

# بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی پرتوی فرابنفش و نانو ذرات $\text{TiO}_2$ مغناطیسی با ساختار پوسته/هسته در حذف آنتی بیوتیک سفیکسیم از محلول های آبی

فرانک الماسی<sup>۱</sup>، عماد دهقانی فرد<sup>۲\*</sup>، ابراهیم محمدی کلهری<sup>۱،۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران  
<sup>۲</sup> مرکز تحقیقات بهداشت، ایمنی و محیط (RCHSE)، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۹/۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۲/۱۱

## چکیده

**زمینه و هدف:** آنتی بیوتیک ها جزو آلاینده های زیست محیطی دارای اثرات پایدار هستند. هدف از این پژوهش تعیین راندمان حذف آنتی بیوتیک سفیکسیم از محلول های آبی توسط فرآیند فتوکاتالیستی پرتوی فرابنفش و نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  مغناطیسی با ساختار پوسته/هسته است.

**روش کار:** این مطالعه از نوع مطالعات تجربی-آزمایشگاهی محسوب می شود. متغیرهای موردنظر شامل pH (۵-۹)، غلظت آلاینده  $10-20 \text{ mg/L}$ ، غلظت فتوکاتالیست ( $0.5-5 \text{ g/L}$ ) بررسی شدند. فاضلاب سنتتیک برای هر مرحله از آزمایش به حجم یک لیتر بود. کلیه آزمایش ها در رآکتور استیل ضدزنگ با جریان برگشتی انجام شد. زمان نمونه گیری برای کلیه ی متغیر یکسان بود. برای تعیین راندمان حذف آنتی بیوتیک سفیکسیم از دستگاه HPLC استفاده گردید. فتوکاتالیست سنتز شده با استفاده از آنالیزهای SEM، VSM، XRD مورد ارزیابی قرار گرفت.

**یافته ها:** نتایج آنالیز مشخصات فیزیکی نشان داد که نانو ساختار مغناطیسی هسته/پوسته  $\text{TiO}_2$  دارای اندازه متوسط  $10 \text{ nm}$  بوده است. فرآیند فتوکاتالیستی پرتوی فرابنفش و نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  مغناطیسی با ساختار پوسته/هسته قادر به حذف ۱۰۰٪ آلاینده سفیکسیم (غلظت  $2 \text{ mg/L}$  در مدت ۲۵ دقیقه در  $\text{pH}=6$  و با غلظت کاتالیست  $5 \text{ g/L}$ ) صورت گرفت. بررسی مدل های سینتیکی نشان داد که روند حذف فتوکاتالیستی سفیکسیم از مدل درجه اول پیروی می کند.

**نتیجه گیری:** نتایج این پژوهش نشان داده است که فرآیند فتوکاتالیستی پرتوی فرابنفش و نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  مغناطیسی با ساختار پوسته/هسته به طور بسیار مؤثر می تواند در حذف کامل سفیکسیم از محیط های آبی به کار رود.

**کلمات کلیدی:** اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند فتوکاتالیستی، سفیکسیم، نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  مغناطیسی با ساختار پوسته/هسته

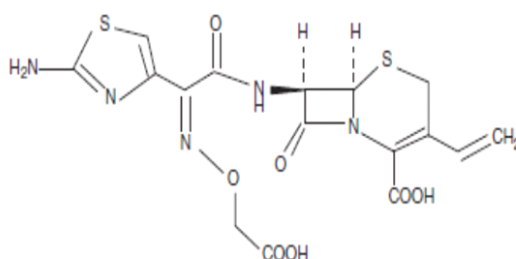
## مقدمه

آنتی بیوتیک‌ها بیش از چهار دهه است که مورد استفاده قرار می‌گیرند. آنتی بیوتیک‌ها گروه بزرگی از مواد دارویی هستند که حدود ۱۵ درصد مصرف کل داروها مربوط به آن‌ها هست<sup>۱</sup>. مصرف سالیانه آنتی بیوتیک‌ها بین ۱۰۰۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰۰ تن برآورد شده است<sup>۲</sup>. آنتی بیوتیک‌ها پس از مصرف به ندرت در بدن به طور کامل متابولیزه می‌شود و ۹۰-۳۰ درصد آن‌ها بعد از مصرف، به صورت فعال باقی می‌مانند. از این رو می‌توان نتیجه گرفت؛ سالیانه، در بهترین شرایط، ۳۰۰۰۰ تن و در بدترین شرایط ۱۸۰۰۰۰ تن آنتی بیوتیک فعال وارد محیط زیست می‌شود<sup>۳</sup>. آنتی بیوتیک‌ها از راه‌های مختلفی مثل مواد دفعی انسان، بیمارستان‌ها، کاربرد کود و لجن فاضلاب، مواد زائد از خانه سالمندان، تخلیه مستقیم از تصفیه خانه‌های فاضلاب شهری، روان آب کشاورزی، صنعت، دفع مستقیم زائدات شهری وارد محیط‌های آبی می‌شوند<sup>۴</sup>. آنتی بیوتیک‌ها می‌توانند اکولوژی میکروبی را تغییر دهند و باعث افزایش تکثیر پاتوژن مقاوم در برابر آنتی بیوتیک، تحریک اثر سمی در گونه‌های آبی، اثر منفی بر روی سلامتی انسان و پتانسیل اکوسیستم را دچار دگرگونی نمایند<sup>۵</sup>. از دیگر عوارض آنتی بیوتیک‌ها افزایش آلرژی در انسان، صدمه به DNA و لنفوسیت‌ها، خاصیت موتاژنی، سرطان‌زایی، سمیت بالا و ایجاد عوارض پیش‌بینی نشده بر روی انسان، حیوان، از بین بردن باکتری‌های مفید و همچنین اثر بر پاتوژن‌های غیر

هدف، تغییر ساختار، ایجاد ناهنجاری‌ها در گیاهان و مداخله در فتوسنتز گیاهان شاره کرد<sup>۶</sup>. سفالوسپورین‌ها آنتی بیوتیک‌هایی هستند که در درمان انواع عفونت به کار می‌روند. آن‌ها دارای سه نسل هستند. سفالوسپورین‌های نسل سوم شامل سفیکسیم، سفوتاکسیم، Cefoperazone، Cefpodoxime، سفتازیدیم، سفتازیدیم، سفتریاکسون هستند. بسیاری از سفالوسپورین‌های مؤثر در برابر باکتری‌های گرم منفی مقاوم به آنتی بیوتیک در این گروه قرار دارند<sup>۷</sup>.

سفیکسیم یک آنتی بیوتیک نیمه سنتتیک است. سفیکسیم اولین عضو از گروه سفالوسپیرین‌های نسل سوم برای تجویز خوراکی استفاده می‌شود و برای طیف گسترده‌ای از باکتری‌های گرم منفی و برخی از باکتری‌های هوازی گرم مثبت به کار می‌رود<sup>۸</sup>.

براساس آخرین آمارها، سفیکسیم دومین آنتی بیوتیک پرمصرف ایران (سفالوسپورین‌ها) با میزان ۱۴۰ میلیون عدد در سال است. مصرف آنتی بیوتیک سفیکسیم در ایران ۱۰۰ کیلوگرم در سال ۱۳۹۲ بوده است<sup>۹</sup>. استاندارد حضور سفیکسیم در منابع آبی، به عنوان آلاینده آلی برابر  $5 \mu\text{g/L}$  است<sup>۱۰</sup>. قوانین محیط زیست و نگرانی‌های بهداشت عمومی کلیه مؤسسات و سازمان‌ها را مجبور کرده که فاضلاب جمع‌آوری شده از همه بخش‌های جامعه قبل از تخلیه و برگشت به آب‌های سطحی یا استفاده مجدد، تصفیه با استانداردهای موجود مقایسه گردد<sup>۱۱</sup>.



شکل ۱: ساختار شیمیایی سفیکسیم

حضور چندین دارو در پساب تصفیه‌خانه‌ی فاضلاب در ایتالیا، فرانسه، یونان، سوئد<sup>۱۲</sup>، آلمان، ایالات متحده، کانادا، اسپانیا، هلند، سوئیس، بریتانیا، برزیل و استرالیا به اثبات رسیده است<sup>۱۳</sup>. تاکنون روش‌های مختلفی همچون استفاده از انواع جاذب<sup>۱۴</sup>، اسمز معکوس<sup>۱۵</sup>، تالاب<sup>۱۶</sup> و روش‌های بیولوژیک<sup>۱۷</sup> برای حذف این ترکیبات دارویی استفاده گردیده است. این روش‌ها آلاینده را از بین نمی‌برند؛ بلکه تنها آن را از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌کنند. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته روش مناسبی برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها است<sup>۱۸</sup>. انواع روش‌های اکسیداسیون پیشرفته در تصفیه داروها عبارت‌اند از فوتولیز<sup>۱۹</sup>، ازن زنی<sup>۲۰</sup>، اکسیداسیون با فنتون<sup>۲۱</sup>، فوتوکاتالیست ناهمگن<sup>۲۲</sup>، اکسیداسیون الکتروشیمیایی<sup>۲۳</sup>، تابش اشعه‌ی ماورای صوت<sup>۲۴</sup> و اکسیداسیون با هوای مرطوب<sup>۲۵</sup>. بسته به خواص از ضایعات تحت تصفیه و هدف خود تصفیه، روش‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌تواند به‌تنهایی یا به همراه با دیگر فرایندهای فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی به کار رود<sup>۲۶</sup>. روش فتوکاتالیستی نیز جزء فرایندهایی است که منجر به اکسیداسیون آلاینده‌ها و تبدیل آن‌ها به مواد بی‌خطر می‌گردد و بر پایه استفاده از نور برای تهیج الکترون‌ها و تولید رادیکال‌های اکسیدکننده، تجزیه و اکسید کردن آلاینده‌ها توسط این رادیکال‌ها با استفاده از نور استوار است<sup>۲۶</sup>. اولین کاتالیزور نوری معرفی‌شده، تیتانیوم دی‌اکسید (  $\text{TiO}_2$  ) (dioxide,  $\text{TiO}_2$ ) است<sup>۲۷</sup>. از فوتوکاتالیست نیمه‌هادی ناهمگن  $\text{TiO}_2$  به‌عنوان فوتوکاتالیستی استفاده می‌شود؛ زیرا که یک فتآوری تصفیه‌ی امیدوارکننده برای از بین بردن آلاینده‌های مواد آلی در آب، ازجمله PPCPs است<sup>۲۸</sup>.  $\text{TiO}_2$  غیر سمی، ارزان و نسبتاً پایدار از نظر بیولوژیکی و شیمیایی است<sup>۲</sup>. هرچند که استفاده از نانو ذرات در فرایندهای فتوکاتالیزی در حذف آلاینده‌ها باعث بهبود فتآوری‌های زیست محیطی گشته است، ولی اندازه کوچک ذرات نگرانی‌هایی ازجمله افت فشار و انتقال توده بیش از اندازه بخصوص هنگام استفاده آن‌ها بر

روی بسترهای ثابت را ایجاد می‌کند... مشکلاتی نظیر جدا کردن و استفاده‌ی مجدد این مواد و خطر باقی ماندن این مواد در محیط‌زیست نیز باید موردتوجه قرار گیرد<sup>۲۹</sup>. نانو ذرات هسته-پوسته سیستم‌های ترکیبی هستند. آن‌ها از یک هسته و یک پوسته تشکیل شده‌اند. هسته‌های مختلف و پوسته‌های متنوع در دسترس هستند<sup>۲۸</sup>. یکی از روش‌های جداسازی مواد با ساختار بسیار ریز، مغناطیسی کردن ماده با ذرات مغناطیسی (به‌طورمعمول اکسید آهن) است که پس از انجام فرآیند حذف آلاینده، ماده مغناطیسی شده از طریق ایجاد یک میدان مغناطیسی از محلول جدا و احیا می‌شود. هدف این مطالعه، بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی پرتوی فرابنفش و نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  مغناطیسی با ساختار پوسته/هسته در حذف آنتی‌بیوتیک سفیکسیم از محلول‌های آبی می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

### مواد مصرفی

کلرید آهن (II)، کلرید آهن (III)، اسیدسولفوریک غلیظ، اسید نیتریک غلیظ ۶۵٪، فیلتر سرسرنگی PTFE، آمونیاک ۲۵٪، آنتی‌بیوتیک سفیکسیم، متاسیلیکات سدیم، (  $\text{Titanium but oxide}$  )، Triethoxysilylpropylamine که از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

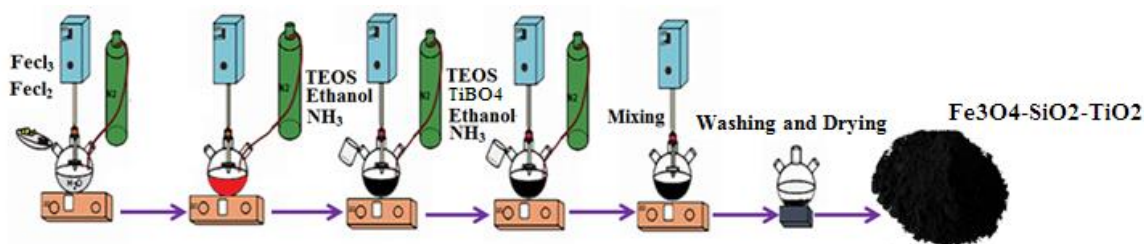
### - سنتز فتوکاتالیست مغناطیسی $\text{TiO}_2$ با ساختار

#### پوسته/هسته

کاتالیست  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  با ساختار Core-Shell از طریق روش هم ترسیبی سنتز و آماده گردید<sup>۲۹</sup>. ابتدا مقدار مناسبی از نمک‌های دو و سه ظرفیتی آهن را در ۲۰۰ سی‌سی آب مقطر حل نموده و ۱۰ سی‌سی به آن اسیدکلریدریک اضافه شد. سپس به مدت سه ساعت تحت شرایط خلأ با گاز نیتروژن و با روشن بودن هیتر در دمای ۸۰ درجه سلسیوس

نصف راکتور با الکل پر شد. این مخلوط به مدت یک ساعت در دمای ۷۰ تا ۸۰ درجه سلیسیوس به هم زده شد. در ظرفی جداگانه ۲۰۰ سی سی الکل و ۵۰ سی سی اسید استیک و ۱۰ سی سی محلول TEOS به حجم رسانده شد. سپس در داخل بورت ریخته و قطره قطره به مخلوط اضافه شد که این عمل با روشن بودن هیتر صورت گرفت. سپس همزن راکتور را تا ۲۴ ساعت برای مخلوط کردن محتوایش روشن شد، در نتیجه نانو ذرات نهایی پوشش دار شده با سیلیس و دی اکسید تیتانیوم را با آهن ربا جمع آوری نموده و با آب مقطر به دفعات شستشو داده شد. خلاصه روش کار انجام شده و همچنین تصویر راکتور سنتز کاتالیست در شکل ۲ و ۳ به ترتیب نشان داده شده اند.

توسط همزن به طور کامل مخلوط شد. پس از آن، گاز نیتروژن را قطع نموده و ۷۰ سی سی محلول آمونیاک ۲۵٪ خلوص را به آن اضافه کرده و به مدت یک روز در شرایط محیطی به طور کامل هم زده شد. با اضافه کردن آمونیاک به محلول pH آن به شرایط قلیایی (حدود ۸) رسید. با تولید رسوب ژلاتینی و سیاه رنگ نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  آماده شد. سپس آن ها را با آهن ربا جمع آوری نموده و با آب مقطر و اتانول حدود ۱۵ بار شستشو شد. پس از آن حدود ۷ سی سی تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) همراه با اتانول در بشر به حجم ۱۰۰ سی سی رسانده و به صورت قطره ای به محلول اضافه شد. پس از پایان این مرحله دوباره نانو ذرات با آب مقطر حدود ۱۰ بار شستشو داده شد. باقیمانده وارد راکتور سنتز شد و بلافاصله ۱۰ سی سی اسید استیک اضافه شده و در نهایت



شکل ۲: خلاصه روش کار برای آماده کردن ساختار پوسته-هسته  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$



شکل ۳: راکتور مورد استفاده برای سنتز فتوکاتالیست در مطالعه حذف آنتی بیوتیک

کاتالیست سنتز شده با استفاده از آنالیزهای XRD، SEM، VSM مورد ارزیابی قرار گرفت.

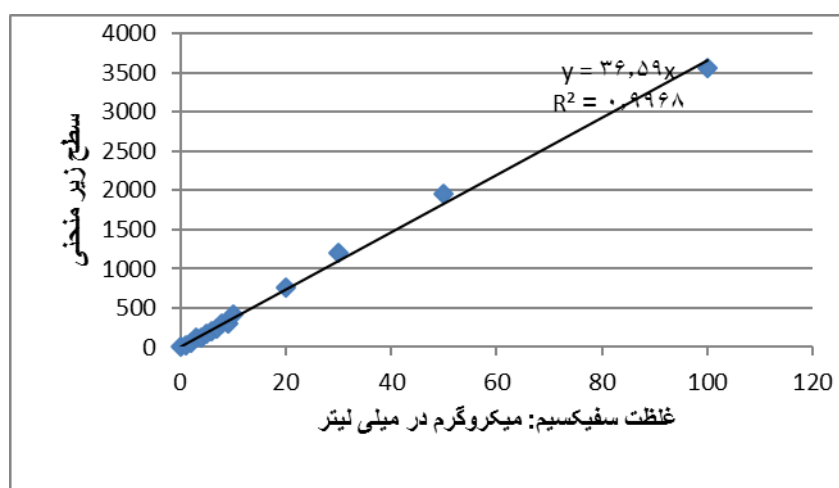
### تهیه منحنی استاندارد برای اندازه گیری سفیکسیم به روش HPLC

برای این کار ۰/۰۵ گرم از سفیکسیم را با دقت وزن کرده و آن را با متانول HPLC گرید در بالن ۲۵ سی سی به حجم رسانده شد. البته برای حل شدن کامل سفیکسیم کاملاً این مخلوط به هم زده شد. سپس جهت ترسیم منحنی کالیبراسیون سفیکسیم با غلظت‌های ساخته و به HPLC تزریق شد. این منحنی در شکل ۴ نمایش داده شده است.

### روش انجام آزمایش

این مطالعه از نوع مطالعات تجربی - آزمایشگاهی محسوب می‌شود. تمامی آزمایش‌ها مطابق دستورالعمل روش‌های استاندارد آب و فاضلاب انجام شد<sup>۳۰</sup>. این مطالعه در رآکتور استیل آزمایشگاهی جریان ناپیوسته برگشتی به حجم ۳ لیتر انجام شد. روش محاسبه حجم نمونه بر مبنای روش یک فاکتور در زمان بود. پارامترهای مختلف نظیر pH، زمان تماس، غلظت آلاینده، غلظت کاتالیست و حضور یون‌های

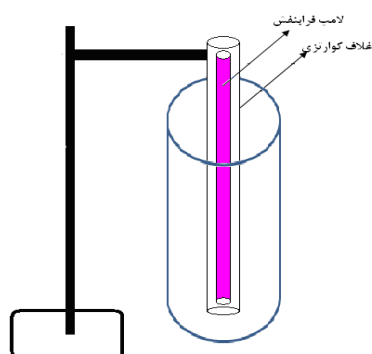
مداخله‌گر (کلرور، سولفات، سختی)، اثر کاتالیست و اشعه‌ی ماورای بنفش، هرکدام به تنهایی مورد بررسی قرار گرفتند. در ابتدای کار برای اثر pH در حذف آنتی‌بیوتیک در محدوده‌های (۵، ۶، ۷، ۸، ۹) در ۱۵ زمان مختلف (۱۸۰-۰) دقیقه بررسی گردید. تنظیم pH با HCL یک نرمال انجام شد. سپس نمونه‌های گرفته‌شده و به دستگاه کروماتوگرافی مایع مدل Agilrnt1260 با آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای (UV-VIS) تزریق شد. برای تهیه محلول بافر ابتدا ۰/۴۸۴ گرم  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  را با ترازو وزن شد و سپس آن را در یک بشر ۲۵۰ cc به حجم رسانده شد. در ادامه با ارتوفسفریک (۸۵٪) pH آن را در ۲،۷۵ تنظیم شد<sup>۳۱</sup>. بعد از مشخص کردن غلظت بهینه pH برای تعیین بهینه غلظت آلاینده در ۵ سطح (۱۰-۲ mg/L)، غلظت بهینه فتوکاتالیست در ۷ سطح (۵-۰ g/L) به همان روش مورد استفاده در تعیین pH عمل شد. درانتهای کار در شرایط بهینه به دست آمده برای pH، غلظت آلاینده، غلظت فتوکاتالیست اقدام به تأثیر یون‌های مداخله‌گر (سختی، سولفات، کلرور)، غلظت فتوکاتالیست به تنهایی، اشعه‌ی ماورای بنفش به تنهایی شد. شکل شماتیک فتورآکتور مورد استفاده در ذیل آورده شده است.



شکل ۴: منحنی سطح زیر منحنی غلظت استاندارد آلاینده سفیکسیم



ب



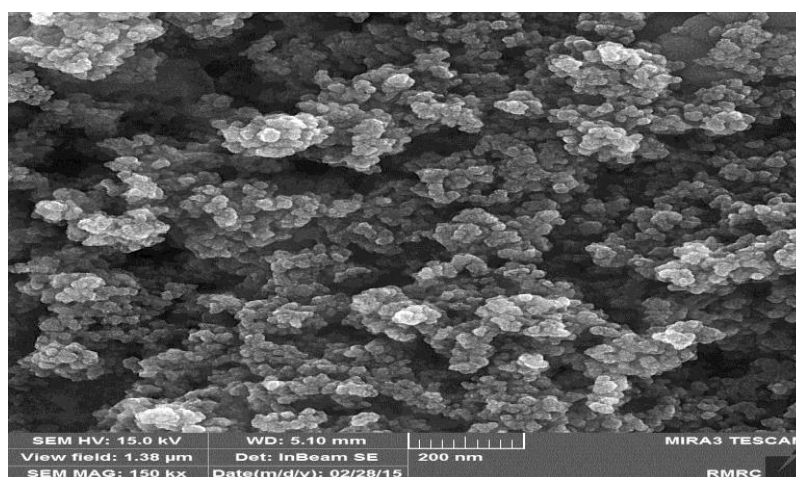
الف

**شکل ۵:** (الف) طرح شماتیک، (ب) رآکتور مورد استفاده جهت فرآیند نانوفتوکاتالیستی  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  و فرابنفش

## یافته‌ها

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از یک پرتو متمرکز از الکترون‌های پراثری برای تولید انواع سیگنال در سطح نمونه جامد به کار می‌رود. مورفولوژی لایه سطحی مورد مطالعه قرار گرفته توسط SEM با استفاده از دستگاه MIRA3 TESCAN-XMU با ولتاژ شتاب ۱۵ کیلوولت در

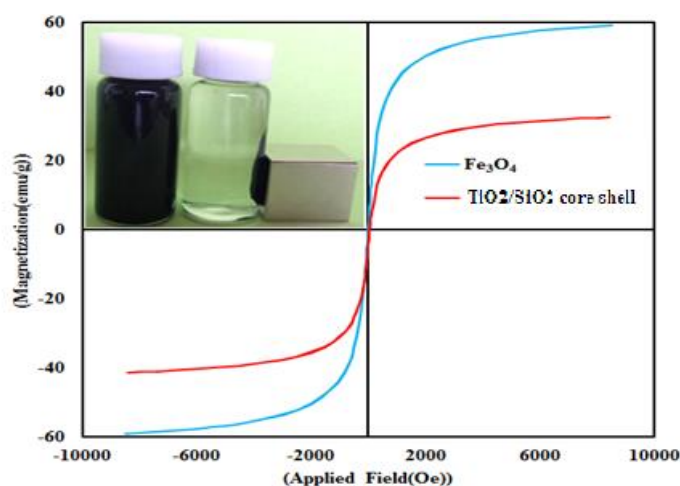
شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل، می‌توان دریافت که قطر ذرات ساختار پوسته-هسته در محدوده ۵۰ nm است. با دقت در شکل می‌توان مشاهده نمود که نانوذرات  $\text{TiO}_2$  تثبیت شده بر روی لایه  $\text{SiO}_2$ ، قطر کمتر از ۱۰ nm داشته که به خوبی بیانگر سنتز و تثبیت مناسب است.



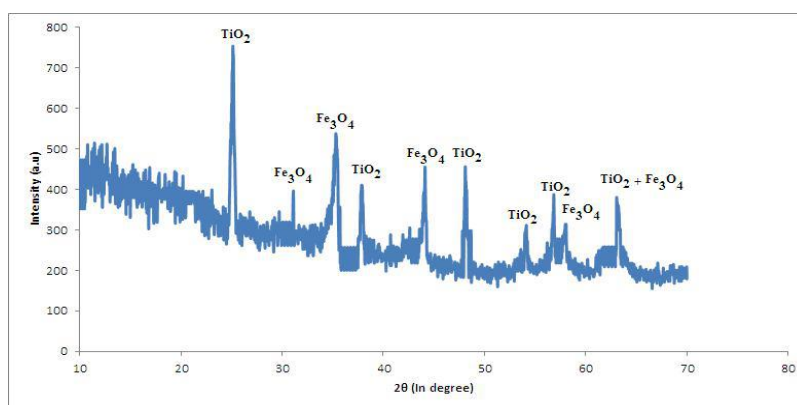
**شکل ۶:** تصاویر SEM از کاتالیست  $\text{TiO}_2$  مغناطیسی شده با ساختار پوسته-هسته

باند مربوط به  $\text{TiO}_2$  آنتاز وجود دارد. همچنین آنالیز XRD مشخص نمود که شکل ساختار نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  از نوع مکعب Face-Centered و نوع شکل ذرات Core-Shell از نوع چندوجهی منظم است. نتایج نشان می‌دهد که نانو ذرات  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  Core shell یک پاسخ مغناطیسی عالی برای مغناطیسی بودن را دارد و می‌تواند به آسانی و به سرعت به دلیل حساسیت بالای مغناطیسی بودن آن با آهن ربا جداسازی شود.

آنالیز VSM استفاده شده برای اندازه گیری ویژگی مغناطیسی نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  core shell در شکل ۷ نشان داده شده است. این تصویر نشان می‌دهد که میزان مغناطیسی بودن اشباع شده از  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  core shell برابر با  $58/97 \text{ emu/g}$  و  $32/43 \text{ emu/g}$  به ترتیب بوده است. آنالیز XRD نانو ذرات  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{SiO}_2$  توصیف شده در شکل ۸ مشاهده می‌شود. پیک  $2\theta=21^\circ$  باند مربوط به  $\text{SiO}_2$ ، پیک  $2\theta=35^\circ$  باند مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و در پیک  $2\theta=48^\circ$

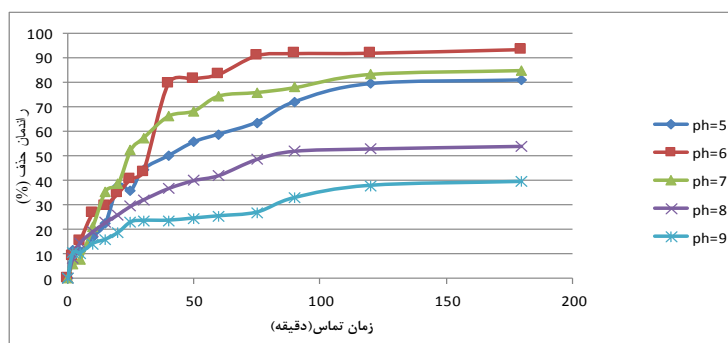


شکل ۷: آنالیز VSM کاتالیست  $\text{TiO}_2$  مغناطیسی شده با ساختار پوسته-هسته



شکل ۸: الگوی XRD کاتالیست  $\text{TiO}_2$  مغناطیسی شده با ساختار پوسته-هسته





شکل ۹: نمودار تغییرات pH و راندمان حذف سفیکسیم در فرآیند نانوفتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$  مغناطیسی شده با ساختار پوسته-هسته از پساب سنتتیک

سفیکسیم در غلظت کاتالیست ۴ گرم در لیتر بود. با افزایش غلظت کاتالیست از این مقدار تجزیه‌ی سفیکسیم کاهش می‌یابد.

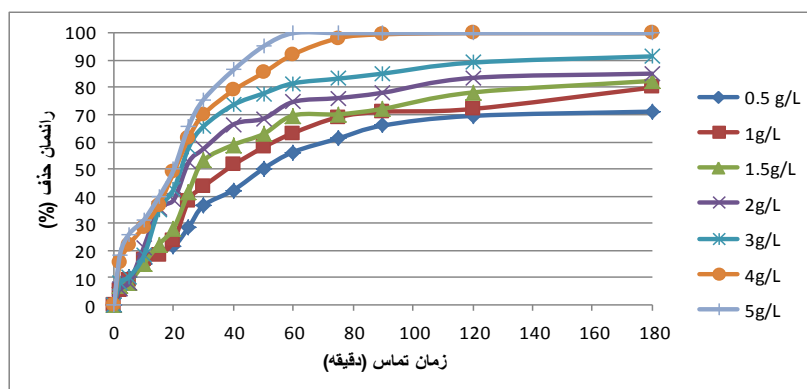
#### - بررسی تأثیر تغییرات غلظت آلاینده

شکل ۱۱ اثر غلظت سفیکسیم در میزان حذف با فرآیند نانوفتوکاتالیستی نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  و پرتوی فرابنفش (UV) نشان می‌دهد؛ که سریع‌ترین حذف سفیکسیم در غلظت ۲ میلی گرم در لیتر در دقیقه‌ی ۲۵ رخ می‌دهد.

تأثیر pH بر تجزیه سفیکسیم در شکل ۹ نمایش داده شده است. با توجه به نتایج حاصله بالاترین راندمان حذف ۹۳/۵۷ در pH برابر ۶ و زمان ماند ۱۸۰ دقیقه به دست آمد. سایر آزمایش‌ها در این pH انجام شد. با دور شدن از محدوده‌ی این pH بازده تجزیه کاهش می‌یابد.

#### - بررسی تأثیر تغییرات غلظت کاتالیست

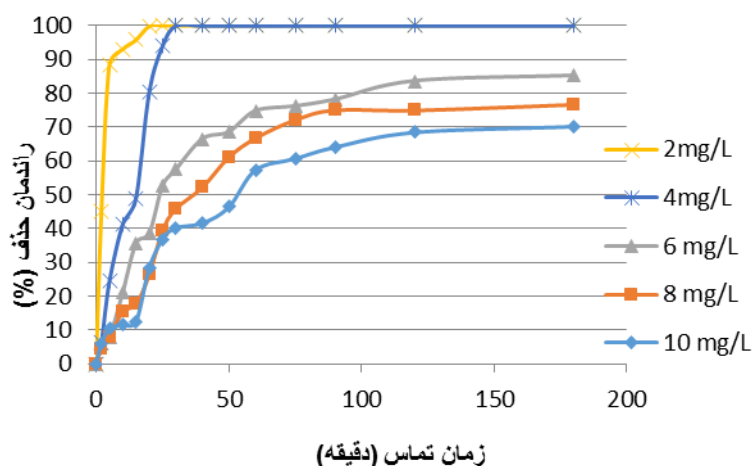
شکل ۱۰ کارایی نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  در حذف سفیکسیم در غلظت‌های مختلف کاتالیست را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد؛ بیشترین راندمان حذف



شکل ۱۰: نمودار تغییرات غلظت کاتالیست و راندمان حذف سفیکسیم در فرآیند نانوفتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$  مغناطیسی شده با ساختار پوسته-هسته از پساب سنتتیک



بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی پرتوی فرابنفش و نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  مغناطیسی با ساختار پوسته-هسته ...

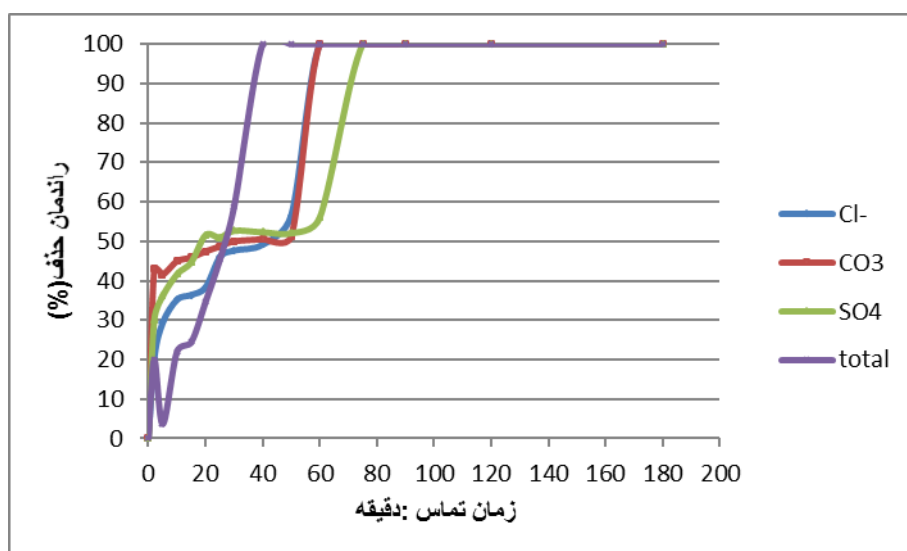


شکل ۱۱: نمودار تغییرات غلظت آلاینده و راندمان حذف سفیکسیم در فرآیند نانوفتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$  مغناطیسی شده با ساختار پوسته-هسته از پساب سنتتیک

#### بررسی تاثیر غلظت مداخله گر ها

گردد، یون سولفات دارای بیشترین تاثیر کاهشی بر راندمان حذف سفیکسیم می باشد.

شکل ۱۲ اثر غلظت مداخله گر ها (سختی، سولفات، کلرید) را در راندمان فرآیند فتوکاتالیستی  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  و پرتوی فرابنفش (UV) نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می



شکل ۱۲: نمودار تغییرات غلظت مداخله گر ها و راندمان حذف سفیکسیم در فرآیند نانوفتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$  مغناطیسی شده با ساختار پوسته-هسته از پساب سنتتیک



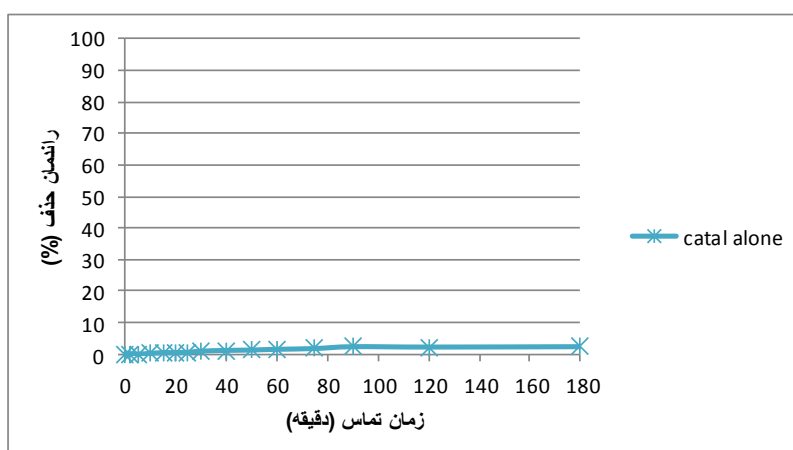
شکل ۱۳: نمودار اشعه ماورای بنفش و راندمان حذف سفیکسیم از پساب سنتتیک در زمان‌های مختلف

#### – بررسی تأثیر اشعه ماورای بنفش به تنهایی

شکل ۱۳ کارایی پرتوی فرابنفش (UV) را در حذف سفیکسیم بدون دخالت کاتالیست را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده تأثیر ناچیز پرتوی فرابنفش (به تنهایی) بر عملکرد فرآیند می‌باشد.

#### – بررسی تأثیر غلظت کاتالیست به تنهایی

شکل ۱۴ کارایی  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  را در حذف سفیکسیم بدون اشعه ماورای بنفش را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌گردد، تأثیر کاتالیست بر حذف آلاینده سفیکسیم ناچیز می‌باشد.



شکل ۱۴: نمودار غلظت کاتالیست و راندمان حذف سفیکسیم در فرآیند نانوفتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$  مغناطیسی شده با ساختار پوسته-هسته از پساب سنتتیک در زمان‌های مختلف

## بحث

تجزیه و حذف سفیکسیم در pH اسیدی سریع تر انجام می شود. همچنین راندمان حذف در سطوح مختلف pH از ۵ تا ۹ به ترتیب با ۸۱/۰۲، ۹۳/۵۷، ۸۵/۱۰، ۵۴/۱۷، ۳۹/۵۷ درصد در زمان مشابه (۱۸۰ دقیقه به دست آمد. پس  $\text{pH}=6$  به عنوان بهینه انتخاب گردید. همان طور که ملاحظه می گردد pH حثی بهتر از قلیائی عمل می کند. حلالیت سفیکسیم وابسته به pH است<sup>۳۲</sup>. pH آب های طبیعی معمولاً بین ۴ تا ۹ است. آب آشامیدنی دارای  $\text{pH}=7$  است. نقطه ی ایزو الکتریک می تواند به عنوان یک ابزار قوی برای کنترل دانسیته بار اکسیدهای معدنی با استفاده از انتخاب pH مناسب انتخاب شود. زمانی که مقدار pH بالاتر از نقطه ی ایزو الکتریک باشد، سطح اکسیدهای معدنی دارای بار منفی هستند و زمانی که pH زیر نقطه ی ایزو الکتریک باشد سطح اکسیدهای معدنی دارای بار مثبت است<sup>۳۷</sup>. نقطه ی ایزو الکتریک ( $\text{pH}=6/25$ ) برای دی اکسید تیتانیوم گزارش شده است<sup>۳۳</sup>. بنابراین سطح نانو کاتالیست مورد آزمایش مثبت است. سفیکسیم دارای  $3,73$  PKa: ۲,۱ و  $\text{Pka}$  است<sup>۳۴</sup>. با توجه به اینکه این مقدار  $\text{Pka}$  از  $\text{pH}=6$  که حذف آلاینده در آن صورت گرفته کمتر است؛ بنابراین سطح آلاینده منفی است. آدام و همکاران<sup>۳۵</sup>، غلامحسین صفری و همکاران<sup>۳</sup> سه محدوده ی PH اسیدی، خنثی و قلیایی را برای انجام تحقیق خود انتخاب کردند. صفری بالاترین کارایی را در pH اسیدی به دست آورد. آدام در pH قلیائی بالاترین نرخ تجزیه را گزارش کرد. تخریب آنتی بیوتیک ها عمدتاً به هیدروکسید نسبت داده شده<sup>۳۵</sup>. pH را نمی توان از یک سیستم به سیستم دیگر تعمیم داد. به همین دلیل برای رسیدن به شرایط بهینه pH کار آزمایشگاهی مورد نیاز، تولید رادیکال های هیدروکسیل و سطح مسئول تیتانیا همچنین تابعی از pH است. بدین ترتیب pH نقش مهمی در عملکرد فتوکاتالیزتی بازی می کند<sup>۲۲</sup>.

بالاترین راندمان حذف سفیکسیم در سطوح مختلف کاتالیست از ۰/۵ تا ۵ گرم در لیتر به ترتیب ۷۱/۱۱، ۷۹/۹۶، ۸۲/۴۱، ۸۵/۱۰، ۴۶/۱۰۰، ۱۰۰/۹۱ درصد است. البته قابل ذکر است که راندمان ذکر شده در غلظت ۴ و ۵ گرم در لیتر به ترتیب در زمان های ۶۰، ۱۲۰ دقیقه و در سایر غلظت ها در دقیقه ی ۱۸۰ است. پس غلظت کاتالیست برابر با ۴ گرم در لیتر به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد و بقیه ی آزمایش ها با این غلظت انجام شد. تحقیقات Chang<sup>۳۶</sup> و Despina Dimitrakopoulou<sup>۳۷</sup> نشان داد که افزایش کاتالیست از مقدار مشخص باعث کاهش تجزیه ی آلاینده می شود. به طور کلی مصرف بیش از حد فتوکاتالیست از یک مقدار بهینه باعث افزایش کدورت شده و نفوذ از نور را کاهش می دهد؛ در نتیجه میزان بهره وری کاهش می یابد. پس مصرف بهینه کاتالیست بستگی به غلظت سوبسترا دارد. همچنین از لحاظ اقتصادی به صرفه نیست. مقدار بهینه کاتالیست بستگی زیادی به هندسه سیستم، نحوه ی تابش، شرایط عملیاتی، شدت نور دریافتی، غلظت آلاینده و نوع آلاینده دارد<sup>۳۸</sup>.

کارایی حذف سفیکسیم با افزایش غلظت آن کاهش می یابد. به عبارت دیگر با افزایش غلظت آلاینده زمان بیشتری برای تجزیه ی آن مورد نظر است. آزمایش ها فتوکاتالیزتی غلامحسین صفری همکارانش<sup>۲</sup>، حاتم گودینی همکارانش<sup>۳۹</sup> و Junwei Zhang و همکارانش<sup>۴۰</sup> نشان دادند که هرچه غلظت آلاینده کمتر حذف بیشتر خواهد بود؛ چون با افزایش غلظت آلاینده، غلظت کاتالیست ثابت است. دلیل دوم این است که پرتوهای تابیده شده به وسیله ی مولکول آلاینده جذب می شود و به سطح کلیه ذرات کاتالیست نمی رسد و در نتیجه عدم تحرک همه ذرات کاتالیست، مقدار تجزیه تا میزان قابل توجهی کاهش می یابد.

همان طوری که ملاحظه می گردد که حذف کامل سفیکسیم در شرایط بهینه  $\text{pH}=6$ ، غلظت سفیکسیم ۲ میلی گرم در لیتر، غلظت کاتالیست ۴ گرم در لیتر در مدت ۲۵ دقیقه صورت

می‌گیرد. حذف کامل سفیکسیم هنگام استفاده از سولفات کلسیم در دقیقه‌ی ۹۰ و در هنگام استفاده از کربنات کلسیم و کلرید پتاسیم در دقیقه‌ی ۶۰ و در هنگام استفاده همزمان آن‌ها در دقیقه‌ی ۴۰ رخ می‌دهد مطالعات گذشته نیز تأثیر منفی مداخله‌گرها را بر واکنش را اثبات می‌کند. محمد حسینی همکارانش در سال ۲۰۱۵ در بررسی حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی با استفاده از فرایند نانوسونوشیمیایی گزارش دادند که غلظت‌های بالای یون‌های بی‌کربنات و کلراید به‌عنوان عوامل رباینده‌ی رادیکال‌های هیدروکسیل عمل نموده است؛ بنابراین منجر به کاهش راندمان حذف تتراسایکلین می‌شود.<sup>۲</sup> همچنین بابو و همکاران در سال ۲۰۰۸ به این نتیجه رسیدند که افزایش بیش‌ازاندازه pH باعث افزایش تشکیل یون‌های  $\text{HO}_2^-$  و در نتیجه مصرف رادیکال‌های OH به‌وسیله یون‌های کربنات و بیکربنات می‌شود.<sup>۱</sup> سولفات و بی‌کربنات پذیرنده‌ی اکسیژن هستند. کربنات کلسیم باعث بالا رفتن pH می‌شود.<sup>۲</sup> یون‌های کربنات، سولفات و بی‌کربنات به‌عنوان عوامل پذیرنده یون‌های هیدروکسیل و اکسیژن عمل می‌کنند؛ به همین دلیل حضور از این رباینده‌گان کارایی AOPs را در خیلی موارد پائین می‌آورند.<sup>۳</sup>

همچنین کلرید، سولفات، کربنات به سطح دی‌اکسید تیتانیوم می‌چسبند و با جذب اشعه‌ی ماورای بنفش بازده‌ی نوری را کاهش می‌دهند. ممکن است آلاینده به‌جای دی‌اکسید تیتانیوم به سطح این یون‌ها بچسبند دلیل دیگر کاهش فعالیت فتوکاتالیستی با حضور یون‌های مداخله‌گرها می‌توان به مقدار بسیار زیاد این یون‌ها نسبت به آلاینده هدف ذکر کرد.<sup>۴</sup>

اشعه ماورای بنفش به تنهایی قادر به تخریب واکسید کردن سفیکسیم نیست، به‌طوری‌که بعد از گذشت ۱۸۰ دقیقه از انجام واکنش فقط ۸/۹۴ درصد تخریب حاصل می‌شود؛ ولی در هنگام استفاده همزمان از اشعه UV و کاتالیست بعد از گذشت فقط ۲ دقیقه از انجام واکنش ۷۶/۴۲ درصد حذف

اتفاق می‌افتد. این موضوع در مطالعاتی که توسط دیگران انجام‌شده است نیز به اثبات رسیده است. Aguilar و همکارانش در سال ۲۰۱۱ تجزیه فتو کاتالیستی از استامینوفن را تحت تأثیر قرارداداند. نتایج نشان داد که تجزیه از استامینوفن توسط UV در غیاب کاتالیزور تجزیه نمی‌شود؛ ولی استفاده همزمان از دی‌اکسید تیتانیوم و UV باعث بالا رفتن سرعت واکنش و همچنین تجزیه‌ی بیشتر از استامینوفن می‌شود.<sup>۵</sup> پریسا حسن‌زاده همکارانش در ۱۳۹۲ گزارش کردند که در تجزیه‌ی اکسی توکسین توسط نانو ذرات آهن در هنگام به‌کارگیری همزمان نانو ذرات و اشعه‌ی فرآیند حذف به‌صورت کامل انجام می‌شود.<sup>۶</sup>

Despina Dimitrakopoulou و همکارانش در سال ۲۰۱۲ غیرفعال سازی آنتی‌بیوتیک از آموکسی سیلین به‌وسیله‌ی فرآیند فتوکاتالیستی UV-A/TiO<sub>2</sub> را موردبررسی قرار دادند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند بدون استفاده از کاتالیست موردنظر تجزیه‌ی از آموکسی سیلین فقط ۴٪ بعد از ۹۰ دقیقه بوده است. ولی در حضور کاتالیست تجزیه‌ی از آموکسی سیلین ۹۳٪ در ۹۰ دقیقه به دست آمد.<sup>۷</sup>

با توجه به شکل بالا مشاهده می‌گردد که کاتالیست  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  به تنهایی قادر به تخریب واکسید کردن سفیکسیم نیست، به‌طوری‌که بعد از گذشت ۱۸۰ دقیقه از انجام واکنش فقط ۲۳٪ تخریب حاصل می‌شود ولی در هنگام استفاده همزمان از اشعه UV و کاتالیست بعد از گذشت فقط ۲ دقیقه از انجام واکنش ۷۶/۴۲٪ حذف اتفاق می‌افتد. این موضوع در مطالعاتی که توسط دیگران انجام‌شده است نیز به اثبات رسیده است. در آزمایش‌های فتوکاتالیتیکی در غیاب نور تجزیه‌ای صورت نمی‌گیرد.<sup>۸</sup> Reyes و همکارانش در سال ۲۰۰۶ تجزیه و غیرفعال سازی فتو کاتالیستی از آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین را با استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم موردبررسی قرار دادند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که در غیاب UV تجزیه‌ی از تتراسایکلین بسیار ناچیز است. هنگام استفاده

گزارش شده است. سینتیک واکنش های درجه ی اول از رابطه ی لانگمویر-هینشلورد پیروی می کنند.

$$\text{INC}/(C_0) = 1 - k_{ap} \times t \quad \text{رابطه (۱)}$$

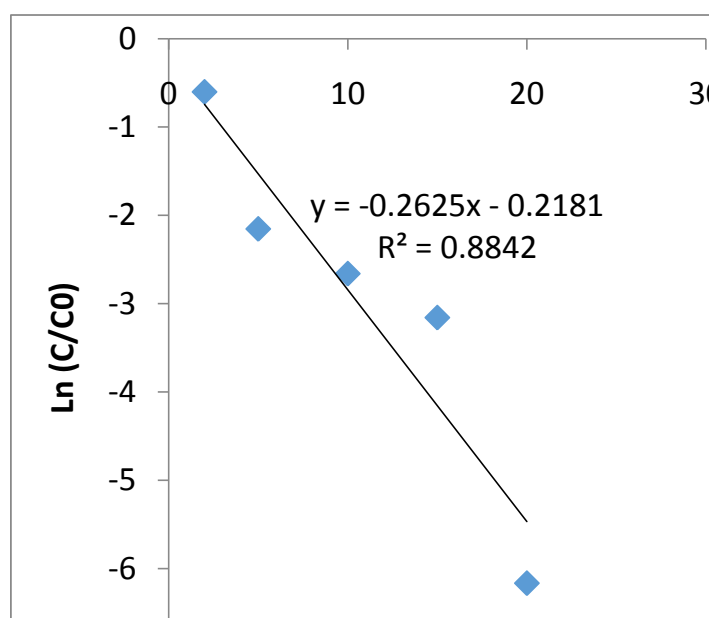
که در رابطه فوق  $C_0$  غلظت اولیه ی آلاینده و  $C$  غلظت محلول آلاینده در لحظه ی  $t$  و  $k_{ap}$  ثابت سرعت ظاهری است. نتایج این آزمایش با نتیجه احمد خدادادی و همکاران<sup>۴۹</sup> در بررسی تصفیه ی فاضلاب مصنوعی حاوی نفتالین با استفاده از دی اکسید تیتانیوم، تحقیق Pugazhenthiran و همکاران<sup>۵۰</sup> در تجزیه فتوکاتالیستی Ceftiofur Sodium (آنتی بیوتیک نسل سوم سفالوسپورین) با نانو میله NiTiO<sub>3</sub>، پژوهش Chenyang و همکاران<sup>۵۱</sup> در تجزیه فتوکاتالیستی متیلن بلو متیلن نارنجی با استفاده از ساختار پوسته-هسته  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  همخوانی دارد.

از تابش برای فعالیت فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم فعالیت ضد باکتریایی تتراسایکلین به شدت مهار شد<sup>۴۷</sup>. نادر مختارانی همکارانش در سال ۱۳۹۳ در تصفیه ی فتوکاتالیستی شیرابه کمپوست با استفاده از فرایند UV/TiO<sub>2</sub> اعلام کردند در صورتی که عوامل فتوکاتالیستی به طور همزمان وجود نداشته باشد راندمان حذف بسیار پائین می آید<sup>۴۸</sup>.

در کلیه فرایندها مطالعه سینتیک واکنش برای پی بردن به نحوه ی انجام واکنش حذف آلاینده انجام می شود. با توجه به غلظت آلاینده بر سرعت واکنش ها یک واکنش می تواند دارای درجه ی اول، دوم و سوم باشد. نتایج حاصل از بررسی سینتیک حذف سفیکسیم توسط فرایند  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  UV+ در غلظت های مختلف سفیکسیم در pH=۶ و غلظت فتوکاتالیست ۴ g/L بر حسب زمان در نمودار ۱۵ و جدول ۱

جدول ۱: پارامترهای سینتیک درجه ی اول برای تجزیه سفیکسیم

غلظت (mg/L)	معادله ی خط	ثابت سرعت $K, \text{min}^{-1}$	ضریب همبستگی (R <sup>2</sup> )	نیمه ی عمر $t_{1/2}(\text{min})$
۲	$y = -0.2625x - 0.2181$	۰/۲۶۶	۰/۸۸۴	۴/۱۳



شکل ۱۵: نمودار منحنی سینتیک معادله درجه ی اول برای تجزیه سفیکسیم در غلظت های مختلف

## نتیجه گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که pH، غلظت آلاینده، غلظت کاتالیزت تأثیر چشمگیری در کارایی فرآیند دارد. به طوری که حذف فتوکاتالیزتی آنتی بیوتیک سفیکسیم با افزایش غلظت کاتالیزت، افزایش و با افزایش غلظت آلاینده، کاهش می یابد. همچنین محیط اسیدی بهتر از محیط خنثی قلیائی برای حذف سفیکسیم عمل می کند. این مطالعه نشان داد که تابش پرتو فرابنفش و یا کاربرد  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  به تنهایی کارایی قابل ملاحظه ای در حذف آنتی بیوتیک سفیکسیم ندارد.

ساخت نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  به دلیل سطح مخصوص بالا و ساختار مزوپوری باعث جذب مولکول های بیشتر، جذب بیشتر نور UV و واکنش های بیشتر را سبب

می شود. همچنین لایه ی عایق از  $\text{SiO}_2$  می تواند مانع تعامل الکترونیکی بین هسته مغناطیسی و لایه از نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  شود. فتوکاتالیزت TSF می تواند چندین بار مورد استفاده با نزدیک به بهره وری است؛ بنابراین مطالعه ی حال حاضر می تواند روش اقتصادی، کارآمد و قابل اطمینان در حذف آلاینده های سخت پذیر باشد

## تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی البرز (کد طرح: ۲۹۵۹۱۳۹) است که نویسندگان این مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از دانشگاه علوم پزشکی البرز ابراز می دارند.

## References

1. Yazdanbakhsh AR, Sheikhmohammadi A, Sardar M. Investigation the Efficiency of Combined Coagulation and Advanced Oxidation by Fenton Process in the Removal of Clarithromycin Antibiotic COD. J Water Wastewater 2010;23(2):8 [In Persisn].
2. Metcalf E, Eddy M. Wastewater engineering: treatment and Resource recovery. Mic Graw-Hill, USA. 2014:1530-3.
3. Safari G, Hoseini M, Kamali H, Moradirad R, Mahvi A. Photocatalytic Degradation of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions Using UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. J Health 2014;5(3):203-13 [In Persisn].
4. Baquero F, Martínez J-L, Cantón R. Antibiotics and antibiotic resistance in water environments. Curr Opin Biotechnol 2008;19(3):260-5.
5. Adam EH, Saeed AE, Barakat IE. Study of degradation of cefixime trihydrate under stress conditions using stability indicating reverse phase-high performance liquid chromatography method. Der Pharma Chem. 2011;3:197-207.
6. Rahmani A, Mehralipour J, Shabanloo A, Majidi S. Efficiency of ciprofloxacin removal by ozonation process with calcium peroxide from aqueous solutions. J Qazvin Univ Med Sci 2015;19(2):55-64 [In Persisn].
7. Langston C, Apley M, Boothe D, Clark T, Davidson G, Dowling P, et al. USP Veterinary Pharmaceutical Information Monographs—Anti-inflammatories. J Vet Pharmacol Ther 2004;27(S1):4-14.
8. Bialer M, Wu WH, Faulkner RD, Michael Silber B, Yacobi A. In vitro protein binding interaction studies involving cefixime. Biopharm Drug dispos 1988;9(3):315-20.
9. Ajo P, Preis S, Vornamo T, Mänttari M, Kallioinen M, Louhi-Kultanen M. Hospital wastewater treatment with pilot-scale pulsed corona discharge for removal of pharmaceutical residues. J Environ Chem Eng 2018;6(2):1569-77.
10. Rezaei SS, Dehghanifard E, Noorisepehr M, Ghadirinejad K, Kakavandi B, Esfahani AR. Efficient clean-up of waters contaminated with diazinon pesticide using photo-decomposition of peroxy monosulfate by ZnO decorated on a magnetic core/shell structure. J Environ Manag 2019;250:109472.
11. Monzavi M. Community Wastewater Treatment: Tehran University; 1997. 252 [persian].

12. Jara CC, Fino D, Specchia V, Saracco G, Spinelli P. Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters. *Appl Catal Environ* 2007;70(1):479-87.
13. Castiglioni S, Bagnati R, Fanelli R, Pomati F, Calamari D, Zuccato E. Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. *Environ Sci Technol* 2006;40(1):357-63.
14. Noorisepehr M, Mohebi S, Abdollahi Vahed S, Zarrabi M. Removal of tetracycline from synthetic solution by natural LECA. *J Environ Health Eng* 2014;1(4):301-11 [In Persisn].
15. Al-Rifai JH, Khabbaz H, Schäfer AI. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems. *Sep Purif Technol* 2011;77(1):60-7.
16. Dordio A, Carvalho AP, Teixeira DM, Dias CB, Pinto AP. Removal of pharmaceuticals in microcosm constructed wetlands using *Typha* spp. and LECA. *Bioresour Technol* 2010;101(3):886-92.
17. Zhou P, Su C, Li B, Qian Y. Treatment of high-strength pharmaceutical wastewater and removal of antibiotics in anaerobic and aerobic biological treatment processes. *J Environ Eng* 2006;132(1):129-36.
18. Fadaei AM. Efficacy study on advanced oxidation processes application for pesticides removal from water with emphasis on their cost aspects. *J Shahrekord Univ Med Sci* 2013;15(5):9 [persian].
19. Pereira VJ, Weinberg HS, Linden KG, Singer PC. UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm. *Environ Sci Technol* 2007;41(5):1682-8.
20. Esplugas S, Bila DM, Krause LGT, Dezotti M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *J Hazard Mater* 2007;149(3):631-42.
21. Dias IN, Souza BS, Pereira JH, Moreira FC, Dezotti M, Boaventura RA, et al. Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: a case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. *Chem Eng J* 2014;247:302-13.
22. Ji Y. Photochemical and photocatalytic degradation of pharmaceutical and personal care products (PPCPS) in aqueous solution: a case study of atenolol and 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid: Université Claude Bernard-Lyon I; Nanjing University (China); 2014.
23. Babu BR, Venkatesan P, Kanimozhi R, Basha CA. Removal of pharmaceuticals from wastewater by electrochemical oxidation using cylindrical flow reactor and optimization of treatment conditions. *J Environ Sci Health* 2009;44(10):985-94.
24. Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ Int* 2009;35(2):402-17.
25. Benitez FJ, García J, Acero JL, Real FJ, Roldan G. Non-catalytic and catalytic wet air oxidation of pharmaceuticals in ultra-pure and natural waters. *Process Safety Environ Protec* 2011;89(5):334-41.
26. Afkhami A, Soltani-Felehgari F, Madrakian T. Gold nanoparticles modified carbon paste electrode as an efficient electrochemical sensor for rapid and sensitive determination of cefixime in urine and pharmaceutical samples. *Electrochim Acta* 2013;103:125-33.
27. Carp O, Huisman CL, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog Solid State Chem* 2004;32(1):33-177.
28. Vijayamohan K. Nano: The Essentials-Understanding Nanoscience and Nanotechnology. T. 2007.
29. Kamarehie B, Ahmadi F, Hafezi F, Abbariki A, Heydari R, Karami MA. Experimental data of electric coagulation and photo-electro-phenton process efficiency in the removal of metronidazole antibiotic from aqueous solution. *Data Brief* 2018;18:96-101.
30. Jiang Q, Ngo HH, Nghiem LD, Hai FI, Price WE, Zhang J, et al. Effect of hydraulic retention time on the performance of a hybrid moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor system for micropollutants removal from municipal wastewater. *Bioresour Technol* 2018;247:1228-32.
31. Xia Y, Zhang Q, Li G, Tu X, Zhou Y, Hu X. Biodegradability enhancement of real antibiotic metronidazole wastewater by a modified electrochemical Fenton. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2019;96:256-63.
32. A. T. bio-equivalence study to Cefixime tablets of locally produced: Tehran Medical Sciences University: Pharmacy; 2001.
33. Washington CM, Leaver DT. Principles and Practice of Radiation Therapy-E-Book: Elsevier Health Sciences; 2015.
34. B R. Cefixime nanoparticles prepared by Percy Pytasyion in order to increase solubility: Tehran Medical Sciences University: Pharmacy; 2015.
35. Adam EH, Saeed AE, Barakat IE. Study of degradation of cefixime trihydrate under stress conditions using stability indicating reverse phase-high performance liquid



- chromatography method. *Der Pharma Chem.* 2011;3:197-207.
36. Chang S, Chung W, Yu S, Lee S. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using a Ag/TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite under UV-A irradiation. *Desalin Water Treat* 2015;54(13):3646-53.
37. Dimitrakopoulou D, Rethemiotaki I, Frontistis Z, Xekoukoulotakis NP, Venieri D, Mantzavinos D. Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *J Environ Manag* 2012;98:168-74.
38. Wang K-H, Hsieh Y-H, Chou M-Y, Chang C-Y. Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Appl Catal Environ* 1999;21(1):1-8.
39. Shams Khorramabadi g, Belghadr i, Godini h, Ale- Nabi Amlashi sf, Hatami s, Godarzi a, et al. The study of advanced oxidation process (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) performance in removal of the ceftriaxone antibiotic from aqueous solution. *Yafteh.* 2014;16(1):23-31 [In Persisn].
40. Zhang J, Fu D, Xu Y, Liu C. Optimization of parameters on photocatalytic degradation of chloramphenicol using TiO<sub>2</sub> as photocatalyst by response surface methodology. *J Environ Sci* 2010;22(8):1281-9.
41. Bobu M, Yediler A, Siminiceanu I, Schulte-Hostede S. Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst. *Appl Catal Environ* 2008;83(1):15-23.
42. Wang LK, Hung Y-T, Lo HH, Yapijakis C. *Waste treatment in the process industries*: CRC Press; 2005.
43. Mozia S. Photocatalytic membrane reactors (PMRs in water and wastewater treatment. *Sep Purif Technol* 2010;73(2):71-91.
44. Joo SH, Cheng F. *Nanotechnology for environmental remediation*: Springer Science & Business Media; 2006.
45. Aguilar C, Montalvo C, Ceron J, Moctezuma E. Photocatalytic degradation of acetaminophen. *Int J Environ Res* 2011;5(4):1071-8.
46. Hassanzadeh GH, Ayati B. Optimization parameters in Effective integration process Oxidation and light oxidation for the removal of oxytetracycline by iron nanoparticles. *J Iran Chem Eng Chem* 2013;32(1):10 [In Persian].
47. Reyes C, Fernandez J, Freer J, Mondaca M, Zaror C, Malato S, et al. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *J Photochem Photobiol Chem* 2006;184(1):141-6.
48. Mokhtarani M, Ayati A. UV-TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Degradation of Compost Leachate. *Res J Eng Modares* 2014;14(Special Issue) [In Persian].
49. Khodadadi A, Ganjidoust H, Ijad panah H. Treatment and Kinetic of Synthetic Wastewater Containing β-naphthol by Nano Titanium Oxide Coated on Activated Carbon. *Iran J Health Environ* 2012;4(4):401-10 [In Persian].
50. O'leary P, Tchobanoglous G, Kreith F. *Handbook of solid waste management. Landfilling* New York: McGraw-Hill. 2002.
51. Henze M, Harremoes P, la Cour Jansen J, Arvin E. *Wastewater treatment: biological and chemical processes*: Springer Science & Business Media; 2001.

# Application of Photocatalytic Process Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coreshell on the Removal of Cefixim Antibiotic from Aqueous Solutions

Faranak Almasi<sup>1</sup>, Emad Dehghanifard<sup>1,2\*</sup>, Ebrahim Mohammadi Kalhori<sup>1,2</sup>

1. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

2. Research Center for Health, Safety and Environment (RCHSE), Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

\*E-mail: dehghanifard@yahoo.com

Received: 26 Nov 2019 ; Accepted: 30 Apr 2020

## ABSTRACT

**Background & Objective:** Antibiotics are considered among the pollutants in water environments with stable effects. This study aimed to investigate the efficiency of photocatalytic process using core-shell TiO<sub>2</sub> under ultraviolet radiation for the removal of Cefixime antibiotic from aqueous solutions.

**Materials and methods:** This study was conducted in an experimental-laboratory scale. The effect of factors such as pH (5, 6, 7, 8 and 9), initial concentrations of Cefixime (2-10 mg/L) and concentrations of catalyst (0.5-5 g/L) was surveyed. Sample volume for every step of the experiments was 1000 ml. A batch stainless steel 3L photo catalytic reactor was designed. The synthesized catalyst was characterized by SEM, XRD and VSM Methods.

**Results:** Physical characteristics of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> revealed that the catalyst particles had the average size of 10 nm. The photocatalytic degradation of Cefixime with UV+ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> in the optimal condition was 100% (pH =6, retention time= 25 min, Cefixime concentration= 2 mg/L catalyst dosage= 4 g/L). Synthetic models showed that the process of photocatalytic removal of Cefixime followed the first-order model.

**Conclusion:** The results of this study suggested that UV+ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> process is very effective method for the complete removal of Cefixime antibiotic from aqueous solutions.

**Keywords:** Advanced oxidation, Photocatalytic processes, Cefixime, Magnetic TiO<sub>2</sub> nanoparticles core/shell