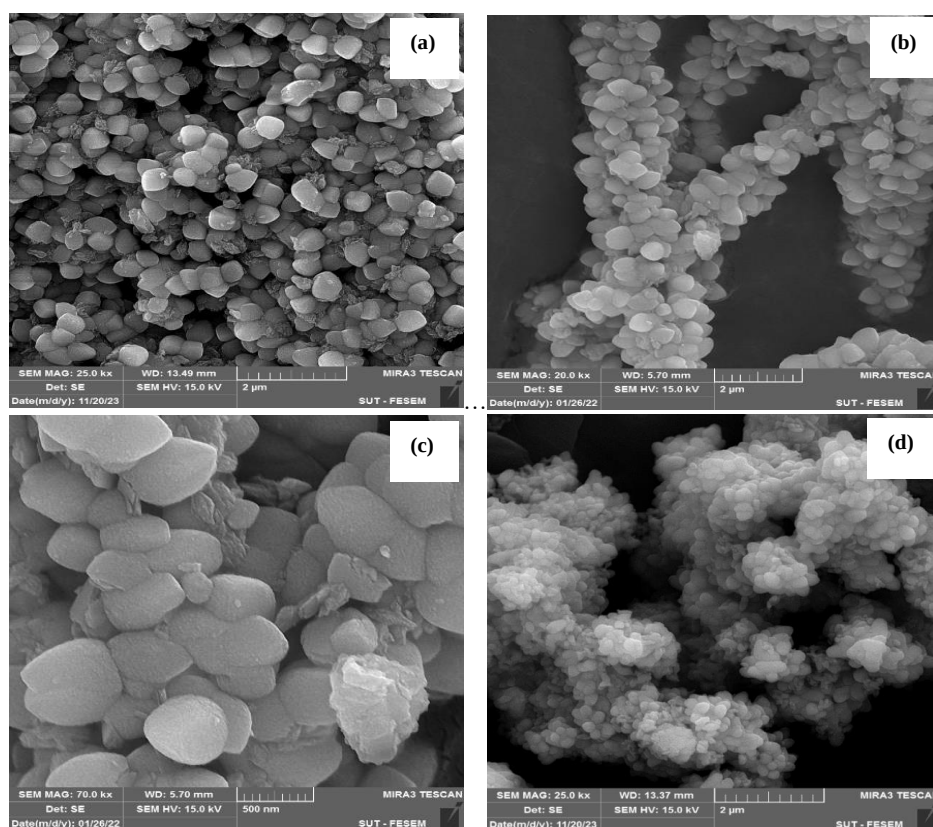


شکل ۴: محاسبه کاف نوار از طریق روش نمودار Tauc برای (a) MIL-101 (Fe)، (b) MIL-101/GQD، و (c) تجزیه و تحلیل UV-vis/DRS برای MIL-101 (Fe) و MIL-101/GQD.

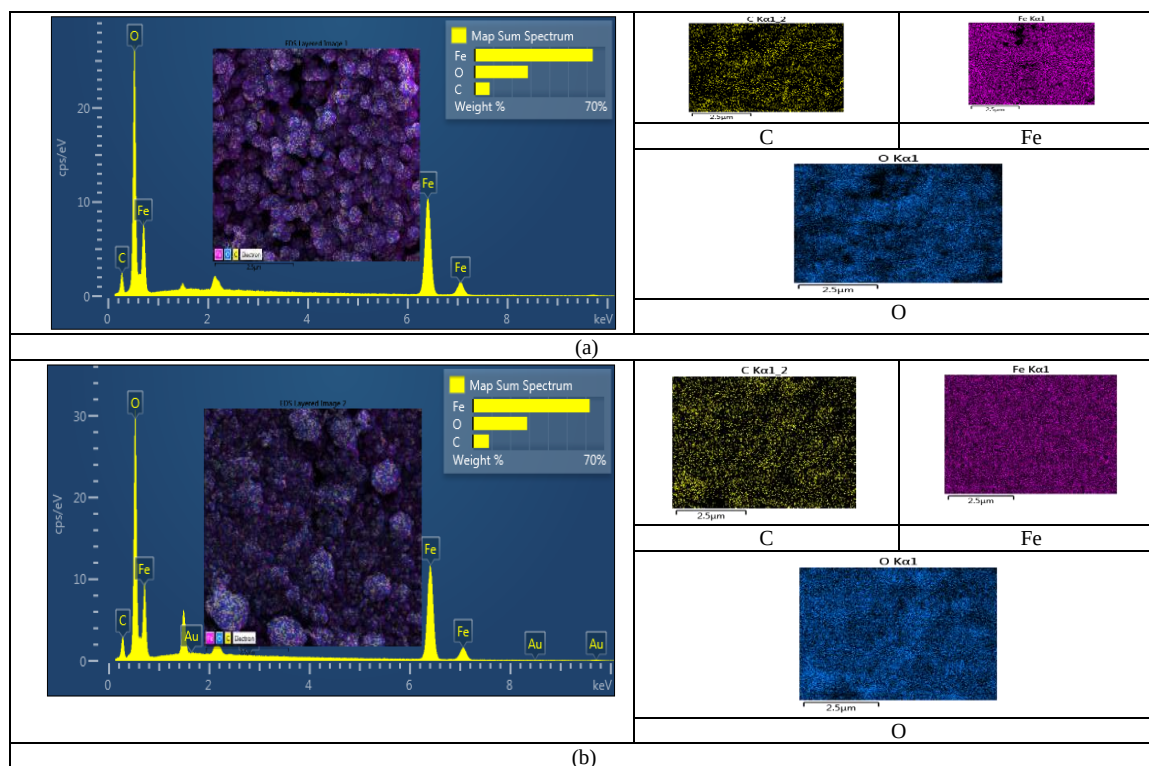
Figure 4: The band gap calculating via Tauc plot method for a) MIL-101(Fe), b) MIL-101/GQD, and c) UV-vis/DRS analysis for MIL-101(Fe), and MIL-101/GQD.

² Mapping

¹ Energy-dispersive X-ray spectroscopy



شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مواد سنتز شده (a) چارچوب فلز-آلی MIL101، (b) GQDMIL101-5، (c) GQDMIL101-10، و (d) GQDMIL101-15.



شکل ۶: تجزیه و تحلیل EDX و MAP مواد سنتز شده، (a) MIL101 و (b) GQD/MIL101.

۲-۲-۳- حذف آلاینده

۱-۲-۳- نسبت مولی اجزا تشکیل دهنده

میزان تخریب فوتوکاتالیزی آلاینده برای کامپوزیت‌های سنتز شده با نسبت‌های متفاوت گرافن کوانتوم دات نسبت به MIL101 (GQD:MIL101) مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۷). نتایج نشان دهنده افزایش میزان تخریب با افزایش محتوای گرافن کوانتوم دات در کامپوزیت است به طوری که پس از ۱۲۰ دقیقه تابش نور، میزان تخریب فوتوکاتالیزی مالاکیت سبز توسط MIL101 خالص ۵۶ درصد بود، این در حالی است که در کامپوزیت‌های GQD/MIL101-10، GQD/MIL101-15 و GQD/MIL101-5 به ۹۴، ۹۱ و ۸۹ درصد رسید.

۲-۲-۳- تاثیر pH اولیه محلول آلاینده بر فرایند تخریب

فوتوکاتالیزی

اثر pH اولیه محلول مالاکیت سبز، در حالی که سایر عامل‌های موثر در فرایند تخریب ثابت بود، مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، بیشترین میزان تخریب در pH=۳ رخ داده است و واکنش با افزایش ۲ μL از پراکسید هیدروژن پیش می‌رود، پس می‌توان نتیجه‌گیری کرد که واکنش تخریب آلاینده یک فرایند فوتوفنتون است. فرایند فوتوفنتون برای تشکیل رادیکال‌های بهینه، که اکسیدکننده‌های اصلی هستند، به شدت به pH وابسته است. ماهیت اسیدی محلول بر سرعت تشکیل رادیکال‌ها و نوع گونه‌های آهن موجود تأثیر می‌گذارد. در واقع، محیط‌های اسیدی باعث تولید رادیکال‌ها می‌شود (۵۳).

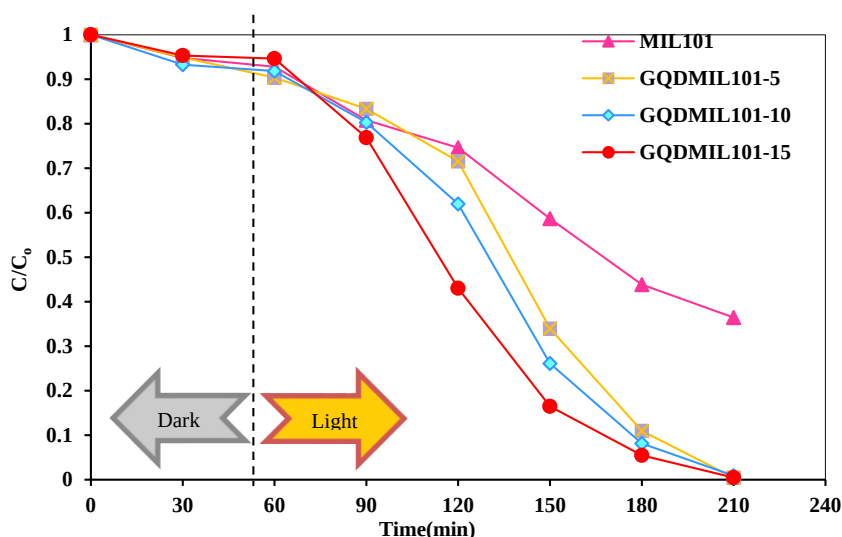
۳-۲-۳- تاثیر غلظت آلاینده بر فرایند فوتوکاتالیزی

تجزیه آلاینده توسط کامپوزیت در عامل‌های عملیاتی مختلف مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی اثر غلظت آلاینده مالاکیت سبز محلول‌هایی با غلظت‌های (۲۰-۶۰ میلی گرم در لیتر) و با ثابت نگه داشتن، عوامل موثر دیگری مانند مقدار H_2O_2 ، pH محلول آلاینده، زمان تابش نور و مقدار فوتوکاتالیست ارزیابی شد (شکل ۹).

همان‌طور که انتظار می‌رفت، افزایش غلظت آلاینده با کاهش تخریب فوتوکاتالیزی همراه بود. این رویداد از دو دیدگاه قابل توجیه است. از یک منظر، تعداد مولکول‌های آلاینده بیشتر از مقدار فوتوکاتالیست تابیده شده خواهد بود. بنابراین تعداد رادیکال‌های فعال شامل سوپر اکسید و رادیکال‌های هیدروکسیل با مقدار آلاینده تناسبی نخواهد داشت، بنابراین کاهش تخریب اتفاق می‌افتد. از دیدگاه دیگر، با افزایش غلظت آلاینده‌ها، نفوذ فوتون‌ها به محلول آلاینده کاهش می‌یابد. حتی ممکن است در مواجهه با فوتوکاتالیست‌ها راه زیادی داشته باشند. بنابراین، با کاهش احتمال برخورد نور به سطح فوتوکاتالیست، تولید جفت الکترون-حفره نیز کاهش می‌یابد. در نتیجه، تولید رادیکال‌های فعال کاهش می‌یابد و امکان واکنش آنها با مولکول‌های آلاینده و تخریب آن‌ها کاهش می‌یابد (۵۴، ۵۵).

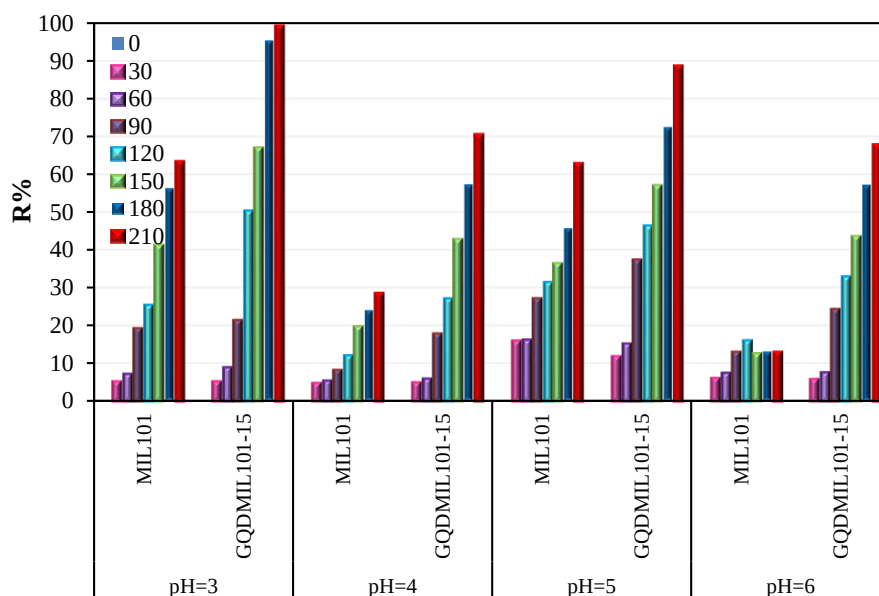
۳-۲-۴- تاثیر مقدار فوتوکاتالیست

به منظور دستیابی به اثر مقدار فوتوکاتالیست بر تجزیه آلاینده، مقادیر مختلف کاتالیزورهای سنتز شده با ثابت نگه داشتن سایر عامل‌های تأثیرگذار ارزیابی شدند (شکل ۱۰).



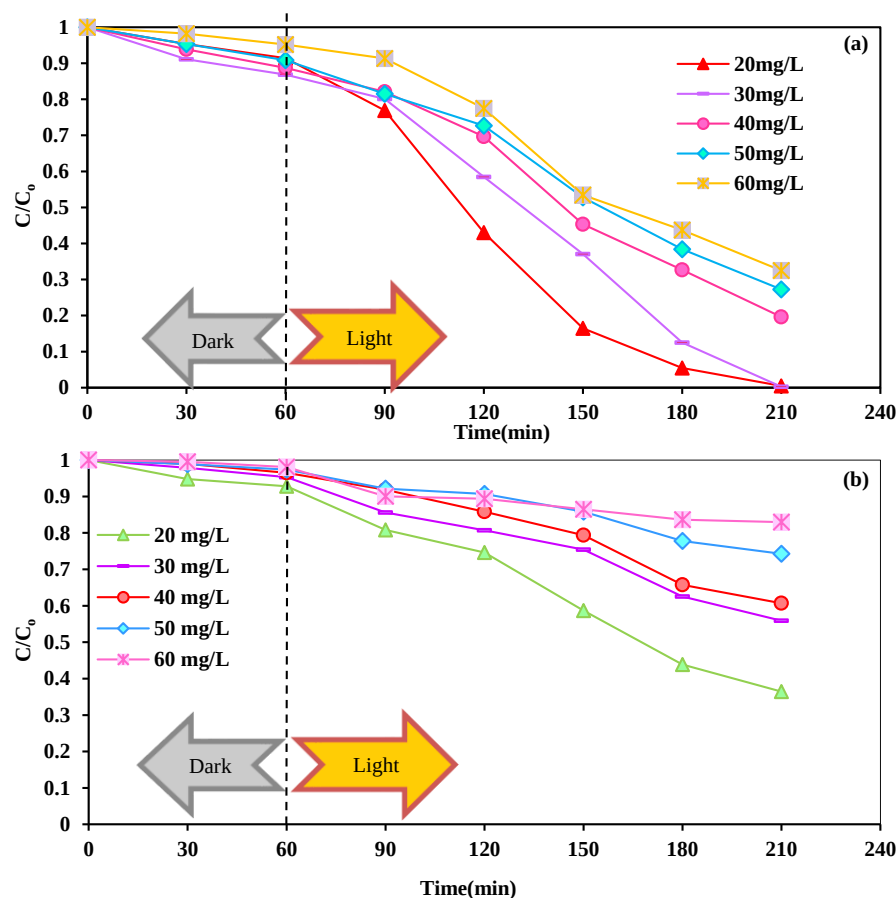
شکل ۷: مقایسه عملکرد کامپوزیت GQD/MIL101 با محتوای متفاوت گرافن کوانتوم دات متفاوت (۵، ۱۰ و ۱۵ درصد) در غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۰ میلی گرم کاتالیزور در ۱۰۰ میلی لیتر محلول آلاینده، تحت تابش نور مرئی در pH=۳ و با ۲ μL H_2O_2 .

Figure 7: Performance comparison of GQD/MIL101 composite with different graphene quantum dot contents (5, 10, and 15%) at concentrations of 20 mg/L, 10 mg catalyst in 100 mL of pollutant solution, under visible light irradiation at pH=3 and with 2 μL H_2O_2 .



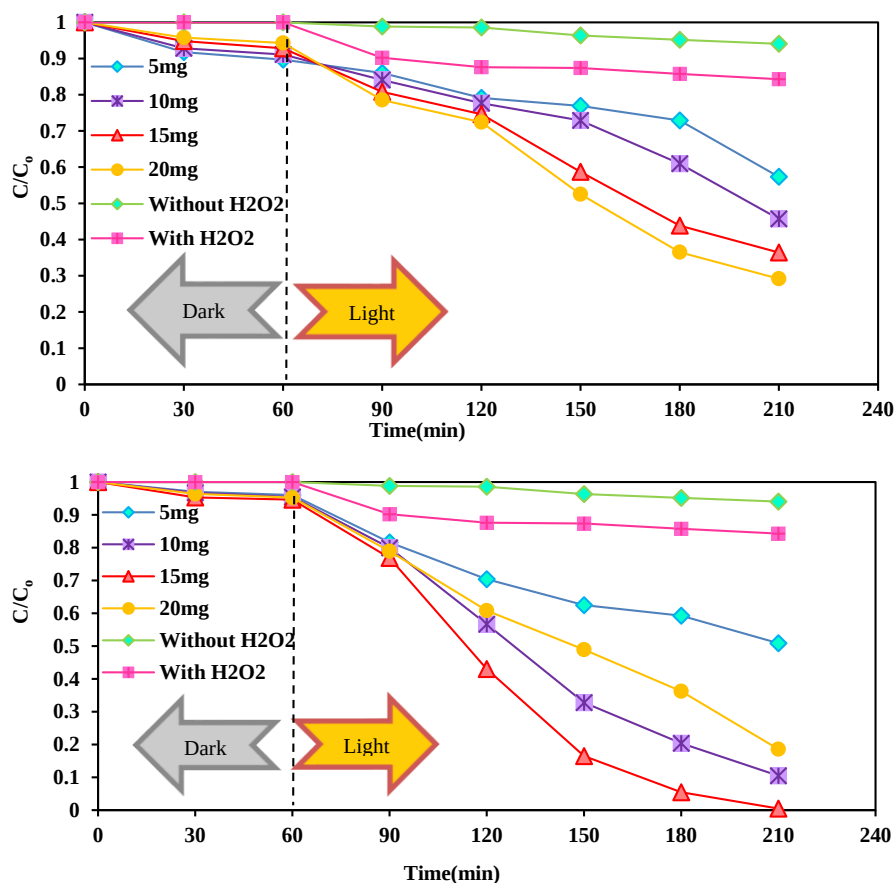
شکل ۸: بررسی تاثیر تغییر pH بر فرایند تخریب مالاکیت سبز توسط MIL101 خالص و کامپوزیت GQD/MIL101.

Figure 8: Investigation of the effect of pH change on the degradation process of malachite green by pure MIL101 and GQD/MIL101 binary composite.



شکل ۹: مقایسه عملکرد کامپوزیت (a) و GQD/MIL101 و MIL101 خالص در غلظت‌های مختلف آلاینده، ۱۵ میلی گرم کاتالیزور در ۱۰۰ میلی لیتر محلول آلاینده در تحت تابش نور مرئی در pH=۳ و $2 \mu\text{L H}_2\text{O}_2$.

Figure 9: Comparison of the performance of the GQD/MIL101 binary composite (a), and MIL101 (b) at different pollutant concentrations, 15 mg catalyst in 100 mL pollutant solution under visible light irradiation, pH=3, and $2 \mu\text{L H}_2\text{O}_2$.



شکل ۱۰: مقایسه عملکرد مقادیر مختلف کامپوزیت GQD/MIL101، در ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۲۰ میلی گرم بر لیتر مالاکیت سبز، تحت تابش نور مرئی pH=۳ و ۲ μL H_2O_2 .

Figure 10: Comparison of the performance of different amounts of GQD/MIL101 binary composite, in 100 mL of 20 mg/L malachite green solution, under visible light irradiation, pH=3 and 2 μL H_2O_2 .

برای دستیابی به این هدف مورد مطالعه قرار گرفت. واکنش تخریب نوری با استفاده از ۱۰۰ میلی لیتر (۲۰ میلی گرم در لیتر) محلول مالاکیت سبز در pH = ۳ با ۲ μL H_2O_2 تحت تابش نور مرئی انجام شد. داده‌های تجربی به دست آمده با استفاده از سه مدل سینتیک تجزیه و تحلیل شدند. ثابت‌های جنبشی به دست آمده از معادلات، در جدول ۲ خلاصه شده است. بر اساس این نتایج، تخریب آلاینده با سینتیک مرتبه صفر مطابقت خوبی دارد (۶۰-۵۸).

۳-۳- باز یابی

از آنجایی که قابلیت استفاده مجدد کاتالیست‌ها باعث افزایش بهره‌وری و مدیریت منابع می‌شود و همچنین سبب صرفه جویی در زمان و هزینه می‌گردد، از مواردی است که مورد توجه محققان و صنعت قرار می‌گیرد. در این تحقیق، بازیافت عملکرد تخریب کاتالیست سنتز شده بسیار مطلوب بود (شکل ۱۳)، به طوری که بعد از ۵ چرخه، میزان تخریب مالاکیت سبز تنها ۹/۶ درصد کاهش داشت و از ۹۹/۵ درصد به ۸۹/۹ رسید (۶۲، ۶۱).

در واقع، افزایش مقدار فوتوکاتالیست‌ها، سرعت تخریب آلاینده‌ها را بهبود بخشید. با افزایش مقدار فوتوکاتالیست‌ها، دسترسی به سطح و مکان‌های فعال آنها نیز افزایش می‌یابد و جذب فوتون‌ها توسط کاتالیزور افزایش می‌یابد. نتیجه این فرایند، ظهور جفت الکترون-حفره بیشتر و تولید رادیکال‌های فعال‌تر و رشد رو به بالا تخریب آلاینده است. علاوه بر این، سینتیک‌های تخریب مالاکیت سبز توسط نانوکامپوزیت و چارچوب فلز-آلی سنتز شده در مقدارهای مختلف کاتالیست با جزئیات مورد بررسی قرار گرفت. ثابت‌های جنبشی به دست آمده از معادلات در جدول ۲ خلاصه شده است (۵۷، ۵۶).

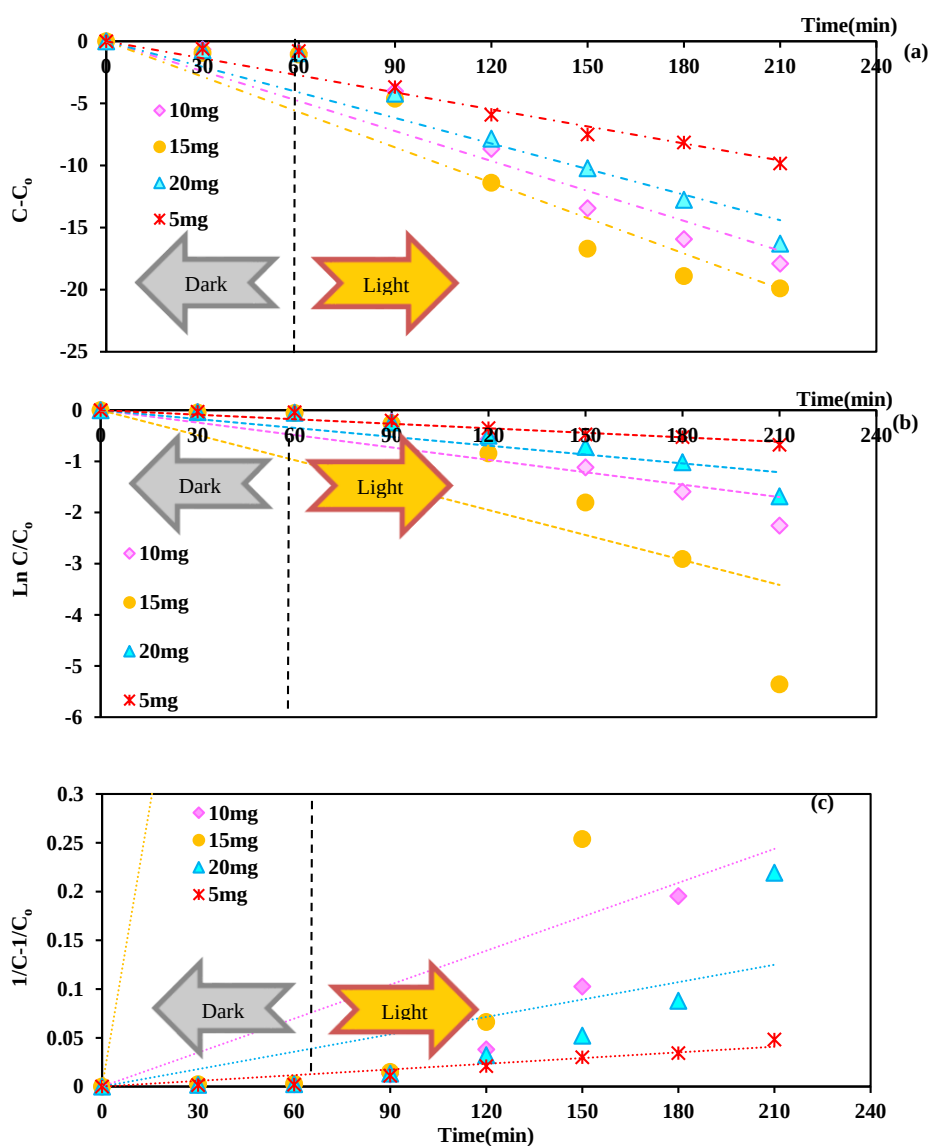
۳-۲-۵- سینتیک واکنش فوتوکاتالیزی

برای دستیابی به سینتیک تخریب آلاینده توسط نانوکامپوزیت بهینه، مقدارهای مختلف فوتوکاتالیست سنتز شده، با جزئیات مورد ارزیابی قرار گرفتند. سپس نمودارهای $C_0 - C$ به زمان (مرتبه صفر)، C/C_0 به زمان (مرتبه اول) و $(1/C) - (1/C_0)$ به زمان (مرتبه دوم) ترسیم شد. در جدول ۲ و شکل‌های (۱۱ و ۱۲) نتایج این تحقیق ارائه شده است. سینتیک تخریب نور مالاکیت سبز توسط کامپوزیت و چارچوب فلز-آلی MIL101

جدول ۲: اطلاعات سینتیکی کامپوزیت GQD/MIL101 و چارچوب فلز-آلی MIL101.

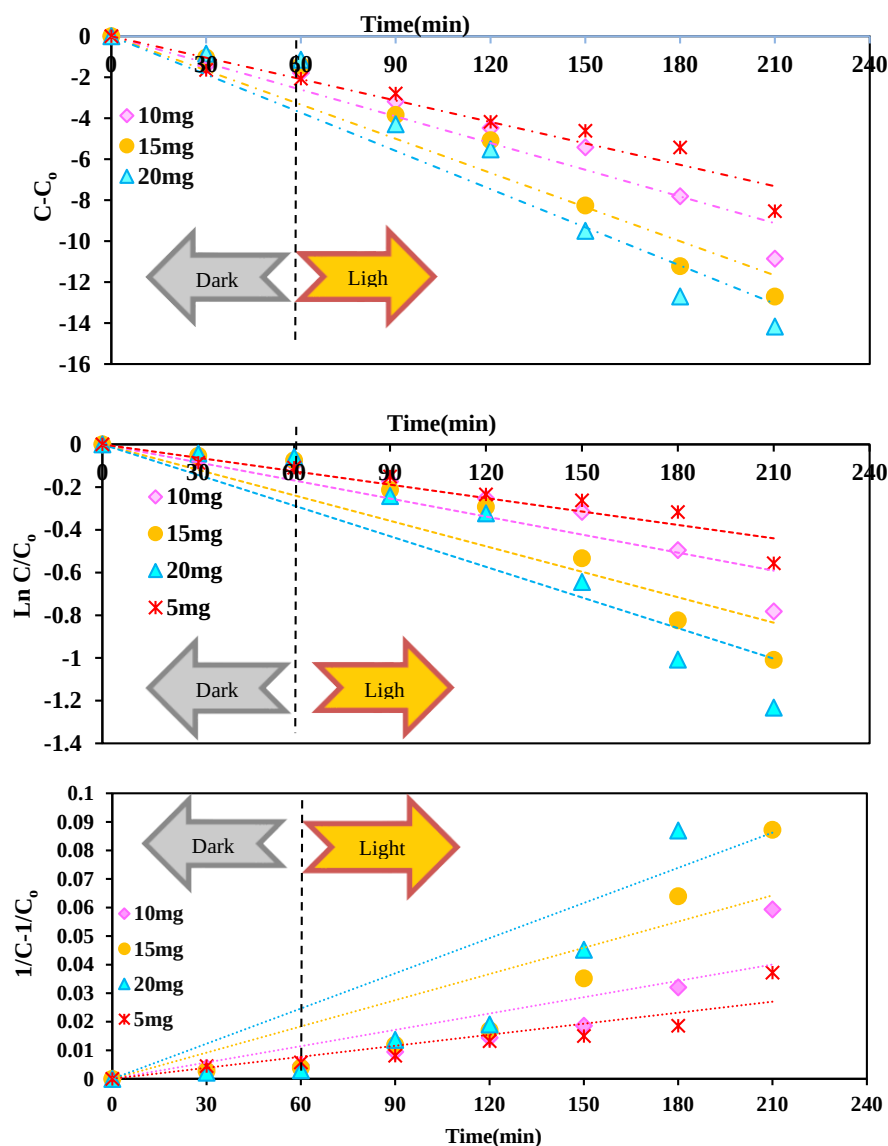
Table 2: Kinetic data of GQD/MIL101 binary composite and pure MIL101.

Photocatalyst	Pollutant	Dose (mg)	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	R^2	k_1	R^2	k_2	R^2
GQD/MIL101-15	MG	5	0.046	0.949	0.003	0.935	0.0002	0.905
		10	0.080	0.907	0.008	0.801	0.0012	0.596
		15	0.095	0.902	0.016	0.688	0.0192	0.307
		20	0.0686	0.925	0.807	0.807	0.0006	0.610
MIL101	MG	5	0.035	0.937	0.002	0.891	0.0001	0.825
		10	0.043	0.934	0.003	0.856	0.0002	0.756
		15	0.056	0.935	0.004	0.867	0.0003	0.778
		20	0.062	0.922	0.005	0.845	0.0004	0.741



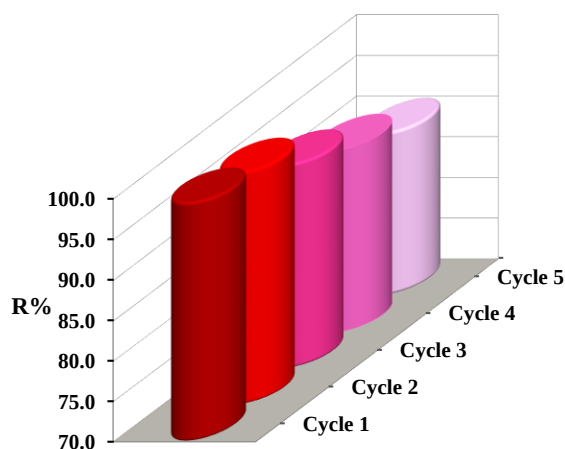
شکل ۱۱: سینتیک GQD/MIL101 (a) سینتیک مرتبه صفر، (b) سینتیک مرتبه یک، و (c) سینتیک مرتبه دو.

Figure 11: Kinetics of GQD/MIL101 (a) Zero-order kinetics, (b) First-order kinetics, and (c) Second-order kinetics.



شکل ۱۲: سینتیک MIL101 (a) سینتیک مرتبه صفر، (b) سینتیک مرتبه یک، و (c) سینتیک مرتبه دو

Figure 12: Kinetics of MIL101(a) Zero-order kinetics, (b) First-order kinetics, and (c) Second-order kinetics.



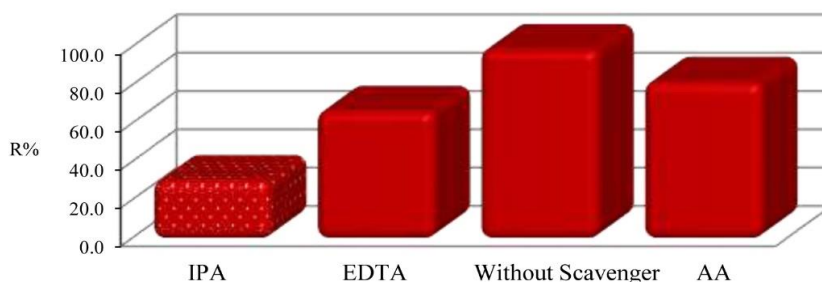
شکل ۱۳: بازیابی کامپوزیت با GQD/MIL101 با ۱۵ mg کاتالیست، ۱۰۰ میلی لیتر مالاکیت سبز با غلظت ۲۰ mg/l در pH=۳ با ۲ μL پراکسید هیدروژن.

Figure 13: Recycling of GQD/MIL101 composite 15 mg catalyst, 100 ml of 20 mg/L malachite green, at pH=3, with 2μL H₂O₂.

مرئی اضافه شد. نتایج آزمون مربوطه در شکل ۱۴ ارائه شده است. بازده تخریب آلاینده در حضور ایزوپروپیل الکل کاهش قابل توجهی داشت، اتیلن دی آمین تترا استیک اسید و آسکوربیک اسید در رتبه‌های بعدی قرار دارند. در واقع می‌توان توضیح داد که رادیکال‌های (OH) بیشترین تأثیر را بر روند تجزیه آلاینده دارند (۶۴، ۶۳). ضمناً سازوکار احتمالی تخریب در شکل ۱۵ ارائه شده است. ترکیبات زیادی سنتز شدند (۶۵-۸۵). برخی از آنها برای حذف آلاینده‌ها استفاده شده است. مرور منابع در جدول ۳ ارائه شده است. نتایج نشان داد مواد سنتز شده در این پژوهش نیز دارای کارایی زیادی است و می‌توان برای حذف فوتوکاتالیزی آلاینده‌ها استفاده نمود.

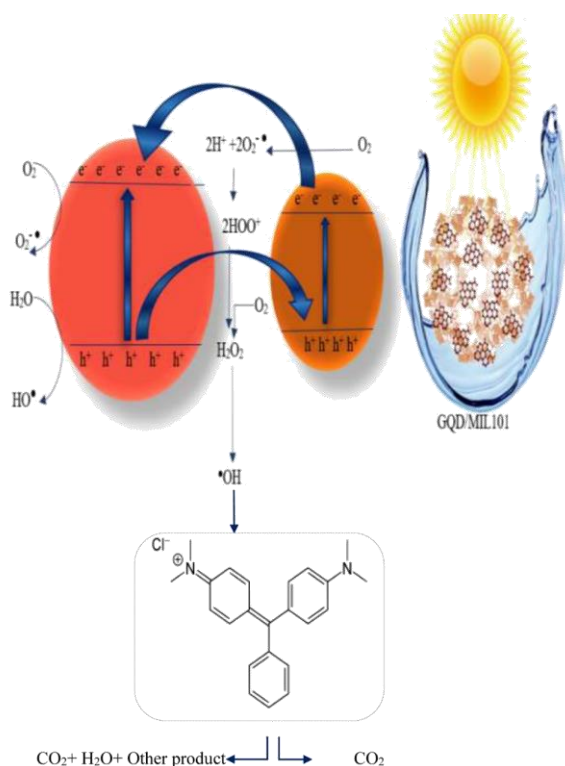
۳-۴- آزمایش به دام انداختن گونه‌های فعال

در فرایند فوتوکاتالیزی، گونه‌های فعال ایجاد می‌شود و یک یا گروهی از آنها پیشرفت فرایند فوتوکاتالیزی را بر عهده دارند. به منظور تعیین تأثیر گونه‌های فعال تولید شده در تجزیه مالاکیت سبز توسط کامپوزیت MIL101/GQD در این تحقیق، به دام انداختن گونه‌های h^+ و $O_2^{\cdot-}$ ، $^{\cdot}OH$ به ترتیب توسط ایزوپروپیل الکل، ال-اسید اسکوربیک و اتیلن دی آمین تترا استیک اسید مورد ارزیابی قرار گرفت. یک مولار از گیراندازهای مذکور به محلول آلاینده مالاکیت سبز ۲۰ میلی گرم بر لیتر، با $pH=3$ در زیر نور



شکل ۱۴: تست گیرانداز برای تعیین گونه فعال در واکنش تخریب فوتوکاتالیزی مالاکیت سبز

Figure 14: Scavenger test to determine the active species in the photocatalytic degradation reaction of malachite green.



شکل ۱۵: سازوکار فوتوکاتالیزی تخریب مالاکیت گرین توسط نانوکامپوزیت GQD/MIL101.

Figure 15: The photocatalytic mechanism of MG degradation by the GQD/MIL101 nanocomposite.

جدول ۳: مقایسه کارایی MIL101 و کامپوزیت‌های آن در فرایند فوتوکاتالیزی تخریب آلاینده با این تحقیق.

Table 3: Comparison of MIL101 and its composites in the photocatalytic process of pollutant damage.

Catalyst	dye	Yield	Light	Year	Ref
M-MIL-101(Fe)	Methylene blue	75%	Visible light	2023	(65)
MIL-101(Cr)	Methylene blue	94%	UV light	2021	(66)
MIL-101(Cr)	Remazol Black B Dye	>98%	UV light	2019	(67)
α -DMACoPc/TiO ₂ /MIL-101 (Fe)	Rhodamine B	99%	Visible light	2024	(68)
g-C ₃ N ₄ /NH ₂ -MIL-101(Fe)	Acetaminophen	99%	Visible-light	2022	(69)
GQD/MIL101(Fe)	Malachite green	99%	Visible light	-	This work

۴- نتیجه‌گیری

دات، چارچوب فلز- آلی نسبت داد که سبب کاهش کاف نوار کاهش نو ترکیب الکترون - حفره و افزایش جذب نور در کامپوزیت حاصل شده است. در واقع نتایج امیدوارکننده این تحقیق زمینه را برای نوآوری‌های بیشتر در مورد مواد فوتوکاتالیزی طراحی شده با فرایندی سبز، در راستای راه حل‌های موثر زیست‌محیطی، فراهم می‌کند.

تشکر و قدردانی:

نویسندگان از حمایت‌های مالی و معنوی پژوهشگاه رنگ تشکر و قدردانی می‌نمایند.

تعارض منافع:

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

در این تحقیق، سنتز سبز کامپوزیت گرافن کوانتوم دات/ چارچوب فلز- آلی بر پایه آهن GQD/MIL101(Fe) با استفاده از یک روش ساده با حلال آب انجام شد. عملکرد فوتوکاتالیزی این کامپوزیت با بهینه‌سازی مقدار گرافن کوانتوم دات موجود در آن برای تخریب آلاینده مالاکیت سبز ارزیابی شد. نتایج نشان می‌دهد که کامپوزیت گرافن کوانتوم دات/ چارچوب فلز-آلی قابلیت تخریب قابل توجهی را از طریق واکنش فوتوفنتون نشان می‌دهد، به طوری که میزان تخریب مالاکیت سبز به ۹۹ درصد می‌رسد. پس از انجام تست به دام انداختن گونه فعال و موثر در فرایند فوتوکاتالیزی، رادیکال‌های هیدروکسیل تشخیص داده شد. کامپوزیت پس از ۵ چرخه همچنان به طور موثر قادر به حذف آلاینده بود. عملکرد مطلوب و افزایش فعالیت فوتوکاتالیزی کامپوزیت نسبت به مواد سازنده آن را می‌توان به اثرات هم‌افزایی بین گرافن کوانتوم

۵- مراجع

- Sreeramareddygar M, Mannekote Shivanna J, Somasundrum M, Soontarapa K, Surareungchai W. Polythiocyanuric acid-functionalized MoS₂ nanosheet-based high flux membranes for removal of toxic heavy metal ions and congo red. Chem Eng J. 2021;425:130592. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130592>
- Chang J, Shen Z, Hu X, Schulman E, Cui C, Guo Q, et al. Adsorption of Tetracycline by Shrimp Shell Waste from Aqueous Solutions: Adsorption isotherm, kinetics modeling, and mechanism. ACS Omega. 2020;5:3467-77. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03781>
- Miao XS, Bishay F, Chen M, Metcalfe CD. Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada. Environ Sci Technol. 2004;38:3533-41. <https://doi.org/10.1021/es030653q>
- Chang PH, Li Z, Yu TL, Munkhbayer S, Kuo TH, Hung YC, et al. Sorptive removal of tetracycline from water by palygorskite. J Hazard Mater. 2009;165:148-55. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.113>
- Guida S, Rubertelli G, Jefferson B, Soares A. Demonstration of ion exchange technology for phosphorus removal and recovery from municipal wastewater. Chem Eng J. 2021;420:129913. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129913>
- Akonkwa Mulungulungu G, Mao T, Han K. Two-dimensional graphitic carbon nitride-based membranes for filtration process: Progresses and challenges. Chem Eng J. 2022;427:130955. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130955>
- Ge Q, Liu H. Tunable amine-functionalized silsesquioxane-based hybrid networks for efficient removal of heavy metal ions and selective adsorption of anionic dyes. Chem Eng J. 2022;428:131370. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131370>
- Kilic MY, Abdelraheem WH, He X, Kestioglu K, Dionysiou DD. Photochemical treatment of tyrosol, a model phenolic compound present in olive mill wastewater, by hydroxyl and sulfate radical-based advanced oxidation

- processes (AOPs). *J Hazard Mater*. 2018;367:734-742. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.062>.
9. Wu S, Qi Y, Fan C, Dai B, Huang J, Zhou W, et al. Improvement of anaerobic biological treatment effect by catalytic micro-electrolysis for monensin production wastewater. *Chem Eng J*. 2016;296:260-267. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.140>.
 10. Huang C, Peng F, Guo HJ, Wang C, Luo MT, Zhao C, et al. Efficient COD degradation of turpentine processing wastewater by combination of Fe-C micro-electrolysis and Fenton treatment: Long-term study and scale up. *Chem Eng J*. 2018;351:697-707. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.139>.
 11. Li J, Jiang J, Pang SY, Cao Y, Zhou Y, Guan C. Oxidation of iodide and hypiodous acid by non-chlorinated water treatment oxidants and formation of iodinated organic compounds: A review. *Chem Eng J*. 2020;386:123822. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123822>.
 12. Zhang T, Hu Y, Jiang L, Yao S, Lin K, Zhou Y, et al. Removal of antibiotic resistance genes and control of horizontal transfer risk by UV, chlorination and UV/chlorination treatments of drinking water. *Chem Eng J*. 2019;358:589-97. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.218>.
 13. Lee KC, Choo KH. Hybridization of TiO₂ photocatalysis with coagulation and flocculation for 1,4-dioxane removal in drinking water treatment. *Chem Eng J*. 2013;231:227-35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.023>.
 14. 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;429:132140. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132140>.
 15. Niu C, Cai T, Lu X, Zhen G, Pan Y, Ren X, et al. Nano zero-valent iron regulates the enrichment of organics-degrading and hydrogenotrophic microbes to stimulate methane bioconversion of waste activated sludge. *Chem Eng J*. 2021;418:129511. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129511>.
 16. Ng KK, Shi X, Ong SL, Lin CF, Ng HY. An innovative of aerobic bio-entrapped salt marsh sediment membrane reactor for the treatment of high-saline pharmaceutical wastewater. *Chem Eng J*. 2016;295:317-25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.046>.
 17. 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. *Chem Eng J*. 2019;365:317-324. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.048>.
 18. 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;388:124217. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124217>.
 19. Zhou Y, Min Y, Qiao H, Huang Q, Wang E, Ma T. Improved removal of malachite green from aqueous solution using chemically modified cellulose by anhydride. *Int J Biol Macromol*. 2015;74:271-7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.12.020>.
 20. Hasan I, Bassi A, Alharbi KH, Binsharfan II, Khan RA, Alsleme A. Sonophotocatalytic degradation of malachite green by nanocrystalline chitosan-ascorbic acid@nife₂o₄ spinel ferrite. *Coatings*. 2020;10:1-19. <https://doi.org/10.3390/coatings10121200>.
 21. Raval NP, Shah PU, Shah NK. Malachite green "a cationic dye" and its removal from aqueous solution by adsorption. *Appl Water Sci*. 2017;7:3407-45. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0512-2>.
 22. Hami HK, Abbas RF, Waheb AA, Abdul abass DA, Abed MA, Maryoosh AA. Isotherm and pH Effect Studies of Tetracycline Drug Removal from Aqueous Solution Using Cobalt Oxide Surface. *Al-Nahrain J Sci*. 2019;22:12-8. <https://doi.org/10.22401/anjs.22.2.02>.
 23. Rasheed T, Bilal M, Hassan AA, Nabeel F, Bharagava RN, Romanholo Ferreira LF, et al. Environmental threatening concern and efficient removal of pharmaceutically active compounds using metal-organic frameworks as adsorbents. *Environ Res*. 2020;185:109436. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109436>.
 24. Chen X, Peng X, Jiang L, Yuan X, Fei J, Zhang W. Photocatalytic removal of antibiotics by MOF-derived Ti³⁺- and oxygen vacancy-doped anatase/rutile TiO₂ distributed in a carbon matrix. *Chem Eng J*. 2022;427:130945. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130945>.
 25. Yang C, Zhu Y, Wang J, Sun W, Yang L, Lin H, et al. A novel granular MOF composite with dense and ordered MIL-100(Fe) nanoparticles grown on porous alumina: Green synthesis and enhanced adsorption of tetracycline hydrochloride. *Chem Eng J*. 2021;426:131724. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131724>.
 26. Zhang X, Yuan N, Li Y, Han L, Wang Q. Fabrication of new MIL-53(Fe)@TiO₂ visible-light responsive adsorptive photocatalysts for efficient elimination of tetracycline. *Chem Eng J*. 2022;428: 131077 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131077>.
 27. Zhao R, Ma T, Zhao S, Rong H, Tian Y, Zhu G. Uniform and stable immobilization of metal-organic frameworks into chitosan matrix for enhanced tetracycline removal from water. *Chem Eng J*. 2020;382:122893. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122893>.
 28. Wang X, Maeda K, Thomas A, Takanabe K, Xin G, Carlsson JM, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nat Mater*. 2009;8:76-80. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2317>.
 29. Bagherzadeh SB, Kazemeini M, Mahmoodi NM. 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 of organic contaminants. *J Colloid Interface Sci*. 2021; 602:73-94. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.181>.
 30. Rabeie B, Mahmoodi NM. Heterogeneous MIL-88A on MIL-88B hybrid: A promising eco-friendly hybrid from green synthesis to dual application (Adsorption and photocatalysis) in tetracycline and dyes removal. *J Colloid Interface Sci*. 2024;654:495-522. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.10.060>.
 31. 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;4:2230-65. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.03.022>.
 32. Chen L, Xu Q. Metal-Organic Framework Composites for Catalysis. *Matter*. 2019;1:57-89. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.018>.

33. 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;23:1065–73. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0164-5>.
34. 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>.
35. Pan D, Wang L, Li Z, Geng B, Zhang C, Zhan J, et al. Synthesis of graphene quantum dot/metal-organic framework nanocomposites as yellow phosphors for white light-emitting diodes. *New J Chem.* 2018;42:5083–9. <http://dx.doi.org/10.1039/c7nj04909a>.
36. Zhang B, Zhang T, Zhang Z, Xie M. Hydrothermal synthesis of a graphene/magnetite/montmorillonite nanocomposite and its ultrasonically assisted methylene blue adsorption. *J Mater Sci.* 2019;54:11037–55. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03659-6>.
37. Chu X, Dai P, Liang S, Bhattacharya A, Dong Y, Epifani M. The acetone sensing properties of ZnFe₂O₄-graphene quantum dots (GQDs) nanocomposites at room temperature. *Phys E Low-Dimensional Syst Nanostructures.* 2019;106:326–33. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.08.003>.
38. Biswal BP, Shinde DB, Pillai VK, Banerjee R. Stabilization of graphene quantum dots (GQDs) by encapsulation inside zeolitic imidazolate framework nanocrystals for photoluminescence tuning. *Nanoscale.* 2013;5:10556–61. <https://doi.org/10.1039/c3nr03511e>.
39. Sammi H, Kukkar D, Singh J, Kukkar P, Kaur R, Kaur H, et al. Serendipity in solution-GQDs zeolitic imidazole frameworks nanocomposites for highly sensitive detection of sulfide ions. *Sensors Actuators, B Chem.* 2018;255:3047–56. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.129>.
40. Wang X, Sun G, Li N, Chen P. Quantum dots derived from two-dimensional materials and their applications for catalysis and energy. *Chem Soc Rev.* 2016;45:2239–62. <http://dx.doi.org/10.1039/c5cs00811e>.
41. Wei D, Tang W, Gan Y, Xu X. Graphene quantum dot-sensitized Zn-MOFs for efficient visible-light-driven carbon dioxide reduction. *Catal Sci Technol.* 2020;10:5666–76. <https://doi.org/10.1039/d0cy00842g>.
42. Meng L, Xiao K, Zhang X, Du C, Chen J. A novel signal-off photoelectrochemical biosensor for M.SssI MTase activity assay based on GQDs@ZIF-8 polyhedra as signal quencher. *Biosens Bioelectron.* 2019;150:111861. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111861>.
43. Sharma V, Som NN, Pillai SB, Jha PK. Utilization of doped GQDs for ultrasensitive detection of catastrophic melamine: A new SERS platform. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2020;224:117352. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117352>.
44. Hassan H, Shoaib M, Khan K, Ghanem MA, Osman M. Graphene quantum dots decorated on chromium oxide and zirconium metal-organic framework composite (GQDs@Zr-MOF/Cr₂O₃) for asymmetric supercapacitors and hydrogen production. *Mater Chem Phys.* 2025;332:130225. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130225>.
45. Rabeie B, Mahmoodi NM, 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>.
46. 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;9:106303. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106303>.
47. Zhao H, Li Q, Wang Z, Wu T, Zhang M. Synthesis of MIL-101(Cr) and its water adsorption performance. *Microporous Mesoporous Mater.* 2020;297:110044. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110044>.
48. Gross AF, Sherman E, Vajo JJ. Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidizolate frameworks. *Dalt Trans.* 2012;41:5458–60. <https://doi.org/10.1039/c2dt30174a>.
49. Wang C, Jin J, Sun Y, Yao J, Zhao G, Liu Y. In-situ synthesis and ultrasound enhanced adsorption properties of MoS₂ / graphene quantum dot nanocomposite. *Chem Eng J.* 2017;327:774–82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.163>.
50. Xu D, Cheng B, Cao S, Yu J. Enhanced photocatalytic activity and stability of Z-scheme Ag₂CrO₄-GO composite photocatalysts for organic pollutant degradation. *Appl Catal B Environ.* 2015;164:380–388. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.051>.
51. 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;7:21145–55. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01953>.
52. Celebi N, Aydin MY, Soysal F, Yildiz N, Salimi K. Core/Shell PDA@UiO-66 Metal-Organic Framework Nanoparticles for Efficient Visible-Light Photodegradation of Organic Dyes. *ACS Appl Nano Mater.* 2020;3:11543–11554. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c02636>.
53. Bagherzadeh SB, Kazemeini M, Mahmoodi NM. A study of the DR23 dye photocatalytic degradation utilizing a magnetic hybrid nanocomposite of MIL-53(Fe)/CoFe₂O₄: Facile synthesis and kinetic investigations. *J Mol Liq.* 2020;301:112427. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112427>.
54. 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>.
55. Rabeie B, Mahmoodi NM, Hayati B, Dargahi A, Moghaddam H R. Chitosan adorned with ZIF-67 on ZIF-8 biocomposite: A potential LED visible light-assisted photocatalyst for wastewater decontamination. *Int J Biol Macromol.* 2024;282:137405. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.137405>.
56. 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>.
57. Rabeie B, Mahmoodi NM, Dargahi A, Hayati B, Moghaddam HR. Magnetic COF/MOF hybrid: An efficient Z-scheme photocatalyst for the visible light-assisted degradation of tetracycline and malachite green. *J Mol Liq*

- 2025;421:126869.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.126869>
58. 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>
 59. 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;11:1–13. <https://doi.org/10.3390/catal11010048>.
 60. Tran HD, Nguyen DQ, Do PT, Tran UNP. Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: a mini-review and new approach. *RSC Adv.* 2023;13:16915–25. <https://doi.org/10.1039/d3ra01970e>.
 61. 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;13:1–18. <https://doi.org/10.3390/catal13010086>.
 62. 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;8:1–16. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-018-26655-3>.
 63. 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;274:115495. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115495>.
 64. Rabeie B, Mahmoodi NM. Hierarchical ternary titanium dioxide decorated with graphene quantum dot/ZIF-8 nanocomposite for the photocatalytic degradation of doxycycline and dye using visible light. *J Water Process Eng.* 2023;54:103976. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103976>.
 65. Fattahi M, Niazi Z, Esmaeili F, Mohammadi AA, Shams M, Nguyen Le B. Boosting the adsorptive and photocatalytic performance of MIL-101(Fe) against methylene blue dye through a thermal post-synthesis modification. *Sci Rep.* 2023;13:1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-41451-4>.
 66. Ghoochani S H, Heshmati A, Hosseini H A, Darroudi M. Sonochemical Assisted Removal and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye by MIL-101(Cr) from Aqueous Solutions. *Inorg Chem Res.* 2021;5:230–237. [10.22036/icr.2021.288175.1105](https://doi.org/10.22036/icr.2021.288175.1105).
 67. Du PD, Thanh HTM, To TC, Thang HS, Tinh MX, Tuyen TN, et al. Metal-organic framework MIL-101: Synthesis and photocatalytic degradation of remazol black B dye. *J Nanomater.* 2019;2019:6061275 <https://doi.org/10.1155/2019/6061275>.
 68. Yin Y, Zhang X, Jiang B, et al., Catalytic degradation of rhodamine B by α -DMACoPc/TiO₂/MIL-101 (Fe) enhanced catalytic system. *J Nanoparticle Res.* 2024;26:217. <https://doi.org/10.1007/s11051-024-06123-y>.
 69. Pattappan D, Kavya K V, Vargheese S, Rajendra Kumar R T, Haldorai Y. MIL-101(Cr)/g-C₃N₄ composite for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under visible light. *Appl Surf Sci.* 2022;577:151892. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151892>.
 70. Mazarji M, Mahmoodi NM, Bidhendi GN, Li A, Li M, James A, Mahmoodi B, Pan J, Synthesis, Characterization, and Enhanced Photocatalytic Dye Degradation: Optimizing Graphene-Based ZnO-CdSe Nanocomposites via Response Surface Methodology. *J Alloys Compd.* 2025;1010:177999. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177999>.
 71. Rabeie B, MXenes: From introduction of structure and synthesis to photocatalytic ability to degrade dyes and organic pollutants in water. *J Stud Color World.* 2025;15(1):91-114. <https://doi.org/10.30509/jscw.2025.167478.1222> [In Persian].
 72. Mahmoodi NM, Maghssoodi A, Kinetics and isotherm of cationic dye removal from multicomponent system using the synthesized silica nanoparticle. *Desalin Water Treat.* 2015;54:562-571. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.880158>.
 73. Oshani F, Kargari A, Norouzbeigi R, Mahmoodi NM, Role of Fabrication Parameters on Microstructure and Permeability of Geopolymer Microfilters. *Chem Eng Res Des.* 2024;210:190-201. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.08.009>.
 74. Mahmoodi NM, Mokhtari-Shourijeh Z, Preparation of aminated nanoporous nanofiber by solvent casting/porogen leaching technique and dye adsorption modeling. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2016;65:378-389. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.05.042>.
 75. 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].
 76. Hosseinabadi-Farahani Z, Hosseini-Monfared H, Mahmoodi NM, Graphene oxide nanosheet: preparation and dye removal from binary system colored wastewater. *Desalin Water Treat.* 2015;56:2382-2394.
 77. Mahmoodi NM, Mokhtari-Shourijeh Z, Modified poly (vinyl alcohol)-triethylenetetramine nanofiber by glutaraldehyde: preparation and dye removal ability from wastewater. *Desalin Water Treat.* 2016;57:20076-20083. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1109562>.
 78. Bagheri A, Hoseinzadeh H, Hayati B, Mahmoodi NM, Mehraeen E, Post-synthetic functionalization of the metal-organic framework: Clean synthesis, pollutant removal, and antibacterial activity. *J Environ Chem Eng* 2021;9:104590. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104590>.
 79. Foroughifar N, Mobinikhaledi A, Rabeie B, Jalili L, DABCO as a mild and efficient catalyst for the synthesis of tetrahydropyrimidines. *Rev Roum Chim* 2013;58:491-495.
 80. Mahmoodi NM, Bakhtiari M, Oveisi M, Mahmoodi B, Hayati B, Green synthesis of eco-friendly magnetic metal-organic framework nanocomposites (AlFum-graphene oxide) and pollutants (dye and pharmaceuticals) removal capacity from water. *Mater Chem Phys.* 2023;302:127720. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127720>.
 81. Shokrgozar A, Seifpanahi-Shabani K, Mahmoodi B, Mahmoodi NM, Khorasheh F, Baghalha M, Synthesis of Ni-Co-CNT nanocomposite and evaluation of its photocatalytic dye (Reactive Red 120) degradation ability using response surface methodology. *Desalin Water Treat*

- 2021;216:389-400. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26804>.
82. Ahmadi S, Mahmoodi B, Kazemini M, Mahmoodi NM, Photocatalytic degradation of dye (Reactive Red 198) and pharmaceutical (tetracycline) using MIL-53 (Fe) and MIL-100 (Fe): catalyst synthesis and pollutant degradation. *Pigm Resin Technol.* 2023;52:357-368. <https://doi.org/10.1108/PRT-05-2022-0067>.
83. Mahmoodi NM, Hosseinabadi-Farahani Z, Chamani H, Dye adsorption from single and binary systems using NiO-MnO₂ nanocomposite and artificial neural network modeling. *Environ Prog Sustain.* 2017;36:111-119. <https://doi.org/10.1002/ep.12452>.
84. Mahmoodi NM, Ghadirli MM, Hayati B, Mahmoodi B, Rabeie B, Synthesis of ZIF-8 composite (g-C₃N₄@ ZIF-8/Ag₃PO₄) as a catalyst for the malachite green and tetracycline degradation. *Inorg Chem Commun.* 2025;177:114345. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.114345>.
85. Dousti S, Mahmoodi B, Bijari M, Shahbazi A, Investigating the Effect of Various Precursors in the Synthesis and Improvement of the Photocatalytic Performance of Graphite Carbon Nitride in the Degradation of Rhodamine B Dye Under Visible Light. *J Color Sci Tech.* 2024;18(2):135-150. <https://doi.org/10.30509/JCST.2024.167291.1224> [In Persian].

How to cite this article:

Rabeie B, Nasrollahi F. Exploring the photocatalytic efficacy of gqd/mil101 nanocomposites for the degradation of malachite green under visible light irradiation. *J Stud Color World.* 2025;15(2): 191-209. <https://doi.org/10.30509/jscw.2025.167482.1223> [In Persian].