

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

حسن پاسالاری<sup>۱</sup>، هانیه فخری<sup>۱</sup>، علی اسرافیلی<sup>۱،۲</sup>، ادریس حسین زاده<sup>۳</sup>، مهدی فرزاد کیا<sup>\*۲،۱</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

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۵/۲۷، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۸/۲۷

## چکیده

**زمینه و هدف:** با توجه به پیشینه هیبریدهای آلی فلزی در تخریب آلینده‌های محیطی، 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 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 روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف سنجی UV-Vis مورد شناسایی قرار گرفتند. فعالیت فتوکاتالیستی از نانوکامپوزیت‌های سنتزی با تخریب تراسایکلین 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 ۱۱۰٪ افزایش یافت. در این مطالعه اثر ماهیت اکسید فلزی، دوز مصرفی اکسید فلزی/گرافن، pH اولیه از محلول و حضور رایانده‌های الکترونی بر خواص فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. با بکارگیری آنالیز‌های LC-MASS حد واسطه‌ای تشکیل شده حین تخریب آلینده‌ها تعیین 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.

## مقدمه

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

را دو چندان می‌کند.<sup>۶</sup> فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفت‌هه بر پایه واکنش‌های فوتوکاتالیزوری در چند سال گذشته به خاطر موثر بودن در معدنی کردن آلائیندها و نداشتن مضلع پسمانند 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 آلائیندها تلاش براین است تا با اصلاح ساختار بستر کربنی و بهبود خواص آن، نتایج بالاتری در حذف این آلائینده‌ها حاصل شود. در این پژوهش از بستر مغناطیسی کربنی با مورفولوژی ویژه هسته-پوسته استفاده شوهد 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 pH نوع کاتیون فلزی، نوع آلائینده، دوز فوتوکاتالیست، محلول، غلظت آلائینده، 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 فوتوکاتالیستی موثر آلائینده‌های 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 سوم ارگانوفسفره و داروهای آنتی-بیوتیکی از سویی دیگر، باعث شده تلاش‌ها برای حذف موثر این آلائینده‌ها از پژوهش‌های داغ و ضروری جوامع بشمار رود.<sup>۱</sup> مهم ترین دلیل بررسی و کنترل آلودگی‌ها در محیط زیست، ورود این آلائینده‌ها به چرخه غذایی و ایجاد مسمومیت‌های حاد و مقاومت‌های دارویی است که مخاطرات زیست محیطی زیادی را به دنبال دارد.<sup>۲</sup> حذف سوم 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.<sup>۳</sup> وجود این آنتی-بیوتیک‌ها در منابع آبی ظهور واکنش‌های مختلف از آلرژی‌های تنفسی، بروز تحریکات عصبی تا مسمومیت‌های شدید و بروز سلطان‌های 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.<sup>۴</sup> این آلائینده‌های نوظهور مطابق با لیست اعلامی توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) در لیست آلائینده‌های اولویت دار جهت حذف قرار گرفته‌اند. بنابراین حذف موثر این دسته از آلائینده‌ها 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 نظری هزینه 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 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.<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 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 هیدروکلریک 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.<sup>۸</sup>

### تهیه نانوذرات تیتانیوم اکسید

۱۰ میلی لیتر ۲ پروپانول به یک بشر حاوی ۳ میلی لیتر تیتانیوم ایزوپروپرساید 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 کلسينه می شود. محصول T نامیده شد.<sup>۸</sup>

### 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.<sup>۹</sup>

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

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

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

رابطه ۱

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

### واکنش تخریب فوتوکاتالیستی 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 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 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 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/کبال اکسید (CG) مراحل واکنش عیناً تکرار می شود.

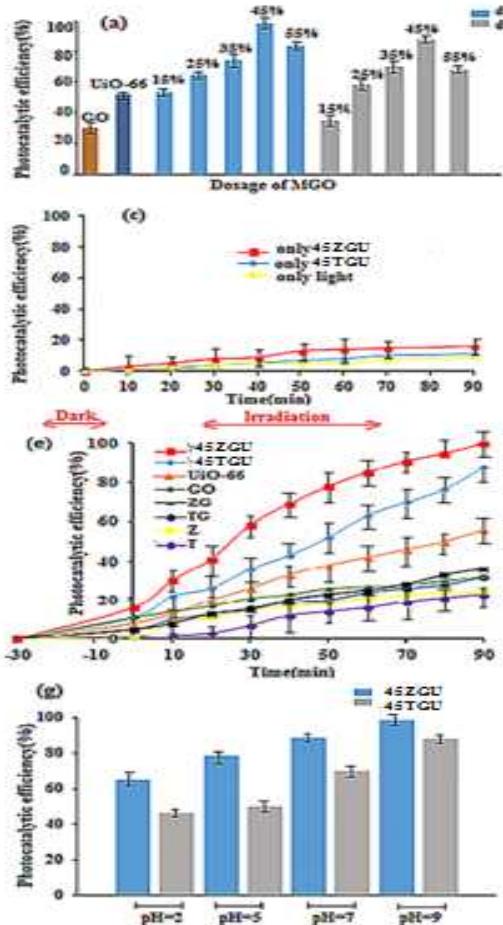
### تهیه چهارچوب آلی فلزی

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 ، 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

چهارچوب 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 فوتوكاتالیستی مالاتیون و تتراسایکلین می پردازد.



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

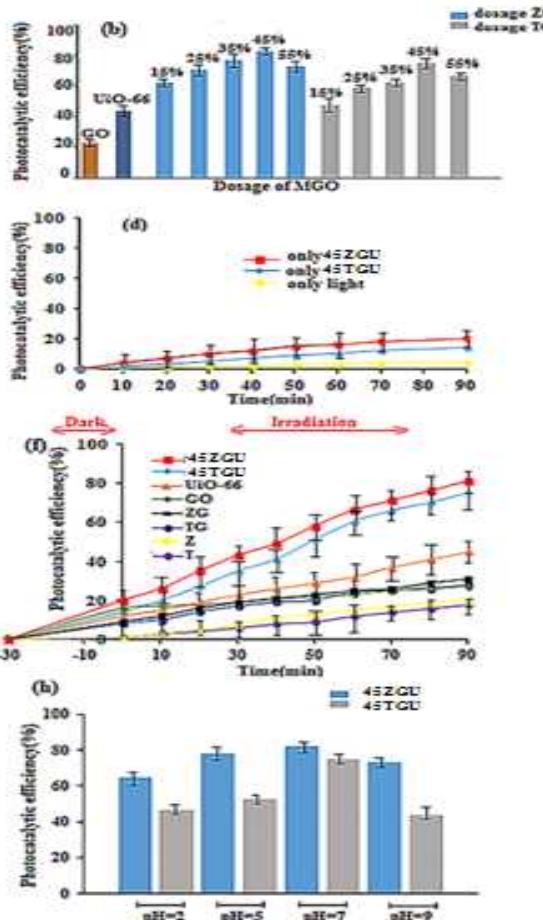
pH اسیدی، خشی و بازی تنظیم گردید. شکل ۱(g)، اثر pH روی تخریب مالاتیون را نشان می دهد. به طور کلی ترکیبات ارگانوفسفره در محیط اسیدی مقاوم بوده ولی در محیط بازی تمایل بالایی به هیدرولیز دارند. با توجه به

## یافته ها

### بررسی خواص فوتوكاتالیستی ZGU و TGU

#### تعیین نسبت جرمی بهینه

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



### بررسی pH اولیه محلول

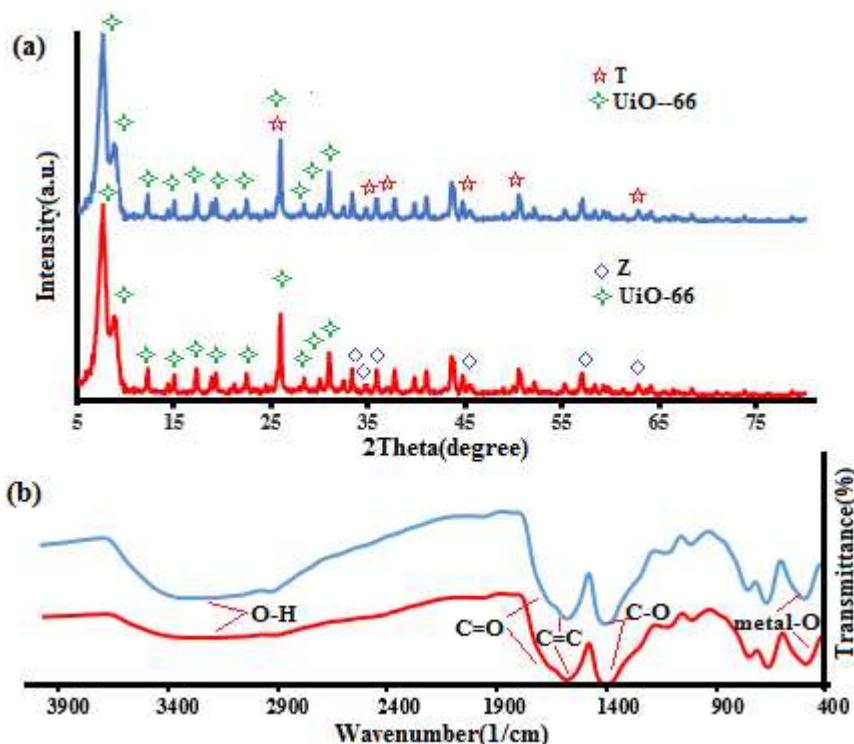
به منظور تعیین pH بهینه برای تخریب فوتوكاتالیستی، سه محلول ۲۰ ppm از آلاینده تتراسایکلین و مالاتیون ساخته شد و pH به وسیله NaOH و HCl در ناحیه

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

### 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 ستزی را تایید می‌کند.

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

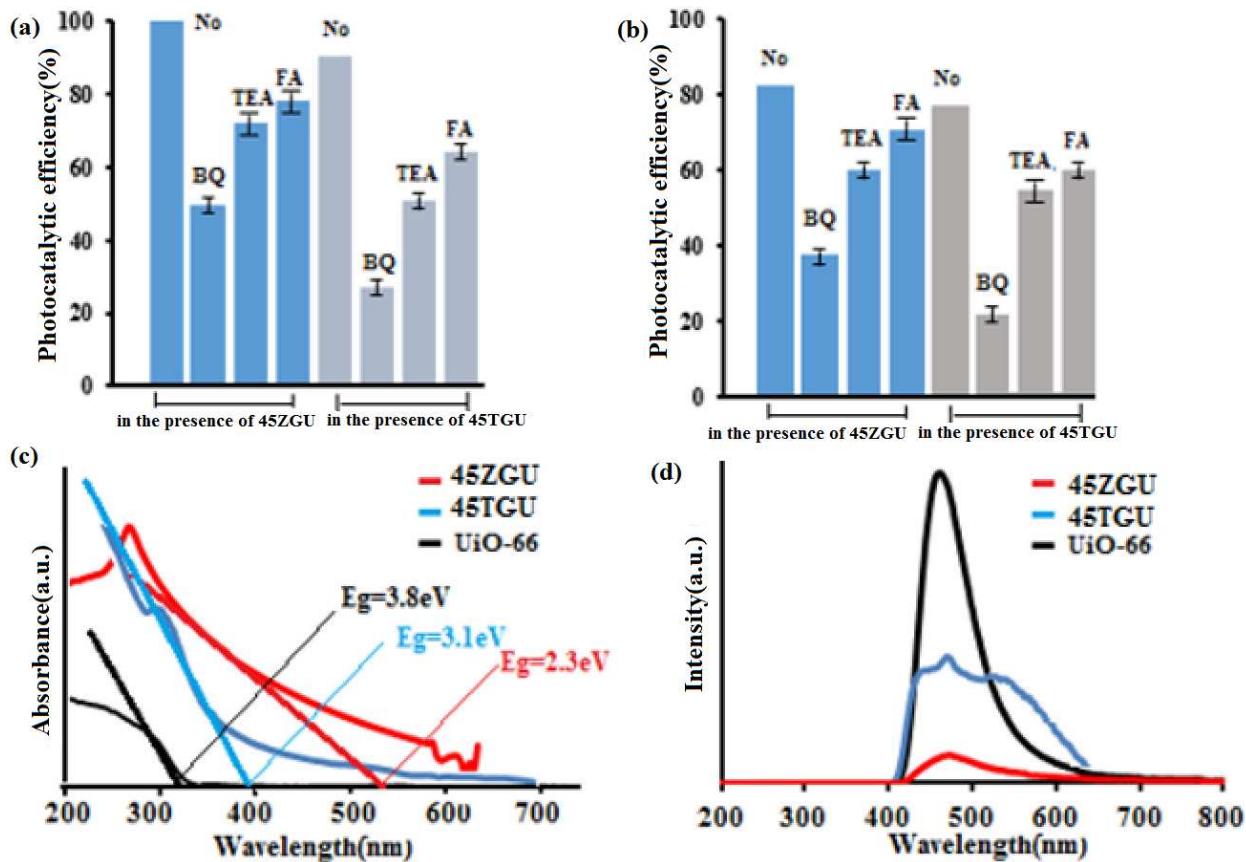


شکل ۲. طیف XRD (a) و FT-IR (b) از فوتوكاتالیست قبل (قرمز رنگ) و بعد از استفاده (آبی رنگ)

پارامترهای آزمایشگاهی به صورت زیر تنظیم می‌شوند. غلظت آلانینه  $20 \text{ ppm}$ ، زمان مورد نیاز  $90 \text{ دقیقه}$  بترتیب برای مالاتیون و تراسایکلین،  $\text{pH} 7$  و  $9$  بترتیب برای مالاتیون و تراسایکلین و غلظت بازدارنده  $60 \text{ ppm}$  است. نتایج نشان می‌دهد (شکل ۳ (a-b)) که حضور تمام بازدارنده راندمان فوتوكاتالیستی را کاهش می‌دهد. شکل ۳ (c-d) طیف جذبی و طیف فوتولومینسانس نانوکامپوزیت‌های ستزی رانشان می‌دهد.

### mekanisim تخریب

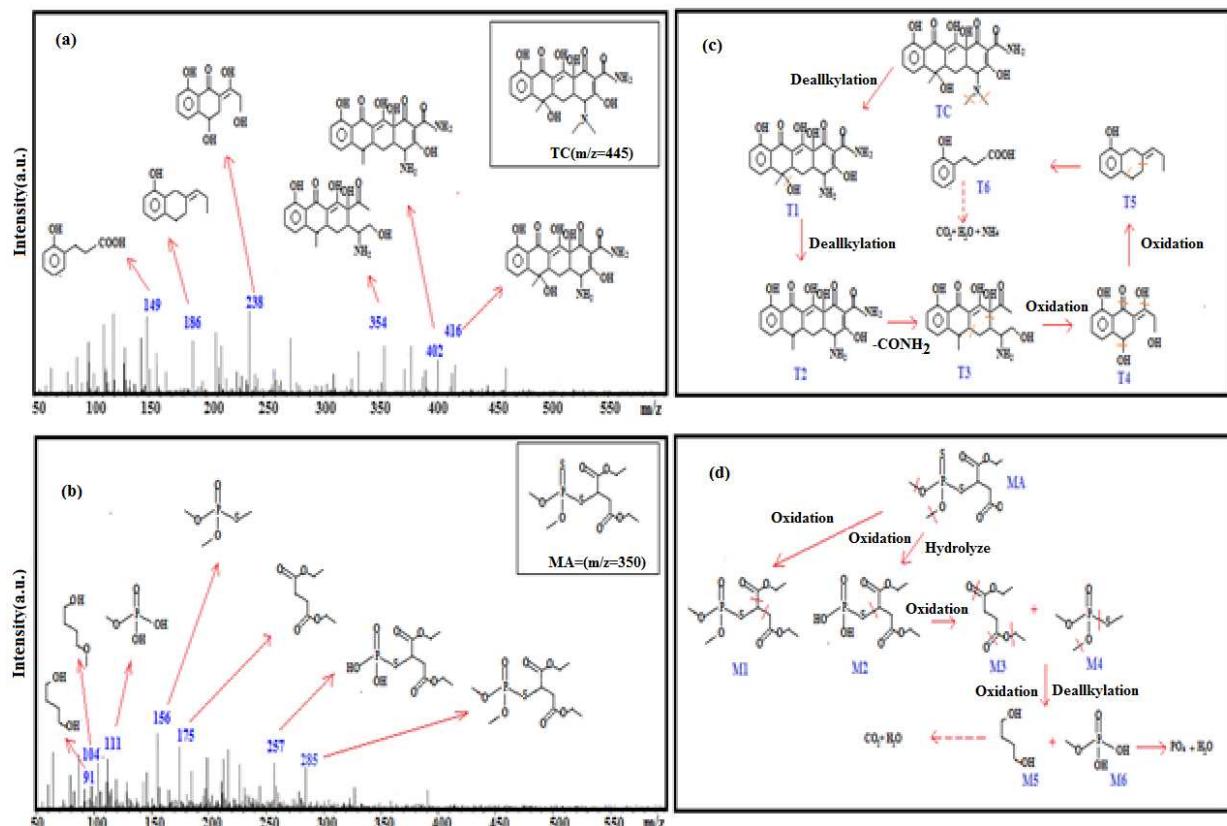
سه پدیده تولید، جداسازی و مصرف جفت الکترون-حفره در فرایند فوتوكاتالیستی درگیر می‌باشند. برای بررسی دقیق مکانیسم و مشخص شدن نقش گونه‌های فعال شرکت کننده در فرایند فوتوكاتالیستی، ۳ نوع از بازدارنده‌ها انتخاب شدند. بنزوکینون (BQ)، تری اتانول امین (TEA) و فرمیک اسید (FA) به عنوان بازدارنده رادیکال اکسیدی،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



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

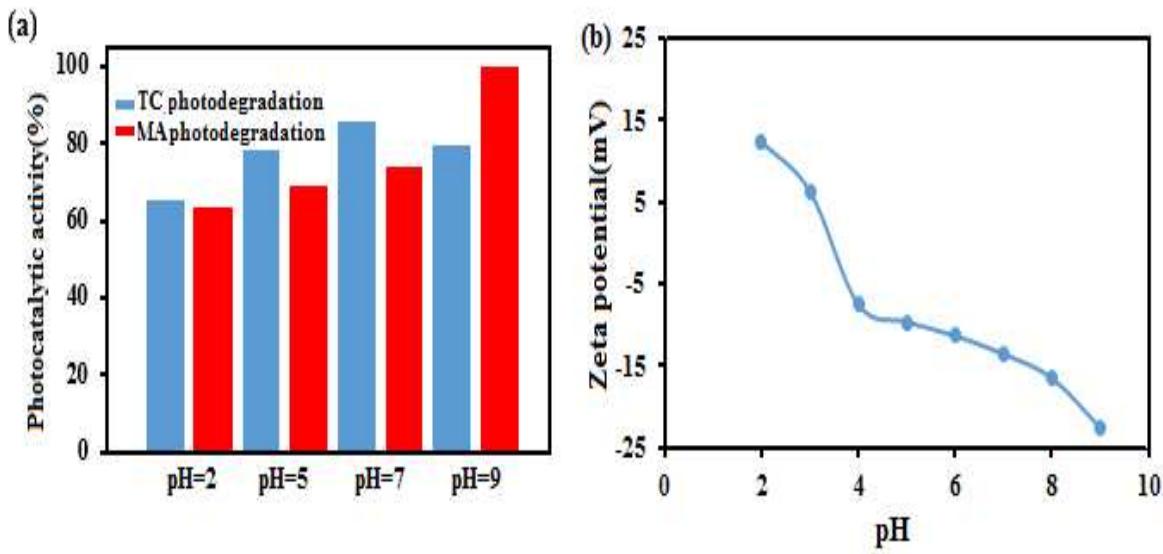
ساخت و شناسایی هیبرید جدید آلی فلزی ثبت شده بر بستر کربنی و بکارگیری آن در تخریب فتوکاتالیستی سم ارگانوفسفره (مالاتیون) و آلانینه دارویی (تراسایکلین) از محلول آبی



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

### بررسی کارایی فتوکاتالیستی WGU

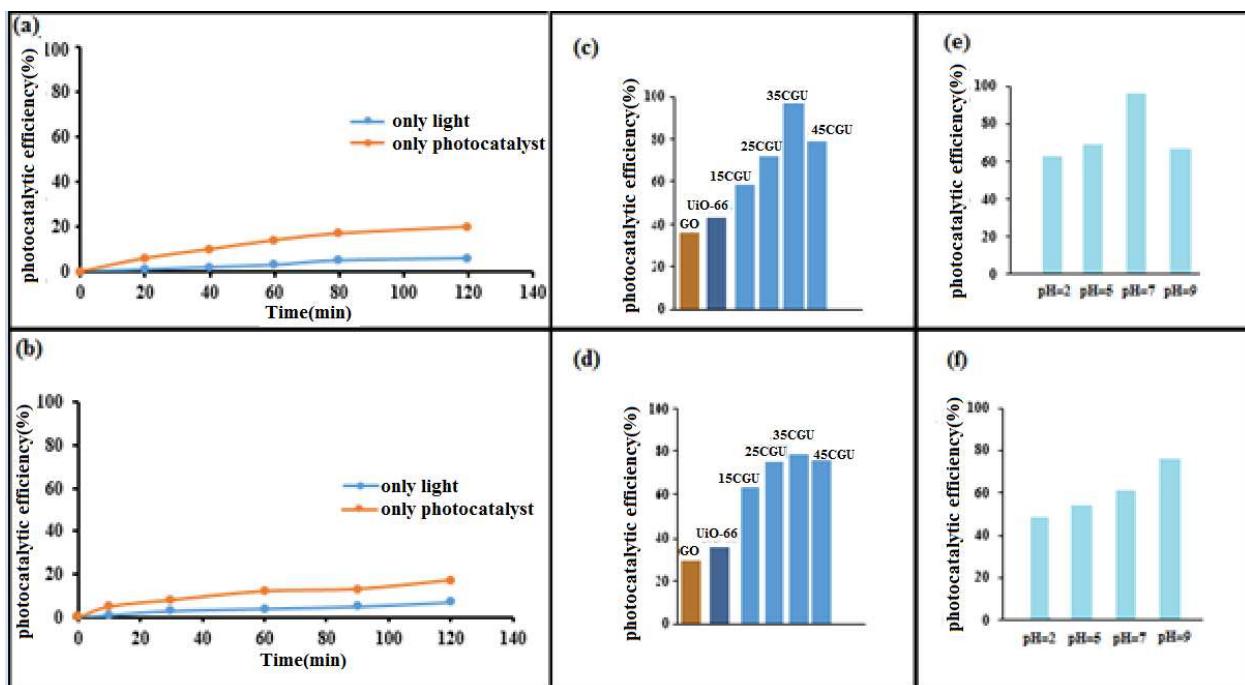
شکل ۵ (a-b) به بررسی وجود نور و کاتالیست بر واکنش فتوکاتالیستی WGU حذف مالاتیون تراسایکلین می پردازد.



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

#### بررسی کارایی فتوکاتالیستی CGU

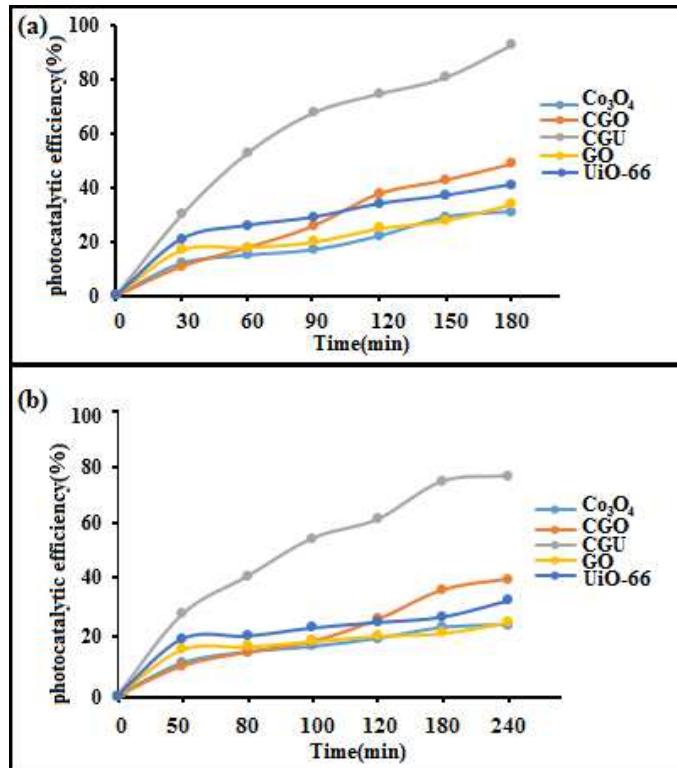
شکل ۶ به بررسی وجود نور و کاتالیست بر واکنش فتوکاتالیستی می پردازد.



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

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

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



شکل ۷. تخریب فوتوکاتالیستی آلانینه تراسایکلین (a) و مالتیون (b) در حضور فوتوکاتالیست های مختلف.

فوتوکاتالیست (واکنش جذبی) انجام شد. نتایج نشان داد که محلول های ۲۰ ppm از هر دو آلانینه در حضور نور مرئی و بدون کاتالیست هیچ گونه تخریب قبلی ملاحظه ای ندارند. این واکنش در حضور فوتوکاتالیست و در تاریکی نشان می دهد که بعد از گذشت ۲۰ دقیقه مابین ۱۰ تا ۲۰ درصد از آلانینه مالتیون و تراسایکلین جذب سطح کاتالیست می گردد که به دلیل ماهیت آلانینه 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 آلانینه در اختیار دارد و از این رو با جذب بیشتر آلانینه در سطح فوتوکاتالیست بازدهی تخریب را

## بحث

### بررسی خواص فوتوکاتالیستی ZGU و CGU

#### تعیین نسبت جرمی بهینه

همانطور که در شکل ۱(a-b) نشان داده شده است، در دو نمونه ZGU و CGU 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 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 آلانینه ها در حضور نور و بدون کاتالیست تخریب می شوند، انجام واکنش های کنترل ضروری است. تابش دهی محلول آلانینه 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 می‌تواند اثر سینزیستی برای راندمان بالاتر باشد. حفره‌های تولید شده روی  $\text{TiO}_2$  تولید رادیکال هیدروکسیدی بیشتری می‌کند که نقش کم رنگ تری در فرایند فوتوکاتالیستی دارند.<sup>13</sup> علاوه بر این TGU کمترین مساحت سطح را دارد، این می‌تواند دلیل برای راندمان کوچکتر آن باشد. تاثیر GO و  $\text{UiO}-66$  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.<sup>14</sup> ذرات تولید شده از مالتیون تخریب شده در شکل ۴(c) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که واکنش تخریبی احتمالاً با اکسایش  $\text{P}=\text{O}$  به  $\text{P}=\text{S}$  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 انژی فوتوکاتالیست مربوط باشد.

### بررسی pH اولیه محلول

همانطور که در شکل ۱(g) و (h) نشان داده شده است، در pH اسیدی یون  $\text{Cl}^-$  (این یون از اسیدی کردن با  $\text{HCl}$  حاصل می‌گردد) می‌تواند با رادیکال OH واکنش دهد که نتیجه آن تولید رادیکال آنیون‌های معدنی  $\text{ClO}$  است. رادیکال  $\text{ClO}$  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. بنزوكینون 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  $\text{UiO}-66$  و نانوکامپوزیت‌های مربوطه را نشان می‌دهد. نانوکامپوزیت  $\text{ZGU}$ ,  $\text{TGU}$ ,  $\text{UiO}-66$  گاف نواری کمتر از  $\text{UiO}-66$  مربوطه دارند. این جابجایی قرمز می‌تواند به برهم کنش بین اکسید فلزی و گرافن اکسید اختصاص پیدا کند که در نتیجه پیوند شیمیایی بین فلز-O-C است.<sup>13</sup> 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.  $\text{ZGU}$  با کمترین مقدار

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

OH رادیکال دارد و کاهش راندمان قابل انتظار است. در pH بالاتر (7) نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین تراسایکلین های دپروتونه و سطح منفی از فوتوکاتالیست منجر به کاهش راندمان می شود، از این رو pH=7 به عنوان بهینه انتخاب می شود. در تخریب آلائینه 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=9 به عنوان مقدار بهینه معرفی شد.

### بررسی کارایی فوتوکاتالیستی CGU

از آنجایی که تعدادی از آلائینه ها در حضور نور و بدون کاتالیست تخریب می شوند، انجام واکنش های کنترل ضروری است. تابش دهی محلول آلائینه 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 آلائینه تراسایکلین (a) و مالاتیون (b) در حضور نور 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 آلائینه تراسایکلین و مالاتیون جذب سطح فوتوکاتالیست می گردد که به دلیل برهم کنش های بین آلائینه و فوتوکاتالیست می باشد. بنابر این وجود هر دو تراسایکلین و مالاتیون جذب سطح فوتوکاتالیست می گردد که به دلیل برهم کنش های بین آلائینه و فوتوکاتالیست ضروری است. بررسی کارایی فوتوکاتالیستی CGU

m/z=۳۷ 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 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 آلائینه های تراسایکلین 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 آلائینه ها در حضور نور و بدون کاتالیست تخریب می شوند، انجام واکنش های کنترل ضروری است. تابش دهی محلول آلائینه 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 آلائینه مالاتیون و تراسایکلین 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 آلائینه تراسایکلین و مالاتیون جذب سطح فوتوکاتالیست می گردد که به دلیل برهم کنش های بین آلائینه 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 آلائینه 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 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 گردن با OH<sup>-</sup> محلول HCl حاصل می گردد) می تولند با رادیکال OH<sup>-</sup> واکنش دهد که نتیجه آن تولید رادیکال آبیون های معدنی ClO<sup>-</sup> است. رادیکال ClO<sup>-</sup> فعالیت کمتری در مقایسه با

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 آلاینده در اختیار دارد و از این رو با جذب بیشتر رنگ در سطح فتوکاتالیست 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 فتوکاتالیست است. با توجه به نتایج بدست آمده ترتیب فعالیت فتوکاتالیستی 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 فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتزی در حذف آلاینده‌های 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 ریاینده‌های الکترونی بر راندمان نهایی و اکنش فتوکاتالیستی 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 در نتیجه فعالیت فتوکاتالیستی در این ناحیه از طیف افزایش می‌یابد. هم چنین آنالیز PL نشان داد که نانوکامپوزیت‌های سنتزی شدت PL کمتری در مقایسه با

جرمی از فتوکاتالیست مورد نظر انجام شد. به منظور تعیین pH بهینه برای تخریب فتوکاتالیستی، دو محلول pH ۲۰ از آلاینده 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 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 ClO<sup>-</sup> رادیکال آنیون‌های معدنی ClO<sup>-</sup> است. رادیکال ClO<sup>-</sup> فعالیت کمتری در مقایسه با OH رادیکال دارد و کاهش pH بالاتر (pH=۷) در pH بالاتر (pH=۱۶) راندمان قبل انتظار است. در pH=۷ نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین تتراسایکلین‌های دپروتونه و سطح منفی از فتوکاتالیست منجر به کاهش راندمان می‌شود، از این رو pH=۷ به عنوان بهینه انتخاب می‌شود. در تخریب آلاینده 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 واکنش‌های فتوکاتالیستی 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 بالاتری در نمونه نانوکامپوزیتی در دسترس است. یکی دیگر از پارامترهای موثر در فرایند فتوکاتالیستی اندازه گاف نواری می‌باشد. با کاهش در گاف نواری میزان جذب نور مرئی افزایش یافته و به مراتب بازده فتوکاتالیستی بهبود می‌یابد. طیف جذبی از نانوکامپوزیت‌های CGU گاف نواری 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 فتوکاتالیست تهیه شده، کاهش

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

پژوهش پنجه ای جدید در بکارگیری همزمان چارچوب های آلی فلزی و گرافن اکسید با رویکرد بهبود خواص فوتولتالیستی 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 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 فوتولتالیستی 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/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, Syuhami M, Badiei M, Yarmo MA. WO<sub>3</sub> modification by synthesis of nanocomposites. *Apcbee 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-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.

# **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**

**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>**

*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*

*Email: mahdifarzadkia@gmail.com*

*Received: 17 August 2024, Accepted: 17 November 2024*

## **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.

**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.