

مطالعه کارایی فرایند فوتوکاتالیستی با استفاده از نانوکاتالیست مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ در حذف آنتی بیوتیک سفتریاکسون از محلول‌های آبی

حمیدرضا صبحی^۱، مجتبی یگانه بادی^۲، علی اسرافیلی^۳، مهناز قنبریان^{۴*}

^۱ استادیار، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران
^۲ کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
^۳ دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
^۴ استادیار گروه پژوهشی صنایع شیمیایی معدنی، پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی جهاد دانشگاهی، البرز، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۳/۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۸/۱۳

چکیده

زمینه و هدف: آنتی بیوتیک سفتریاکسون به طور گسترده‌ای برای درمان عفونت‌های مختلف استفاده می‌شود که در آب و فاضلاب انباشته شده و ممکن است مسائل زیست محیطی و بهداشتی ایجاد کند. هدف از این مطالعه بررسی کارایی استفاده از فرآیند فوتوکاتالیستی ($Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$) در حذف سفتریاکسون از محلول‌های آبی بوده است. مواد و روش‌ها: این مطالعه از نوع مطالعات تجربی-کاربردی می‌باشد. به منظور سنتز نانو ذرات $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ از روش سل ژل استفاده گردید و با استفاده از آنالیزهای SEM، XRD و EDX خصوصیات کاتالیست بررسی گردید. اثر متغیرها شامل pH، غلظت کاتالیست، غلظت سفتریاکسون، زمان تماس و آزمایش بازیافتی (۷ مرتبه)، تعیین میزان معدنی سازی مورد بررسی قرار گرفت. غلظت باقیمانده سفتریاکسون توسط دستگاه HPLC در طول موج ۲۴۰ نانومتر تعیین شد. یافته‌ها: طبق نتایج به دست آمده در این مطالعه بالاترین کارایی فرآیند در غلظت سفتریاکسون ۱۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۳ و مقدار کاتالیست برابر ۲ گرم بر لیتر در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به میزان ۹۶/۷ درصد به دست آمد. نتایج نشان داد که حذف سفتریاکسون به وسیله این فرآیند از مدل سینتیکی درجه اول تبعیت می‌نماید. میزان معدنی سازی پس از پایان زمان واکنش ۸۳/۷ درصد تعیین گردید. قابلیت استفاده مجدد کاتالیست تا ۷ مرتبه با کاهش راندمان حدود ۵/۲ درصد را داراست. نتیجه گیری: نتایج به دست آمده نشان داد که فرآیند فوتوکاتالیستی با استفاده از نانوکاتالیست مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ می‌تواند یک روش موثر در حذف سفتریاکسون از محیط‌های آبی باشد.

کلمات کلیدی: فوتوکاتالیست، نانوذرات مغناطیسی، نور UV، سفتریاکسون

مقدمه

در سال‌های اخیر با توجه به شیوع و ظهور بیماری‌های مختلف، استفاده از دارو ها به ویژه آنتی بیوتیک‌ها در جهان افزایش یافته است از این رو نگرانی‌های زیادی بدلیل تخلیه آن‌ها به محیط زیست و بخصوص آب‌های پذیرنده وجود دارد.^{۱، ۲} امروزه به آنتی بیوتیک باقی مانده در محیط آبی توجه زیادی می‌شود، زیرا استفاده بیش از حد از آنتی بیوتیک‌ها منجر به یک سری مسائل زیست محیطی شده است که به طور جدی موجب تهدید سلامت انسان و جمعیت‌های میکروبی می‌شود.^۳ آنتی بیوتیک‌ها اثرات جانبی بر ارگانیسم‌های مختلف مانند موجودات آبی، جامعه باکتریایی، گیاهان و ارگان‌های خاک حتی در غلظت‌های بسیار کم ایجاد می‌کنند.^۴ سفتریاکسون به عنوان نسل سوم آنتی بیوتیک سفالوسپورین به طور گسترده‌ای برای درمان عفونت‌های مختلف از قبیل دستگاه تنفسی، سیستم ادراری و حفره‌ی لگن و غیره استفاده می‌شود که در آب و فاضلاب انباشته شده و ممکن است مسائل زیست محیطی و بهداشتی ایجاد کند.^{۵، ۶} حدود ۴۰ تا ۶۵ درصد سفتریاکسون استفاده شده در درمان به صورت دست نخورده باقی می‌ماند و طریق ادرار دفع می‌شود و حدود بیش از ۴۰ درصد آن از راه مجاری صفرائی دفع می‌شود.^{۷، ۸} در کشور ایران در هر سال ۳۳ میلیون دز سفتریاکسون مصرف می‌شود.^۹ Diwan و همکاران (۲۰۰۹) در مطالعه‌ای که بر روی میزان غلظت آنتی بیوتیک‌ها در پساب‌های بیمارستانی در هند مورد مطالعه قرار دادند، گزارش کردند که غلظت سفتریاکسون در دو نمونه ۵۸/۳ و ۵۹/۵ میکروگرم در لیتر می‌باشد.^{۱۰} Zuccato و همکاران سفتریاکسون را در محدوده ng/L در رودخانه یا آب آشامیدنی و رسوبات رودخانه تشخیص دادند.^{۱۱} اگر چه داروهای حاوی آنتی بیوتیک‌ها معمولا در غلظت‌های بسیار پایین تشخیص داده می‌شوند، اما ممکن است پیامدهای فیزیولوژیکی مضر روی انسان و سایر موجودات زنده را

ایجاد کند بنابراین لازم است که تکنیک‌های مؤثر و کارآمدتری را برای حذف این آلاینده‌ها بکار گرفت. جدول شماره ۱ ساختار و ویژگی‌های سفتریاکسون را نشان می‌دهد. روش‌های مورد استفاده در زمینه حذف اغلب شامل اکسیداسیون شیمیایی، فرایندهای غشایی، تصفیه یونی، تصفیه بیولوژیکی، تجزیه فتوشیمیایی و جذب می‌باشد.^۱ هر یک از روش‌های مورد استفاده جهت حذف، دارای معایبی مثل گرانی، پیچیدگی قابلیت کاربرد در کشورهای در حال توسعه، تولید زیاد لجن، ظرفیت جذب پایین، نیاز به پیش تصفیه آب ورودی با اسید و بالا رفتن سولفات در آب تصفیه شده می‌باشد.^{۱۲} در چند سال اخیر جهت حذف ترکیبات آلی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) استفاده می‌گردد.^{۱۳} عرب زاده و همکارانش در مطالعه‌ای که با عنوان حذف آنتی بیوتیک سفتریاکسون در فرایند ازن زنی کاتالیزوری با نانوذرات اکسید منیزیم انجام دادند به این نتیجه رسیدند که حداکثر تجزیه سفتریاکسون در pH مساوی با ۱۱، مقدار کاتالیست ۱ گرم در لیتر و غلظت آلاینده ۱۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد.^{۱۴}

فرایند فوتوکاتالیستی یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است که مواد آلی در آن در حضور تابش UV و در حضور دی اکسیدهای فلزی تجزیه می‌شوند. فرایند فوتوکاتالیستی با استفاده از دی اکسید تیتانیوم بدلیل کارآمدی بالا و غیر سمی بودن توجه زیادی را به خود جلب کرده است.^{۱۵} استفاده از دی اکسید تیتانیوم در فرایند فوتوکاتالیستی جذب فوتون‌ها با انرژی بالا باعث انتقال یک الکترون شده و حفره‌هایی در باند ظرفیت ایجاد می‌کند. الکترون‌های تولید شده می‌توانند با مولکول‌های اکسیژن واکنش دهند و رادیکال سوپراکسید احیا کنند که به نوبه‌ی خود جهت تشکیل رادیکال‌های پراکسید، با پروتون واکنش می‌دهند.^{۱۶} کاتالیست دی اکسید تیتانیوم‌ها به دلیل اندازه کوچک، از محلول‌های آبی به سختی جدا می‌شوند که در سال‌های اخیر جهت غلبه

غلظت های مختلف سفتریاکسون بر کارایی فرایند بررسی گردید.

مواد و روش ها

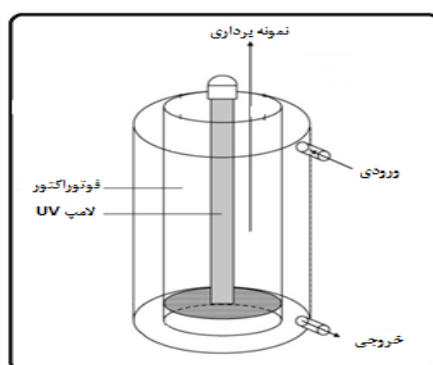
- مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد نیاز در این مطالعه، از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. آب مقطر در تمام آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت. به منظور تعیین غلظت های باقی مانده سفتریاکسون از دستگاه HPLC مدل Cecil 4100 مجهز به دکتور (CE UV/VIS model 4900) ساخت کشور انگلستان با ستون C_{18} و در طول موج 240 نانومتر با فاز متحرک استونیتریل و پتاسیم دی هیدروژن فسفات 0.05 مولار با $pH=7$ ، با دبی 1 میلی لیتر بر دقیقه و برای تعیین pH محلول ها از pH متر مدل HACH-HQ-USA استفاده شد. برای جداسازی مغناطیسی جاذب از محلول نیز از یک آهن ربا با شدت مغناطیسی $1/3$ تسلا استفاده شد. برای انجام این پژوهش، یک دستگاه راکتور حاوی یک عدد لامپ UV-C با قدرت 16 وات، با حجم کلی 1 L طراحی و مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۱).

بر این مشکل از مغناطیسی کردن کاتالیست ها استفاده می کنند^{۱۷}. در مطالعه ای که اسرافیلی و همکارانش در سال 2018 با عنوان "حذف فوتوکاتالیستی آنتی بیوتیک مترونیدازول، با استفاده از نانوکاتالیست مغناطیسی $(Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2)$ " انجام دادند نشان دادند که مترونیدازول تقریباً در 180 دقیقه، pH برابر 8 و غلظت آلاینده 40 میلی گرم بر لیتر راندمان حذف 98 درصد دارد^{۱۸}. مطالعه ای که توسط Zhao Yanyan و همکاران با موضوع حذف فوتوکاتالیستی سفتریاکسون با کاتالیست $Bi_2WO_6/g-C_3N_4$ انجام دادند به این نتیجه رسیدند که 40% BW/CNNs فعالیت فوتوکاتالیستی عالی را نشان می دهد و تقریباً $94/5$ درصد حذف سفتریاکسون به مدت 120 دقیقه در معرض تابش نور قابل مشاهده بود^۵. علیرغم استفاده شایع از سفتریاکسون و احتمال حضور آن در محیط های آبی که منجر به نگرانی های جدی شده است، توجه کمی به تخریب این آنتی بیوتیک در متون وجود دارد^{۱۹}. بنابراین، هدف از این مطالعه استفاده از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید به عنوان کاتالیست در فرایند فوتوکاتالیستی جهت حذف سفتریاکسون از فاضلاب سنتتیک می باشد. در این راستا، تأثیر pH ، زمان، دز کاتالیست و

جدول ۱: مشخصات سفتریاکسون^{۲۰}

Ceftriaxone Sodium	نام مولکول
<chem>C1=CC(=NC=C1)C(=O)N[C@@H]2[C@@H](SC3=CC=C(C=C3)C(=O)N2)C(=O)O[Na]</chem>	ترکیب شیمیایی ساختار شیمیایی
$18H_{18}N_8O_7S_3C$	
$661/6$	وزن مولکولی (g/mol)
$0/35$	دانسیته (g/mL)



شکل ۱. طرح شماتیک پابلوت

- سنتز کاتالیست

به منظور آماده سازی کاتالیست (نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم) از روش سل-ژل استفاده گردید. به این طریق که ابتدا نانو مگنت به روش هم رسوبی به کمک ماده اولیه Fe(II) و Fe(III) به عنوان هسته نانو ذره ساخته شد و تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) به صورت قطره ای به مخلوط نانوذرات مگنتیک اضافه گردید و سپس با استفاده از فرآیند شیمیایی سل ژل لایه ای از TiO_2 به عنوان روکش روی نانو ذرات مغناطیسی سنتز شده، کشیده شد ^{۲۱، ۲۲}. با استفاده از عکس اسکن میکروسکوپی الکترونی (SEM) و روش پراش اشعه ایکس (XRD) مورفولوژی و الگوی نانوذرات ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت.

- روش انجام کار

مطالعه حاضر از نوع تجربی - کاربردی می باشد که در آن عملکرد نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید به عنوان کاتالیست در فرایند فوتوکاتالیستی در حذف سفتریاکسون در مقایسه آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است. حجم نمونه در این مطالعه ۸۸ نمونه می باشد. ابتدا محلول استوک سفتریاکسون با غلظت ۱۰۰۰ mg/L تهیه شده و غلظت های مورد نظر در آزمایش تهیه گردید، سپس با استفاده از مواد و تجهیزات مربوطه و با

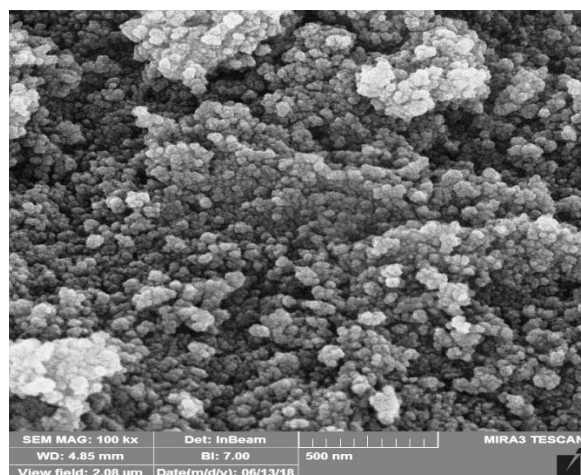
تغییر pH، غلظت کاتالیست، نمونه های لازم در فواصل زمانی مشخص برداشت و پس از جمع آوری کاتالیست با آهنربا مورد آنالیز قرار گرفت. اندازه گیری TOC توسط آنالیز کتنده کل کربن آلی (Shimsdzu, TOC-VCSH) و روش شماره B 5310 کتاب روش های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب انجام گرفت. جهت بررسی سستیک واکنش از مدل های درجه صفر، درجه یک و درجه دو استفاده گردید.

یافته ها

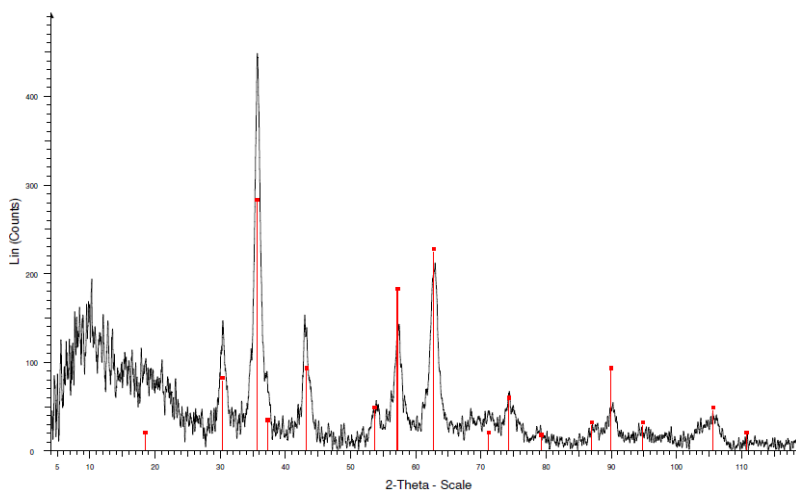
- تعیین ویژگی های نانوذرات مغناطیسی اکسید

آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید

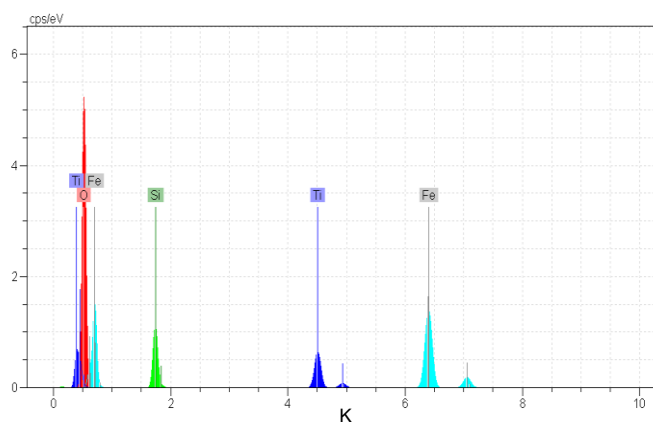
شکل شماره ۲ الگوی SEM نانوذرات دی اکسید تیتانیوم را نشان می دهد که به شکل کروی مگنتیت می باشند. EDX (Energy Dispersive X-ray) نانو ذرات $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ در شکل شماره ۴ و جدول ۲ حاکی از تأیید وجود عناصر Fe، Si، O، Ti در ساختار نانوذرات می باشد. در شکل شماره ۳، XRD (X-ray diffraction) نانو ذرات آورده شده است که پیک های پراش نشان دهنده ی فاز مگنتیت (Fe_3O_4) و لایه TiO_2 که به عنوان پوشش نانوذره به کار رفته است، می باشد. بر اساس معادله شرر نیز متوسط اندازه نانوذرات ۱۰۰ نانومتر می باشد.



شکل ۲: عکس SEM نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید



شکل ۳: الگوی XRD نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید



شکل ۴: الگوی EDX نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید

جدول ۲: نسبت جرمی عناصر تشکیل دهنده کاتالیست توسط آزمایش EDX

عناصر	عدد اتمی	درصد وزنی (%)	درصد اتمی (%)
اکسیژن	۸	۴۱/۴۴	۶۹/۲۷
سیلیسیم	۱۴	۴/۳۷	۴/۱۶
تیتانیوم	۲۲	۷/۷۷	۴/۳۴
آهن	۲۶	۴۶/۴۲	۲۲/۲۳
مجموع		۱۰۰	۱۰۰

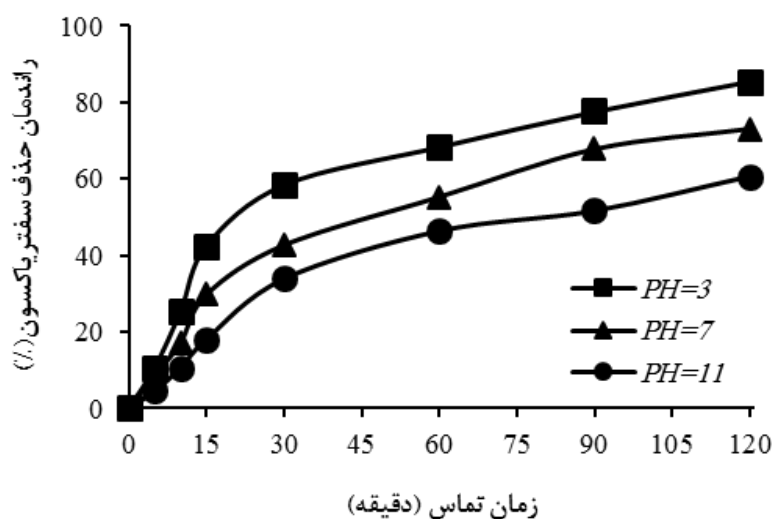
- تأثیر pH بر کارایی حذف سفتریاکسون

تأثیر pH های مختلف (۱۱-۳) بر ظرفیت و کارایی حذف سفتریاکسون توسط فرآیند، در بازه زمانی ۵ تا ۱۲۰ دقیقه در شکل (۵) نشان داده شده است. این نمودار نشان می دهد که با افزایش pH از ۳ به ۱۱، کارایی حذف کاهش می یابد. بیشترین راندمان حذف سفتریاکسون توسط فرآیند در pH معادل ۳ بوده است.

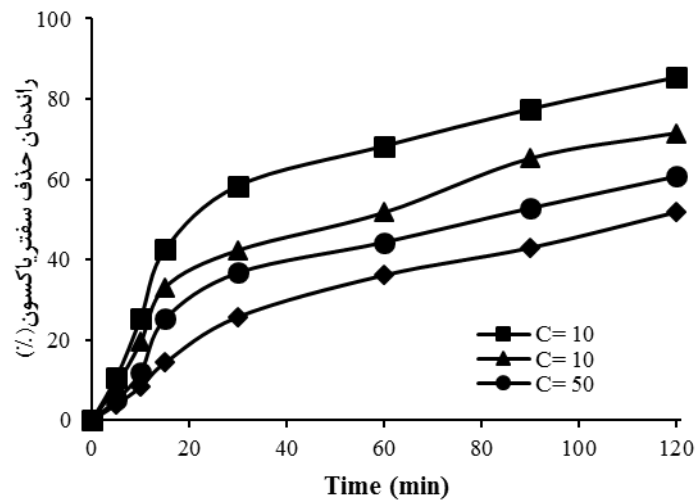
- بررسی تأثیر غلظت اولیه سفتریاکسون بر

کارایی حذف

شکل ۶، نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه سفتریاکسون بر روی کارایی فرآیند در شکل ۶ نشان داده شده است. همان طور که نمودار نشان می دهد وقتی غلظت اولیه سفتریاکسون از ۱۰ به ۱۰۰ میلی گرم در لیتر افزایش می یابد، بازدهی حذف کاهش میابد. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می گردد، راندمان حذف سفتریاکسون با افزایش زمان زیاد می شود.



شکل ۵: بازده حذف سفتریاکسون در pH های مختلف در فرآیند (غلظت سفتریاکسون برابر ۱۰ میلی گرم بر لیتر، دوز کاتالیست برابر ۰/۵ گرم در لیتر)



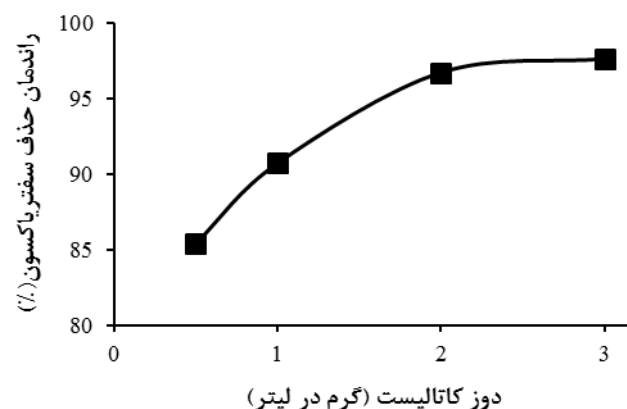
شکل ۶: تأثیر غلظت اولیه سفتریاکسون بر راندمان (pH=۳، دوز کاتالیست ۰/۵ g/L)

– بررسی تأثیر دوز کاتالیست بر کارایی حذف سفتریاکسون

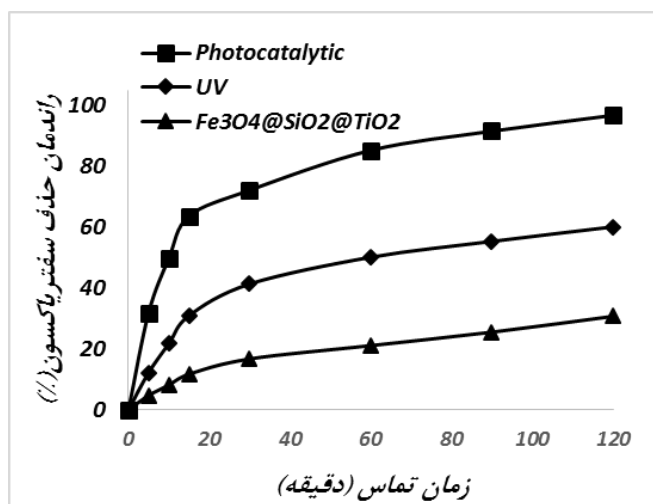
برای مشخص کردن غلظت بهینه کاتالیست در حذف سفتریاکسون، غلظت‌های ۰/۵، ۱، ۲ و ۳ گرم در لیتر کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. همانگونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، افزایش در دوز کاتالیست از ۰/۵ تا ۲ گرم در لیتر راندمان حذف افزایش می‌یابد ولی در دوز بالای ۲ گرم در لیتر راندمان زیاد تغییری نمی‌کند در نتیجه دوز ۲ گرم در لیتر کاتالیست به عنوان دوز بهینه انتخاب گردید.

– نقش هر یک از فاکتورها به تنهایی

برای تعیین مناسب‌ترین روش برای حذف سفتریاکسون از محیط‌های آبی، برخی از آزمایش‌ها با استفاده از فرآیندهای مختلف شامل UV، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ و فوتوکاتالیستی با استفاده از نانوکاتالیست مغناطیسی $(\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2)$ در شرایط آزمایش مشابه انجام شد.



شکل ۷: تأثیر دوز کاتالیست بر راندمان حذف (۱۰ میلی‌گرم در لیتر سفتریاکسون، pH برابر با ۳ و زمان واکنش برابر ۱۲۰ دقیقه)



شکل ۸: نتایج مربوط به نقش متغیرها در حذف سفتریاکسون (غلظت سفتریاکسون ۱۰ mg/L، pH=۳، اولیه، دوز کاتالیست ۲ g/L)

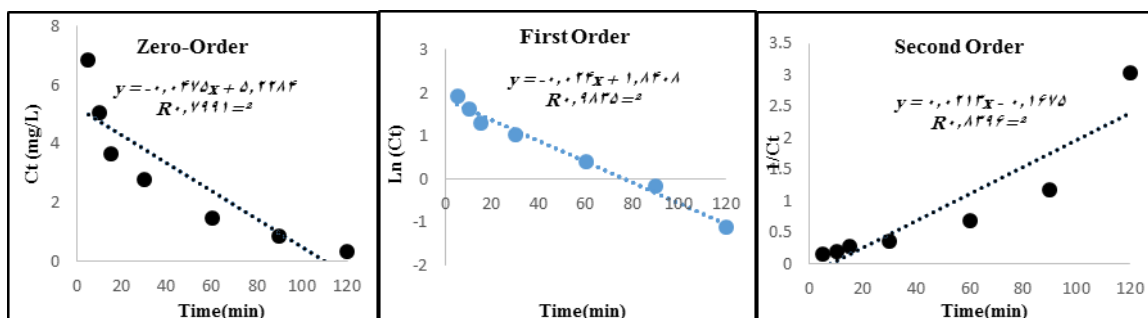
– بررسی سینتیک تجزیه سفتریاکسون

در این مطالعه، از معادلات سینتیک درجه صفر، درجه اول و درجه دوم برای آنالیز داده‌ها استفاده گردید. همان‌گونه که مشاهده می‌شود واکنش با ضریب رگرسیون ۰/۹۸۳۵ از سینتیک درجه ۱ پیروی می‌کند (شکل ۹).

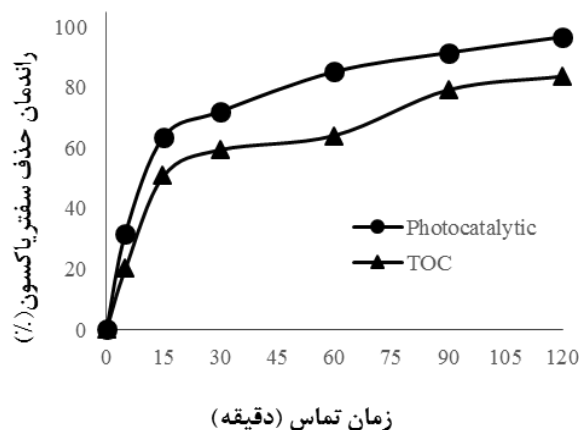
– بررسی میزان معدنی سازی فرایند

میزان حذف TOC فرایند در زمان‌های ۵ تا ۱۲۰ دقیقه مورد سنجش قرار گرفت. نتایج حاصل از آن در شکل ۱۰ نشان داده شده است. میزان TOC در شرایط بهینه بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه از زمان واکنش ۸۳٪ درصد کاهش می‌یابد.

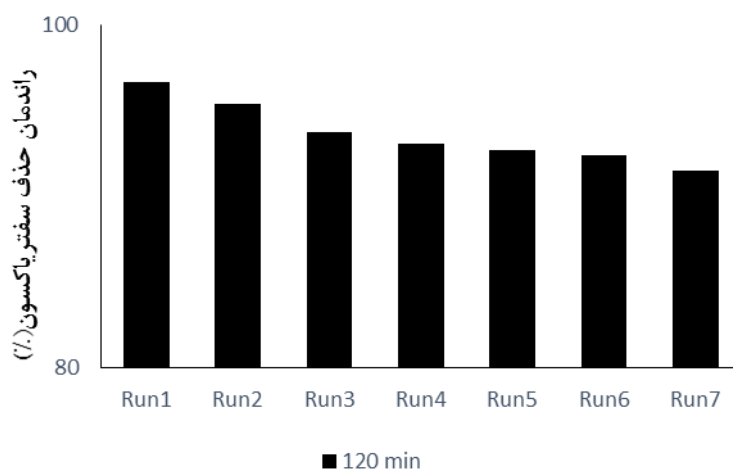
در شکل ۸ نتایج مربوط به تاثیر هر یک از فاکتورها بر روی حذف سفتریاکسون نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه فرآیندهای فوتوکاتالیستی با استفاده از نانوکاتالیست مغناطیسی (Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂)، فرآیند UV به تنهایی و Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ به ترتیب دارای راندمان ۹۶٪، ۶۰٪ و ۳۰٪ درصد می‌باشد. بر این اساس، سیستم‌ها به تنهایی درصد کمتری را نسبت به روش‌های همزمان نشان دادند.



شکل ۹: بررسی مدل سینتیکی درجه صفر، درجه اول و درجه دوم در فرایند (غلظت سفتریاکسون ۱۰ mg/L، pH=۳، اولیه، دوز کاتالیست ۲ g/L، زمان ۵-۱۲۰ دقیقه)



شکل ۱۰: میزان حذف TOC (غلظت سفتریاکسون ۱۰ mg/L، pH=۳ اولیه، دوز کاتالیست ۲ g/L)



شکل ۱۱: بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیست (غلظت سفتریاکسون ۱۰ mg/L، pH=۳ اولیه، دوز کاتالیست ۲ g/L)

بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیست در فرایند

به منظور بررسی استفاده مجدد کاتالیست، بعد از پایان فرایند نانو ذرات با استفاده از آهنربا جمع آوری شده، خشک شده و دوباره در فرایند مورد استفاده قرار گرفت. نتایج آزمایشات مکرر در شکل ۱۱ نشان داده شده است. مطابق نتایج نانو ذرات مغناطیسی دی اکسید تیتانیوم می تواند تا هفت بار با کاهش ۵/۲ درصد کارایی مورد استفاده قرار بگیرد.

بحث

از مهم ترین ویژگی های یک کاتالیست ویژگی های سطحی، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ترکیبات شیمیایی آن می باشد^{۳۳}. در این مطالعه برای برطرف نمودن مشکل جمع آوری کاتالیست و استفاده کردن آن بطور مکرر از مغناطیسی نمودن دی اکسید تیتانیوم با نانو ذرات Fe₃O₄ استفاده گردید. الگوی SEM نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم را نشان می دهد که به شکل کره ای مگنتیت می باشند، که با توجه به سطح بالای

بر پایه زئولیت Fe انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که با افزایش pH راندمان حذف کاهش می‌یابد و بهترین pH برای حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از محلول آبی ۴ بدست آوردند.^{۳۱}

بررسی تغییرات غلظت اولیه سفتریاکسون نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده، راندمان حذف کاهش می‌یابد. افزایش غلظت آلاینده، سبب تشکیل محصولات واسطه می‌شود که اشعه UV را جذب می‌کنند. مولکول‌های یونیزه شده روی سطح کاتالیست جذب می‌شوند که با جذب شدن روی کاتالیست از واکنش‌هایی که منجر به تولید مولکول‌های یونیزه شده با حفره‌های فتونی و رادیکال هیدروکسیل می‌کند، جلوگیری می‌کند همچنین در شرایطی که همه پارامترها ثابت می‌باشند، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی ثابت است که با افزایش غلظت آلاینده تعداد کمتری از مولکول‌های آلاینده تحت تاثیر رادیکال هیدروکسیل قرار می‌گیرد^{۳۲-۳۴}. علاوه بر این، با افزایش غلظت آلاینده منجر به جذب نور توسط مولکول‌های آلاینده می‌شود و در نتیجه فوتون‌ها به سطح فوتوکاتالیست بر نمی‌خورند و بازده حذف فوتوکاتالیستی کاهش می‌یابد^{۳۵}. در مطالعه‌ای که توسط شکری و همکاران بر روی حذف سفتریاکسون با استفاده از روش فوتوکاتالیستی با نانوذرات TiO₂ و ZnO در غلظت اولیه سفتریاکسون ۱۰ تا ۴۰ میلی گرم بر لیتر انجام دادند به این نتیجه رسیدند که بعد از ۱۲۰ دقیقه واکنش راندمان حذف از ۹۳ به ۴۸/۶ درصد در فرآیند فوتوکاتالیستی به TiO₂ و راندمان ۸۶/۷ به ۳۸/۷ درصد در فرآیند فوتوکاتالیستی با ZnO کاهش یافت^{۳۶}. در مطالعه دیگری که توسط Michael و همکاران (۲۰۱۰) انجام شده است، ۶۰ درصد از حذف فلکساسین را از نمونه‌های فاضلاب با استفاده از دوز ۳ گرم در لیتر TiO₂ گزارش نمودند^{۳۷}. در مطالعه دیگری مه توسط Klauson و همکاران در تجزیه آموکسی سیلین (AMX) با غلظت اولیه ۱۰۰-۱۰ میلی گرم در لیتر با

ذرات در اندازه‌های نانو، واکنش‌های شیمیایی در آن‌ها به شدت افزایش می‌یابد. طیف‌های XRD نوع ترکیب آهن‌دار موجود در کاتالیست را ذرات Fe₃O₄ شناسایی نموده‌اند که دارای خاصیت مغناطیسی می‌باشد. به این معنی که جذب آهن‌ها می‌گردد. با توجه به نتایج الگوی EDX، نانوذرات مغناطیسی تیتانیوم دی‌اکسید شامل ۴۱/۴۴ درصد اکسیژن، ۴/۳۷ درصد سیلیکون، ۷/۷۷ درصد تیتانیوم و ۳۹/۸۲ درصد نسبی آهن می‌باشد. pH یکی از مهم‌ترین پارامترهای موثر بر راندمان حذف می‌باشد، همچنین بررسی‌ها نشان داده است که pH در تجزیه و حذف آنتی بیوتیک‌ها تاثیر زیادی دارد^{۲۴، ۲۵}. همانطور که در نتایج مشاهده می‌شود بیشترین راندمان حذف در شرایط اسیدی اتفاق افتاد و با افزایش pH راندمان حذف کاهش یافته است. که می‌تواند دلیل آن حضور بیشتر یون‌های H⁺ در محیط اسیدی که رادیکال‌های H⁺ بیشتری را تولید می‌کند و با اکسیژن‌های موجود در محلول واکنش داده و رادیکال‌های HO₂ را بوجود می‌آورند که در نهایت رادیکال‌های OH را تشکیل می‌دهند^{۳۶}. در فرآیند‌های فوتوکاتالیستی رادیکال‌های آزاد موجب افزایش سرعت واکنش می‌شوند که در محیط اسیدی رادیکال‌های H⁺ بیشتری تولید می‌گردد که در نتیجه راندمان حذف را در شرایط اسیدی بالا می‌برد^{۲۷، ۲۸}. Thongkrua و همکاران پژوهشی را که بر روی حذف فوتوکاتالیستی ۲ و ۴ دی کلروفلن انجام دادند که نتایج این تحقیق نشان دهنده راندمان حذف بیشتر در pH اسیدی می‌باشد^{۲۹}. در تحقیقی که Safari و همکاران با عنوان حذف فوتوکاتالیستی تتراسایکلین با استفاده از تیتانیوم اکساید انجام دادند، مشاهده کردند که راندمان حذف بعد از ۱۲۰ دقیقه به ترتیب برابر ۸۳/۴، ۶۳/۳، ۵۷/۱ و ۷۶/۷ درصد در pH‌های برابر ۵، ۷، ۹ و ۱۱ می‌باشد^{۳۰}. در مطالعه‌ای که آقا جریبی و همکاران با موضوع حذف فوتوکاتالیستی رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از محلول آبی با استفاده از فوتوکاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید تثبیت شده

به می‌شود تا حذف با سرعت کم تری انجام گیرد^{۳۰، ۴۲}. مطالعه‌ی خان احمدی و همکاران بر روی حذف هیدروکینون توسط فرایند فوتوکاتالیستی نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نانوذره آهن راندمان حذف افزایش می‌یابد. اما با افزایش غلظت کاتالیست بیش از ۲ گرم در لیتر کارایی فرایند UV/Fe_2O_3 تغییر چندانی نداشته است^{۴۳}. مطالعات انجام شده توسط شکوهی و همکاران^{۴۴}، Xekoukoulotakis و همکاران^{۴۵} و یانگ و همکاران^{۴۶} نیز نشان داد که افزایش غلظت فوتوکاتالیست در یک حد بهینه می‌تواند موجب افزایش تجزیه فوتوکاتالیستی شود.

برای کاربرد یک کاتالیست در مقیاس صنعتی، باید خاصیت کاتالیستی خود را در استفاده‌های مکرر حفظ کند و قابلیت بازیافت داشته باشد. اقتصاد فرآیند فوتوکاتالیست بستگی دارد که چند بار یک می‌توان کاتالیست را بدون کاهش کارایی آن مورد استفاده قرار داد. مطابق نتایج نانوذرات مغناطیسی دی‌اکسید تیتانیوم می‌تواند تا هفت بار با کاهش ۵/۲ درصد کارایی می‌تواند بازیابی شود و مورد استفاده قرار بگیرد. محصولات تخریب شده از طریق حذف فوتوکاتالیستی سفتریاکسون ممکن است بر روی سطوح کاتالیزور قرار بگیرند و در سایت های فعال کاتالیست باقی بمانند و در نتیجه باعث کاهش فعالیت های آنها می‌شود^{۴۷}.

نتیجه گیری

در این مطالعه، کارایی حذف سفتریاکسون توسط فرآیند فوتوکاتالیستی با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ در شرایط آزمایشی گوناگون (اثرات تنظیم pH و غلظت کاتالیست، زمان و غلظت آلاینده) مورد بررسی قرار گرفت. از روش سل ژل جهت سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ استفاده گردید. بالاترین کارایی فرآیند فوتوکاتالیستی با استفاده

گرم در لیتر Degussa P25 تحت UV-A مورد مطالعه قرار دادند، به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت AMX از ۱۰ به ۱۰۰ میلی گرم در لیتر میزان تخریب از ۹۰ به ۳۰ درصد کاهش می‌یابد^{۳۸}.

زمان واکنش به‌عنوان زمان موردنیاز برای رسیدن به اهداف موردنظر در یک فرایند تصفیه، یکی از متغیرهای مهم به‌منظور طراحی و راهبری یک فرایند اکسیداسیون محسوب می‌شود^{۳۹}. در این مطالعه مشاهده گردید که با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش می‌یابد. در این مطالعه بیشترین راندمان حذف در زمان ۱۲۰ دقیقه رخ داد. وقتی زمان واکنش افزایش می‌یابد ماده اکسید کننده مانند رادیکال هیدروکسیل تولید شده فرصت می‌یابد تا زمان بیشتری در تماس با آلاینده باشند و در نتیجه درصد بالاتری از آلاینده را حذف نموده و راندمان حذف افزایش می‌یابد. در مطالعه‌ای که اسرافیلی و همکاران بر روی حذف مترونیدازول با فرایند فوتوکاتالیستی با مترونیدازول، با استفاده از نانوکاتالیست مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که با افزایش زمان تماس راندمان حذف مترونیدازول افزایش می‌یابد^{۱۸}.

بررسی تاثیر غلظت کاتالیست نشان داد که افزایش غلظت کاتالیست از ۰/۵ تا ۲ گرم بر لیتر راندمان حذف افزایش می‌یابد که می‌تواند بدلیل افزایش تعداد فوتون و سایت‌های فعال شده در سطح کاتالیست باشد که تعداد مولکول های سفتریاکسون جذب شده نیز افزایش می‌یابد همچنین با افزایش دوز کاتالیست تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید می‌شود که سرعت و کارایی حذف را افزایش می‌دهد^{۴۰، ۴۱}. در غلظت ۳ گرم در لیتر در مقایسه با غلظت ۲ گرم در لیتر افزایش قابل ملاحظه‌ای در کارایی تجزیه مشاهده نگردید که می‌تواند بدلیل کدورت ایجاد شده، تداخل در عبور نور به درون محلول و افزایش پراکندگی نور یا رسوب و تجمع TiO_2 تحت بارگذاری بالای کاتالیست باشد که منجر

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند از حمایت‌های پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی جهاد دانشگاهی استان البرز در انجام این تحقیق، تشکر و قدردانی نمایند.

از فوتوکاتالیست سنتز شده در غلظت سفتریاسکون ۱۰ میلی گرم در لیتر و pH برابر ۳ و مقدار کاتالیست برابر ۲ گرم بر لیتر در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به میزان ۹۶/۷ درصد به دست آمد. با توجه به ۷ بار استفاده مجدد کاتالیست سنتز شده، کاتالیست همچنان ثبات و پایداری خود را حفظ کرده و می تواند آلاینده را حذف کند که این نشان دهنده اقتصادی بودن این فرایند فوتوکاتالیستی می باشد.

References

- Huang L, Sun Y, Wang W, et al. Comparative study on characterization of activated carbons prepared by microwave and conventional heating methods and application in removal of oxytetracycline (OTC). *Chem Eng J* 2011;171(3): 1446-53.
- Putra EK, Pranowo R, Sunarso J, et al. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Res* 2009;43(9): 2419-30.
- Zhao Y, Wang Y, Liu E, et al. Bi₂WO₆ nanoflowers: an efficient visible light photocatalytic activity for ceftriaxone sodium degradation. *Appl Surf Sci* 2018;436: 854-64.
- Wen Q, Kong F, Zheng H, et al. Simultaneous processes of electricity generation and ceftriaxone sodium degradation in an air-cathode single chamber microbial fuel cell. *J Power Sour* 2011;196(5): 2567-72.
- Zhao Y, Liang X, Wang Y, et al. Degradation and removal of Ceftriaxone sodium in aquatic environment with Bi₂WO₆/g-C₃N₄ photocatalyst. *J Colloid Interf Sci* 2018;523: 7-17.
- Li D, Guo X, Song H, et al. Preparation of RuO₂-TiO₂/Nano-graphite composite anode for electrochemical degradation of ceftriaxone sodium. *J Hazard Mater* 2018;351: 250-9.
- Palanduz A, Yalçın I, Tonguç E, et al. Sonographic assessment of ceftriaxone-associated biliary pseudolithiasis in children. *J Clin Ultrasound* 2000;28(4): 166-8.
- Fadaei A, Mohammadi Mf, Mardani G. Efficiency of Advanced H₂O₂/ZnO Oxidation Process in Ceftriaxone Antibiotic Removal from Aqueous Solutions. *Water Wastewater* 2017;28(5):39-47. [In Persian]
- Zamani M. 4 antibiotics between 10 drugs with high use in Iran. *Sepid J* 2008;1(5): 2-3. [In Persian]
- Diwan V, Tamhankar AJ, Aggarwal M, et al. Detection of antibiotics in hospital effluents in India. *Curr Sci* 2009: 1752-5.
- Zuccato E, Calamari D, Natangelo M, Fanelli R. Presence of therapeutic drugs in the environment. *Lancet* 2000;355(9217): 1789-90.
- Onyango MS, Kojima Y, Aoyi O, et al. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *J Colloid Interf Sci* 2004;279(2):341-50.
- Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez J. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Sci Total Environ* 2011;409(20):4141-66.
- Arabzadeh H, Farzadkiya M, Esrafil A, et al. Efficiency of Catalytic Ozonation by MgO Nanoparticles to Remove Ceftriaxone from Aqueous Solution. *Water Wastewater* 2018;29(1):60-9. [In Persian]
- Xu J, Ao Y, Fu D, Yuan C. Low-temperature preparation of anatase titania-coated magnetite. *J Phys Chem Solids* 2008;69(8):1980-4.
- Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *J Environ Manage* 2011;92(10):2304-47.
- Yegane Badi M, Dehghanifard E. Study of the Efficiency of Non-Homogeneous Catalytic Ozonation Process using a Catalyst of Magnetic Nanoparticles of Iron Oxide Doped with Silica and Titanium Dioxide in Removal of Metronidazole from Synthetic Wastewater. *J Environ Health Eng* 2018;5(4):323-36. [In Persian]
- Esrafil A, Khosravi S, Gholami M, et al. Photocatalytic Removal of Metronidazole Using Magnetic TiO₂ Nanocatalyst (Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂): Synthesis, Characterization, and Operational Parameters. *J Mazandaran U Med Sci* 2018;28(159):97-115. [In Persian]

19. Khorsandi H, Teymori M, Aghapour AA, et al. Photodegradation of ceftriaxone in aqueous solution by using UVC and UVC/H₂O₂ oxidation processes. *Appl Water Sci* 2019;9(4):81.
20. Badi MY, Azari A, Pasalari H, et al. Modification of activated carbon with magnetic Fe₃O₄ nanoparticle composite for removal of ceftriaxone from aquatic solutions. *J Mol Liq* 2018;261:146-54.
21. Tian H, Liu F, He J. Multifunctional Fe₃O₄@nSiO₂@mSiO₂-Fe core-shell microspheres for highly efficient removal of 1, 1, 1-trichloro-2, 2-bis (4-chlorophenyl) ethane (DDT) from aqueous media. *J Colloid Interf Sci* 2014;431:90-6.
22. Kurtan U, Baykal A. Fabrication and characterization of Fe₃O₄@APTES@PAMAM-Ag highly active and recyclable magnetic nanocatalyst: Catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Mater Res Bull* 2014;60:79-87.
23. Legube B, Leitner NKV. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catal Today* 1999;53(1):61-72.
24. Wang N, Li X, Wang Y, et al. Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂ nanotube fabricated by anodic oxidation method. *Chem Eng J* 2009;146(1):30-5.
25. Daghrir R, Drogui P, El Khakani MA. Photoelectrocatalytic oxidation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ photo-anode with simultaneous H₂O₂ production. *Electrochim Acta* 2013;87:18-31.
26. Yang S, Fu H, Sun C, Gao Z. Rapid photocatalytic destruction of pentachlorophenol in F-Si-comodified TiO₂ suspensions under microwave irradiation. *J Hazard Mater* 2009;161(2-3):1281-7.
27. Wang S-G, Liu X-W, Zhang H-Y, et al. Aerobic granulation for 2, 4-dichlorophenol biodegradation in a sequencing batch reactor. *Chemosphere* 2007;69(5):769-75.
28. Yu C-H, Wu C-H, Ho T-H, Hong PA. Decolorization of CI Reactive Black 5 in UV/TiO₂, UV/oxidant and UV/TiO₂/oxidant systems: A comparative study. *Chem Eng J* 2010;158(3):578-83.
29. Thongkrua S, Ratanatamskul C. Simultaneous removal of lignin and 2, 4-Dichlorophenol in pulp and paper mill wastewater using a supervibration-photocatalytic reactor. *Modern Appl Sci* 2011;5(1):92.
30. Safari G, Hoseini M, Seyedsalehi M, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution. *Int J Environ Sci Technol* 2015;12(2):603-16.
31. Aghajari N, Yonesi H, Bahramifar N, Ghasemi Z. Photocatalytic removal of Reactive Red 198 from Aqueous Solution using titanium dioxide photocatalyst supported on Fe-ZSM-5 zeolite. *J Mazandaran U Med Sci* 2017;27(150):137-57. [In Persian]
32. Espino-Estévez M, Fernández-Rodríguez C, González-Díaz OM, et al. Effect of TiO₂-Pd and TiO₂-Ag on the photocatalytic oxidation of diclofenac, isoproturon and phenol. *Chem Eng J* 2016;298: 82-95.
33. Mai F, Chen C, Chen J, Liu S. Photodegradation of methyl green using visible irradiation in ZnO suspensions: determination of the reaction pathway and identification of intermediates by a high-performance liquid chromatography-photodiode array-electrospray ionization-mass spectrometry method. *J Chromatogr A* 2008;1189(1-2): 355-65.
34. Colar La, Ilinoiu Ec, Manea F, Et Al. Photocatalytic Activity Of A Silver Doped Tio₂ Modified Zeolite In The Degradation Of Reactive Yellow 125 Azo Dye. *Environ Eng Manage J* 2012;11(1):61-8.
35. Mohammadi R, Massoumi B, Rabani M. Photocatalytic decomposition of amoxicillin trihydrate antibiotic in aqueous solutions under UV irradiation using Sn/TiO₂ nanoparticles. *Int J Photoenerg* 2012:1-11.
36. Shokri M, Isapour G, Shamsvand S, Kavousi B. Photocatalytic Degradation of Ceftriaxone in Aqueous Solutions by Immobilized TiO₂ and ZnO Nanoparticles: Investigating Operational Parameters. *J Mater Environ Sci* 2016;7:2843-51.
37. Michael I, Hapeshi E, Michael C, Fatta-Kassinos D. Solar Fenton and solar TiO₂ catalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluents: evaluation of operational and kinetic parameters. *Water Res* 2010;44(18):5450-62.
38. Klauson D, Babkina J, Stepanova K, et al. Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin. *Catal Today* 2010;151(1-2):39-45.
39. Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Et Al. Degradation Efficiency And Kinetic Study Of Metronidazole By Catalytic Ozonation Process In Presence Of Mgo Nanoparticles. *Urmia Med J* 2013;24(10):839-50. [In Persian]
40. Kashif N, Ouyang F. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂. *J Environ Sci* 2009;21(4):527-33.
41. Konstantinou IK, Albanis TA. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Appl Catal Environ* 2004;49(1):1-14.
42. Behnajady M, Modirshahla N, Hamzavi R. Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *J Hazard Mater* 2006;133(1-3):226-32.
43. Khanahmadi M, Hajaghazadeh M, Gholami-Borujeni F. The Study of Photocatalytic Oxidation Process (UV-Fe₂O₃) (Efficiency for Removal Hydroquinone from Aqueous Solution. *J Heal* 2018;9(1): 62-74. [In Persian]

44. Shokoohi R, Mahmoudi MM, Aazami Ghilan R. Efficiency of Magnetic Nanoparticles Modified with Sodium Alginate for Removal of Bisphenol A from Aqueous Solutions Using heterogeneous Fenton Process. *J Mazandaran U Med Sci* 2017;27(148):88-99. [In Persian]
45. Xekoukoulotakis NP, Xinidis N, Chroni M, et al. UV-A/TiO₂ photocatalytic decomposition of erythromycin in water: Factors affecting mineralization and antibiotic activity. *Catal Today* 2010;151(1-2):29-33.
46. Yang L, Liya EY, Ray MB. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Res* 2008;42(13):3480-8.
47. Chakrabarti S, Dutta BK. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *J Hazard Mater* 2004;112(3):269-78.

Evaluation of the efficiency of a photocatalytic process using the magnetic nanocatalyst (Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂) in the removal of ceftriaxone from aqueous solutions

Hamid Reza Sobhi¹, Mojtaba Yegane Badi², Ali Esrafil³, Mahnaz Ghambarian^{4*}

¹ *Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran*

² *MSc of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran*

³ *Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran*

⁴ *Iranian Research and Development Center for Chemical Industries, ACECR, Tehran, Iran*

** E-mail: ghambarian.m@gmail.com*

Received: 28 May 2019 ; Accepted: 4 Nov 2019

ABSTRACT

Background & Objectives: Ceftriaxone is an antibiotic which is extensively used to treat a number of various infections. It is mainly accumulated in water and sewage resulting in the environmental and health problems. This study is centered on the evaluation of the efficiency of a photocatalytic process using Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ in the removal of ceftriaxone from aqueous solutions.

Methods: This research was based on an experimental-practical study. Fe₃O₄ @ SiO₂ @ TiO₂ was initially synthesized via a sol-gel method and characterized by SEM, XRD and EDX analyses. The effects of variables such as pH, catalyst concentration, ceftriaxone concentration, contact time, reusability tests (n=7) and degree of mineralization were separately assessed in a laboratory scale. The concentration of ceftriaxone was measured by HPLC at 240 nm.

Results: Based on the results obtained, the highest process efficiency of 96.7% was obtained under the following optimal conditions: concentration of ceftriaxone 10 mg/L, pH=3, the catalyst dosage of 2 g/L and a time contact of 120 min. At the end of the process, the degree of mineralization was determined to be 83.7%. Additionally, the data regarding the reusability of the nanocatalyst demonstrated that a 5.2% loss in the removal efficiency was observed after 7 times of reuse. Finally, the results revealed that the removal process of ceftriaxone follows the first-order kinetic model.

Conclusion: The results demonstrated that the photocatalytic process using the magnetic nanocatalyst (Fe₃O₄ @ SiO₂ @ TiO₂) could be effectively used for the removal of ceftriaxone from aqueous media.

Keywords: Photocatalyst, Magnetic nanoparticles, UV-light, Ceftriaxone