

# 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 Pasalari<sup>1</sup>, Hanieh Fakhri<sup>1</sup>, Ali Esrafil<sup>1,2</sup>, Edris Hoseinzadeh<sup>3</sup>, Mahdi Farzadkia<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Research Center for Environmental Health Technology, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, IR Iran

<sup>3</sup> 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/jehe.12.1.1](https://doi.org/10.61186/jehe.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 تثبیت شده بر بستر کربنی و بکارگیری آن در تخریب فوتوکاتالیستی سم ارگانوفسفره (مالاتیون) و آلاینده دارویی (تتراسایکلین) از محلول آبی

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

حسن پاسالاری<sup>۱</sup>، هانیه فخری<sup>۱</sup>، علی اسرافیلی<sup>۲</sup>، ادريس حسين زاده<sup>۳</sup>، مهدی فرزادکیا<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup> مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

<sup>۲</sup> گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

<sup>۳</sup> گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی ساوه، ساوه، ایران

## چکیده

**زمینه و هدف:** با توجه به پیشینه هیبریدهای آلی فلزی در تخریب آلاینده‌های محیطی، هدف از این مطالعه، اصلاح ساختار بستر کربنی و بهبود خواص فوتوکاتالیستی 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 فوتوکاتالیستی بکار گرفته شد. محصولات به وسیله روش‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی زیر قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف سنجی UV-Vis مورد شناسایی قرار گرفتند. فعالیت فوتوکاتالیستی 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 فوتوکاتالیستی اکسید فلزی شده و راندمان حذف تا ۱۰۰٪ افزایش یافت. در این مطالعه اثر ماهیت اکسید فلزی، دوز مصرفی اکسید فلزی/گرافن، pH اولیه از محلول و حضور رباينده‌های الکترونی بر خواص فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. با بکارگیری آنالیزهای LC-MASS حد واسط‌های تشکیل شده حین تخریب آلاینده‌ها تعیین و شناسایی شد. **نتیجه‌گیری:** نتایج مطالعه نشان داد که روی اکسید/گرافن/اکسید/UiO-66 بالاترین راندمان را در تخریب فوتوکاتالیستی ترکیبات ارگانوفسفره و آنتی بیوتیک‌ها دارد.

**واژه‌های کلیدی:** اکسید فلزی، UiO-66، فعالیت فوتوکاتالیستی، 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/jehe.12.1.1

## مقدمه

را دو چندان می‌کند<sup>۶</sup>. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بر پایه واکنش‌های فوتوکاتالیزوری 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<sup>۷</sup>. در این راستا، معرفی مواد فوتوکاتالیست جدید با کارایی بهتر اهمیت فراوانی دارد. با توجه به پیشینه هیبریدهای آلی فلزی در تخریب این آلاینده‌ها تلاش بر این 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 فوتوکاتالیستی از جمله نوع کاتیون فلزی، نوع آلاینده، دوز فوتوکاتالیست، pH محلول، غلظت آلاینده، زمان، حضور ترکیبات رایبند رادیکالی و اثر امواج التراسونیک مورد بررسی قرار خواهد گرفت. این پژوهش گامی به سوی ارائه یک کامپوزیت مناسب جهت حذف فوتوکاتالیستی 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 چشم‌گیر در قوانین زیست محیطی از یک سو و افزایش رو به رشد مصرف سموم ارگانوفسفره و داروهای آنتی-بیوتیکی از سوی دیگر، باعث شده تلاش‌ها برای حذف موثر این آلاینده‌ها از پژوهش‌های داغ و ضروری جوامع بشمار رود<sup>۱</sup>. مهم‌ترین 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<sup>۲</sup>. 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 سوی دیگر آنتی-بیوتیک‌ها نیز پس از مصرف به ندرت در بدن به طور کامل متابولیزه می‌شوند و ۳۰-۹۰ درصد آن‌ها پس از دفع به صورت فعال باقی می‌مانند<sup>۳</sup>. 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 تاثیرات 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<sup>۴</sup>. 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<sup>۵</sup>. 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 نظیر هزینه بالا و بازده کم رنج می‌برند و در برخی موارد تولید محصولات جانبی سمی نیز مشکلات

## مواد و روش ها

### تهیه نانو ذرات 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  $120^{\circ}\text{C}$  و مدت زمان ۱۸ ساعت قرار گرفت. پودر به دست آمده با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد و در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  خشک شد و سپس پودر جامد سفید رنگ در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ ساعت در کوره قرار گرفت. محصول Z نامیده شد.<sup>۸</sup>

### تهیه نانو ذرات 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  $100^{\circ}\text{C}$  درجه سلسیوس قرار گرفت. بعد از عملیات شستشو، پودر حاصل در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت کلکسینه می شود. محصول T نامیده شد.<sup>۸</sup>

### تهیه نانو ذرات 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 ۰/۱ سورفکتانت SDS اضافه نموده و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سپس محلول حاصل به مدت ۱۲ ساعت در  $120^{\circ}\text{C}$  درجه سلسیوس قرار گرفت. بعد از عملیات شستشو پودر حاصل در آون خشک شد. محصول W نامیده شد.<sup>۹</sup>

### تهیه نانوذرات کبالت اکسید

در این روش سنتز، ابتدا مقدار مشخصی از کبالت نیترات 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  $40^{\circ}\text{C}$  درجه سلسیوس هم زده شد. در پایان بعد از عملیات شستشو با آب و اتانول، پودر حاصل در آون خشک گردید. محصول C نامیده شد.<sup>۱۰</sup>

### سنتز گرافن اکسید با استفاده از روش هامرز

در این پژوهش، به منظور تهیه گرافن اکسید از روش هامرز<sup>۱۱</sup> 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 پرمنگنات به مخلوط فوق اضافه شده و به مدت ۲ ساعت در دمای زیر  $10^{\circ}\text{C}$  هم زده شد. در مرحله بعد ظرف واکنش را از حمام یخ خارج نموده و محتویات بالن برای مدت زمان یک ساعت در دمای  $35^{\circ}\text{C}$  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 مخلوط رقیق شده محلول هیدروژن پراکسید اضافه شده که با تغییر رنگ از سبز تیره به زرد روشن همراه است. در پایان، مخلوط سانتریفیوژ شده و رسوبات حاصله چندین بار با محلول اسید هیدروکلریک و آب دیونیزه شسته شده و به مدت ۲۴ ساعت در آون در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  خشک شد. محصول GO نامیده شد.

### تهیه گرافن اکسید / روی اکسید (ZG)

جهت تهیه این نانوکامپوزیت، ابتدا ۱۰۰ میلی گرم از گرافن اکسید به مخلوطی 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 مخلوط فوق اضافه شده و به مدت ۲ ساعت هم زده

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

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

رابطه ۱

طبق رابطه بالا مقدار ۱۵٪ از MGO در نانوکامپوزیت موجود می باشد که با 15ZGU نشان داده می شود. سایر درصدها شامل ۲۵، ۳۵ و ۴۵ از رابطه بالا محاسبه و سنتز می شوند.

### واکنش تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده

در این واکنش ابتدا محلولی با غلظت ۲۰ میلی گرم در لیتر از آلاینده را تهیه کرده و pH آن با HCl و NaOH در گستره ۲-۹ 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 فوتوکاتالیست در تاریکی تحت جریان هوا هم زده شد تا شرایط جذب و واجذب تعادلی در محیط واکنش ایجاد شود و آلاینده بر روی سطح فوتوکاتالیست جذب سطحی شود، سپس لامپ جیوه فشار بالای ۴۰۰W 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 ۸۰۰-۲۰۰ 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 حاصل در آون تحت خلا خشک گردید. این محصول ZG نامیده شد. جهت تهیه گرافن اکسید/تیتانیوم اکسید (TG)، گرافن اکسید/ تنگستن اکسید (WG) و گرافن اکسید/ کبالت اکسید (CG) مراحل واکنش عینا 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.<sup>۱۲</sup>

### تهیه نانوکامپوزیت ZGU و TGU و WGU و CGU

جهت تهیه این نانوکامپوزیت روی اکسید/گرافن اکسید/چهارچوب آلی فلزی (ZGU)، ابتدا ۱۰ میلی گرم از ZG در حلال DMF بمدت 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 TGU، WGU و CGU از این روش مجدداً استفاده شد و سایر مراحل

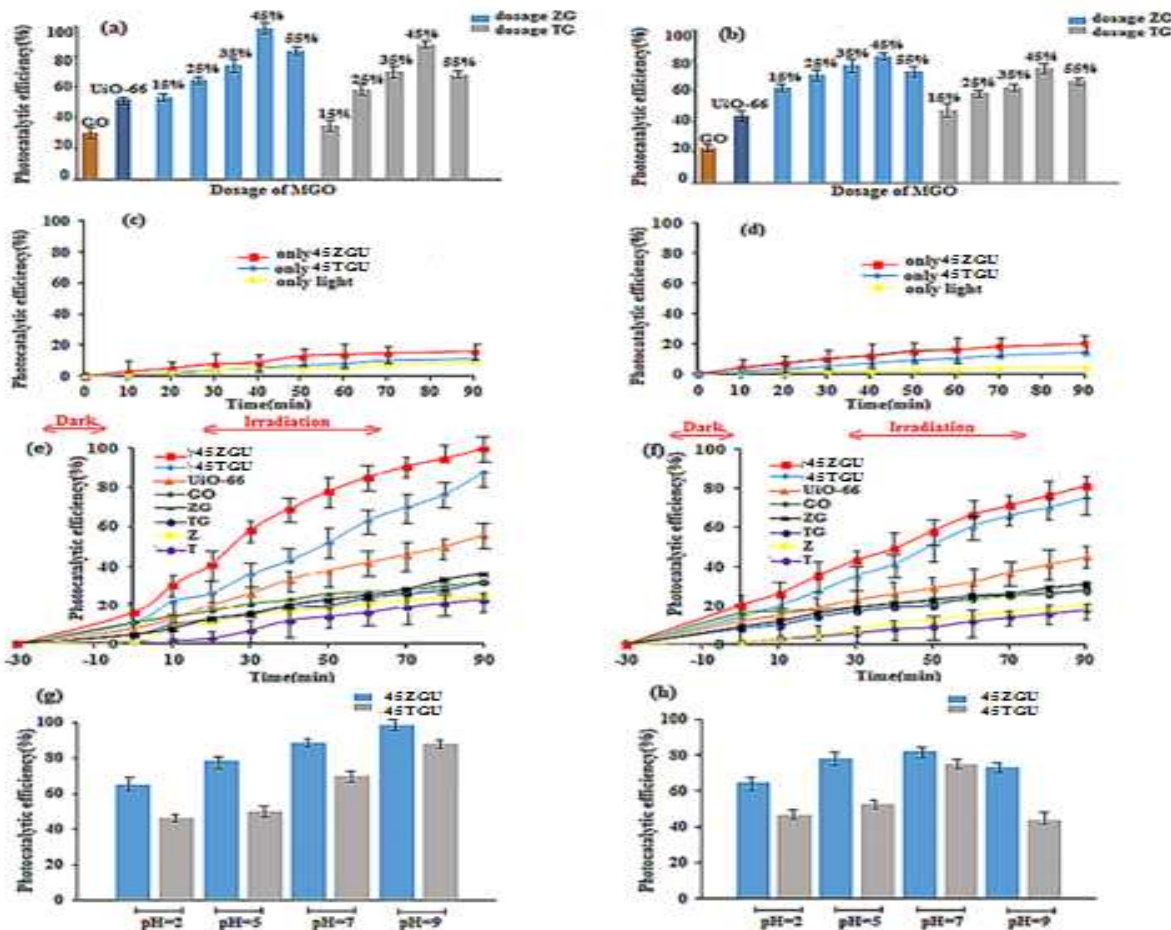
## یافته ها

### بررسی خواص فوتوکاتالیستی ZGU و TGU

#### تعیین نسبت جرمی بهینه

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

چهار چوب آلی فلزی انجام شد. نتایج مربوط به تاثیر نسبت جرمی اکسیدهای فلزی / گرافن اکسید به چهار چوب فلزی آلی بر مالاتیون و تتراسایکلین 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 مالاتیون و تتراسایکلین می پردازد.



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

#### بررسی pH اولیه محلول

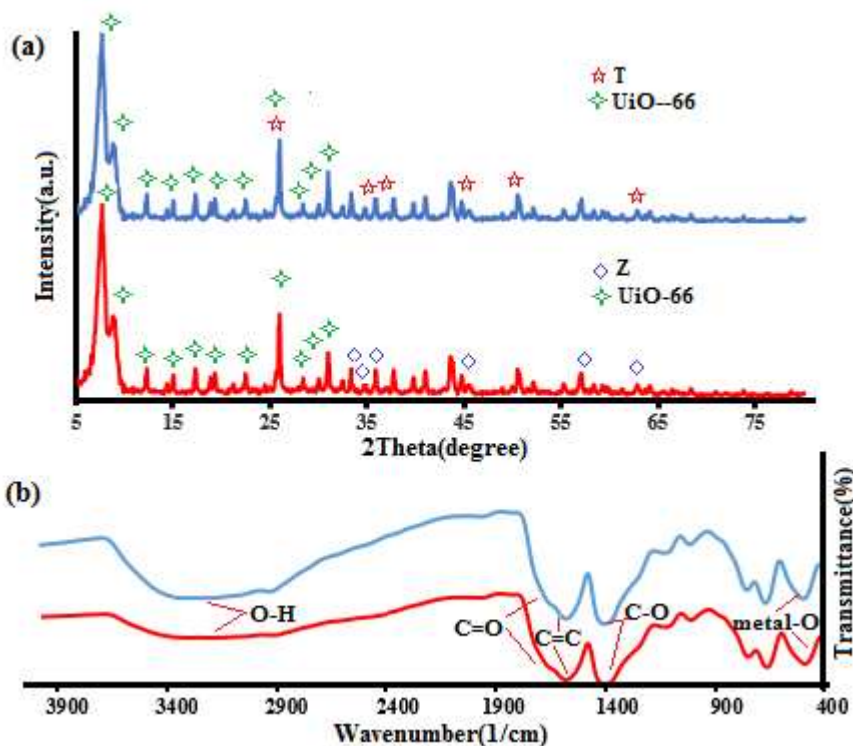
به منظور تعیین pH بهینه برای تخریب فوتوکاتالیستی، سه محلول ppm ۲۰ از آلایندہ تتراسایکلین و مالاتیون ساخته شد و pH به وسیله HCl و NaOH در ناحیه

اسیدی، خنثی و بازی تنظیم گردید. شکل ۱ (g)، اثر pH روی تخریب مالاتیون 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

### 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 فتوکاتالیست سنتزی را تایید می‌کند.

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

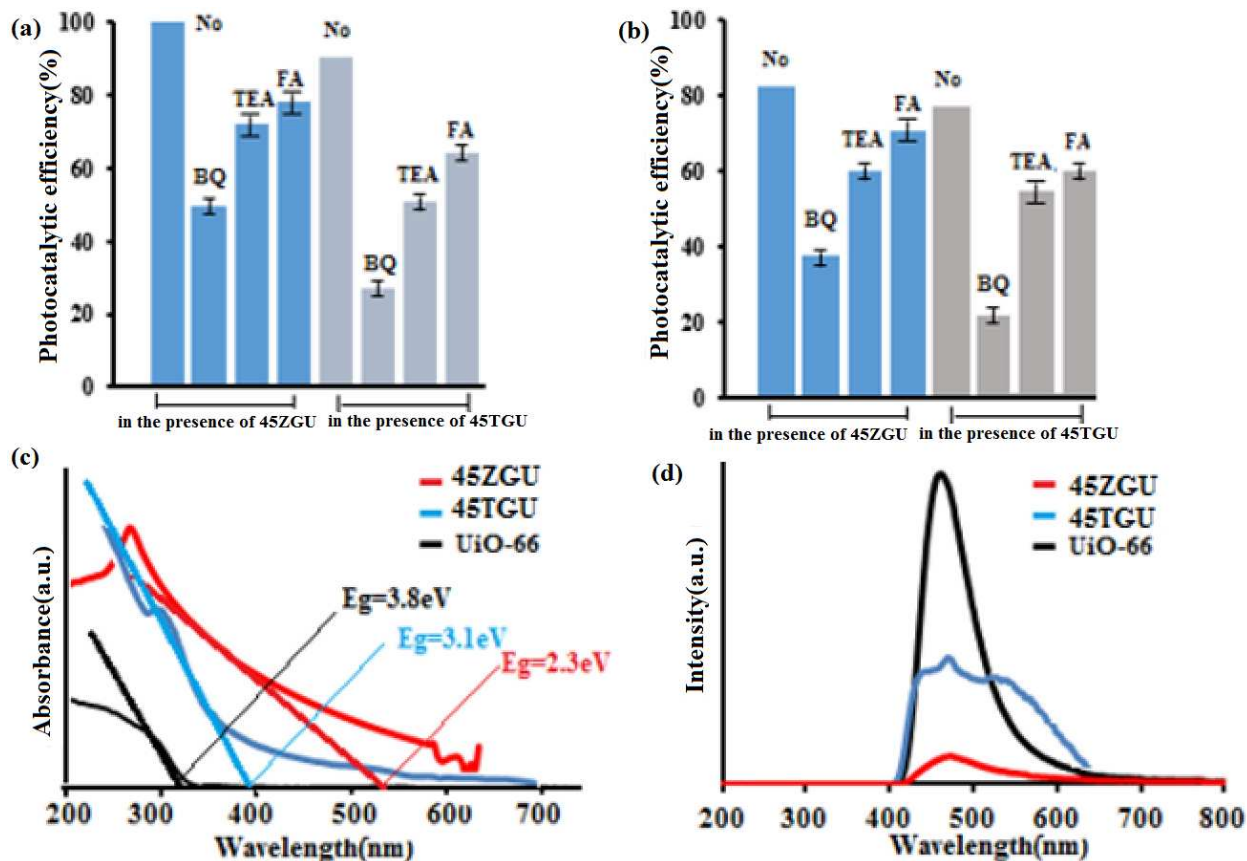


شکل ۲. طیف XRD (a) و FT-IR (b) از فتوکاتالیست قبل (قرمز رنگ) و بعد از استفاده (آبی رنگ)

پارامترهای آزمایشگاهی به صورت زیر تنظیم می‌شوند. غلظت آلاینده  $20 \text{ ppm}$ ، زمان مورد نیاز  $90$  دقیقه بترتیب برای مالاتیون و تتراسایکلین،  $\text{pH}$  محلول  $7$  و  $9$  بترتیب برای مالاتیون و تتراسایکلین و غلظت بازدارنده  $60 \text{ ppm}$  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.

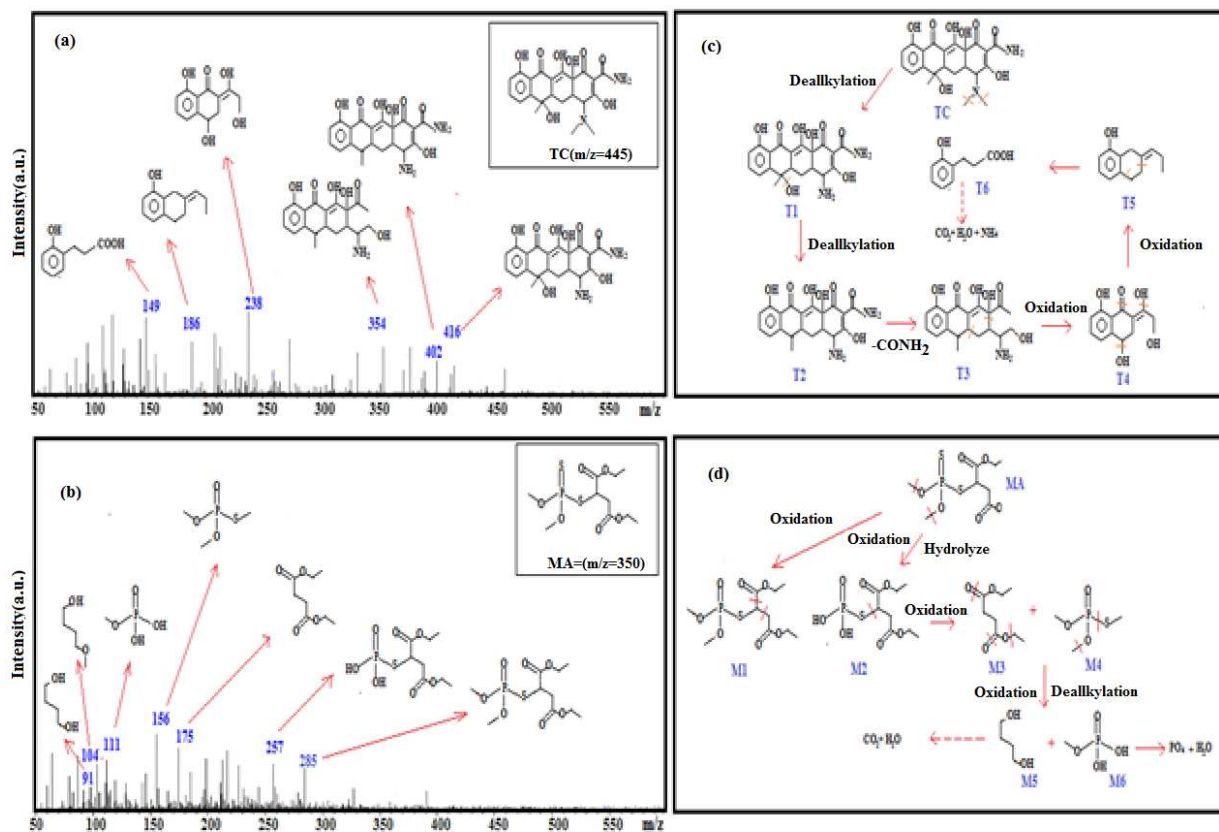
### مکانیسم تخریب

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.



شکل ۳. نمودار تغییرات تخریب فوتوکاتالیستی مالاتیون (a) و تتراسایکلین (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 تتراسایکلین و مالاتیون را بعد از گذشت ۵۰ دقیقه نور مرئی و در حضور فوتوکاتالیست بهینه ZGU نشان می دهد.



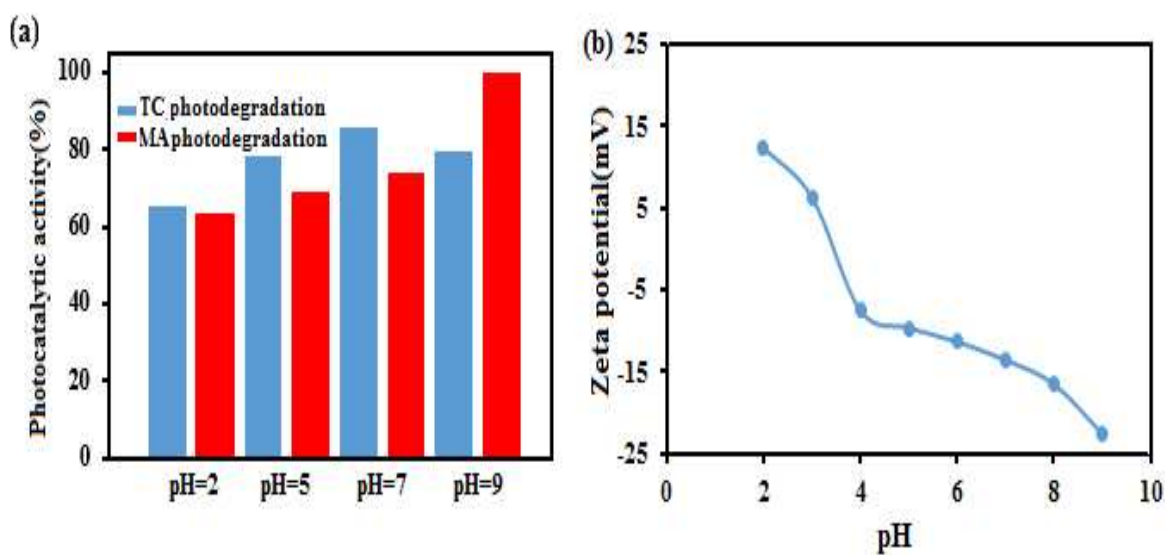
شکل ۴. طیف LC-MASS از نمونه تتراسایکلین (a); مکانیسم پیشنهادی تخریب تتراسایکلین (b); طیف LC-MASS از نمونه مالیتون (c)

بعد از گذشت ۵۰ دقیقه; مکانیسم پیشنهادی تخریب مالیتون (d)

### بررسی کارایی فوتوکاتالیستی WGU

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

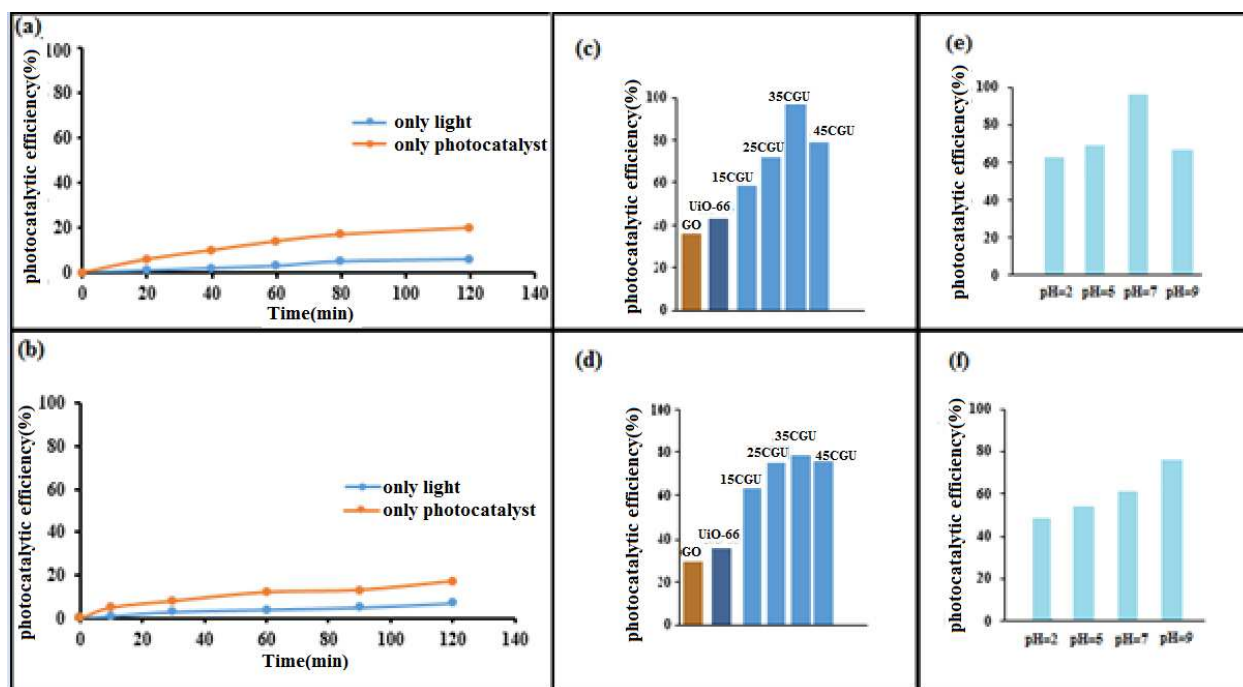
ساخت و شناسایی هیبرید جدید آلی فلزی تثبیت شده بر بستر کربنی و بکارگیری آن در تخریب فوتوکاتالیستی سم ارگانوفسفره (مالاتیون) و آلاینده دارویی (تتراسایکلین) از محلول آبی



شکل ۵. تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده تتراسایکلین و مالاتیون در pH های مختلف (a)، نمودار PZC (b)

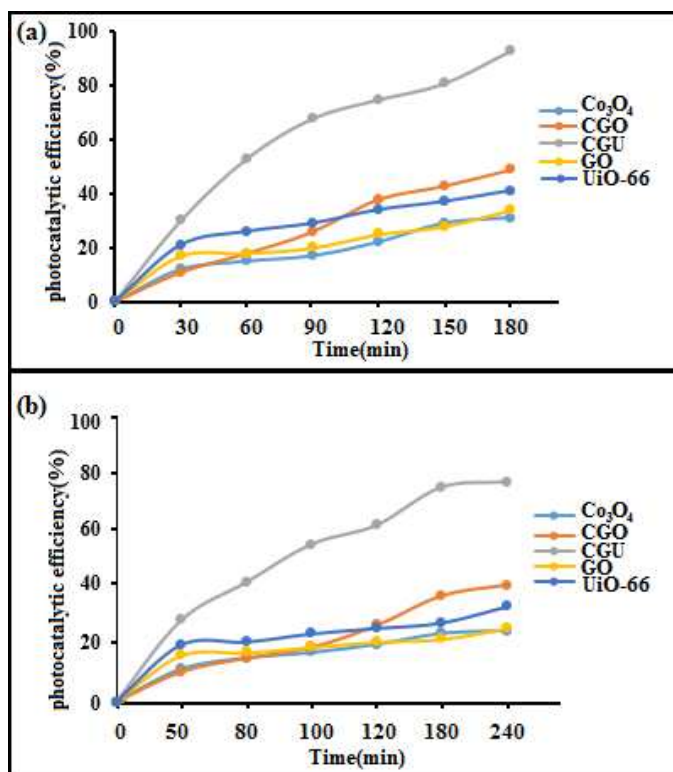
### بررسی کارایی فوتوکاتالیستی CGU

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



شکل ۶. بستگی راندمان فوتوکاتالیستی در حضور نور و فوتوکاتالیست برای تخریب فوتوکاتالیستی تتراسایکلین (a) و مالاتیون (b)، تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده تتراسایکلین (c) و مالاتیون (d) در حضور نسبت های جرمی مختلف از CGO در ساختار نانوکامپوزیتی CGU، تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده تتراسایکلین (e) و مالاتیون (f) در pH های مختلف

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



شکل 7. تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده تتراسایکلین (a) و مالاتیون (b) در حضور فوتوکاتالیست های مختلف.

فوتولیز) و در حضور فوتوکاتالیست (واکنش جذبی) انجام شد. نتایج نشان داد که محلول های ۲۰ ppm از هر دو آلاینده در حضور نور مرئی و بدون کاتالیست هیچ گونه تخریب قابل ملاحظه ای ندارند. این واکنش در حضور فوتوکاتالیست و در تاریکی نشان می دهد که بعد از گذشت ۳۰ دقیقه مابین ۱۰ تا ۲۰ درصد از آلاینده مالاتیون و تتراسایکلین جذب سطح کاتالیست می گردد که به دلیل ماهیت آلاینده و خواص کاتالیست می باشد. بنابر این وجود هر دو عامل نور و فوتوکاتالیست ضروری است.

علاوه بر این، نقش گرافن اکسید در این فوتوکاتالیست 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 فوتوکاتالیست بازدهی تخریب را

## بحث

### بررسی خواص فوتوکاتالیستی 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 غلظت های بالا و کاهش مراکز فعال مرتبط است. بنابراین تمامی مراحل بعدی از این واکنش با نسبت جرمی بهینه از فوتوکاتالیست مورد نظر انجام شد. علاوه بر این، شکل ۱ (c-d) به بررسی وجود نور و کاتالیست در واکنش فوتوکاتالیستی 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 دهی محلول آلاینده در غیاب فوتوکاتالیست (واکنش

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 می تواند اثر سینرژیستی برای راندمان بالاتر باشد. حفره های تولید شده روی  $TiO_2$  تولید رادیکال هیدروکسیدی بیشتری می کند که نقش کم رنگ تری در فرایند فوتوکاتالیستی دارند<sup>۱۳</sup>. علاوه بر این TGU کمترین مساحت سطح را دارد، این می تواند دلیل برای راندمان کوچکتر آن باشد. تاثیر GO و UiO-66 بر باز ترکیب الکترون حفره توسط آنالیز فوتولومینسانس (PL) بررسی شد (شکل ۳ (d)) شدت طیف PL با باز ترکیب 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 باز ترکیب الکترون حفره و کاهش فرایند فوتوکاتالیستی است.

علاوه بر این، همانطور که در شکل ۴ (a) نشان داده شده است، در تخریب تتراسایکلین، ابتدا مولکول های تتراسایکلین توسط رادیکال های فعال مورد حمله قرار گرفته و گروه های آلکیلی را از دست می دهند و به محصول M1 تبدیل می شوند. بلافاصله این محصول با از دست دادن گروه های هیدروکسیلی به M2 تبدیل می شوند. دهیدراتاسیون و از دست دادن گروه آلکیل آمین از M2 منجر به تشکیل گونه M3 می شود. گونه M3 با حملات بعدی و باز شدن حلقه کربوآروماتیکیک به ذراتی با ۲۳۸ و ۱۸۶ و  $m/z=149$  تبدیل می شود. ذرات با  $m/z$  کمتر از ۲۰۰ به قطعات جدا شده تتراسایکلین مربوط است<sup>۱۵،۱۴</sup>. ذرات تولید شده از مالاتیون تخریب شده در شکل ۴ (c) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که واکنش تخریبی احتمالاً با اکسایش  $P=S$  به  $P=O$  شروع می شود و محصول MA 1 تشکیل می شود. این مراحل با واکنش های هیدرولیزی و شکسته شدن P-S-C ادامه می یابد که نتیجه آن تولید محصول MA 2 می باشد. تولید ذراتی با ۹۱

افزایش می دهد. از سوی دیگر حضور چهارچوب آلی فلزی با بهبود راندمان همراه می باشد که علت می تواند به افزایش در سایت های جذب شونده و جلوگیری از آگلومره شدن گرافن اکسید عامل دار شده 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 می گردد) می تواند با رادیکال OH واکنش دهد که نتیجه آن تولید رادیکال آنیون های 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 تتراسایکلین های دپروتونه و سطح منفی از فوتوکاتالیست منجر به کاهش راندمان می شود.

### مکانیسم تخریب

شکل ۳ (a-b)) تمام بازدارنده راندمان فوتوکاتالیستی را نمایش می دهد. بنزوکینون اثر منفی بیشتری از ۲ عامل دیگر دارد، بنابراین رادیکال های اکسیدی به عنوان گونه اصلی فعال در فرایند فوتوکاتالیستی شرکت می کند. یکی دیگر از پارامترهای موثر در فرایند فوتوکاتالیستی اندازه گاف نواری می باشد. با کاهش در گاف نواری میزان جذب نور مرئی افزایش یافته و به مراتب بازده فوتوکاتالیستی بهبود می یابد. شکل ۳ (c) طیف جذبی از UiO-66 و نانوکامپوزیت های مربوطه را نشان می دهد. نانوکامپوزیت های ZGU, TGU گاف نواری کمتر از UiO-66 مربوطه دارند. این جابجایی قرمز می تواند به برهم کنش بین اکسید فلزی و گرافن اکسید اختصاص پیدا کند که در نتیجه پیوند شیمیایی بین فلز-O-C است<sup>۱۳</sup>. گاف های نواری های بدست آمده از این نانوکامپوزیت ها نشان داد که این فوتوکاتالیست برای فعالیت فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی بخوبی فعال می باشند که مزیت بزرگی در فرایندهای فوتوکاتالیستی محسوب می گردد. ZGU با کمترین مقدار

OH رادیکال دارد و کاهش راندمان قابل انتظار است. در pH بالاتر (pH= ۷) نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین تتراسایکلین های دپروتونه و سطح منفی از فوتوکاتالیست منجر به کاهش راندمان می شود، از این رو pH= ۷ 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 pH= ۹ به عنوان مقدار بهینه معرفی شد.

### بررسی کارایی فوتوکاتالیستی 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 فوتوکاتالیست (واکنش فوتولیز) و در حضور فوتوکاتالیست بدون نور (واکنش جذبی) انجام شد. نتایج نشان داد که محلول های ۲۰ ppm از هر دو آلاینده تتراسایکلین (a) و مالاتیون (b) در حضور نور مرئی و بدون کاتالیست هیچ گونه تخریب قابل ملاحظه ای ندارند (شکل ۶). این واکنش در حضور فوتوکاتالیست و در تاریکی نشان می دهد که بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه، ۲۴٪ و ۲۱٪ از آلاینده تتراسایکلین و مالاتیون جذب سطح فوتوکاتالیست می گردد که به دلیل برهم کنش های بین آلاینده و فوتوکاتالیست می باشد. بنابر این وجود هر دو عامل نور و فوتوکاتالیست ضروری است. برای تعیین نسبت جرمی بهینه واکنش تخریب با درصدهای جرمی متنوع از CGO به UiO-66 انجام شد. همانطور که مشاهده می شود (شکل ۶ (c-d)) با افزایش درصد CGO از ۱۵ به ۳۵ شاهد افزایش راندمان فوتوکاتالیستی 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 فوتوکاتالیستی با این نسبت

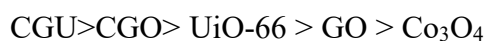
m/z با ادامه یافتن واکنش های اکسایشی رخ می دهد. این نتایج به طور واضح نشان می دهد که مالاتیون و تتراسایکلین در حضور نور و فوتوکاتالیست تخریب می شوند و واکنش تخریب به طور موثر از سه مسیر اصلی اکسایشی، هیدرولیز و آلکیل زدایی پیش می رود. مکانیسم پیشنهادی جهت تخریب آلاینده های تتراسایکلین و مالاتیون در شکل ۴ (c-d) نشان داده شده است.

### بررسی کارایی فوتوکاتالیستی 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 فوتوکاتالیست (واکنش فوتولیز) و در حضور فوتوکاتالیست بدون نور (واکنش جذبی) انجام شد. نتایج نشان داد که محلول های ۲۰ ppm از هر دو آلاینده مالاتیون و تتراسایکلین در حضور نور مرئی و بدون کاتالیست هیچ گونه تخریب قابل ملاحظه ای ندارند. این واکنش در حضور فوتوکاتالیست و در تاریکی نشان می دهد که بعد از گذشت ۷۰ دقیقه، ۲۴٪ و ۲۱٪ از آلاینده تتراسایکلین و مالاتیون جذب سطح فوتوکاتالیست می گردد که به دلیل برهم کنش های بین آلاینده و فوتوکاتالیست می باشد. بنابر این وجود هر دو عامل نور و فوتوکاتالیست ضروری است.

به منظور تعیین pH بهینه برای تخریب فوتوکاتالیستی، دو محلول ۲۰ ppm از آلاینده تتراسایکلین و مالاتیون تهیه شد و pH به وسیله HCl و NaOH در ناحیه اسیدی، خنثی و بازی تنظیم گردید. شکل ۵ (a) اثر pH بر تخریب تتراسایکلین را نشان می دهد. هنگامی که pH از ۲ به ۷ زیاد می شود با افزایش راندمان روبرو می شویم اما با افزایش های بعدی در مقدار pH، راندمان کاهش می یابد. در pH اسیدی یون Cl<sup>-</sup> (این یون از اسیدی کردن با محلول HCl حاصل می گردد) می تواند با رادیکال OH<sup>-</sup> واکنش دهد که نتیجه آن تولید رادیکال آنیون های معدنی ClO<sup>-</sup> است. رادیکال ClO<sup>-</sup> فعالیت کمتری در مقایسه با

تلفات الکترونی از طریق جلوگیری از ترکیب مجدد الکترون-حفره است. هم چنین GO با داشتن مساحت سطح بالا، تعداد سایت‌های فعال بیشتری برای جذب آلایندۀ در اختیار دارد و از این رو با جذب بیشتر رنگ در سطح فوتوکاتالیست 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 آگلومره شدن GO عامل دارشده و در نهایت کاهش در گاف انرژی فوتوکاتالیست است. با توجه به نتایج بدست آمده ترتیب فعالیت فوتوکاتالیستی 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 فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتزی در حذف آلایندۀهای تتراسایکلین 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 رباینده‌های الکترونی بر راندمان نهایی واکنش فوتوکاتالیستی 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 نوری بدست آمده برای نانوکامپوزیت و اکسیدهای فلزی مربوطه شان، می‌توان نتیجه گرفت که حضور گرافن اکسید و UiO-66 باعث کاهش گاف نوری شده و توان جذب نور مرئی و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی در این ناحیه از طیف افزایش می‌یابد. هم چنین آنالیز PL نشان داد که نانوکامپوزیت های سنتزی شدت PL کمتری در مقایسه با

جرمی از فوتوکاتالیست مورد نظر انجام شد. به منظور تعیین pH بهینه برای تخریب فوتوکاتالیستی، دو محلول ppm ۲۰ از آلایندۀ تتراسایکلین 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 تتراسایکلین 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<sup>-</sup> (این یون از اسیدی کردن با محلول HCl حاصل می‌گردد) می‌تواند با رادیکال OH واکنش دهد که نتیجه آن تولید رادیکال آنیون های معدنی ClO<sup>-</sup> است. رادیکال ClO<sup>-</sup> فعالیت کمتری در مقایسه با OH رادیکال دارد و کاهش راندمان قابل انتظار است<sup>۱۶</sup>. در pH بالاتر (pH=۷) نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین تتراسایکلین های دپروتونه و سطح منفی از فوتوکاتالیست منجر به کاهش راندمان می‌شود، از این رو pH=۷ به عنوان بهینه انتخاب می‌شود. در تخریب آلایندۀ 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<sup>۱۷</sup>. با توجه به نتایج pH=۹ به عنوان مقدار بهینه معرفی شد.

از آن جا که واکنش های فوتوکاتالیستی واکنش های سطحی هستند عامل مساحت سطح تاثیر بسزایی در روند این فرایند دارد. با توجه به حضور چهارچوب های آلی فلزی و GO با مساحت سطح های بالا مطمئنا سطح بالاتری در نمونه نانوکامپوزیتی در دسترس است. یکی دیگر از پارامترهای موثر در فرایند فوتوکاتالیستی اندازه گاف نوری می‌باشد. با کاهش در گاف نوری میزان جذب نور مرئی افزایش یافته و به مراتب بازده فوتوکاتالیستی بهبود می‌یابد. طیف جذبی از نانوکامپوزیت های CGU گاف نوری باریکتری در مقایسه با نمونه Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> نشان می‌دهد که به جذب بالاتر نور اشاره دارد (شکل ۶) و منجر به بازده بالاتر می‌شود. نقش GO در این فوتوکاتالیست تهیه شده، کاهش

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

### سپاسگزاری

بدین وسیله از حمایت های مالی و معنوی دانشگاه علوم پزشکی ایران برای انجام طرح تحقیقاتی با کد طرح ۹۹-۳-۶۱-۲۰۰۹-۲۰۰۹ تشکر و قدردانی به عمل می آید.

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 فوتوکاتالیستی 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 DRINKING WATER 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/CuInS<sub>2</sub> nanocomposite and investigation of their photocatalytic properties under visible light irradiation. *Applied surface science* 2014;318: 65-73.
9. Asim N, Syuhani M, Badiei M, Yarmo MA. WO<sub>3</sub> modification by synthesis of nanocomposites. *Apccbe Procedia* 2014;9: 175-80.
10. Tang C, Liu E, Wan J, et al. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles decorated Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 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 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>. *Chemosphere* 2013;92(8): 925-32.
15. Mahamallik P, Saha S, Pal A. Tetracycline degradation in aquatic environment by highly porous MnO<sub>2</sub> 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-Ejehieh 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.