

Synthesis and characterization of new metal organic hybrid immobilized on carbon support: photocatalytic degradation of organophosphate pesticide (Malathion) and drug pollutant (Tetracycline) from aqueous solution

Received: 17 August 2024, Accepted: 24 September 2024

Hasan Pasalari¹, Hanieh Fakhri¹, Ali Esrafil^{1,2}, Edris Hoseinzadeh³, Mahdi Farzadkia^{1,2*}

¹ Research Center for Environmental Health Technology, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
² Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, IR Iran
³ Department of Environmental Health Engineering, Saveh University of Medical Sciences, Saveh, Iran

***Corresponding Author:**
mahdifarzadkia@gmail.com

How to Cite This Article:
Pasalari H, Fakhri H, Esrafil A, Hoseinzadeh E, Farzadkia M. Synthesis and characterization of new metal organic hybrid immobilized on carbon support: photocatalytic degradation of organophosphate pesticide (Malathion) and drug pollutant (Tetracycline) from aqueous solution. Journal of Environmental Health Engineering. 2024;12(1):1-6.

DOI:
[10.61186/jeho.12.1.1](https://doi.org/10.61186/jeho.12.1.1)

ABSTRACT

Background: Due to the advantages of organic metal hybrids in the destruction of various environmental pollutants, the aim of this study is to modify the structure of the carbon substrate and improve the properties of organic metal hybrids in order to photocatalytically destroy organophosphorus toxins (malathion) and the antibiotic tetracycline.

Materials and Methods: In this research, an easy and effective ultrasonic method was used to synthesize carbon-based metal oxide / graphene oxide / metal organic framework (UiO-66) nanocomposite and various metal oxides including zinc oxide, titanium oxide, tungsten oxide and cobalt oxide in nanocomposite structure were used to compare their photocatalytic activity. The products were identified by X-Ray diffraction (XRD), fourier transform spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and UV-Vis spectroscopy. Photocatalytic activity of synthetic nanocomposites was investigated by degradation of tetracycline and malathion under visible light.

Results: The results showed that the presence of graphene oxide and UiO-66 improved the photocatalytic properties of metal oxide and the removal efficiency increased to 100%. In this study, the effect of metal oxide, dosage of metal oxide / graphene, initial pH of the solution and the presence of various scavengers on photocatalytic properties was investigated. Using LC-MASS analyzes, the formed intermediates during degradation of pollutants were identified.

Conclusion: The results showed that metal oxide / graphene oxide / UiO-66 has the highest efficiency in photocatalytic degradation of organophosphorus toxins (malathion) and the antibiotic tetracycline.

Keywords: Metal oxide; UiO-66; Photocatalytic activity; Graphene oxide

ساخت و شناسایی هیبرید جدید آلی فلزی ثبت شده بر بستر کربنی و بکارگیری آن در تخریب فتوکاتالیستی سم ارگانوفسفره (مالاتیون) و آلانینه دارویی (تتراسایکلین) از محلول آبی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۷/۰۳

حسن پاسالاری^۱، هانیه فخری^۱، علی اسرافیلی^{۱*}، ادریس حسین زاده^۳، مهدی فرزاد کیا^۲

^۱ مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

^۲ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

^۳ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی ساوه، ساوه، ایران

چکیده

زمینه و هدف: با توجه به پیشینه هیبریدهای آلی فلزی در تخریب آلانینه دارویی، هدف از این مطالعه اصلاح ساختار بستر کربنی و بهبود خواص فتوکاتالیستی آن در حذف ترکیبات ارگانوفسفره و آنتی بیوتیکها می‌باشد.

مواد و روش‌ها: در این تحقیق، از روش آسان و موثر التراسونیک جهت سنتز نانوکامپوزیت هیبرید جدید آلی فلزی بر بستر کربنی - اکسید فلزی/گرافن اکسید/چهارچوب آلی فلزی (UiO-66) استفاده شد و اکسیدهای فلزی متنوع روی اکسید، تیتانیوم اکسید، تنگستن اکسید و کبالت اکسید در ساختار نانوکامپوزیت جهت مقایسه فعالیت فتوکاتالیستی بکار گرفته شد. محصولات به وسیله روش‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی زیر قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبیشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف سنجی Vis-UV مورد شناسایی قرار گرفتند. فعالیت فتوکاتالیستی از نانوکامپوزیت‌های سنتزی با تخریب تتراسایکلین و مالاتیون تحت نور مرئی بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که حضور گرافن اکسید و UiO-66 باعث بهبود در خواص فتوکاتالیستی اکسید فلزی شده و راندمان حذف تا ۱۰٪ افزایش یافت. در این مطالعه اثر ماهیت اکسید فلزی، دوز مصرفی اکسید فلزی/گرافن، pH اولیه از محلول و حضور ریابینه‌های الکترونی بر خواص فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. با بکارگیری آنالیز‌های LC-MASS حد واسطه‌های تشکیل شده حین تخریب آلانینه دارویی تأیین و شناسایی شد.

نتیجه گیری: نتایج مطالعه نشان داد که روی اکسید/گرافن اکسید/UiO-66 بالاترین راندمان را در تخریب فتوکاتالیستی ترکیبات ارگانوفسفره و آنتی بیوتیکها دارد.

واژه‌های کلیدی: اکسید فلزی، UiO-66، فعالیت فتوکاتالیستی، گرافن اکسید

*پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

mahdifarzadkia@gmail.com

نحوه استناد به این مقاله:

Pasalari H, Fakhri H, Esrafil A, Hoseinzadeh E, Farzadkia M. Synthesis and characterization of new metal organic hybrid immobilized on carbon support: photocatalytic degradation of organophosphate pesticide (Malathion) and drug pollutant (Tetracycline) from aqueous solution. Journal of Environmental Health Engineering. 2024;12(1):1-6.

DOI:
[10.61186/jeh.12.1.1](https://doi.org/10.61186/jeh.12.1.1)

مقدمه

را دو چندان می‌کند^۶. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفت‌ه ب پایه واکنش‌های فوتوكاتالیزوری در چند سال گذشته به خاطر موثر بودن در معدنی کردن آلاینده‌ها و نداشتن معضل پسماند نتایج بسیار خوبی را از خود نشان داده‌اند و توانایی آن‌ها برای حذف انواع ترکیب‌های سمی و سخت تجزیه پذیر اثبات شده است. از سوی دیگر با توجه به انرژی رایگان نور خورشید، فعالیت کاتالیست‌های فعال در نور مرئی طیف خورشیدی استفاده از آن را در کشور ما که از نظر دریافت انرژی خورشیدی در وضعیت بسیار مطلوبی قرار دارد از نظر اقتصادی به خوبی توجیه می‌کند^۷. در این راستا، معرفی مواد فوتوكاتالیست جدید با کارایی بهتر اهمیت فراوانی دارد. با توجه به پیشینه هیبریدهای آلی فلزی در تخریب این آلاینده‌ها تلاش براین است تا با اصلاح ساختار بستر کربنی و بهبود خواص آن، نتایج بالاتری در حذف این آلاینده‌ها حاصل شود. در این پژوهش از بستر مغناطیسی کربنی با مورفولوژی ویژه هسته-پوسته استفاده خواهد شد تا علاوه بر فراهم نمودن مساحت سطح مناسب لایه انتقال بار ویژه‌ای نیز برای عبور بارهای الکتریکی تولید شده فراهم گردد. شناسایی محصولات با تکنیک‌های شناسایی شیمیایی و فیزیکی مختلف انجام خواهد شد. علاوه بر این، پارامترهای موثر در فرایند فوتوكاتالیستی از جمله pH نوع کاتیون فلزی، نوع آلاینده، دوز فوتوكاتالیست، محلول، غلظت آلاینده، زمان، حضور ترکیبات ریاینده رادیکالی و اثر امواج التراسونیک مورد بررسی قرار خواهد گرفت. این پژوهش گامی به سوی ارائه یک کامپوزیت مناسب جهت حذف فوتوكاتالیستی موثر آلاینده‌های سمی و دارویی خواهد بود. نتایج طرح مذکور می‌تواند به عنوان راهنمایی کاربردی در کارهای آتی پژوهشگران این حوزه مورد استفاده قرار گیرد.

تغییرات چشم گیر در قوانین زیست محیطی از یک سو و افزایش رو به رشد مصرف سموم ارگانوفسفره و داروهای آنتی-بیوتیکی از سویی دیگر، باعث شده تلاش‌ها برای حذف موثر این آلاینده‌ها از پژوهش‌های داغ و ضروری جوامع بشمار رود^۱. مهم ترین دلیل بررسی و کنترل آلودگی‌ها در محیط زیست، ورود این آلاینده‌ها به چرخه غذایی و ایجاد مسمومیت‌های حاد و مقاومت‌های دارویی است که مخاطرات زیست محیطی زیادی را به دنبال دارد^۲. حذف سموم ارگانوفسفره به دلیل ثبات و محلولیت قابل ملاحظه آن در آب و مقاومت در برابر روش‌های سنتی حذف، تبدیل به چالشی بزرگ شده است. از سویی دیگر آنتی-بیوتیک‌ها نیز پس از مصرف به ندرت در بدن به طور کامل متabolیزه می‌شوند و ۹۰-۳۰ درصد آن‌ها پس از دفع به صورت فعال باقی می‌مانند^۳. وجود این آنتی-بیوتیک‌ها در منابع آبی ظهور واکنش‌های مختلف از آلرژی‌های تنفسی، بروز تحریکات عصبی تا مسمومیت‌های شدید و بروز سرطان‌های گوارشی را سبب می‌شود. این داروهای آنتی-بیوتیکی هم چنین تأثیرات مخربی بر رشد و تولید مثل آبزیان دارند و حیات آبی این دسته از جانداران را تهدید می‌کنند. از سوی دیگر، وجود این مواد دارویی در محیط منجر به افزایش پاتوژن‌های مقاوم به آنتی-بیوتیک می‌شود که به طور بالقوه عملکرد اکوسیستم و سلامت انسان را تهدید می‌کند^۴. این آلاینده‌های نوظهور مطابق با لیست اعلامی توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) در لیست آلاینده‌های اولویت دار جهت حذف قرار گرفته‌اند. بنابراین حذف موثر این دسته از آلاینده‌ها از نیازهای اساسی جامعه بشمار می‌رود^۵. این دسته از ترکیبات در فرایند‌های بیولوژیکی به آسانی قابل حذف نیستند و به دلیل سمیت بالا مقاوم به تصفیه بیولوژیکی هستند. سایر روش‌های متداول از جمله ازن زنی و یا جذب نیز از مشکلاتی نظریه‌زینه بالا و بازده کم رنج می‌برند و در برخی موارد تولید محصولات جانبی سمی نیز مشکلات

تهیه نانوذرات کبالت اکسید

در این روش سنتز، ابتدا مقدار مشخصی از کبالت نیترات ۶.۶ آبه (نسبت مولی کبالت نیترات به سود ۱:۲ می باشد) در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده و به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. سپس محلول سود ۲M قطره قطره به محلول کبالت اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس هم زده شد. در پایان بعد از عملیات شستشو با آب و اتانول، پودر حاصل در اون خشک گردید. محصول C نامیده شد.^{۱۰}.

سنتز گرافن اکسید با استفاده از روش هامرز
در این پژوهش، به منظور تهیه گرافن اکسید از روش هامرز^{۱۱} استفاده شد. به این منظور، ابتدا ۵۰۰ میلی گرم از پودر گرافیت به ۵۰ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ اضافه شده و در حمام یخ قرار گرفت. سپس مقدار ۲ گرم پتاسیم پرمگنات به محلول فوق اضافه شده و به مدت ۲ ساعت در دمای زیر ۱۰°C هم زده شد. در مرحله بعد ظرف واکنش را از حمام یخ خارج نموده و محتویات بالن برای مدت زمان یک ساعت در دمای ۳۵°C قرار گرفت. در ادامه بالن دوباره درون حمام یخ قرار گرفته و به آهستگی با ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه شده رقیق شد. سپس به این محلول رقیق شده محلول هیدروژن پراکسید اضافه شده که با تغییر رنگ از سبز تیره به زرد روشن همراه است. در پایان، محلوط سانتریفیوژ شده و رسوبات حاصله چندین بار با محلول اسید هیدرولریک و آب دیونیزه شسته شده و به مدت ۲۴ ساعت در آون در دمای ۶۰°C خشک شد. محصول GO نامیده شد.

تهیه گرافن اکسید / روی اکسید (ZG)

جهت تهیه این نانوکامپوزیت، ابتدا ۱۰۰ میلی گرم از گرافن اکسید به محلوطی از حلال شامل ۲۰ میلی لیتر اتانول و ۴۰ میلی لیتر آب اضافه شده و به مدت ۲ ساعت در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. سپس ۱۰ میلی گرم از Z به محلوط فوق اضافه شده و به مدت ۲ ساعت هم زده

مواد و روش ها

تهیه نانوذرات روی اکسید

ابتدا ۲ گرم روی نیترات در ۶۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد. سپس pH محلول با اضافه کردن قطره قطره از سدیم هیدروکسید ۵ مولار به ۱۳ رسانده شد. حال رسوبات ژل مانند حاصله برای مدتی توسط هم زن مغناطیسی هم زده شده تا pH محلول ثابت گردد. محلول حاصل تحت شرایط هیدروترمال در دمای ۱۲۰°C و مدت زمان ۱۸ ساعت قرار گرفت. پودر به دست آمده با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد و در دمای آون ۶۰°C خشک شد و سپس پودر جامد سفید رنگ در دمای ۵۰۰°C به مدت ۵ ساعت در کوره قرار گرفت. محصول Z نامیده شد.^۸

تهیه نانوذرات تیتانیوم اکسید

۱۰ میلی لیتر ۲ پروپانول به یک بشر حاوی ۳ میلی لیتر تیتانیوم ایزوپروکساید اضافه شد و محلول به مدت ۵ دقیقه هم زده شد. سپس ۵ میلی لیتر آب آهسته به آن تزریق شد. در مرحله بعد به مدت ۱ ساعت بر روی هم زن مغناطیسی قرار گرفت. ژل همگن بدست آمده در این مرحله به آون منتقل شده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. بعد از عملیات شستشو، پودر حاصل در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت کلسینه می شود. محصول T نامیده شد.^۸

تهیه نانوذرات تنگستن اکسید

مقدار ۲/۵ گرم سدیم تنگستات در ۵۰ میلی لیتر آب حل نموده و سپس ۱۰ میلی لیتر محلول HCl به آن اضافه شد. به محلول زرد رنگ حاصل ۱/۰ سورفتانت SDS اضافه نموده و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سپس محلول حاصل به مدت ۱۲ ساعت در ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. بعد از عملیات شستشو پودر حاصل در اون خشک شد. محصول W نامیده شد.^۹

واکنش عیناً تکرار شد. درصد MGO در نانوکامپوزیت های مذکور از رابطه زیر بدست می اید:

$$\%MGO = \frac{\text{جرم } MGO}{\text{جرم اسید ترفتالیک} + \text{جرم زیرکونیم}} \times 100$$

رابطه ۱

طبق رابطه بالا مقدار ۱۵٪ از MGO در نانوکامپوزیت موجود می باشد که با ۱۵ZGU نشان داده می شود. سایر درصدها شامل ۲۵، ۳۵ و ۴۵ از رابطه بالا محاسبه و سترن می شوند.

واکنش تخریب فتوکاتالیستی آلاینده

در این واکنش ابتدا محلولی با غلاظت ۲۰ میلی گرم در لیتر از آلاینده را تهیه کرده و pH آن با HCl و NaOH در گستره ۹-۲ تنظیم شد. در هر آزمایش ۵۰ میلی لیتر از محلول آلاینده تازه تهیه شده به همراه ۲۰ میلی گرم از نانو ذرات تهیه شده داخل ظرف واکنش ریخته شد. ابتدا محلول به همراه فتوکاتالیست در تاریکی تحت جریان هوا هم زده شد تا شرایط جذب و واجذب تعادلی در محیط واکنش ایجاد شود و آلاینده بر روی سطح فتوکاتالیست جذب سطحی شود، سپس لامپ جیوه فشار بالای ۴۰۰ W روشن گردید و مرتباً بعد از هر ۱۰ دقیقه به مقدار ۳ میلی لیتر از محلول آلاینده از داخل محیط واکنش خارج شد. نمونه ها به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شدند. سپس جذب آن در محدوده ۲۰۰-۸۰۰ نانومتر به وسیله دستگاه اسپکترومتری UV-Vis دو پرتویی ثبت گردید.

شد. در ادامه این مخلوط در ظرف تفلونی مخصوص هیدروترمال ریخته شده و درب آن محکم بسته شد و در آون قرار گرفت. دستگاه در دمای ۱۲۰ °C و مدت زمان ۱۲ ساعت تنظیم شده تا واکنش کامل شود. محصول بدست آمده با آب و اتانول شستشو داده شده و رسوب سیاه رنگ ZG حاصل در آون تحت خلا خشک گردید. این محصول نامیده شد. جهت تهیه گرافن اکسید/تیتانیوم اکسید (TG)، گرافن اکسید/تنگستن اکسید (WG) و گرافن اکسید/کبال اکسید (CG) مراحل واکنش عیناً تکرار می شود.

تهیه چهارچوب آلی فلزی UIO-66

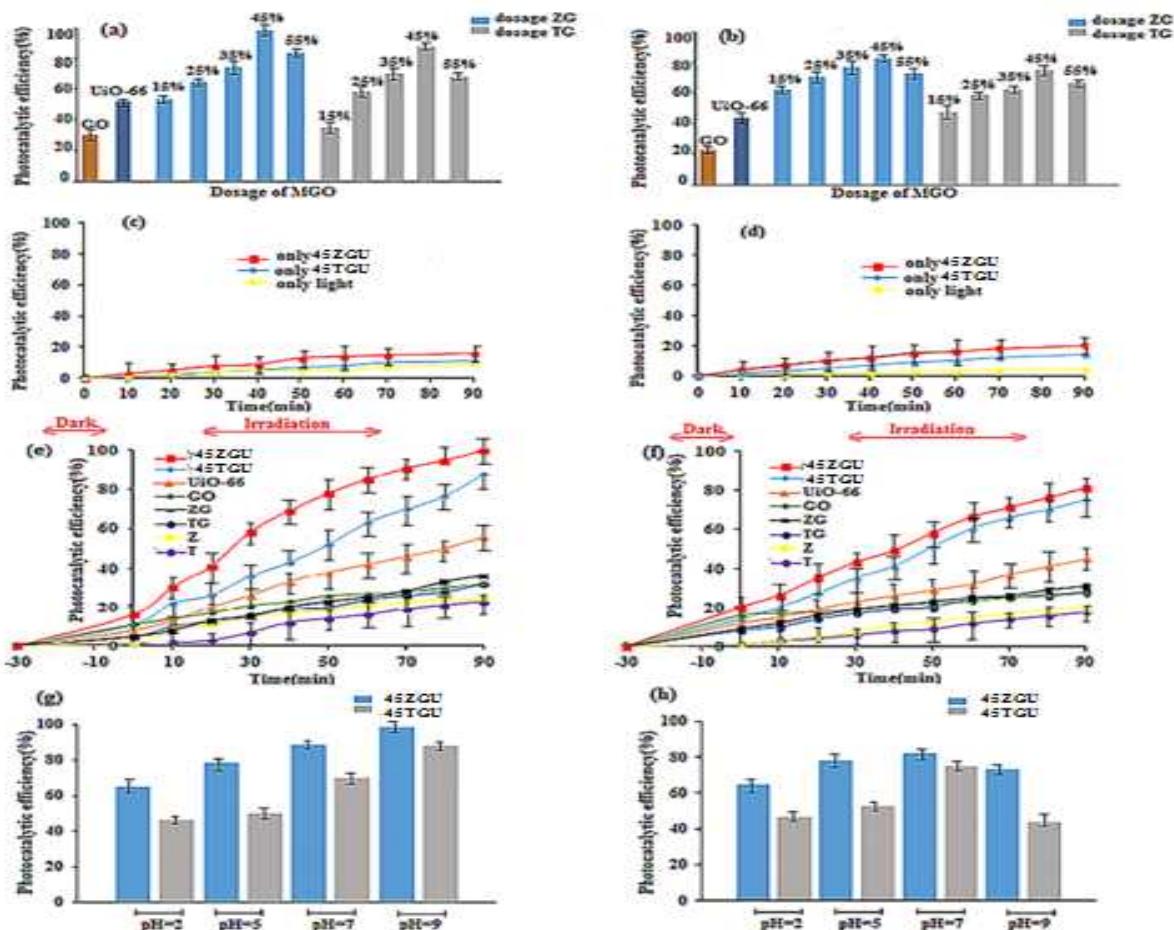
مقدار ۰/۳۸۴ گرم نمک زیرکونیوم کلراید در ۵۰ میلی لیتر DMF حل شده و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سپس ۰/۲۷۴ لیگاند ترفتالیک اسید به آن اضافه شد. محلول حاصل در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. عملیات شستشو با بکارگیری DMF و متانول انجام گرفت. جهت اکتیو کردن نمونه، نمونه به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار گرفت.^{۱۲}

تهیه نانوکامپوزیت ZGU ، TGU و CGU

جهت تهیه این نانوکامپوزیت روی اکسید/گرافن اکسید/چهارچوب آلی فلزی (ZGU)، ابتدا ۱۰ میلی گرم از ZG در حلال DMF به مدت ۴ ساعت در حمام التراسونیک دیسپرس شد. سپس ۰/۳۸ گرم نمک زیرکونیوم کلراید به محلول فوق اضافه شده و مجدداً در حمام قرار گرفت. در ادامه ۰/۲۷۶ گرم ترفتالیک اسید به محلول اضافه شده و این مخلوط در ظرف تفلونی مخصوص هیدروترمال ریخته و درب آن را محکم بسته شد و در آون قرار گرفت. دستگاه در دمای ۱۲۰ °C و مدت زمان ۱۲ ساعت تنظیم شد تا واکنش کامل شود. محصول بدست آمده با آب و اتانول شستشو داده شده و رسوب حاصل در آون تحت خلا خشک گردید. جهت تهیه WGU ، TGU و CGU از این روش مجدداً استفاده شد و سایر مراحل

ساخت و شناسایی هیبرید جدید آلی فلزی ثبت شده بر ستر کربنی و بکارگیری آن در تخریب فوتوکاتالیستی سم ارگانوفسفره (مالاتیون) و آلانینه دارویی (تراسایکلین) از محلول آبی

چهارچوب آلی فلزی انجام شد. نتایج مربوط به تاثیر نسبت جرمی اکسیدهای فلزی / گرافن اکسید به چهار چوب فلزی آلی بر مالتیون و تراسایکلین به ترتیب در شکل ۱(a) و (b) نشان داده شده است. علاوه بر این، شکل الف (c-d) به بررسی وجود نور و کاتالیست بر واکنش فوتوکاتالیستی مالتیون و تراسایکلین می پردازد.



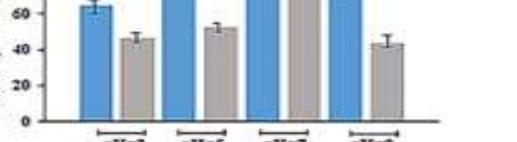
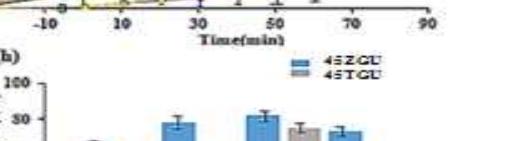
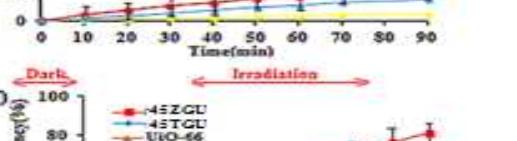
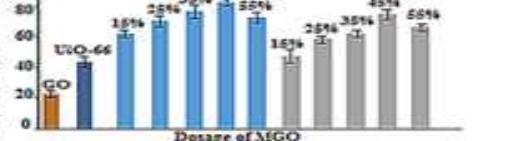
شکل ۱. نمودار درصد تخریب آلانینه (a) مالتیون و (b) تراسایکلین با نسبت های جرمی مختلف؛ وابستگی درصد حذف آلانینه (c) مالتیون و (d) تراسایکلین به حضور نور و فوتوکاتالیست؛ نمودار درصد تخریب آلانینه (e) مالتیون و (f) تراسایکلین در حضور فوتوکاتالیست های مختلف؛ نمودار درصد تخریب آلانینه (g) مالتیون و (h) تراسایکلین در pH های مختلف

pH اسیدی، خشی و بازی تنظیم گردید. شکل ۱(g)، اثر pH روی تخریب مالتیون را نشان می دهد. به طور کلی ترکیبات ارگانوفسفره در محیط اسیدی مقاوم بوده ولی در محیط بازی تمایل بالایی به هیدرولیز دارند. با توجه به

یافته ها

بررسی خواص فوتوکاتالیستی ZGU و TGU تعیین نسبت جرمی بهینه

برای تعیین نسبت جرمی بهینه واکنش تخریب با چهار درصد جرمی متنوع از اکسیدفلزی / گرافن اکسید به



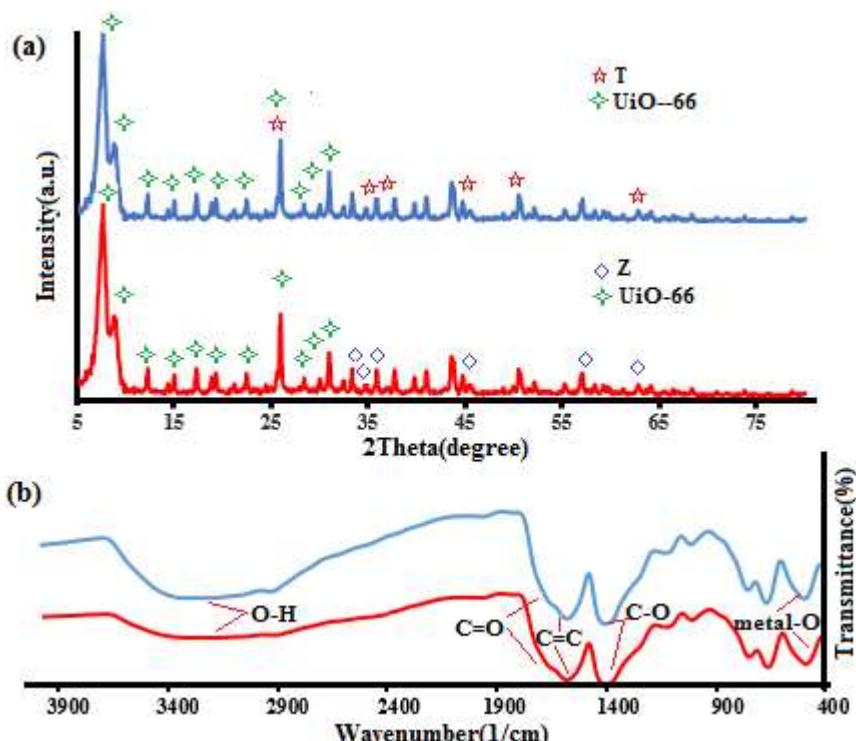
بررسی pH اولیه محلول

به منظور تعیین pH بهینه برای تخریب فوتوکاتالیستی، سه محلول ۲۰ ppm از آلانینه تراسایکلین و مالتیون ساخته شد و HCl و NaOH به وسیله pH در ناحیه

ریخت شناسی فتوکاتالیست

شکل ۲ (a-b) الگوی پراش XRD و طیف FT-IR فتوکاتالیست بهینه قبل و بعد از انجام واکنش فتوکاتالیستی هیچ ناخالصی را نشان نمی‌دهد و پایداری فوتوكاتالیست سنتزی را تایید می‌کند.

نتایج $\text{pH} = 9$ به عنوان مقدار بهینه معرفی شد. برای نمونه تراسایکلین (شکل ۱ بخش h)، بالاترین بازده تخریب آلاینده در محدوده $\text{pH} = 7$ حاصل می‌گردد. از این رو pH محلول در تمامی واکنش‌ها در محدوده pH خشی تنظیم گردید.



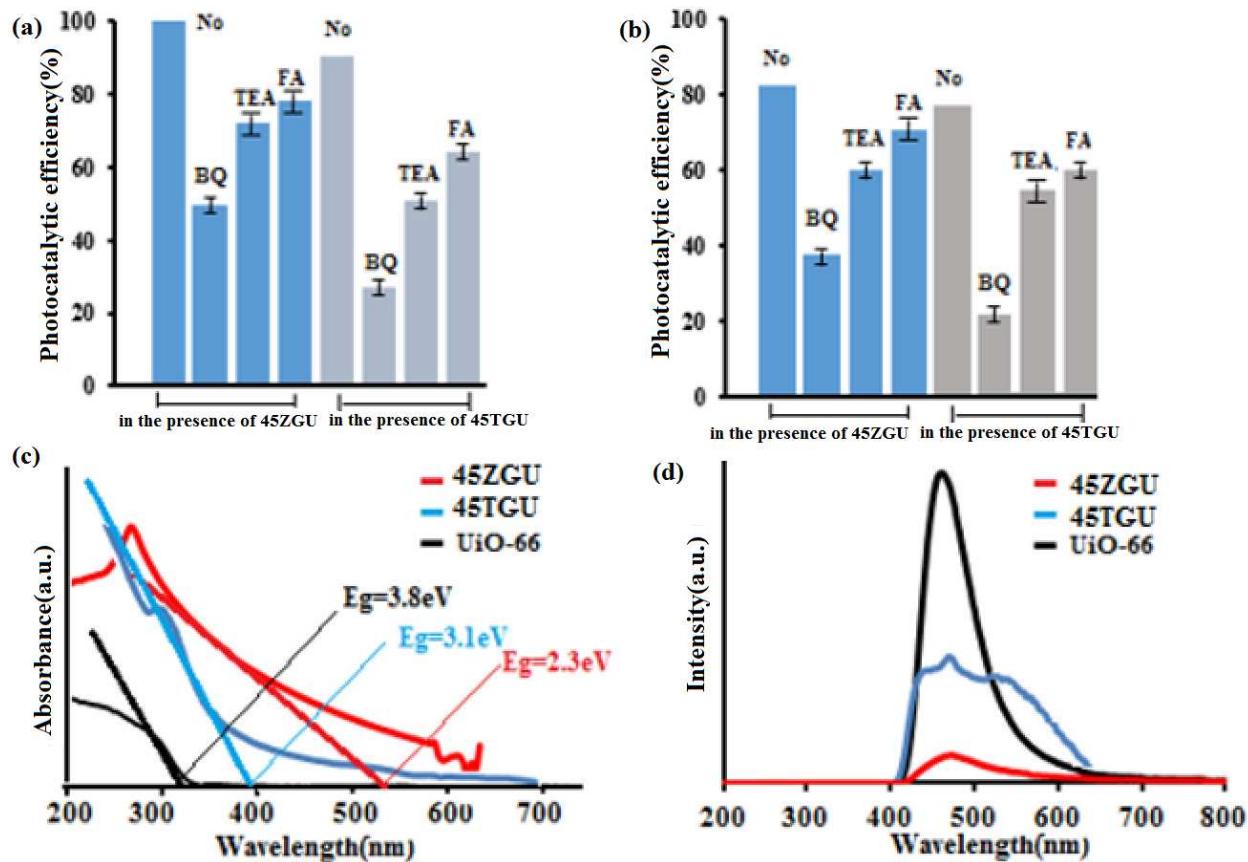
شکل ۲. طیف XRD (a) و FT-IR (b) از فتوکاتالیست قبل (قرمز رنگ) و بعد از استفاده (آبی رنگ)

پارامترهای آزمایشگاهی به صورت زیر تنظیم می‌شوند. غلظت آلاینده 20 ppm ، زمان مورد نیاز 90 دقیقه بترتیب برای مالاتیون و تراسایکلین، pH محلول 7 و 9 بترتیب برای مالاتیون و تراسایکلین و غلظت بازدارنده 60 ppm است. نتایج نشان می‌دهد (شکل ۳ (a-b)) که حضور تمام بازدارنده راندمان فتوکاتالیستی را کاهش می‌دهد. شکل ۳ (c-d) طیف جذبی و طیف فوتولومینسانس نانوکامپوزیت‌های سنتزی را نشان می‌دهد.

mekanisim تخریب

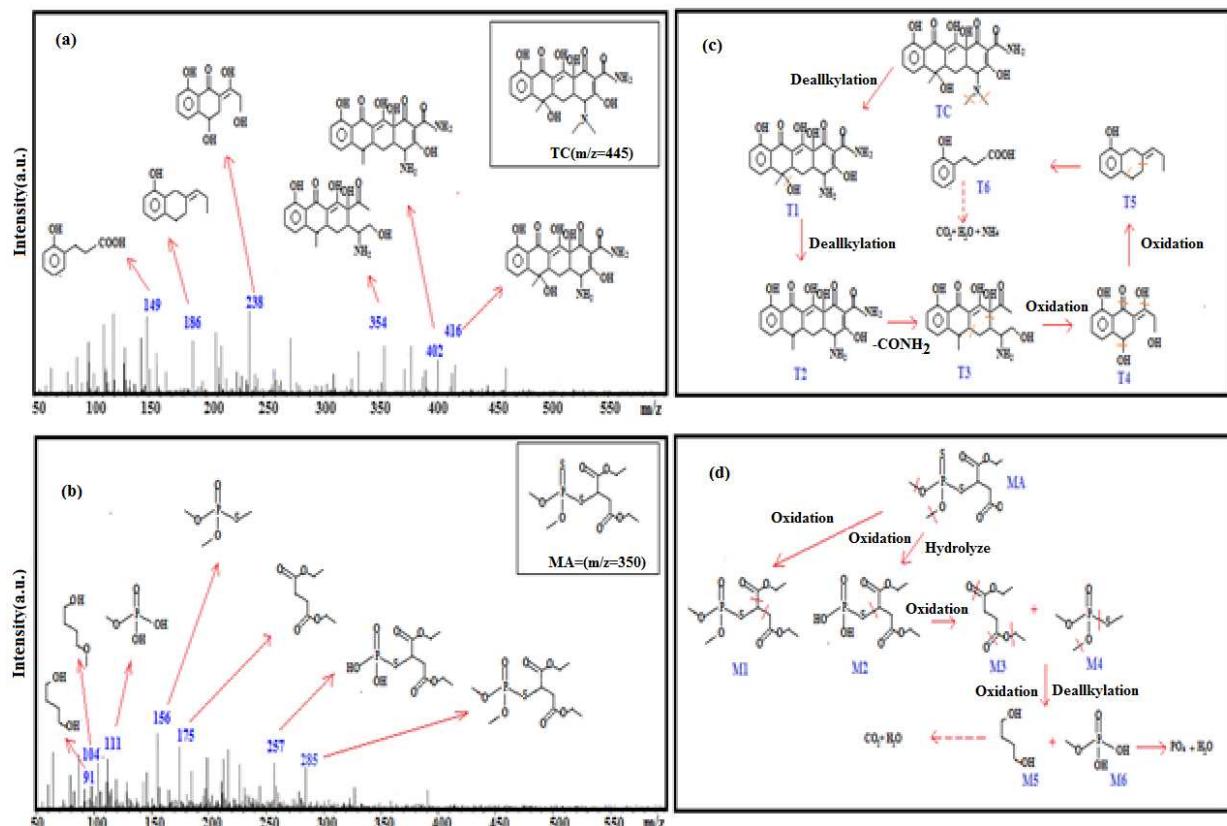
سه پدیده تولید، جداسازی و مصرف جفت الکترون-حفره در فرایند فتوکاتالیستی درگیر می‌باشند. برای بررسی دقیق مکانیسم و مشخص شدن نقش گونه‌های فعال شرکت کننده در فرایند فتوکاتالیستی، ۳ نوع از بازدارنده‌ها انتخاب شدند. بنزوکینون (BQ)، تری اتانول امین (TEA) و فرمیک اسید (FA) به عنوان بازدارنده رادیکال اکسیدی، رادیکال هیدروکسیدی و حفره بترتیب عمل می‌کنند.

ساخت و شناسایی هیبرید جدید آلی فلزی ثبت شده بر بستر کربنی و بکارگیری آن در تخریب فتوکاتالیستی سم ارگانوفسفره (مالاتیون) و آلانینه دارویی (تراسایکلین) از محلول آبی



شکل ۳. نمودار تغییرات تخریب فتوکاتالیستی مالاتیون (a) و تراسایکلین (b) در حضور بازدارنده های مختلف؛ طیف جذبی نانوکامپوزیت های ستزی (c)، طیف فوتولومینسانس نانوکامپوزیت های ستزی (d)

شکل ۴ (a-d) مکانیسم تخریب نمونه تراسایکلین و مالاتیون را بعد از گذشت ۵۰ دقیقه نور مرئی و در حضور فوتوکاتالیست بهینه ZGU نشان می دهد.

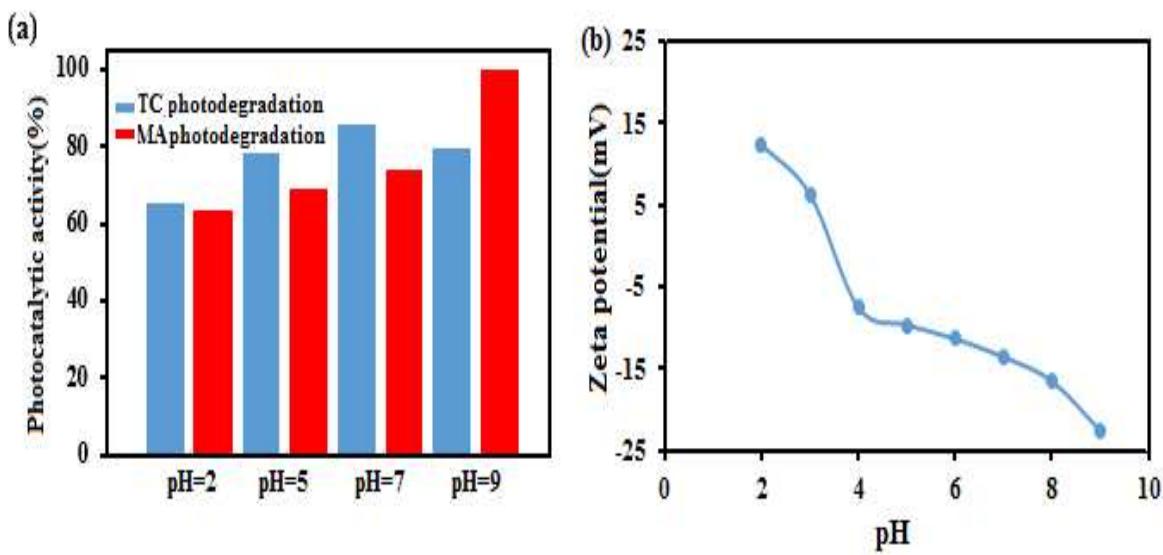


شکل ۴. طیف LC-MASS از نمونه تراسایکلین (a); مکانیسم پیشنهادی تخریب تراسایکلین (b); طیف LC-MASS از نمونه ملاتیون (c) بعد از گذشت ۵۰ دقیقه؛ مکانیسم پیشنهادی تخریب ملاتیون (d)

بررسی کارایی فوتوکاتالیستی WGU

شکل ۵ (a-b) به بررسی وجود نور و کاتالیست بر واکنش فوتوکاتالیستی WGU حذف ملاتیون تراسایکلین می‌پردازد.

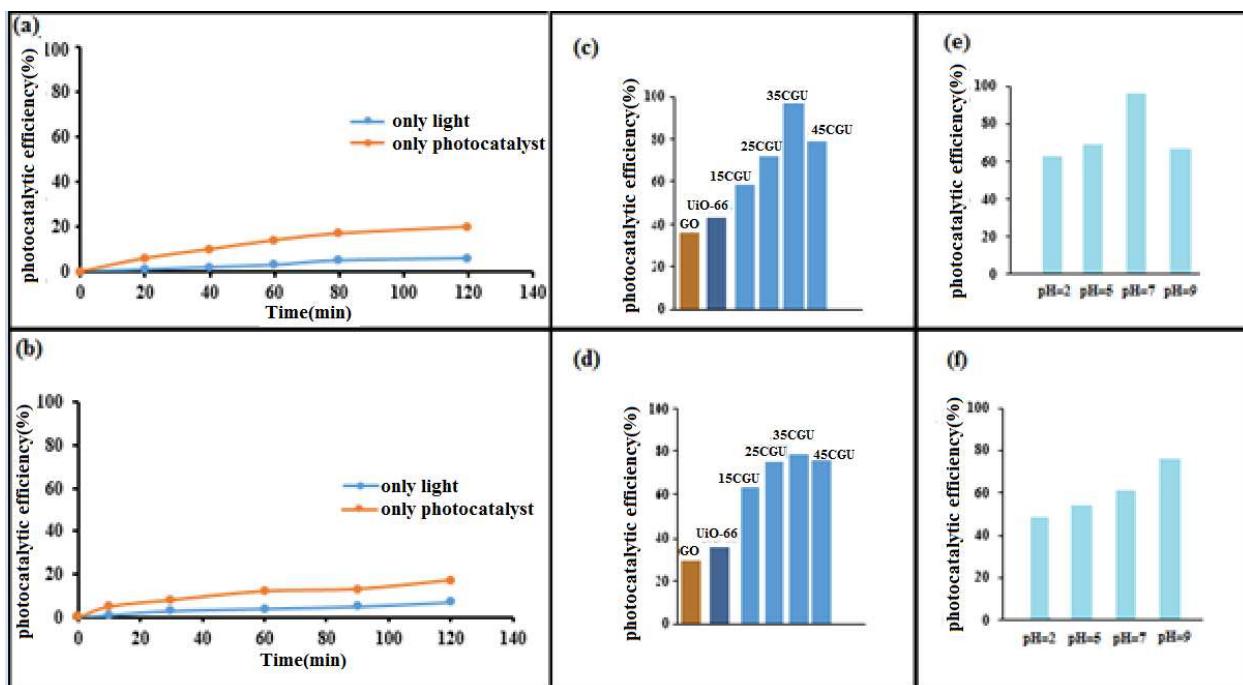
ساخت و شناسایی هیبرید جدید آلی فلزی ثبیت شده بر بستر کربنی و بکارگیری آن در تخریب فتوکاتالیستی سم ارگانوفسفوره (مالاتیون) و آلانینه دارویی (تراسایکلین) از محلول آبی



شکل ۵. تخریب فتوکاتالیستی آلانینه تراسایکلین و ملاتیون در pH های مختلف (a)، نمودار PZC (b)

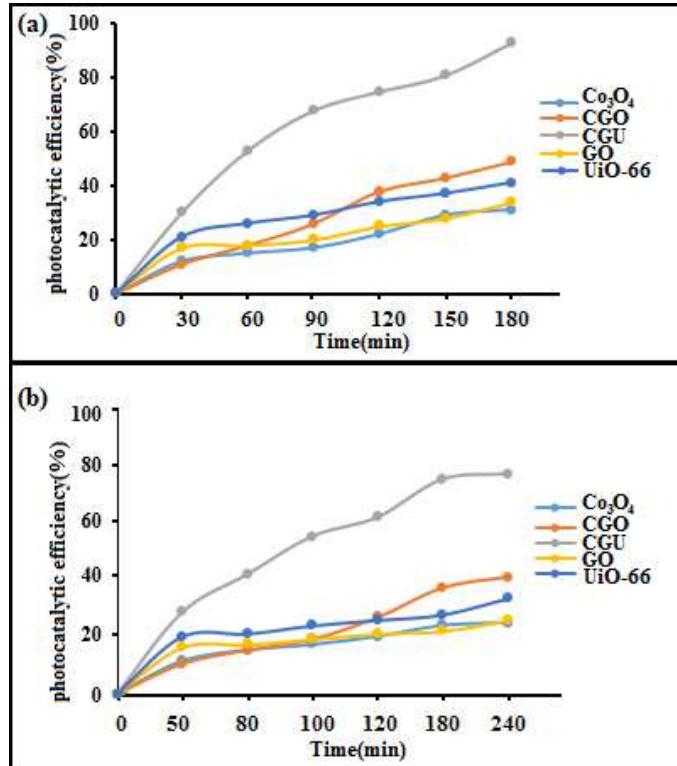
بررسی کارایی فتوکاتالیستی CGU

شکل ۶ به بررسی وجود نور و کاتالیست بر واکنش فتوکاتالیستی می پردازد.



شکل ۶. بستگی راندمان فتوکاتالیستی در حضور نور و فتوکاتالیست برای تخریب فتوکاتالیستی تراسایکلین (a) و ملاتیون (b)، تخریب فتوکاتالیستی آلانینه تراسایکلین (c) و ملاتیون (d) در حضور نسبت های جرمی از CGU در ساختار نانوکامپوزیتی CGU ، تخریب فتوکاتالیستی آلانینه تراسایکلین (e) و ملاتیون (f) در pH های مختلف

علاوه بر این، طیف جذبی از نانوکامپوزیت های CGU در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷. تخریب فوتوكاتالیستی آلاینده تراسایکلین (a) و ملاتیون (b) در حضور فوتوكاتالیست های مختلف.

فوتوولیز) و در حضور فوتوكاتالیست (واکنش جذبی) انجام شد. نتایج نشان داد که محلول های ۲۰ ppm از هر دو آلاینده در حضور نورمرئی و بدون کاتالیست هیچ گونه تخریب قابل ملاحظه ای ندارند. این واکنش در حضور فوتوكاتالیست و در تاریکی نشان می دهد که بعد از گذشت ۲۰ دقیقه مابین ۱۰ تا ۲۰ درصد از آلاینده ملاتیون و تراسایکلین جذب سطح کاتالیست می گردد که به دلیل ماهیت آلاینده و خواص کاتالیست می باشد. بنابر این وجود هر دو عامل نور و فوتوكاتالیست ضروری است.

علاوه بر این، نقش گرافن اکسید در این فوتوكاتالیست تهیه شده، کاهش تلفات الکترونی از طریق جلوگیری از ترکیب مجدد الکترون- حفره است. هم چنین گرافن اکسید با داشتن مساحت سطح بالا، تعداد سایت های فعال بیشتری برای جذب آلاینده در اختیار دارد و از این رو با جذب بیشتر آلاینده در سطح فوتوكاتالیست بازدهی تخریب را

بحث

بررسی خواص فوتوكاتالیستی ZGU و TGU

تعیین نسبت جرمی بهینه

همانطور که در شکل ۱(a-b) نشان داده شده است، در دو نمونه ZGU و TGU با افزایش درصد جرمی از ۱۵ به ۴۵ درصد راندمان تخریب افزایش و با افزایش بیشتر درصد بارگزاری، راندمان کاهش یافت که احتمالاً به آگلومره شدن ذرات در غلاظت های بالا و کاهش مراکز فعال مرتبط است. بنابراین تمامی مراحل بعدی از این واکنش با نسبت جرمی بهینه از فوتوكاتالیست مورد نظر انجام شد. علاوه بر این، شکل ۱(c-d) به بررسی وجود نور و کاتالیست در واکنش فوتوكاتالیستی می پردازد. از آنجایی که تعدادی از آلاینده ها در حضور نور و بدون کاتالیست تخریب می شوند، انجام واکنش های کنترل ضروری است. تابش دهنده محلول آلاینده در غیاب فوتوكاتالیست (واکنش

ساخت و شناسایی هیبرید جدید آلی فلزی ثبت شده بر بستر کربنی و بکارگیری آن در تخریب فوتوکاتالیستی سم ارگانوفسفره (مالاتینون) و آلانینه دارویی (تراسایکلین) از محلول آبی

گاف نواری بیشترین بازده تخریب فوتوکاتالیستی را به خود اختصاص داده است. از سوی دیگر فعالیت فوتوکاتالیستی یک واکنش سطحی است و مساحت سطح تاثیر بزرگی دارد. مطابق با نتایج BET، ZGU بالاترین مساحت سطح را دارد و می‌تواند اثر سینزیستی برای راندمان بالاتر باشد. حفره‌های تولید شده روی TiO_2 تولید رادیکال هیدروکسیدی بیشتری می‌کند که نقش کم رنگ تری در فرایند فوتوکاتالیستی دارند.¹³ علاوه بر این TGU کمترین مساحت سطح را دارد، این می‌تواند دلیل برای راندمان کوچکتر آن باشد. تاثیر GO و $UiO-66$ بر بازترکیب الکترون حفره توسط آنالیز فوتولومینسانس (PL) بررسی شد (شکل ۳(d)). شدت طیف PL با بازترکیب الکترون حفره رابطه مستقیمی دارد. طیف PL مربوط به اکسید فلزی خالص است و شدت بالاتری در مقایسه با نمونه نانوکامپوزیتی دارد که نتیجه آن افزایش بازترکیب الکترون حفره و کاهش فرایند فوتوکاتالیستی است.

علاوه بر این، همانطور که در شکل ۴(a) نشان داده شده است، در تخریب تراسایکلین، ابتدا مولکول‌های تراسایکلین توسط رادیکال‌های فعال مورد حمله قرار گرفته و گروه‌های آلکیلی را ازدست می‌دهند و به محصول M1 تبدیل می‌شوند. بلافاصله این محصول با از دست دادن گروه‌های هیدروکسیلی به M2 تبدیل می‌شوند. M2 دهیدراتاسیون و از دست دادن گروه آلکیل آمین از منجر به تشکیل گونه M3 می‌شود. گونه M3 با حملات بعدی و باز شدن حلقه کربوآروماتیک به ذراتی با ۲۳۸ و ۱۸۶ m/z تبدیل می‌شود. ذرات با m/z کمتر از ۲۰۰ به قطعات جدا شده تراسایکلین مربوط است.¹⁴ ذرات تولید شده از مالاتینون تخریب شده در شکل ۴(c) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که واکنش تخریبی احتمالاً با اکسایش $P=S$ به $P=O$ شروع می‌شود و محصول ۱ MA تشکیل می‌شود. این مراحل با واکنش‌های هیدرولیزی و شکسته شدن P-S-C ادامه می‌یابد که نتیجه آن تولید محصول ۲ MA می‌باشد. تولید ذراتی با ۹۱

افزایش می‌دهد. از سوی دیگر حضور چهارچوب آلی فلزی با بهبود راندمان همراه می‌باشد که علت می‌تواند به افزایش در سایتها جذب شونده و جلوگیری از اگلومره شدن گرافن اکسید عامل دارشده و در نهایت کاهش در گاف انرژی فوتوکاتالیست مربوط باشد.

بررسی pH اولیه محلول

همانطور که در شکل ۱(g) و (h) نشان داده شده است، در pH اسیدی یون Cl^- (این یون از اسیدی کردن با HCl حاصل می‌گردد) می‌تواند با رادیکال OH واکنش دهد که نتیجه آن تولید رادیکال آنیون‌های معدنی ClO است. رادیکال ClO فعالیت کمتری در مقایسه با OH رادیکال دارد و کاهش راندمان قابل انتظار است. در pH بالاتر (pH=۹) نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین تراسایکلین‌های دپروتونه و سطح منفی از فوتوکاتالیست منجر به کاهش راندمان می‌شود.

مکانیسم تخریب

شکل ۳(a-b)) تمام بازدارنده راندمان فوتوکاتالیستی را نمایش می‌دهد. بنزوکینون اثر منفی بیشتری از ۲ عامل دیگر دارد، بنابراین رادیکال‌های اکسیدی به عنوان گونه اصلی فعال در فرایند فوتوکاتالیستی شرکت می‌کند. یکی دیگر از پارامترهای موثر در فرایند فوتوکاتالیستی لندازه گاف نواری می‌باشد. با کاهش در گاف نواری میزان جذب نور مرئی افزایش یافته و به مراتب بازده فوتوکاتالیستی بهبود می‌یابد. شکل ۳(c) طیف جذبی از $UiO-66$ و نانوکامپوزیت‌های مربوطه را نشان می‌دهد. نانوکامپوزیت ZGU , TGU , $UiO-66$ گاف نواری کمتر از $UiO-66$ مربوطه دارند. این جایگایی قرمز می‌تواند به برهم کنش بین اکسید فلزی و گرافن اکسید اختصاص پیدا کند که در نتیجه پیوند شیمیایی بین فلز-O-C است.¹³ گاف‌های نواری‌های بدست آمده از این نانوکامپوزیت‌ها نشان داد که این فوتوکاتالیست برای فعالیت فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی بخوبی فعال می‌باشند که مزیت بزرگی در فرایندی‌های فوتوکاتالیستی محسوب می‌گردد. ZGU با کمترین مقدار

OH^- رادیکال دارد و کاهش راندمان قابل انتظار است. در $\text{pH}=7$ نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین تراسایکلین های دپروتونه و سطح منفی از فتوکاتالیست منجر به کاهش راندمان می شود، از این رو $\text{pH}=7$ به عنوان بهینه انتخاب می شود. در تخریب آلاینده مالاتیون، بالاترین بازده در محیط قلیایی حاصل می گردد (شکل ۵(a)). به طور کلی ترکیبات ارگانوفسفره در محیط اسیدی مقاوم بوده ولی در محیط بازی تمایل بالایی به هیدرولیز دارند. با توجه به نتایج $\text{pH}=9$ به عنوان مقدار بهینه معرفی شد.

بررسی کارایی فتوکاتالیستی CGU

از آنجایی که تعدادی از آلاینده ها در حضور نور و بدون کاتالیست تخریب می شوند، انجام واکنش های کنترل ضروری است. تابش دهی محلول آلاینده در غیاب فتوکاتالیست (واکنش فوتولیز) و در حضور فتوکاتالیست بدون نور (واکنش فوتولیز) انجام شد. نتایج نشان داد که محلول های 20 ppm از هر دو آلاینده تراسایکلین (a) و مالاتیون (b) در حضور نور مرئی و بدون کاتالیست هیچ گونه تخریب قابل ملاحظه ای ندارند (شکل ۶). این واکنش در حضور فتوکاتالیست و در تاریکی نشان می دهد که بعد از گذشت 120 دقیقه، 24% و 21% از آلاینده تراسایکلین و مالاتیون جذب سطح فتوکاتالیست می گردد که به دلیل برهم کنش های بین واکنش در حضور فتوکاتالیست و در تاریکی اسیدی این نتیجه است. برای تعیین نسبت جرمی بهینه واکنش تخریب با درصد های جرمی متنوع از CGO به UiO-66 انجام شد. همانطور که مشاهده می شود (شکل ۶(c-d)) با افزایش درصد CGO از 15 به 35 شاهد افزایش راندمان فتوکاتالیستی هستیم، اما با افزایش بعدی راندمان کاهش می یابد. علت این کاهش بازده می تواند به افزایش آگلومره شدن ذرات در نتیجه افزایش مقدار CGO باشد که مساحت سطح در دسترس را کاهش می دهد. بنابراین تمامی مراحل بعدی واکنش فتوکاتالیستی با این نسبت

$\text{m/z}=204$ با ادامه یافتن واکنش های اکسایشی رخ می دهد. این نتایج به طور واضح نشان می دهد که مالاتیون و تراسایکلین در حضور نور و فتوکاتالیست تخریب می شوند و واکنش تخریب به طور موثر از سه مسیر اصلی اکسایشی، هیدرولیز و آکیل زدایی پیش می رود. مکانیسم پیشنهادی جهت تخریب آلاینده های تراسایکلین و مالاتیون در شکل ۴ نشان داده شده است.

بررسی کارایی فتوکاتالیستی WGU

همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، از آنجایی که تعدادی از آلاینده ها در حضور نور و بدون کاتالیست تخریب می شوند، انجام واکنش های کنترل ضروری است. تابش دهی محلول آلاینده در غیاب فتوکاتالیست (واکنش فوتولیز) و در حضور فتوکاتالیست بدون نور (واکنش جذبی) انجام شد. نتایج نشان داد که محلول های 20 ppm از هر دو آلاینده مالاتیون و تراسایکلین در حضور نور مرئی و بدون کاتالیست هیچ گونه تخریب قابل ملاحظه ای ندارند. این واکنش در حضور فتوکاتالیست و در تاریکی نشان می دهد که بعد از گذشت 70 دقیقه، 24% و 21% از آلاینده تراسایکلین و مالاتیون جذب سطح فتوکاتالیست می گردد که به دلیل برهم کنش های بین آلاینده و فتوکاتالیست می باشد. بنابر این وجود هر دو عامل نور و فتوکاتالیست ضروری است.

به منظور تعیین pH بهینه برای تخریب فتوکاتالیستی، دو محلول 20 ppm از آلاینده تراسایکلین و مالاتیون تهیه شد و pH به وسیله HCl و NaOH در ناحیه اسیدی، خشی و بازی تنظیم گردید. شکل ۵(a) اثر pH بر تخریب تراسایکلین را نشان می دهد. هنگامی که pH از 2 به 7 زیاد می شود با افزایش راندمان رو برو می شویم اما با افزایش های بعدی در مقدار pH ، راندمان کاهش می یابد. در pH اسیدی یون Cl^- (این یون از اسیدی کردن با OH^- محلول HCl حاصل می گردد) می تولند با رادیکال OH^- واکنش دهد که نتیجه آن تولید رادیکال آبیون های معدنی ClO_2^- است. رادیکال ClO_2^- فعالیت کمتری در مقایسه با

ساخت و شناسایی هیبرید جدید آلی فلزی ثبت شده بر بستر کربنی و بکارگیری آن در تخریب فوتوكاتالیستی سم ارگانوفسفره (مالاتیون) و آلائیند دارویی (تراسایکلین) از محلول آبی

تلفات لکترونی از طریق جلوگیری از ترکیب مجدد الکترون- حفره است. هم چنین GO با داشتن مساحت سطح بالا، تعداد سایت‌های فعال بیشتری برای جذب آلائیند در اختیار دارد و از این رو با جذب بیشتر رنگ در سطح فوتوكاتالیست بازدهی تخریب را افزایش می‌دهد. از سوی دیگر حضور چهارچوب آلی فلزی با بهبود راندمان همراه بوده است که علت می‌تواند به افزایش در سایت‌های جذب شونده و جلوگیری از اگلومره شدن GO عامل دارشده و در نهایت کاهش در گاف انرژی فوتوكاتالیست است. با توجه به نتایج بدست آمده ترتیب فعالیت فوتوكاتالیستی به صورت زیر می‌باشد (شکل ۷):



نتیجه گیری

در بخش اول از پژوهش، نانوذرات اکسیدهای فلزی، گرافن اکسید، چهارچوب آلی فلزی و نمونه‌های نانوکامپوزیتی از این اکسیدهای فلزی تهیه شدند و از طریق آنالیزهای XRD, SEM, TEM, FT-IR مورد شناسایی قرار گرفتند. در ادامه پژوهش، رفتار فوتوكاتالیستی نمونه‌های سنتزی در حذف آلائیندهای تراسایکلین و مالاتیون مورد ارزیابی قرار گرفتند. در این پژوهش اثر پارامترهای تاثیر گذار شامل نوع اکسید فلزی، دوز مصرفی، pH اولیه از محلول و حضور ریابیندهای الکترونی بر راندمان نهایی و اکشن فوتوكاتالیستی بررسی شد. به منظور تاثیر حضور گرافن اکسید و UiO-66 در نانوکامپوزیت سنتز شده، خواص نوری نانوکامپوزیت به کمک داده‌های طیف UV-Vis مورد ارزیابی قرار گرفت. از مقایسه گاف نواری بدست آمده برای نانوکامپوزیت و اکسیدهای فلزی مربوطه شان، می‌توان نتیجه گرفت که حضور گرافن اکسید و UiO-66 باعث کاهش گاف نواری شده و توان جذب نور مرئی و طیف افزایش می‌یابد. هم چنین آنالیز PL نشان داد که نانوکامپوزیت‌های سنتزی شدت PL کمتری در مقایسه با

جرمی از فوتوكاتالیست مورد نظر انجام شد. به منظور تعیین pH بهینه برای تخریب فوتوكاتالیستی، دو محلول pH ۲۰ ppm از آلائیند تراسایکلین و مالاتیون تهیه شد و pH به وسیله HCl و NaOH در ناحیه اسیدی، خنثی و بازی تنظیم گردید. شکل ۶(e) اثر pH بر تخریب تراسایکلین را نشان می‌دهد. هنگامی که pH از ۲ به ۷ زیاد می‌شود با افزایش راندمان روبرو می‌شویم اما با افزایش های بعدی در مقدار pH، راندمان کاهش می‌یابد. در pH اسیدی یون Cl⁻ (این یون از اسیدی کردن با محلول HCl حاصل می‌گردد) می‌تواند با رادیکال OH واکنش دهد که نتیجه آن تولید رادیکال آنیون‌های معدنی - ClO⁻ است. رادیکال - ClO⁻ فعالیت کمتری در مقایسه با OH رادیکال دارد و کاهش pH بالاتر قابل انتظار است.^{۱۶} در pH بالاتر (pH = ۷) راندمان قابل انتظار است.^{۱۶} در pH = ۷ نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین تراسایکلین‌های دپروتونه و سطح منفی از فوتوكاتالیست منجر به کاهش راندمان می‌شود، از این رو pH = ۷ به عنوان بهینه انتخاب می‌شود. در تخریب آلائیند مالاتیون، بالاترین بازده در محیط قلیایی حاصل می‌گردد (شکل ۶(f)). به طور کلی ترکیبات ارگانوفسفره در محیط اسیدی مقاوم بوده ولی در محیط بازی تمایل بالایی به هیدرولیز دارند.^{۱۷} با توجه به نتایج pH = ۹ به عنوان مقدار بهینه معرفی شد.

از آن جا که واکنش‌های فوتوكاتالیستی واکنش‌های سطحی هستند عامل مساحت سطح تاثیر بسزایی در روند این فرایند دارد. با توجه به حضور چهارچوب‌های آلی فلزی و GO با مساحت سطح‌های بالا مطمئناً سطح بالاتر در نمونه نانوکامپوزیتی در دسترس است. یکی دیگر از پارامترهای موثر در فرایند فوتوكاتالیستی اندازه گاف نواری می‌باشد. با کاهش در گاف نواری میزان جذب نور مرئی افزایش یافته و به مراتب بازده فوتوكاتالیستی بهبود می‌یابد. طیف جذبی از نانوکامپوزیت‌های CGU گاف نواری باریکتری در مقایسه با نمونه Co₃O₄ نشان می‌دهد که به جذب بالاتر نور اشاره دارد (شکل ۶) و منجر به بازده بالاتر می‌شود. نقش GO در این فوتوكاتالیست تهیه شده، کاهش

پژوهش پنجه ای جدید در بکارگیری همزمان چارچوب های آلی فلزی و گرافن اکسید با رویکرد بهبود خواص فتوکاتالیستی برای پژوهشگران فراهم نمود.

سپاسگزاری

بدین وسیله از حمایت‌های مالی و معنوی دانشگاه علوم پزشکی ایران برای انجام طرح تحقیقاتی با کد طرح ۹۹-۳-۶۱-۲۰۰۰۹ تشكر و قدردانی به عمل می‌آید.

UiO-66 خالص دارند که نشان دهنده کاهش سرعت بازترکیب جفت الکترون حفره در نمونه های کامپوزیتی است. حضور همزمان گرافن اکسید و UiO-66 با داشتن سطح وسیع، گاف نواری باریکتر و هم چنین بازداری از ترکیب مجدد الکترون- حفره باعث بهبود در فرایند فتوکاتالیستی شد. در نهایت با بکارگیری آنالیز- LC MASS مسیر تخریب که شامل فرایند های اکسایشی و آلکیل زدایی بود، پیشنهاد و ترکیبات شناسایی شد. این

References

1. KHODADADI M, Samadi M, RAHMANI AR, et al. DETERMINATION OF ORGANOPHOSPHOROUS AND CARBAMAT PESTICIDES RESIDUE IN DRINKINGWATER RESOURCES OF HAMADAN IN 2007. 2010.
2. Al-Qurainy F, Abdel-Megeed A. Phytoremediation and detoxification of two organophosphorous pesticides residues in Riyadh area. World Applied Sciences Journal 2009;6(7): 987-98.
3. Abdollahzadeh G, Sharifzadeh MS, Damalas CA. Perceptions of the beneficial and harmful effects of pesticides among Iranian rice farmers influence the adoption of biological control. Crop Protection 2015;75: 124-31.
4. Mauter MS, Elimelech M. Environmental applications of carbon-based nanomaterials. Environmental science & technology 2008;42(16): 5843-59.
5. Karyab H, Mahvi AH, Nazmara S, Bahojb A. Determination of water sources contamination to diazinon and malathion and spatial pollution patterns in Qazvin, Iran. Bulletin of environmental contamination and toxicology 2013;90: 126-31.
6. Ahmed FE. Analyses of pesticides and their metabolites in foods and drinks. TrAC Trends in Analytical Chemistry 2001;20(11): 649-61.
7. Hoppin JA, Adgate JL, Eberhart M, et al. Environmental exposure assessment of pesticides in farmworker homes. Environmental Health Perspectives 2006;114(6): 929-35.
8. Fakhri H, Mahjoub A, Khavar AC. Synthesis and characterization of ZnO/CuInS₂ nanocomposite and investigation of their photocatalytic properties under visible light irradiation. Applied surface science 2014;318: 65-73.
9. Asim N, Syuhami M, Badie M, Yarmo MA. WO3 modification by synthesis of nanocomposites. Apcbee Procedia 2014;9: 175-80.
10. Tang C, Liu E, Wan J, et al. Co₃O₄ nanoparticles decorated Ag₃PO₄ tetrapods as an efficient visible-light-driven heterojunction photocatalyst. Applied Catalysis B: Environmental 2016;181: 707-15.
11. Hummers Jr WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. Journal of the american chemical society 1958;80(6): 1339.
12. Ding J, Yang Z, He C, et al. UiO-66 (Zr) coupled with Bi₂MoO₆ as photocatalyst for visible-light promoted dye degradation. Journal of colloid and interface science 2017;497: 126-33.
13. Qiu J, Zhang P, Ling M, et al. Photocatalytic synthesis of TiO₂ and reduced graphene oxide nanocomposite for lithium ion battery. ACS applied materials & interfaces 2012;4(7): 3636-42.
14. Zhu X-D, Wang Y-J, Sun R-J, Zhou D-M. Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO₂. Chemosphere 2013;92(8): 925-32.
15. Mahamallik P, Saha S, Pal A. Tetracycline degradation in aquatic environment by highly porous MnO₂ nanosheet assembly. Chemical Engineering Journal 2015;276: 155-65.
16. Xu X, Liu R, Cui Y, et al. PANI/FeUiO-66 nanohybrids with enhanced visible-light promoted photocatalytic activity for the selectively aerobic oxidation of aromatic alcohols. Applied Catalysis B: Environmental 2017;210: 484-94.
17. Nezamzadeh-Ejhieh A, Shirzadi A. Enhancement of the photocatalytic activity of ferrous oxide by doping onto the nano-clinoptilolite particles towards photodegradation of tetracycline. Chemosphere 2014;107: 136-44.