مجله مهندسی بهداشت محیط، پاییز ۱۴۰۲، سال ۱۱، شماره ۱ : ۱-۲۸

بررسی کارایی فرآیند نانوفتوکاتالیستی Fe3O4@SiO2 @TiO2@rGO + UV در حذف آنتی بیوتیک سفکسیم از محلول های آبی

عماد دهقانی فرد[۱،۲]، علی اسرافیلی دیزجی[۱،۲]، مجتبی یگانه[۱،۲]، مهدی فرزادکیا[۱،۲*]

[۱]گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

[۲]مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱۰/۰۱ ، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۲۹

چکیده

زمینه و هدف: آنتی‌بیوتیک‌ها جزو آلاینده‌های زیست‌محیطی دارای اثرات پایدار بوده و پس از مصرف، به‌ندرت در بدن به‌طور کامل متابولیزه شده و ۹۰-۳۰ درصد آن‌ها از طریق ادرار و مدفوع دفع و وارد محیط می گردد. مطالعه حاضر با هدف ارزیابی تجزیه آلاینده سفیکسیم توسط فتوکاتالیست $Fe_3O_4@SiO_2$ @TiO_2@rGO + UV در حضور پرسولفات (PS) از پساب سنتتیک انجام شد.

مواد و روش ها: فتوکاتالیست $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ (FS@T/rGO) به روش هم ترسیبی سنتز، و سپس بر روی اکسیدگرافن احیاء شده (rGO) تثبیت گردید. خصوصیات ساختاری فتوکاتالیست مغناطیسی با استفاده از تکنیک‌های FESEM، XRD، TEM، VSM، مورد ارزیابی قرار گرفت. تأثیر متغیرهایی مانند pH محلول، دوز کاتالیست، غلظت پرسولفات و غلظت اولیه آلاینده بر عملکرد فرآیند FS@T/rGO/PS/UV در تجزیه آلاینده سفیکسیم مورد بررسی قرار گرفت. پس از تعیین شرایط بهینه، تأثیر یون‌های مداخله‌گر و اسکاونجرها بر فرآیند و همچنین میزان بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست بررسی شد.

یافته ها: فتوکاتالیست سنتز شده دارای ویژگی‌هایی از جمله خاصیت مغناطیسی بسیار عالی، ساختار کریستالی و نسبتاً کروی در سایز نانو، خلوص بالا، خاصیت فتوکاتالیستی در هر دو محدوده فرابنفش و مرئی است. تحت شرایط بهینه (pH = ٦,٥-٧ ، ۲mM = PS و دوز فتوکاتالیست= ۰,۱g/L)، پس از گذشت ٦٠ دقیقه زمان اکسیداسیون، آنتی‌بیوتیک سفیکسیم با غلظت ۵۰mg/L و TOC به ترتیب با راندمان >۹۸٪ و ۵۵,۷٪ حذف شدند. عملکرد فرآیند متأثر از حضور اسکاونجرهای آلی (TBA، NaN_3، KI و CH_3OH) و یون‌های مداخله‌گر (Cl^-، SO_4^{-2}، NO_3^- و CO_3^{-2}) بود؛ بطوری که راندمان تجزیه آلاینده در حضور اسکاونجرهای آلی و یون‌های مداخله‌گر کاهش یافت. گونه‌های موثر واکنش شامل h^+، $^1O_2$، $OH^•$ و $SO_4^{•-}$ در تجزیه سفیکسیم توسط فرآیند فتوکاتالیستی در حضور PS بود. فتوکاتالیست سنتز شده قابلیت استفاده برای ٤ مرحله متوالی را داشت و در مرحله چهارم، سفیکسیم با راندمان برابر با ۷۰,۱ درصد تجزیه گردید. رفتار تجزیه فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک سفیکسیم در واحد زمان تابع مدل سینتیکی شبه درجه اول بود.

نتیجه گیری: فرآیند فتوکاتالیستی FS@T/rGO/UV/PS با خصوصیاتی از جمله کارایی بالا در تجزیه آنتی‌بیوتیک، قابلیت جداسازی آسان و سریع، قابلیت معدنی سازی آلاینده، تولید محصولات جانبی با ساختار مولکولی ساده و عملکرد مناسب بر روی نمونه فاضلاب واقعی می‌تواند به عنوان یک روش مناسب جهت پس تصفیه فاضلاب صنعتی و همچنین پیش تصفیه به منظور کاهش بار آلی و افزایش تجزیه‌پذیری زیستی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: سفیکسیم، فرآیند فتوکاتالیستی، دی اکسید تیتانیوم، اکسیدگرافن، پرسولفات

* مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
نویسنده مسئول: **mahdifarzadkia@gmail.com** ، شماره تماس: ۰

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

مقدمه

آلودگی های در حال ظهور اخیرا در بسیاری از قسمت های محیط زیست شناسائی شده اند. آلودگی های در حال ظهور آلودگی هایی هستند که در حال حاضر به وسیله قوانین کیفیت آب پوشش داده نمی شوند. در سال های اخیر، استفاده از دارو در کشاورزی، دامداری، آبزی پروری و سلامت انسان ها باعث افزایش نگرانی عمومی شده است زیرا دارای پتانسیل اثرات نا مطلوب بر محیط زیست و سلامت انسان شده است. نگرانی اصلی، از افزایش ورود داروها به منابع آبی به عنوان آلاینده می باشد. در نتیجه فعالیت های بیولوژیکی محیط زیست متاثر از این آلاینده ها گردیده و در نتیجه می تواند اثر منفی در اکوسیستم های آبی و اثر بالقوه در منابع آب آشامیدنی داشته باشد. آنتی بیوتیک ها مشکل ساز ترین داروها می باشند و از وقتی استفاده از آنها به بیش از چهار دهه افزایش یافته است، موجب مقاومت در باکتری ها شده است که می تواند درمان عفونتها را در انسان تهدید نماید[1]. همچنین آنتی بیوتیک ها به منابع آبی، از انسان و حیوانات وارد شده که باعث افزایش مقاومت در میکروب های بومی آب ها می شود. در مقابل، بسیاری از آنتی بیوتیک ها از فاضلابهای صنعتی، در محیط های آبی در حال گردش به طور بالقوه باعث تغیر اکوسیستم باکتری ها می شود[2].

سفیکسیم اولین عضو از گروه سفالوسپیرین های نسل سوم است. بررسی ها با میکروسکوپ الکترونی نشان می دهد که سفیکسیم دارای سه مولکول آب درساختار خود است و دارای شکل کروی دارای تقریبا ۷,۵ میکرومتر قطر است. کریستالهای ترکیب وقتی شکسته شوند، دارای ۲۰-۱۵ میکرومتر طول و تقریبا ۵ میکرومتر عرض است. یکی از مهم ترین آنتی بیوتیک مورد استفاده در درمان عفونت سفیکسیم است. سفیکسیم را می توان به طور موثر در برابر عفونتها و ارگانیسم های مختلف باکتریایی، از جمله استافیلوکوک، آنفولانزا، اشریشیاکلی، تب استرپتوکوک، ورم لوزه، عفونت های گلو، و غیره استفاده کرد. ترکیب شیمیائی سفیکسیم ٦-(R,7R) 7[(Z)-2-(2-amino-4-thiazol-yl)-2-(carboxymethoxyimino]-acet-amido)-8-oxo-3-vinyl-5-azabicyclo-(4,2,0) octa-2-ene-2 carboxylic acid–thia-1 می باشد. بر اساس آخیرین آمارها، سفیکسیم جزو دومین آنتی بیوتیک پرمصرف ایران (سفالوسپورین ها) با میزان ۱٤۰ میلیون عدد در سال می باشد[3].

با توجه به اثرات سمی و زیست محیط شدید آلاینده سفیکسیم و لزوم حذف و یا کاهش غلظت آنها در پسابهای صنایع، روشهای مختلف تصفیه و حذف این آلاینده بررسی گردیده است. در حال حاضر، روشهای مختلفی به کار می رود که شامل جذب سطحی، اکسیداسیون شیمیایی، فرآیندهای بیولوژیک، تعویض یون و اسمز معکوس می باشد[٤-٧].

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) ، یک تکنولوژی نویدبخش برای تصفیه فاضلاب حاوی ترکیبات آلی می باشند. همه فرآیندهای AOP طراحی شده، برای اساس تولید رادیکالهای هیدروکسیل می باشند. رادیکالهای هیدروکسیل دارای قدرت اکسیداسیون بالایی برای از بین بردن ترکیبات آلی می باشند. AOP می توانند شامل ازن (O_3)، اشعه ماوراء بنفش (UV)، پراکسید هیدروژن (H_2O_2) و / یا کاتالیزور باشند. اصلی ترین مکانیسم AOPs ، تابعی از تولید رادیکال های آزاد بسیار واکنش پذیراست رادیکالهای هیدروکسیل ($OH^{\bullet}$) در از بین بردن مواد شیمیایی آلی موثر می باشد زیرا آنها الکترون های فعالی هستند که به سرعت و به صورت غیر انتخابی، با مواد آلی غنی از الکترون واکنش می دهند. آنها دارای پتانسیل اکسیداسیون ۲,۳۳ V هستند که نشان از سرعت بالایی از واکنشهای اکسیداسیون نسبت به اکسیدان های مرسوم مانند H_2O_2 و یا $kMnO_4$ است. به طور کلی واکنش های AOPs دارای ۱) سرعت بالای واکنش سریع۲) حداقل اثرات جانبی۳) پتانسیل بالقوه برای کاهش سمیت و معدنی سازی برای تصفیه مواد آلی ٤) تمرکز روی روش هایی از قبیل غشاء برای تصفیه

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

بیشتر مواد ۵) عدم تولید مواد اضافی و لجن نیازمند تصفیه بیشتر مانند "spent carbon" در فرآیند جذب کربن فعال ٦) لجن به مانند فرآیند فیزیکی و شیمیایی و یا فرآیندهای بیولوژیکی ایجاد نمی شود. البته این فرآیند های دارای مشکلاتی ازقبیل ۱)سرمایه گذاری ویژه(بالا) ۲) شیمی پیچیده که ممکن است به تجهیزات کاربردی خاص نیازمند باشند ۳) حذف پراکسید اضافی لازم می باشد[۸].

یکی از فرآیندهای بسیار جالب در این بین، فرآیند اکسیداسیون نانو فتوکاتالیسی می باشد که در آن از یک ترکیب به عنوان فتوکاتالیست نظیر TiO_2 استفاده می گردد. این فرآیند می تواند تحت شرایط محیطی (استفاده از اکسیژن اتمسفری به عنوان اکسید کننده) انجام شود و ممکن است منجر به معدنی سازی کامل کربن آلی به CO_2 شود. از این گذشته فتوکاتالیست TiO_2 ارزان و غیر سمی بوده و پایداری نسبتاً زیاد شیمیایی را نشان می دهد. دلیل افزایش توجه به فرآیند نانوفتوکاتالیستی این است که این فرآیند تحت شرایط محیطی انجام می شود و نیاز به اکسید کننده های گران قیمت نداشته، کاتالیست آن ارزان و غیر سمی بوده و بوسیله اشعه ماوراء بنفش و نور مرئی می توان آن را فعال نمود. در بیشتر مطالعات فرآیند نانو فتوکاتالیست از TiO_2 به عنوان فتوکاتالیست استفاده شده است [۲]. در صورتی که از ذرات نانو TiO_2 به عنوان فتوکاتالیست استفاده شود، راندمان تصفیه آلاینده ها به علت سطح بسیار زیاد این ذرات در مقایسه با ذرات معمولی افزایش قابل ملاحظه ای می یابد[۹]. با اینحال، یکی از مشکلات عمده موجود در استفاده از فتوکاتالیست TiO_2، عدم قابلیت جداسازی این ترکیب، پس از انجام فرآیند می باشد. روشهای مختلفی برای تثبیت و استفاده مجدد از فتوکاتالیست TiO_2 ابداع شده است که هر کدام دارای مزایا و معایبی می باشند. یکی از روشهای جداسازی مواد با ساختار بسیار ریز، مغناطیسی کردن ماده با ذرات مغناطیسی (به طور معمول اکسید آهن) می باشد که پس از انجام فرآیند حذف آلاینده، ماده مغناطیسی شده از طریق ایجاد یک میدان مغناطیسی از محلول جدا گردیده و احیا می شود. ذرات مغناطیسی در صورتی که در مقیاس نانو سنتز شوند، به دلیل نسبت سطح به حجم بالاتر، عملکرد بهتری در مغناطیسی کردن و همچنین کمک به فرآیند حذف آلاینده خواهند نمود.

هدف این مطالعه، بررسی کارایی فرآیند نانوفتوکاتالیستی Fe3O4@SiO2@TiO2@rGO +UV+PS (FS@T/rGO) در حذف آنتی بیوتیک سفکسیم از محلول های آبی می باشد.

مواد و روش ها

مواد شیمیایی مورد استفاده

کلرید آهنIII، کلرید آهن II، اسید کلریدریک (۳۷٪)، اتانول، آمونیاک ۲۵٪، تترااتیل اورتوسیلیکات، متانول گرید HPLC، تیتانیوم بوتوکساید، تولوئن، آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان، هیدرازین هیدرات ۳۵٪، اسید سولفوریک غلیظ، سدیم نیترات، گرافیت، پرمنگنات پتاسیم، آب اکسیژنه، پرسولفات سدیم، ترت بوتانول (TBA) از شرکت مرک (آلمان) تهیه شد. پودر سفیکسیم (۹۸٪) از شرکت البرز بالک تهیه شد.

– سنتز کاتالیست FST/rGO

اکسیدگرافن به روش هامرز سنتز گردید [۸]. مقدار ۹۲cc اسید سولفوریک غلیظ به‌همراه ٤g پودر گرافیت و ۲g نیترات سدیم روی شیکر به مدت ۱ساعت مخلوط شد. مقدار ۱۵g پرمنگنات پتاسیم به تدریج اضافه شد و به‌مدت ۲ ساعت مخلوط شد. سپس ۱۸٤cc آب مقطر به‌تدریج اضافه و اختلاط انجام شد و با ۲۸٤cc آب مقطر رقیق شد. مقدار٤۰cc آب اکسیژنه ۳۰٪ اضافه و اختلاط به مدت ۱ساعت انجام شد تا شکل گیری اکسیدگرافن کامل شود.

هسته مغناطیسی با روش هم ترسیبی و با استفاده از $FeCl_2$ و $FeCl_3$ در یک محیط قلیایی سنتز شد. ابتدا مقادیر ۱,۲ و ۳,۲ گرم به‌ترتیب از $FeCl_2$ و $FeCl_3$ با ٤۰۰ mL آب مقطر مخلوط گردید. بشر حاوی محلول روی هیتر و استیرر در دمای ٦۰°C

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

با دور تند همزن قرار گرفته و در حین اختلاط محلول NaOH قطره قطره به بشر اضافه شد. محلول از رنگ زرد به رنگ سیاه (تشکیل ذرات Fe_3O_4) تغییر رنگ داد. پس از جداسازی ذرات و شستشو با آب مقطر، در نهایت در آون با دمای ۸۰°C به مدت ۲ ساعت خشک شد. جهت سنتز $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$، مقادیر ۰,۹ g از Fe_3O_4، ۴۰۰cc اتانول، ۱۰cc آمونیاک و ۱۵۰mL آب مقطر با هم مخلوط شده و برای مدت ۳۰ دقیقه داخل دستگاه اولتراسونیک همگن شدند. ۱,۵ mL از محلول تترا اتیلن اورتوسیلیکات (TEOS) به مخلوط اضافه شد و برای ٤ ساعت با همزن مکانیکی برروی هیتر و استیرر، اختلاط صورت گرفت. در نهایت برای مدت ۱۵۰ دقیقه داخل آون با دمای ۸۰°C قرار گرفت تا کاملاً خشک گردد. مقادیر ۰,۹ g از $Fe_3O_4@SiO_2$، ۲۰۰cc اتانول و ۵mL آمونیاک با هم مخلوط شده و برای مدت ۳۰ دقیقه داخل دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت. بشر حاوی محلول فوق روی هیتر و استیرر با دمای ٤۵°C با دور تند همزن مکانیکی قرار گرفت و در حین اختلاط ۱۰cc از محلول تترا بوتیل اورتو تیتانات[1] (TBOT) به آرامی به آن اضافه شد. اختلاط برای مدت ۲ ساعت انجام شد تا محلول کاملاً خشک شده و اتانول آن بطور کامل از بین برود. کاتالیست سنتز شده درون آون با دمای ٤۵°C به مدت ۲٤ ساعت قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. به ازای هر ۰,۵ گرم از کامپوزیت آماده شده، ۲۰mL آب مقطر اضافه شد و محلول بدست آمده داخل رآکتور تفلونی ریخته و داخل آون با دمای ۱٦۰°C برای مدت ۲٤ ساعت قرار گرفت. نانو ذرات $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ برای مدت ۲ ساعت در کوره با دمای ٤۰۰°C کلسینه شد. برای سنتز FST/rGO، ۱cc آمینوپروپیل تری‌متوکسی سیلان[2] (APS)، ۲۰۰cc تولوئن و فتوکاتالیست با هم به مدت ۲٤ ساعت (در شیکر انکوباتور) مخلوط شد. سپس فتوکاتالیست را با آهنربا جدا کرده و با آب مقطر (به میزان لازم) مخلوط شد. مقدار ۰,۳ g اکسیدگرافن به محلول حاوی کاتالیست اضافه شده و pH در ۵ تنظیم شد. مخلوط به مدت ۲ ساعت در پراب اولتراسونیک قرار گرفت تا فتوکاتالیست به صفحات اکسیدگرافن متصل شود. سپس با آهن‌ربا جداسازی شده تا اکسیدگرافنی که به فتوکاتالیست متصل نشده جدا شود. مقدار ۱۰۰cc هیدرازین هیدرات ۳۵٪ داخل بورت ریخته و به آرامی به فتوکاتالیست اضافه شد و به مدت ٤ ساعت مخلوط شد تا عمل احیاء اکسیدگرافن صورت گیرد. در نهایت فتوکاتالیست چند بار با آب مقطر همراه با آهنربا شسته شده و خشک شد[8].

تعیین مشخصات فتوکاتالیست

خصوصیات ساختاری فتوکاتالیست مغناطیسی با استفاده از تکنیک های FESEM، EDS، XRD، BET، TEM، VSM، PL و DRS UV-Vis مورد ارزیابی قرار گرفت.

آزمایشات فتوکاتالیستی

در این مرحله، اثر متغیر های pH (۸-۵)، دوز کاتالیست (۰,۱-۰,۵ g/L)، غلظت پرسولفات (۱-۳ mM) و غلظت اولیه آلاینده (۱۰-۵۰ mg/L) بر فرآیند تجزیه آنتی‌بیوتیک سفیکسیم مورد بررسی قرار گرفت. بعد از آماده سازی پساب، نمونه به رآکتور (استوانه ای از جنس کوارتز با حجم ۴۰۰ mL) انتقال داده شد و پس از تنظیم pH، دوز مشخصی از کاتالیست به نمونه اضافه شده و توسط همزن مکانیکی در محیط تاریک برای مدت ۳۰ دقیقه اختلاط انجام شد تا کاتالیست به حالت تعادل جذب-واجذب برسد. بعد از این زمان، به غیر از آزمایشات مرحله اول تعیین اثر pH (بدون حضور پرسولفات)، اکسیدان پرسولفات به نمونه اضافه شد و نمونه تحت تابش UV (فیلیپس

[1] *Tetra-n-butyl* orthotitanate

[2] Aminopropyltrimethoxysilane

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

۱۱ وات) قرار گرفت تا فرآیند اکسیداسیون صورت گیرد. پس از تعیین شرایط بهینه، با هدف شبیه سازی یک نمونه پساب مقادیر مشخصی از نمک‌های سدیم از جمله نیترات سدیم ($NaNO_3$)، کلرور سدیم ($NaCl$)، سولفات سدیم (Na_2SO_4) و کربنات سدیم (Na_2CO_3) به نمونه حاوی سفیکسیم اضافه شد و بازدهی فرآیند در حذف آلاینده در حضور آنیون‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

به منظور مشخص نمودن اثر اسکاونجرها بر فرآیند FS@T/rGO/PS/UV و اثبات حضور رادیکال‌های آزاد و عوامل اکسید کننده و همچنین تعیین میزان نقش هر یک از آن‌ها در راندمان تجزیه آلاینده، از اسکاونجرهای CH_3OH، TBA، NaN_3 و KI با غلظت ۵۰mM استفاده، و تحت شرایط بهینه آزمایشات ارزیابی انجام شد.

برای تعیین میزان معدنی سازی فرآیند فتوکاتالیستی، در ۴ مرحله آزمایش بازیابی فتوکاتالیست نمونه برداشت و میزان TOC سنجش شد. بعبارتی دیگر آزمایشات معدنی سازی به موازات آزمایشات بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیست انجام شدند و در هر مرحله میزان غلظت TOC با استفاده از دستگاه TOCآنالایزر مورد سنجش قرار گرفت.

برای سنجش غلظت باقیمانده آلاینده سفیکسیم، از دستگاه HPLC مدل CECIL مجهز به دتکتور UV-VIS با ستون C18 (۴,۶*۱۰ mm) استفاده شد. این دتکتور UV این دستگاه در طول موج ۲۵۴nm تنظیم شد. فازهای متحرک مورد استفاده در این مطالعه، متانول و بافر فسفات به ترتیب با نسبت‌های ۶۰ و ۴۰ درصد حجمی بودند. میزان جریان برای فاز متحرک در دبی ۱ mL/min تنظیم شد. در هر نوبت از تزریق نمونه‌های استاندارد، مقدار ۲۰ میکرولیتر از نمونه توسط سرنگ به دستگاه تزریق شد.

پس از انجام آزمایشات به همراه موارد تکرار، جهت ارایه داده‌ها بصورت نتایج نهایی، از داده‌ها میانگین و انحراف معیار گرفته شد. به منظور رسم نمودار از نتایج بدست آمده از نرم‌افزار Excel 2019 استفاده گردید.

یافته ها

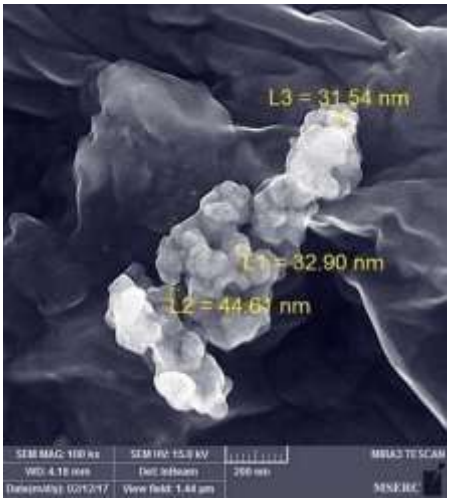
در این پژوهش پس از سنتز فتوکاتالیست نسبت به تعیین مشخصات آن اقدام گردید. به منظور تعیین مشخصات ساختاری سطح کاتالیست و مورفولوژی ، تعیین نوع فازها و ساختار کریستالی و همچنین تأیید سنتز کاتالیست، توزیع ترکیبات و عناصر، خصوصیات مغناطیسی، تعیین سطح ویژه و سایز و حجم منافذ کاتالیست و همچنین ویژگی های فتوکاتالیستی کامپوزیت از تکنیک‌های FESEM ، TEM، XRD، EDS، VSM، UV-vis DRS، PL و BET استفاده شد.

۱. نتایج FESEM

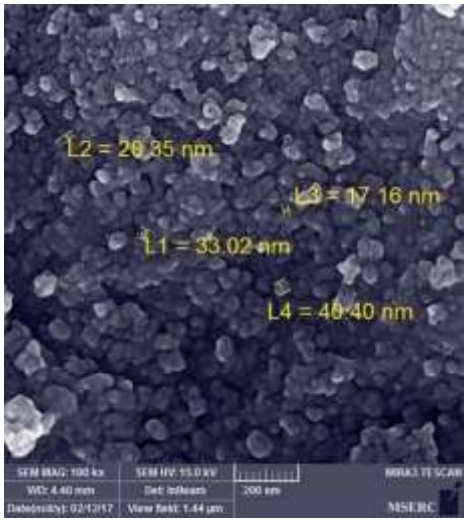
برای تعیین خصوصیاتی از قبیل شکل، اندازه و مورفولوژی ذرات کاتالیست نمونه‌های rGO، Fe_3O_4، FS@T و FS@T/rGO، با آنالیز FESEM مورد ارزیابی قرار گرفتند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی برای نمونه-های نامبرده در شکل ۱ نشان داده شده است. سایز هر یک از ذرات برای تمامی نمونه‌ها بر روی تصاویر قابل مشاهده است. تصاویر در دو بزرگنمایی ۲۰۰ و ۵۰۰ نانومتر تهیه شده‌اند. توزیع ذرات و نحوه پراکنش آن‌ها برای نمونه‌ها در تصاویر FESEMبه وضوح قابل رؤیت است. بر مبنای این آنالیز ابعاد ذرات کاتالیست نمونه‌های GO، Fe_3O_4، $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ و FS@T/rGO کمتر از ۵۰ نانومتر بود.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

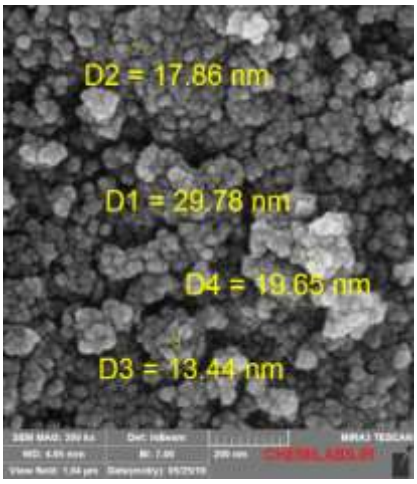
[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]



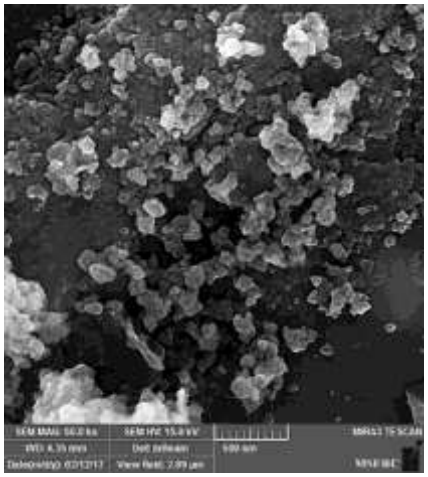
الف) تصویر FESEM اکسیدگرافن



ب) تصویر FESEM نانو ذرات اکسید آهن (Fe_3O_4)



ج) تصویر FESEM فتوکاتالیست $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$



د) تصویر FESEM فتوکاتالیست FS@T/rGO

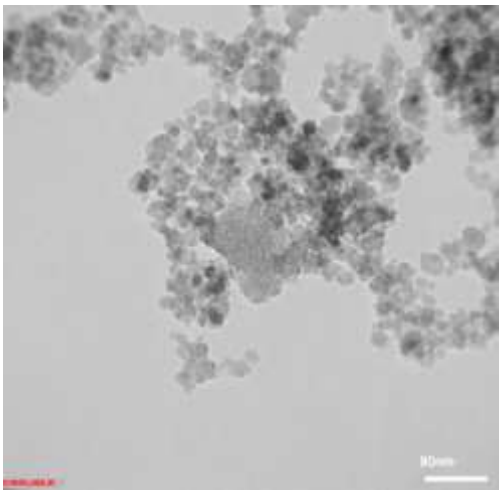
شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی اجزای مختلف کاتالیست FS@T/rGO

۲. نتایج آزمایش TEM

آنالیز TEM برای تعیین دقیق سایز و شکل ذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ و TiO_2 در نافتوکاتالیست سنتز شده انجام شد. نتایج بدست آمده در شکل ۲ در بزرگنمایی ۸۰ نانومتر نشان داده شده است. سایز ذرات کاتالیست اصلی سنتز شده کمتر از ۱۰۰ نانومتر بوده و نانو ذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ به صورت نقاط تیره و TiO_2 به صورت نقاط روشن در تصاویر قابل مشاهده هستند.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

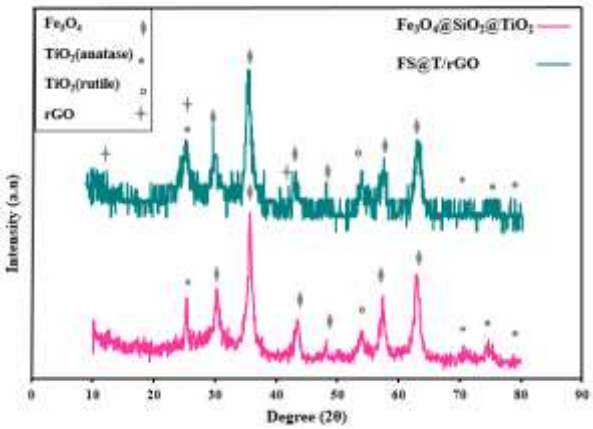
[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]



شکل ۲: تصویر **TEM** فتوکاتالیست **FS@T/rGO**

۳. نتایج XRD

ساختار کریستالی فتوکاتالیست‌های $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ و FS@T/rGO توسط آنالیز XRD در محدوده θ۲=۸۰-۱۰° مورد آنالیز قرار گرفت و نتایج آن در نمودار ۱ نشان داده شده است.



نمودار۱: طیف **XRD** فتوکاتالیست الف)**Fe3O4@SiO2@TiO2** ب)**FS@T/rGO**

پیک‌های مربوط به بخش مغناطیسی فتوکاتالیست یعنی Fe_3O_4 در زاویه θ۲ معادل ۳۰,۴۳°، ۳۵,۷۸°، ۴۳,۵۳°، ۴۸,۲۸°، ۵۷,۳۳° و ۶۲,۸۳° برای طیف (الف) و زاویه ۲θ معادل ۳۰,۱۵°، ۳۶,۰۵°، ۴۳,۲۵°، ۶۵,۴°، ۵۷,۴۸° و ۶۳,۵۵° برای طیف (ب) قراردارند. با بررسی طیف XRD مربوط به Fe_3O_4 در سایر منابع، وجود پیک در این زوایا شکل‌گیری مناسب Fe_3O_4 را مطابق با کارت استاندارد (JCPDS No. 19-0629) تأیید می‌کند. پیک‌های TiO_2 در زاویه θ۲ در هر دو

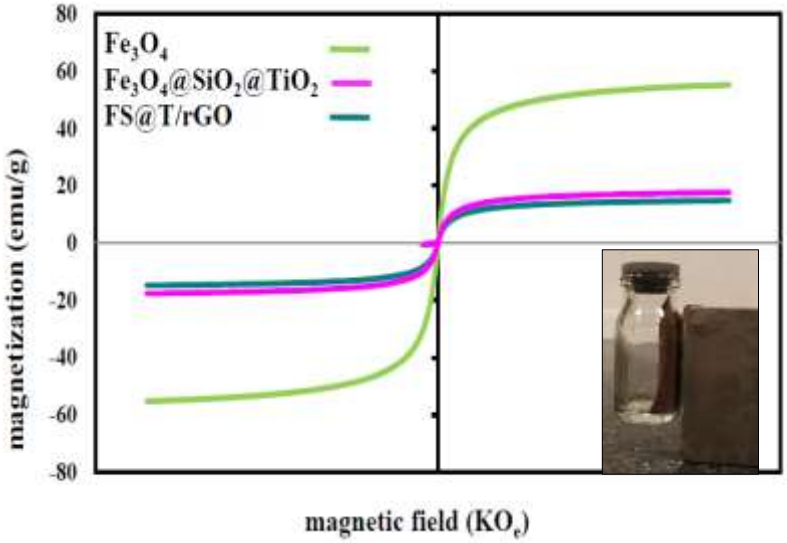
[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

منحنی برابر با °۲۵,۴۳، °۵۴,۱۸، °۷۱,۱۳، °۷۵,۳۸، °۷۸,۵ قرار دارند. مقایسه پیک‌های TiO_2 در طیف XRD با کارت‌های استاندارد (JCPDS No. 21-1272) به منظور تعیین نوع فاز آناتاز و روتایل نشان داد که پیک‌ها به جز در زاویه θ۲ معادل °۵۴,۱۸ که از نوع فاز روتایل است، بقیه از نوع آناتاز هستند. پیک‌های مربوط به اکسیدگرافن در زاویه θ۲ برابر با °۱۳,۵۵، °۲۵,۳ و °۴۲,۴ قابل مشاهده است. پیک اصلی rGO در زاویه °۲۵,۳ ظاهر شده است که با زاویه TiO_2 همپوشانی دارد[۸،۱۰،۱۱].

٤. نتایج VSM

به منظور ارزیابی مشخصات مغناطیسی کاتالیست‌ها آنالیز VSMبرای نمونه‌های Fe_3O_4، $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ و FS@T/rGO انجام گرفت. نتایج آنالیز VSM و حلقه‌های هیسترزیس مغناطیسی مربوط به هر سه نمونه در نمودار ۲ نشان داده شده است. بر مبنای این آنالیز ماکزیمم مغناطش اشباع برای Fe_3O_4، FS@T و FS@T/rGO به ترتیب برابر با ۵۵,۱۹۱ emu/g، ۱۷,۶۳ emu/g و ۱۴,۸۲ emu/g بوده است. در تصویر نحوه و عملکرد جداسازی کاتالیست سنتز شده با قرار دادن یک آهنربا در مجاورت نمونه نشان داده شده است. مشاهده می شود که کاتالیست به طور کامل و یکنواخت جدا و به طرف آهنربا جذب شده که نشان می دهد کاتالیست از خاصیت مغناطیسی بالایی برخوردار بوده و به راحتی از فاز مایع یا محلول قابل جداسازی است.



نمودار ۲: نتایج آزمون **VSM** فتوکاتالیست در مراحل مختلف سنتز

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

۵. آزمایشات بهینه سازی در فرآیند FS@T/rGO/PS/UV

تأثیر pH بر تجزیه سفیکسیم در فرآیند فتوکاتالیستی

نمودار ۳، تجزیه آلاینده سفیکسیم در فرآیند فتوکاتالیستی بدون حضور پرسولفات در محدوده ۵-۸ = pH را نشان می‌دهد. همانطور که در نمودار نشان داده شده است با افزایش pH از ۵ به ۸ راندمان تجزیه آلاینده به ترتیب از ۵۳,۱ به ۲۱,۱٪ کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج بدست آمده مشخص گردید که ماکزیمم حذف آلاینده در pH برابر ۵ اتفاق افتاده است، بنابراین این pH=۵ به عنوان مقدار بهینه آن انتخاب شد. اثر pH بر روی تجزیه سفیکسیم در حضور پرسولفات (۲mM) در فرآیند فتوکاتالیست نیز مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که تحت این فرآیند، آلاینده سفیکسیم در محدوده pH=۵-۸ بعد از ۳۰ دقیقه اکسیداسیون با راندمان >۹۸٪ تجزیه می شود؛ که نشان می‌دهد فرآیند FS@T/rGO/PS/UV متأثر از pH محلول نیست و در یک محدوده گسترده عملکرد بسیار خوبی دارد. بنابراین با توجه به pH آب‌های طبیعی و همچنین عدم مصرف اسید و باز، pH=۶,۵-۷ (خنثی یا نزدیک به خنثی) به عنوان مقدار بهینه pH انتخاب و مبنای آزمایشات بعدی قرارگرفت.

تأثیر دوز کاتالیست بر تجزیه سفیکسیم در فرآیند فتوکاتالیستی

نمودار ٤ تأثیر دوزهای مختلف کاتالیست بر عملکرد فرآیند FS@T/rGO/PS/UV در حذف سفیکسیم در محدوده ۰,۰۵ تا ۰,۵ گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. باتوجه به نمودار، مشخص می‌شود که تمام دوزهای فتوکاتالیست ، سفیکسیم را در زمان‌های مختلف با راندمان ۹۸٪ تجزیه کرده‌اند. با بررسی تأثیر دوز کاتالیست بر عملکرد فرآیند در حذف آلاینده در زمان ۱۵ دقیقه، مشخص گردید که عملکرد سیستم متأثر از مقادیر مختلف دوز کاتالیست است؛ به صورتی که راندمان تجزیه آلاینده با افزایش دوز کاتالیست تا مقدار معینی، افزایش یافته است. نتایج نشان داد که راندمان تجزیه سفیکسیم با افزایش دوز کاتالیست از ۰,۰۵ به ۰,۱ گرم بر لیتر، از ۷۵,۳ به >۹۸ درصد افزایش یافته است. از سوی دیگر با افزایش دوز کاتالیست، راندمان تجزیه آلاینده روند کاهشی داشت؛ به صورتی که با افزایش دوز کاتالیست از ۰,۱ به ۰,۵ گرم بر لیتر، راندمان حذف سفیکسیم از > ۹۸ به ۸۳,۳ درصد کاهش یافته است. بر مبنای نتایج بدست آمده دوز بهینه برای فتوکاتالیست برابر با ۰,۱ g/L برای ادامه آزمایشات تجزیه سفیکسیم انتخاب شد.

تأثیر غلظت پرسولفات بر تجزیه سفیکسیم در فرآیند فتوکاتالیستی

نمودار ۵ نتایج تأثیر غلظت پرسولفات در محدوده ۰,۵ تا ٤ میلی مولار بر تجزیه آلاینده توسط فرآیند FS@T/rGO/PS/UV را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار مشخص است که همه غلظت‌های مورد استفاده در زمان‌های متفاوتی باعث حذف آلاینده با راندمان >۹۸ درصد شدند. پرسولفات با غلظت‌های ۰,۵، ۱، ۲، ۳ و٤ میلی‌مولار به ترتیب در زمان‌های ۹۰، ۳۰، ۱۵ و۱۰ دقیقه، غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر سفیکسیم را با راندمان >۹۸٪ حذف کرده است. با بررسی نتایج آزمایشات در زمان ۱۰ دقیقه، مشاهده گردید که بازدهی فرآیند در تجزیه آلاینده با افزایش غلظت پرسولفات بهبود یافته

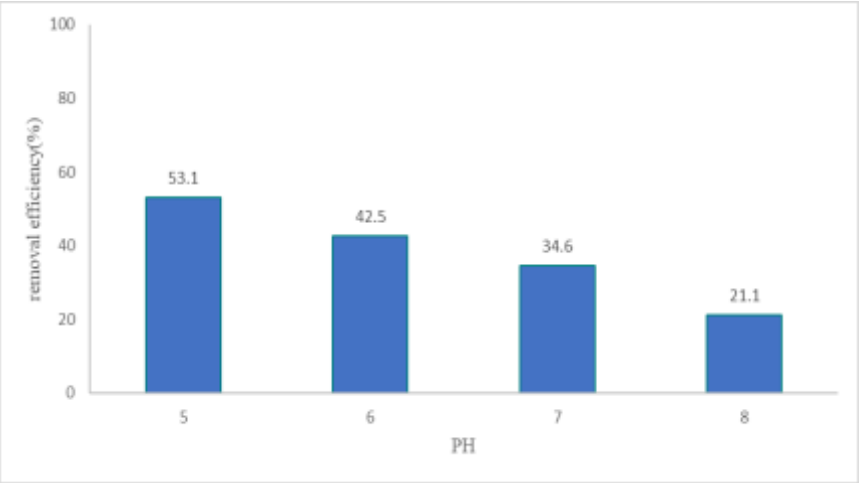
[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

است؛ به صورتی که با افزایش غلظت پرسولفات از ۰,۵ به ۳ میلی مولار، راندمان تجزیه سفیکسیم از ٤١,٩٧ به >۹۸ درصد افزایش یافته است. لازم به ذکر است که افزایش غلظت پرسولفات از ۳ به ٤ میلی مولار، تأثیری بر روند فرآیند نداشته و سفیکسیم با راندمان >۹۸ درصد تجزیه شده است. بر اساس نتایج بدست آمده و به منظور کاهش مصرف پرسولفات (نسبت به غلظت‌های ۳ و ٤ میلی مولار) و همچنین کاهش زمان واکنش (نسبت به غلظت‌های ۰,۵ و ۱ میلی مولار)، غلظت بهینه پرسولفات برای ادامه آزمایشات برابر با ۲ mM در نظر گرفته شد.

تـأثیر غلظـت آلـاینـده بر تجزیه سـفیکسـیم در فرآیند فتوکاتالیستی

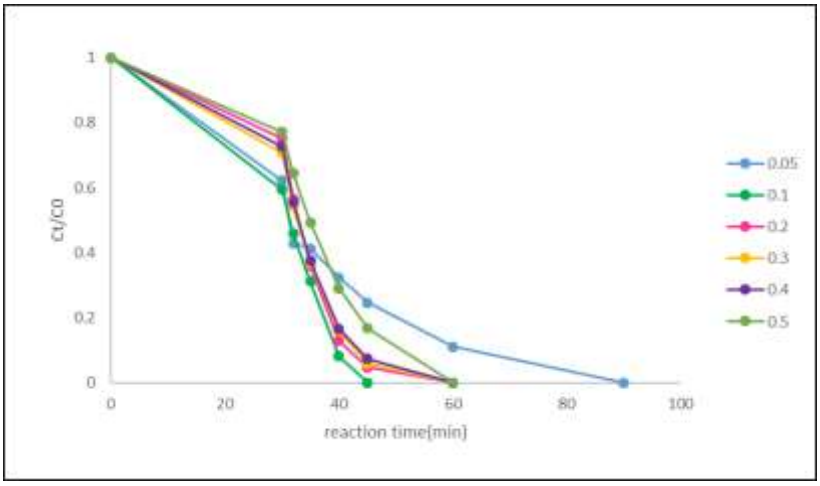
نمودار ٦، تأثیرغلظت اولیه آلاینده را در محدوده ۵۰-۱۰ میلی گرم بر لیتر بر عملکرد فرآیند FS@T/rGO/PS/UV در تجزیه سفیکسیم را نشان می‌دهد. بر مبنای نتایج بدست آمده در زمان ۱۰ دقیقه، مشاهده شد که راندمان تجزیه سفیکسیم با افزایش غلظت آلاینده از ۱۰ به ۵۰ میلی گرم در لیتر، از >۹۸ به ۵۸,۵۲ درصد کاهش یافته است. نتایج نشان دادند که افزایش غلظت اولیه سفیکسیم تأثیر نامطلوبی بر عملکرد فرآیند FS@T/rGO/PS/UV داشته است به صورتی که با افزایش غلظت اولیه آلاینده بازدهی کاهش می‌یابد.



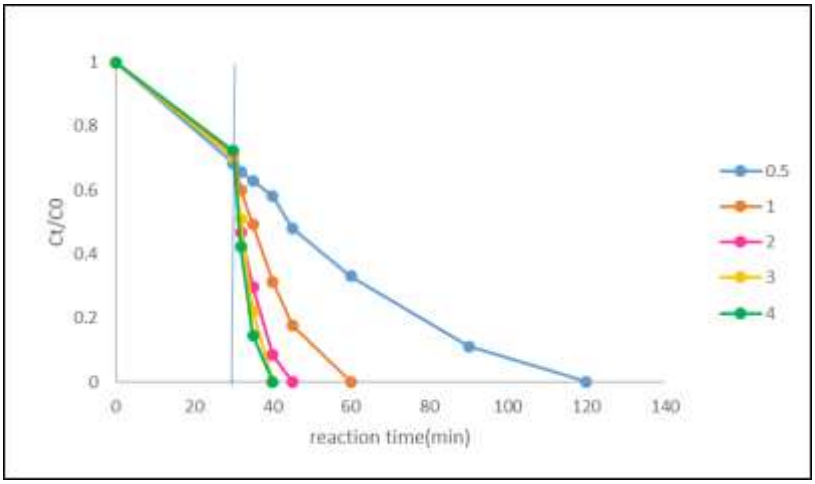
نمودار ۳: تأثیر **pH** بر تجزیه سفیکسیم در فرآیند فتوکاتالیستی **(mg/L** ٤۰= سفیکسیم، دوز فتوکاتالیست= **g/L** ۰,۳، زمان= ۱۸۰دقیقه**)**

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]



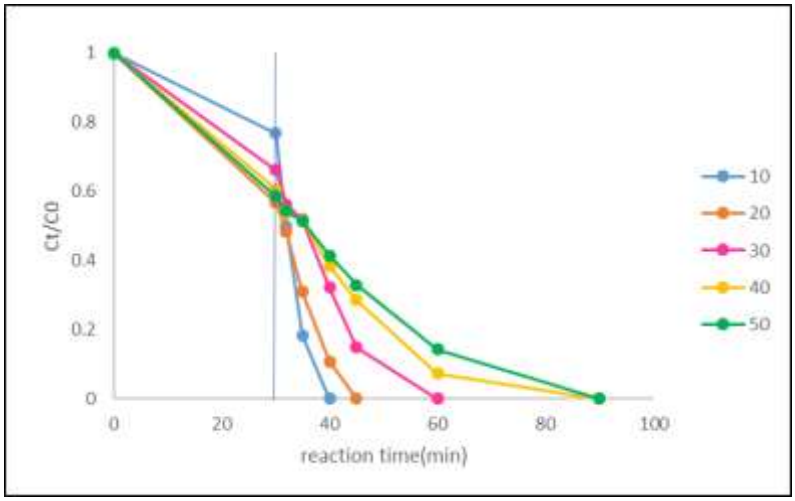
نمودار٤: تأثیر دوز فتوکاتالیست بر تجزیه سفیکسیم در فرآیند فتوکاتالیستی (pH = ٦,٥-٧ ، PS= ٢ mM = سفیکسیم و ٢٠mg/L)



نمودار ٥: تأثیر غلظت پرسولفات بر تجزیه سفیکسیم در فرآیند فتوکاتالیستی (pH = ٦/٥-٧ ، ٢٠mg/L = سفیکسیم و دوز فتوکاتالیست= ٠,١g/L)

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]



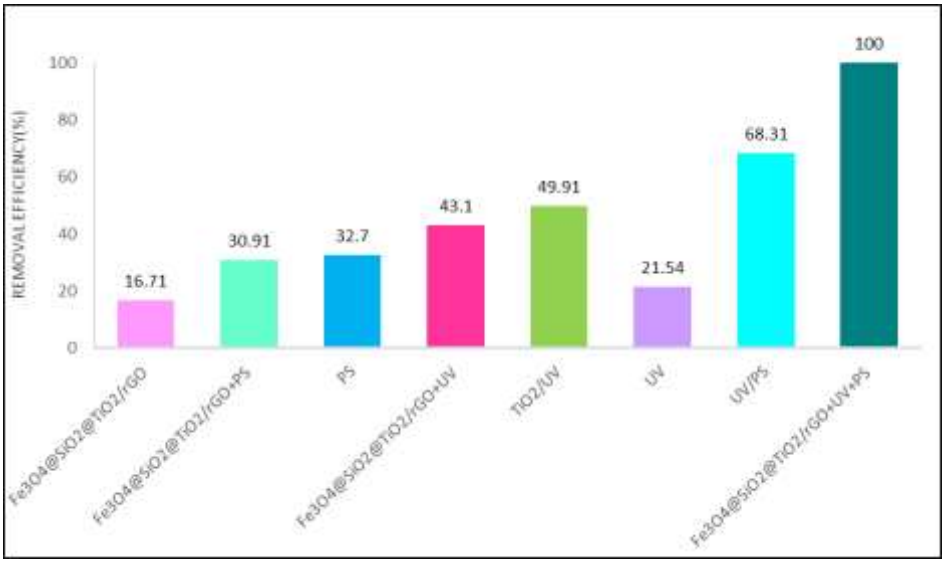
نمودار ٦: تأثیر غلظت آلاینده بر تجزیه سفیکسیم در فرآیند فتوکاتالیستی (pH = ٦,٥-٧ ، ٢mM = PS و دوز فتوکاتالیست= ٠,١ g/L)

بررسی عملکرد فرآیندهای مختلف در حذف سفیکسیم(آزمایشات کنترلی)

در این مرحله عملکرد فرآیندهای مختلف (مجزا و تلفیقی) در حذف آنتی‌بیوتیک سفیکسیم تحت شرایط بهره‌برداری یکسان مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج در نمودار ٧ نشان داده شده است. با توجه به نمودار مشاهده گردید که سفیکسیم توسط فرآیندهای UV و PS/UV به ترتیب با راندمان ٢١,٥٤ و ٦٨,٣١ درصد تجزیه شده است. در فرآیند TiO_2/UV که یک فرآیند فتوکاتالیستی متداول است؛ سفیکسیم با راندمان ٤٩,٩ درصد حذف شده است. سفیکسیم با استفاده از تلفیق کاتالیست به همراه PS با راندمان ٣٠,٩١ درصد حذف شده است؛ در حالیکه کاتالیست به همراه UV عملکرد نسبتاً بهتری را نشان داده و بازدهی فرآیند به ٤٣,١ درصد افزایش یافته است. با توجه به نتایج بدست آمده مشخص شد که کمترین و بیشترین راندمان حذف به ترتیب مربوط به فرآیند FS@T/rGO با ١٦,٧١ درصد و فرآیند اصلی با >٩٨ درصد حذف می‌باشد.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

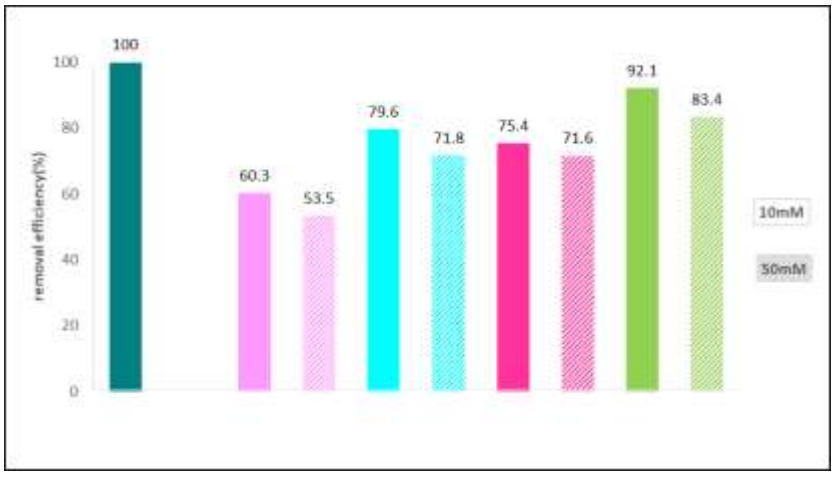
[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]



نمودار ۷: تأثیر فرآیندهای مختلف بر تجزیه سفیکسیم (**pH** = ۶٫۵-۷ ، **PS** = ۲**mM** ، ۵۰**mg/L** = سفیکسیم و دوز فتوکاتالیست= **g/L** ۰٫۱)

تأثیر یون های مداخله گر بر تجزیه سفیکسیم در فرآیند FS@T/RGO/PS/UV

در این مرحله، اثرحضور آنیون‌های کربنات CO_3^{2-}، سولفات SO_4^{2-}،نیترات NO_3^- و کلراید Cl^- در دو غلظت ۱۰mM و ۵۰mM بر عملکرد فرآیند FS@T/rGO/PS/UV در حذف سفیکسیم تحت شرایط بهینه مورد بررسی قرارگرفت و با شرایط عدم حضور یون‌های مداخله‌گر مقایسه گردید. نتایج آزمایش در نمودار ۸ نشان داده شده است. مشاهده شد که عملکرد فرآیند FS@T/rGO/PS/UV در حذف سفیکسیم در حضور آنیون‌ها به عنوان عوامل مداخله‌گر کاهش یافته است. آنیون کلراید در هر دو غلظت ۱۰ و ۵۰ میلی مولار بیشترین اثر منفی را بر بازدهی فرآیند FS@T/rGO/PS/UV در حذف سفیکسیم داشته است. آنیون‌های کربنات (۱۰ mM) و سولفات (۵۰ mM) کمترین تأثیر را بر فرآیند FS@T/rGO/PS/UV در حذف سفیکسیم داشته‌اند.



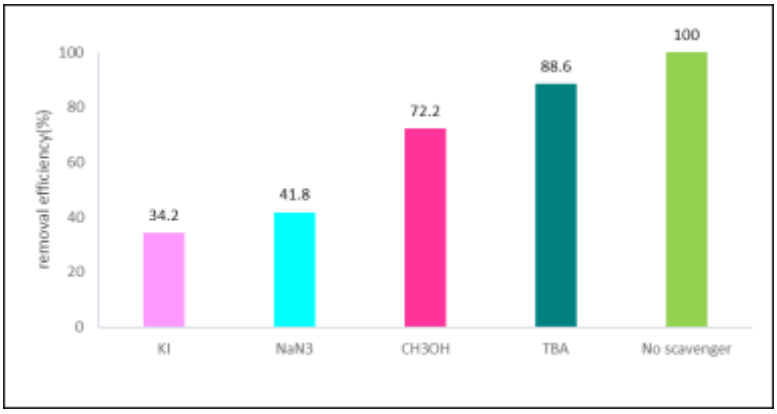
نمودار۸: تأثیر غلظت یون‌های مداخله‌گر بر تجزیه سفیکسیم (**pH** = ۶٫۵-۷ ، **PS** = ۲**mM** ، ۵۰**mg/L** = سفیکسیم و دوز فتوکاتالیست= **g/L** ۰٫۱)

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

تأثیر حضور اسکاونجرها بر تجزیه سفیکسیم در فرآیند FS@T/rGO/PS/UV

در این مرحله، اثرحضور اسکاونجرهای TBA، NaN_3، KI و CH_3OH در غلظت ۵۰mM بر عملکرد فرآیند FS@T/rGO/PS/UV در حذف سفیکسیم تحت شرایط بهینه مورد بررسی قرارگرفت و با شرایط عدم حضور اسکاونجر مقایسه شد. مشاهده شد که بیشترین و کمترین اثر اسکاونجرها بر حذف آلاینده به ترتیب مربوط به KI و TBA با راندمان ۳۴,۲٪ و ۸۸,۶٪ بوده است.



نمودار ۹: تأثیر اسکاونجرها بر تجزیه سفیکسیم (pH = ۶,۵-۷ ، PS = ۲mM ، ۵۰mg/L = سفیکسیم و دوز فتوکاتالیست= g/L ۰,۱)

بازیابی و استفاده مجدد از فتوکاتالیست

در این مرحله، عملکرد فتوکاتالیست در چهار مرحله متوالی همراه با بازیابی آن بر عملکرد فرآیند FS@T/rGO/PS/UV در حذف آنتی‌بیوتیک سفیکسیم و تحت شرایط بهینه بدست آمده مورد سنجش قرارگرفت. با توجه به نتایج آزمایش در نمودار ۱۰، مشاهده گردید که بازدهی فرآیندFS@T/rGO/PS/UV در حذف سفیکسیم بعد از ٤ بار استفاده مجدد از کاتالیست کاهش یافته است. به صورتی که راندمان حذف سفیکسیم از >۹۸ درصد در چرخه اول به ترتیب به ۸٦,۵ درصد در چرخه دوم، ۷۷,٤ درصد در چرخه سوم و ۷۰,۱ درصد در چرخه چهارم کاهش یافته است.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

نمودار ۱۰: بازیابی و استفاده مجدد از فتوکاتالیست برای تجزیه سفیکسیم (**pH** = ٦,٥-٧ ، **PS** = ٢**mM** ، ٥٠**mg/L** = سفیکسیم و دوز فتوکاتالیست= **g/L** ٠,١)

به منظور تعیین میزان معدنی سازی سفیکسیم در فرآیند فتوکاتالیستی FS@T/rGO/PS/UV آزمایشات معدنی سازی به موازات تست های بازیابی کاتالیست برای ٤ چرخه بررسی شدند؛ و درصد حذف TOC مورد سنجش قرارگرفت. نتایج نشان داد که راندمان معدنی سازی سفیکسیم در چهار مرحله تغییر زیادی نداشت؛ بطوری که در اولین مرحله استفاده از فتوکاتالیست، راندمان معدنی سازی برابر با ٥٥,٧ درصد و در مرحله چهارم برابر با ٤٢,٧ درصد بدست آمد.

بحث

۱. مشخصات کاتالیست سنتز شده

نتایج آنالیز FE-SEM نشان داد که اکسیدگرافن با ساختار ورقه‌ای با موفقیت سنتز شده است. ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 که هسته مرکزی فتوکاتالیست را تشکیل می‌دهد، در ابعاد ناهمگن بوده و تراکم و انباشتگی این ذرات ذرات فتوکاتالیست $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ دارای ساختار نسبتاً کروی و در اندازه‌های ناهمگن بوده و در برخی قسمت‌ها حالت متراکم دارند. TiO_2 بصورت نقاط سفید رنگ در ساختار کاتالیست قابل مشاهده است. حضور و توزیع پراکنده ذرات سفید رنگ TiO_2 و ذرات خاکستری رنگ Fe_3O_4 برروی صفحات اکسیدگرافن احیاء شده در ساختار کاتالیست نهایی مشاهده می‌شود. حضور اکسیدگرافن احیاء شده در این فرآیند به عنوان بستری جهت توزیع یکنواخت کاتالیست موجب کاهش خاصیت انباشتگی نانو ذرات TiO_2 و Fe_3O_4 شد که نهایتاً این امر به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم منجر به افزایش فعالیت کاتالیستی کامپوزیت اصلی در فرآیند می‌شود.

نتایج آنالیز TEM نشان داد که سایز ذرات کاتالیست اصلی سنتز شده کمتر از ۱۰۰ نانومتر بوده و این نانوذرات ($Fe_3O_4@SiO_2$ (نقاط تیره)) و (TiO_2 (نقاط روشن)) بصورت یکنواختی پراکنده شده‌اند که با نتایج بدست آمده از آنالیز FESEM تطابق دارد. همچنین در این آنالیز، حضور هسته‌های با رنگ تیره ($Fe_3O_4@SiO_2$) در مرکز ذرات با رنگ روشن (TiO_2) مشاهده می‌شود که بیانگر و تأییدکننده سنتز موفقیت آمیز ساختار پوسته-هسته است.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

نتایج آنالیز XRD نشان داد که پیک های مربوط به نانوذرات Fe_3O_4، TiO_2 و اکسیدگرافن با کارت استاندارد مربوط به هر یک از آن‌ها همخوانی دارد؛ که ساختار کریستالی، خلوص بالا و تثبیت موفقیت آمیز کاتالیست‌های سنتز شده در این پژوهش را تایید می‌نماید. همچنین، از آنجایی که همه پیک-های متعلق به ذرات و بدون تغییرات اساسی در ساختار آن‌ها، در الگوی پراکنش کاتالیست اصلی نمایه شده‌اند تایید می‌کند که ساختار کریستالی و تثبیت نانوکاتالیست $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ بر روی اکسیدگرافن احیاء شده موفقیت آمیز بوده است.

طبق نتایج آنالیز VSM مغناطش اشباع برای نانوذرات خالص Fe_3O_4، emu/g ۵۵/۱۹۱ بوده است که بعد از لایه-گذاری TiO_2 بر روی اکسید آهن، اشباع مغناطیسی به emu/g ۱۷/۶۳ کاهش یافته است. همچنین، ماکزیمم مغناطش اشباع در کاتالیست اصلی با تثبیت $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ بر روی اکسیدگرافن احیاء شده به emu/g ۱٤/۸۲ کاهش یافت. این کاهش در مقادیر مغناطش اشباع می‌تواند به دلیل حضور ترکیبات غیر مغناطیسی مانند SiO_2، TiO_2 و rGO در ساختار کاتالیست سنتز شده باشد. اما با این حال، همانگونه که در شکل مشاهده می‌شود کاتالیست سنتز شده رفتار مغناطیسی بسیار مطلوبی در مجاورت یک آهنربای خارجی داشته و به سرعت در زمان کمتر از یک دقیقه از فاز محلول جداسازی می‌شود. با توجه به نتایج حاصل، کاتالیست FS@T/rGO به دلیل خاصیت مغناطیسی مناسب، جداسازی ساده و سریع کاتالیست از محلول آبی و صرفه جویی در مصرف کاتالیست، می تواند به عنوان یک روش جایگزین و مقرون به صرفه مورد استفاده قرار گیرد.

۲. آزمایشات بهینه سازی در فرآیند FS@T/rGO/PS/UV

اثر PH

مقدار pH محلول در راندمان حذف فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی نقش بسزایی دارد. pH می‌تواند بر بار سطحی کاتالیست با توجه به pH_{PZC} آن، میزان یونیزاسیون آلاینده با توجه به pKa ترکیب و محصولات جانبی حاصل از تجزیه آن و قدرت اکسیداسیون حفره‌های تولید شده در فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی، اثر بگذارد. همچنین با تأثیر بر موازنه تجزیه مولکول آب می‌تواند در تولید رادیکال هیدروکسیل نقش داشته باشد. بار سطحی کاتالیست‌ها بصورت منفی و یا مثبت بوده که به گروه‌های عاملی سطحی و اجزای تشکیل دهنده آن بستگی دارد. مطالعات گوناگون نشان داد که سرعت اکسیداسیون پیشرفته متأثر از pH بوده و در واقع به برهمکنش الکترواستاتیک بین سطح کاتالیست و آلاینده بستگی دارد[۱۲،۱۳]. بر اساس نتیجه بدست آمده مشخص گردید که pH بهینه برای حذف آلاینده سفیکسیم در فرآیند فتوکاتالیستی FS@T/rGO/UV برابر با ۵ است. کاهش راندمان تجزیه به علت ساختار آنیونی آلاینده سفیکسیم در pH>۲,۵۵ و همچنین pH_{PZC} کاتالیست سنتز شده است. در این مطالعه، مقدار pH_{PZC} (با توجه به نمودار ٤-۹) برای فتوکاتالیست سنتز شده برابر با ٦,۳۵ بدست آمد. بنابر این سطح فتوکاتالیست در pH<٦,۳۵ دارای بار مثبت (رابطه ۵-۱)، در pH>٦,۳۵ دارای بار منفی (رابطه ۵-۲) و در pH=٦,۳۵ دارای بار خنثی است. مقدار pK_a سفیکسیم برابر ۲,۵۵ بوده و در pH<۲,۵۵ ساختاری کاتیونی، و در pH>۲,۵۵ ساختار آنیونی دارد[۱٤].

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

لازم به ذکر است که در این مطالعه اثر pH بر تجزیه سفیکسیم توسط فرآیند فتوکاتالیستی در حضور پرسولفات نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که فرآیند تحت تأثیر تغییرات pH نیست. مهم‌ترین علت تأثیر تغییرات pH محیط بر تخریب ترکیبات آلی در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، نوع و میزان رادیکال تولید شده در این فرآیند است. در سال-های اخیر رادیکال سولفات به دلیل پتانسیل ردوکس بالاتر (۳,۱-۲,۶۵ الکترون ولت) از رادیکال هیدروکسیل (۲,۷-۱,۸ الکترون ولت) و همچنین ماندگاری بیشتر، مورد توجه قرار گرفته است (نیمه عمر رادیکال سولفات =۳۰-۴۰μs، نیمه عمر رادیکال هیدروکسیل≤۱μs). انتخاب نوع رادیکال تولید شده در فرآیند فعال سازی پرسولفات به pH محلول بستگی دارد؛ بطوری که در شرایط اسیدی رادیکال سولفات تولید می‌شود. در محیط‌های قلیایی، رادیکال سولفات با یون‌های هیدروکسیل و یا مولکول آب وارد واکنش شده و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شود که دارای پتانسیل اکسیداسیون-احیاء ۲,۸-۲,۷ الکترون ولت است. همچنین در محیط‌های قلیایی، رادیکال هیدروکسیل تولید شده به عنوان رباینده رادیکال عمل نموده و واکنش آن با رادیکال پرسولفات منجر به تشکیل آنیون پرسولفات شده که این آنیون می‌تواند با رادیکال‌های فعال در یک سیستم واکنش داده و از طریق از بین بردن آن‌ها باعث کاهش راندمان حذف آلاینده شود[۱۴].

در مطالعه Zhou و همکاران اکسیداسیون آنتی بیوتیک مترونیدازول توسط پرسولفات فعال شده با حرارت (TAP)[۳] را مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در pHهای اسیدی و قلیایی، راندمان حذف تقریباً یکسان است. گزارش کردند که سفیکسیم توسط فرآیند TAP در طیف گسترده‌ای از pH اکسید می‌شود که با مطالعه حاضر همخوانی دارد و برای کاربردهای مهندسی از اهمیت بالایی برخوردار است[۱۵].

اثر دوز کاتالیست

میزان دوز کاتالیست یکی از پارامترهای مهم در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بوده که با تأمین سطح لازم برای جذب و همچنین تولید جفت الکترون-حفره بر روند واکنش اثر می-گذارد[۱۶]. نتایج نشان دهنده تجزیه سفیکسیم با راندمان >۹۸٪ توسط دوزهای مختلف کاتالیست در زمان‌های متفاوت است. افزایش راندمان تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی از جمله آنتی‌بیوتیک‌ها به عواملی مانند سایت‌های فعال و میزان قابلیت جذب فوتون در سطح کاتالیست سنتز شده بستگی دارد. با افزایش دوز کاتالیست، تعداد سایت‌های فعال و میزان جذب نور افزایش یافته که باعث تولید بیشتر حاملین بار (جفت الکترون-حفره)، و در نهایت جذب و تجزیه آلاینده می‌شود. همچنین با افزایش سایت‌های فعال، تجزیه مولکول‌های اکسنده مانند پرسولفات نیز بیشتر شده که منجر به تولید بیشتر رادیکال-های فعال (سولفات) می‌گردد. از سوی دیگر غلظت بالای کاتالیست در محلول می‌تواند باعث پراکندگی نور و کاهش تولید حاملین بار در اثر کاهش فعال سازی سطح کاتالیست شود. همچنین تجمع ذرات کاتالیست باعث ایجاد کدورت شده که منجر به کاهش عمق نفوذ نور و در نهایت کاهش فعال سازی اکسیدانت و تولید رادیکال فعال آن می‌شود. از سوی دیگر کاهش راندمان تجزیه آلاینده می‌تواند به دلیل تراکم و انباشتگی کاتالیست در اثر افزایش غلظت آن باشد که باعث

[3] thermally activated persulfate

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

کاهش سطح قابل دسترس برای جذب آلاینده و اکسیدانت می-شود. همچنین با افزایش دوز کاتالیست، تولید رادیکال‌های فعال مانند رادیکال سولفات نیز افزایش یافته که تولید بیش از اندازه آن‌ها باعث تولید آنیون سولفات (واکنش بین رادیکال‌ها) با پتانسیل اکسیدکنندگی کمتر می‌شود[۱۷،۱۸].

Rashid و همکاران اثر دوز کاتالیست در محدوده g/L ۱-۰,۲۵ بر تجزیه فتوکاتالیستی ۲-کلروفنل توسط فرآیند $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که افزایش دوز کاتالیست از ۰,۲۵ به ۰,۵ گرم در لیتر باعث افزایش راندمان تجزیه آلاینده شده است. افزایش راندمان تجزیه آلاینده را به افزایش سایت‌های فعال کاتالیست نسبت دادند که باعث جذب بیشتر آلاینده و در نتیجه حذف آن می‌شود. از طرفی با افزایش دوز کاتالیست به g/L ۱، راندمان تجزیه کاهش یافت. این نتیجه می‌تواند به علت تراکم و انباشتگی کاتالیست بوده که نفوذ نور به محلول را محدود می‌نماید. در این مطالعه دوز بهینه کاتالیست را g/L ۰,۵ در نظر گرفتند[۱۲].

اثر غلظت پرسولفات

در این مطالعه پرسولفات تحت عوامل مختلفی (UV، TiO_2، rGO و Fe_3O_4) می‌تواند فعال شده (فعال سازی هیبریدی) و با تولید رادیکال سولفات آلاینده سفیکسیم را تجزیه نماید. همچنین پرسولفات قابلیت تولید رادیکال هیدروکسیل را داشته که در تجزیه سفیکسیم نقش بسزایی دارد. پرسولفات طی واکنش‌های زنجیره ای تجزیه شده و تولید رادیکال سولفات (فعال سازی پرسولفات توسط یون‌های آهن، UV، TiO_2 و اکسیدگرافن) و هیدروکسیل می‌نماید و در نهایت منجر به تجزیه سفیکسیم می‌گردد.

یکی از عوامل تأثیرگذار بر فرآیند AOP، نوع و غلظت ماده اکسیدکننده است. افزایش غلظت ماده اکسید کننده مانند پرسولفات تا مقدار معینی سرعت واکنش را افزایش می‌دهد. بطوری که با افزایش غلظت اکسیدانت، تولید رادیکال سولفات برای تجزیه آلاینده افزایش یافته و باعث ارتقاء عملکرد سیستم می‌شود. از طرفی با افزایش دوزهای بیشتر پرسولفات، رادیکال-های سولفات بیشتری تولید شده که می‌توانند به عنوان اسکاونجر رادیکال عمل نموده و کارایی فرآیند را کاهش دهند. علت کاهش و افزایش عملکرد فرآیند را می‌توان در رفتار دوگانه پرسولفات در غلظت‌های مختلف جستجو کرد. پرسولفات نه تنها با تولید رادیکال سولفات باعث تجزیه آلاینده می‌شود، بلکه توانایی تولید رادیکال هیدروکسیل از طریق واکنش مستقیم با آب را دارد. بنابر این افزایش رادیکال‌های آزاد باعث ارتقاء فرآیند در تجزیه آلاینده می‌شوند.

در غلظت‌های بالا، پرسولفات به یک عامل جذب و مصرف رادیکال‌های آزاد تبدیل می‌شود. علاوه بر این، رادیکال‌های تولید شده می‌توانند با پرسولفات واکنش داده و با اشباع رادیکال‌های سولفات، راندمان فرآیند کاهش می‌یابد[۱۹،۲۰].

Monteagudo و همکاران اثر غلظت پرسولفات (۶۰۰-۳۰۰mg/L) بر تجزیه داروی آنتی‌پیرین توسط فرآیند TiO_2/rGO/PS تحت تابش UV-A را مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج نشان دهنده افزایش راندمان تجزیه همراه با افزایش غلظت پرسولفات تا حد معینی (۴۵۰-۳۰۰mg/L) بود. نتیجه بدست آمده می‌تواند به دلیل تولید رادیکال سولفات از طریق فتولیز، فعال سازی حرارتی و یا واکنش با الکترون‌های باند هدایت TiO_2 باشد. از طرفی با افزایش غلظت پرسولفات (۶۰۰-۴۵۰mg/L)، بازدهی فرآیند کاهش یافت. همچنین

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

دوزهای بالاتر پرسولفات با جذب بیشتر فوتون‌ها و کاهش انتقال نور به سطح کاتالیست، فعالیت کاتالیستی TiO_2 را کاهش می‌دهد[۲۱].

اثر غلظت اولیه سفیکسیم

میزان تجزیه فتوکاتالیستی تا حد زیادی تحت تأثیر غلظت اولیه آلاینده قرار دارد. نتایج نشان دهنده حذف آلاینده با راندمان >۹۸٪ در همه غلظت‌ها و در زمان‌های متفاوت است. نتایج بدست آمده را می‌توان به ثابت بودن میزان رادیکال‌های هیدروکسیل و پرسولفات تولید شده در طی واکنش با توجه به مقادیر بهینه کاتالیست و پرسولفات نسبت داد. در غلظت‌های پایین آلاینده، میزان رادیکال‌های موجود در محلول نقش مؤثری در عملکرد سیستم دارد. بطوری که مولکول‌های سفیکسیم در معرض رادیکال‌های بیشتری بوده و سریع‌تر تجزیه می‌شوند. در غلظت‌های بالاتر سطح قابل دسترس برای جذب آلاینده و اکسیدانت نقش مؤثری بر روند اکسیداسیون دارد. با افزایش غلظت و تعداد مولکول‌های سفیکسیم، به دلیل رقابت بین مولکول‌های آلاینده زمان بیشتری برای واکنش بین آلاینده و رادیکال‌ها مورد نیاز است. از طرفی در حین تجزیه سفیکسیم محصولات جانبی تشکیل می‌شوند که در واکنش با رادیکال‌های موجود، با آلاینده سفیکسیم رقابت می‌کنند. همچنین مولکول-های سفیکسیم و محصولات جانبی حاصل از تجزیه آن با اشباع سایت‌های فعال کاتالیست و جذب اشعه UV و با محدود کردن جذب اشعه توسط پرسولفات و سطح کاتالیست، تولید رادیکال‌های فعال را کاهش می‌دهند. بنابراین با افزایش غلظت سفیکسیم در محلول، تنها تعداد مشخصی از آن با رادیکال‌های موجود وارد واکنش شده و تجزیه می‌شوند، و سایر مولکول-های سفیکسیم در محلول بدون تغییر باقی خواهند ماند[۸،۲۲،۲۳].

Sui و همکاران تجزیه سیپروفلوکساسین (CF) را توسط فرآیند ازناسیون کاتالیستی مورد بررسی قرار دادند. به منظور ارزیابی کارایی این فرآیند، تجزیه آلاینده را با ازن زنی ساده نیز مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان داد که در هر دو فرآیند، با افزایش غلظت آلاینده راندمان تجزیه کاهش می-یابد. در فرآیند ازن زنی ساده، (CF) با غلظت اولیه ۳ میکرومول در مدت ۱۵ دقیقه با راندمان ٦٨,٢٪ تجزیه شد؛ در حالی‌که با غلظت اولیه ٤٢,٨ میکرومول، راندمان تجزیه برابر با ١٤,٥٪ بدست آمد. کاهش راندمان به دلیل تولید محصولات جانبی ناشی از اکسیداسیون ناقص آلاینده بوده که با (CF) در واکنش با ازن رقابت می‌کند. تجزیه آلاینده در فرآیند ازناسیون کاتالیستی بطور چشمگیری افزایش یافت. بطوری که در غلظت ۳ میکرومول در زمان ۷ دقیقه با راندمان ۱۰۰٪ و در غلظت ٤٢,٨ میکرومول در مدت ۱۵ دقیقه با راندمان ٥٦,٧٪ تجزیه شد[۲٤].

۳. ارزیابی عملکرد فرآیندهای مختلف در تجزیه سفیکسیم (آزمایشات کنترلی)

برای ارزیابی عملکرد فرآیند FS@T/rGO/PS/UV بر تجزیه سفیکسیم، راندمان اکسیداسیون بین سیستم‌های مجزا و تلفیقی تحت شرایط آزمایشگاهی یکسان مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج نشان داد که کاتالیست FS@T/rGO به تنهایی کارایی کمتری نسبت به سایر فرآیندها داشته است که عمدتا از طریق مکانیسم جذب اتفاق می‌افتد. این راندمان نشان دهنده جذب آلاینده بر سطح فتوکاتالیست و عدم تولید رادیکال‌های آزاد اکسیدکننده (به دلیل عدم فعال سازی سطح کاتالیست و تولید جفت الکترون- حفره) است. در حالی که راندمان تجزیه سفیکسیم توسط فرآیند FS@T/rGO/UV افزایش یافت.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

افزایش راندمان حذف آلاینده به علت فعال سازی TiO_2 توسط اشعه UV و تولید جفت الکترون–حفره و در نتیجه تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکساید بوده که نشان دهنده نقش مؤثر رادیکال‌های اکسیدکننده در تجزیه آلاینده است. در مقایسه کارایی فرآیندهای FS@T/rGO/UV و TiO_2/UV مشاهده شد که راندمان تجزیه آلاینده توسط هر دو فرآیند مشابه یکدیگر بود. با توجه به اینکه TiO_2 مورد استفاده در فرآیند TiO_2/UV قابلیت بازیابی نداشته و حضور آن در پساب خروجی آلودگی‌های زیست محیطی را بهمراه دارد، می‌توان چنین بیان کرد نه تنها بازدهی فرآیند FS@T/rGO/UV نسبت به روش فتوکاتالیستی متداول TiO_2/UV کاهشی نداشته است، بلکه با داشتن خصوصیاتی از جمله قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست برای چند مرحله، فرآیند FS@T/rGO/UV می‌تواند به عنوان یک روش کارآمد و جایگزین و مقرون به صرفه در مقایسه با روش‌های فتوکاتالیستی متداول جهت حذف آلاینده‌های آلی مورد استفاده قرار گیرد. تجزیه سفیکسیم در فرآیند تلفیقی FS@T/rGO/PS به دلیل فعال سازی پرسولفات توسط Fe_3O_4 و rGO و تولید رادیکال سولفات و هیدروکسیل، در مقایسه با بازدهی فرآیند FS@T/rGO/PS با فرآیند تلفیقی PS/UV، نتیجه حاصل نشان دهنده پتانسیل بالاتر اشعه UV نسبت به فتوکاتالیست FS@T/rGO در فعال سازی و یا تجزیه مولکول‌های پرسولفات و تولید رادیکال‌های آزاد سولفات است. افزایش کارایی فرآیند PS/UV نسبت به روش TiO_2/UV نشان داد که اشعه UV پتانسیل بیشتری در فعال سازی PS نسبت به TiO_2 دارد. با مقایسه بازدهی فرآیند FS@T/rGO/PS با فرآیند FS@T/rGO/UV می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند فتوکاتالیستی FS@T/rGO/UV نسبت به فرآیند کاتالیستی FS@T/rGO/PS عملکرد بهتری در تجزیه سفیکسیم داشته است. در مقایسه کارایی فرآیندهای FS@T/rGO/PS، FS@T/rGO/UV و فرآیند FS@T/rGO/PS/UV در حذف سفیکسیم، می‌توان گفت که افزایش راندمان حذف آلاینده به دلیل اثر هم‌افزایی UV، Fe_3O_4، TiO_2 و rGO در فعال سازی پرسولفات، تولید بیشتر رادیکال‌های اکسنده و حضور همزمان رادیکال‌های هیدروکسیل، سوپراکساید و سولفات در سیستم می‌باشد. نتایج بدست آمده نشان دهنده اثر هم‌افزایی اشعه UV، Fe_3O_4، TiO_2 و rGO در فعال سازی اکسیدانت پرسولفات می‌باشد؛ که باعث حذف آنتی‌بیوتیک سفیکسیم با سرعت و راندمان بالاتر، به دلیل تولید بیشتر رادیکال‌های اکسنده و حضور همزمان رادیکال‌های هیدروکسیل، سوپراکساید و سولفات در سیستم، شده است.

در مطالعه جرفی و همکاران حذف بنزوتریازول (BTA) با استفاده از فتوکاتالیست ناهمگن کربن فعال مغناطیسی–TiO_2 (T@MPAC) در حضور پروکسی-منوسولفات مورد بررسی قرار گرفت. کارایی فتوکاتالیستی T@MPAC در حذف آلاینده با آزمایشات کنترلی در مدت ۶۰ دقیقه تحت شرایط آزمایشگاهی یکسان مورد مقایسه قرار دادند. در این مطالعه راندمان حذف BTA توسط UV، PMS و UV/PMS به ترتیب برابر با ۶٫۲، ۸٫۱ و ۱۲ بدست آمد. پایین بودن راندمان نشان می‌دهد که این روش‌ها برای تجزیه بنزوتریازول کارایی مناسبی ندارند. فرآیندهای MPAC/PMS و MPAC/PMS/UV با راندمان ۵۴٫۶ و ۵۹٫۳ درصد، آلاینده را در مدت زمان ۶۰ دقیقه تخریب کردند.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

افزایش راندمان را می‌توان به حضـــور هر دو فرآیند جذب و تجزیه نســـبت داد. همچنین با اثر هم‌افزایی UV و MPAC بر فعال ســازی پروکسی‌منوسولفات و تولید رادیکال سولفات، راندمان حذف افزایش یافته است. بالاترین راندمان برای روش تلفیقی T@MPAC/PMS/UV برابر با ۷۱٫۲٪ در کمتر از ٦٠ دقیقه بدست آمد. نتیجه نشان دهنده عملکرد فتوکاتالیستی عـالی و همچنین پتانســـیل بالای آن در فعال ســـازی PMS است[۲۵].

٤. تأثیر یون‌های مداخله‌گر بر حذف سفیکسیم در فرآیند FS@T/rGO/PS/UV

انواعی از یون‌های غیرآلی موجود در فاضلاب از جمله یون‌های منیزیم، آهن، روی، مس، فسفات، نیترات، سولفات و کلراید می‌توانند از طریق جذب سطحی بر روی فوتوکاتالیست بر میزان تخریب آلاینده‌های آلی تأثیرگذار باشند. مطالعات گوناگونی در مورد تأثیر یون‌های غیرآلی بر میزان تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها روی سطح TiO_2 انجام شده است، نتایج این مطالعات نشان می‌دهد برخی از یون‌های غیرآلی مانند مس، آهن و فسفات اگر در غلظت‌های مشخصی وجود داشته باشند، بازده تجزیه نوری را کاهش می‌دهند در حالی‌که کلسیم، منیزیم و روی تأثیر کمی بر تجزیه نوری ترکیبات آلی دارند زیرا این کاتیون‌ها در بیشترین میزان درجه اکسایش خود وجود دارند و نقش بازدارنده در فرآیند تخریب را ایفا نمی‌کنند. آنیون‌های غیرآلی مانند نیترات، کلراید، کربنات‌ها و سولفات‌ها فعالیت سطح فوتوکاتالیست را متوقف می‌کنند. وجود نمک‌ها باعث کاهش پایداری کلوئیدی ، افزایش انتقال جرم و کاهش تماس سطحی بین آلاینده و فوتوکاتالیست می‌شود. علاوه براین، آنیون‌هایی مانند کلراید، کربنات، فسفات و سولفات به عنوان اسکاونجر حفره‌ها و رادیکال هیدروکسیل عمل می‌کنند[۲٦].

در این پژوهش با هدف بررسی تأثیر آنیون‌ها بر میزان تجزیه سفیکسیم توسط فرآیند فتوکاتالیستی FS@T/rGO/UV در حضور پرسولفات، با اضافه کردن غلظت‌های ۱۰ و ۵۰ میلی‌مول از نمک‌های سدیم (کلراید، نیترات، سولفات و کربنات) به نمونه سنتتیک تحت شرایط بهینه، آزمایشات ارزیابی انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که کارایی سیستم در حضور آنیون‌ها کاهش یافته است. یون کلراید در هر دو غلظت بیشترین تأثیر را بر کاهش بازدهی فرآیند داشته است. تأثیر آنیون‌های مداخله‌گر با غلظت ۱۰ میلی‌مولار در راندمان تجزیه آنتی‌بیوتیک سفیکسیم بصورت $Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > CO_3^{2-}$ بود، در حالی‌که تأثیر آنیون‌ها در غلظت ۵۰ میلی‌مولار بصورت $Cl^- > CO_3^{2-} > NO_3^- > SO_4^{2-}$ مشاهده گردید. کاهش راندمان بازدهی سیستم در حضور آنیون‌ها را می‌تواند به دلایل متعددی از جمله، جذب آنیون‌ها بر سطح کاتالیست و کاهش فعالیت کاتالیستی به دلیل مسدود شدن منافذ آن، نقش اسکاونجری آنیون‌ها در واکنش با حفره‌ها (h^+)، رادیکال‌های سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) و هیدروکسیل ($OH^\bullet$) و تولید رادیکال‌های اکسنده ضعیف‌تر و رقابت بین آنیون‌ها و آلاینده در واکنش با رادیکال‌ها باشد.

بر طبق نتایج بدست آمده، در بین آنیون های مطالعه شده، یون کلراید بیشترین تأثیر منفی را بر فرآیند داشت که نتیجه بدست آمده را می‌توان به (الف) نقش اسکاونجری آن در واکنش با رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل برای تولید رادیکال‌های کلر با قدرت اکسیدکنندگی ضعیف‌تر مانند

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

رادیکال‌های $Cl_2^{\bullet-}$ (E^0=2.7V) و $Cl^{\bullet}$ (E^0=2.4V) و (ب) غیر فعال کردن حفره‌ها با بار مثبت در TiO_2 نسبت داد.

آنیون‌های نیترات و کربنات نیز با رادیکال‌های آزاد موجود در محلول واکنش داده و باعث تولید رادیکال‌هایی با پتانسیل اکسیداسیون پایین و یون‌های غیر فعال در محلول می‌شوند. از طرفی با جذب بر روی سطح کاتالیست و مسدود کردن منافذ، مانع جذب آلاینده و رادیکال‌ها بر سطح کاتالیست شده و در نتیجه تجزیه آلاینده کاهش می‌یابد. آنیون سولفات با حفره‌ها و رادیکال هیدروکسیل وارد واکنش شده و رادیکال سولفات تولید می‌شود. با توجه به تجزیه آلاینده توسط فرآیند فتوکاتالیستی در حضور پرسولفات در این مطالعه، کاهش عملکرد فرآیند در حضور آنیون سولفات می‌تواند به دلیل افزایش رادیکال سولفات باشد که با تولید یون‌های غیرفعال حاصل از واکنش بین رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل بر کارایی فرآیند تأثیر می‌گذارد[۲۷،۲۸].

میرزاهدایت و همکاران اثر آنیون‌های کربنات، کلراید و سولفات بر کارایی فرآیند فتوکاتالیستی FS@T/rGO در تجزیه ۲،٤-دی‌نیتروفنل مورد مطالعه قرار دادند. تأثیر آنیون‌ها بر فرآیند بصورت $(SO_4^{2-}+Cl^-+CO_3^{2-}) > SO_4^{2-} > Cl^- > CO_3^{2-}$ و با کاهش راندمان از ۸۸،۸٤ درصد (بدون حضور مداخله‌گر) به ترتیب به ٦۱،۸۵، ۷۲،۳٦، ۷۸،۰٤ و ۸۰،۱۱ درصد، بدست آمد. نقش اسکاونجری یون‌های مداخله‌گر و واکنش بین آنیون‌ها با حفره و رادیکال هیدروکسیل در کاهش کارایی فرآیند ثابت می‌شود. با تولید رادیکال‌هایی با پتانسیل اکسیداسیون پایین‌تر و یون‌های غیر فعال عملکرد سیستم کاهش می‌یابد. همچنین رقابت بین آنیون‌ها و آلاینده اصلی نیز می‌تواند بر بازدهی فرآیند تأثیر بگذارد[۸].

۵. تأثیر حضور اسکاونجرها بر حذف سفیکسیم در فرآیند FS@T/rGO/PS/UV

عملکرد فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) از جمله فرآیندهای فتوکاتالیستی بر مبنای تولید رادیکال‌های آزاد و جفت الکترون-حفره است. در این مطالعه، به منظور اثبات حضور رادیکال‌های آزاد و عوامل اکسنده در فرآیند و همچنین مشخص نمودن میزان عملکرد هر یک از آن‌ها در تجزیه سفیکسیم، اسکاونجرهای عمومی و اختصاصی با غلظت ۵۰mM برای هر یک از رادیکال‌ها و عوامل اکسنده تحت شرایط بهینه مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه از اسکاونجرهای TBA، NaN_3، KI به ترتیب برای اثبات حضور و میزان عملکرد رادیکال هیدروکسیل ($OH^{\bullet}$)، مولکول‌های دی‌اکسیژن ($^1O_2$)، حفره‌ها و MeOH برای هر دو رادیکال هیدروکسیل و سولفات استفاده شد. لازم به ذکر است که NaN_3 می‌تواند اسکاونجر $OH^{\bullet}$ و $^1O_2$ با ثابت سرعت واکنش به ترتیب برابر با $M^{-1}S^{-1}$ ۱۰^۱۰ ×۱،۲ و $M^{-1}S^{-1}$ ۱۰^۹ ×۲ باشد[۲۹،۳۰].

با توجه به نتایج بدست آمده از بررسی تأثیر اسکاونجرها بر عملکرد فرآیند مشخص می‌شود که ترتیب اثر منفی اسکاونجرها بر عملکرد سیستم بصورت $KI > NaN_3 > MeOH > TBA$ است. کاهش راندمان در حضور KI نشان می‌دهد که حفره‌ها در تجزیه سفیکسیم نقش قابل توجهی داشتند. در حضور NaN_3 بازدهی فرآیند کاهش یافته است، مشخص می‌شود که مولکول‌های دی‌اکسیژن نیز یکی از اسکاونجرهای مؤثر در این فرآیند فتوکاتالیستی بوده است. مولکول‌های دی‌اکسیژن از طریق بازترکیبی آنیون‌های

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

سوپراکساید و همچنین واکنش بین $OH^{\bullet}$ با $O_2^{\bullet-}$ تولید می-شوند.

کاهش راندمان تجزیه آلاینده با افزودن متانول به محلول، حضور و عملکرد هر دو رادیکال هیدروکسیل و سولفات را در این فرآیند اثبات می‌کند. تفاوت بین راندمان بدست آمده در حضور اسکاونجرهای NaN_3، KI و TBA نشان می‌دهد که حفره‌ها نقش مؤثری در تخریب سفیکسیم داشتند. این نتایج نشان می‌دهد که h^+، $^1O_2$، $OH^{\bullet}$ و $SO_4^{\bullet-}$ گونه‌های واکنشی در تجزیه سفیکسیم توسط فرآیند FS@T/rGO/PS/UV در حضور پرسولفات بوده که ترتیب اثر آن‌ها بر تجزیه آلاینده بصورت $h^+ > {}^1O_2 > OH^{\bullet} > SO_4^{\bullet-}$ است.

HU و همکاران تأثیر اسکاونجرها را بر تجزیه بیسفنول A توسط فرآیند کاتالیستی $ZnCo_2O_4$ در حضور پروکسی-منوسولفات مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعه اسکاونجرهای TBA، MeOH و KI مورد استفاده قرار گرفت . گزارش کردند که TBA و MeOH تأثیر کمی بر کاهش راندمان حذف آلاینده داشته که نشان می‌دهد رادیکال-های هیدروکسیل و سولفات در این فرآیند جزء گونه‌های واکنشی غالب نیستند. از سوی دیگر با افزودن KI به سیستم راندمان تجزیه بطور قابل توجهی کاهش یافت. با نتایج بدست آمده عنوان کردند که در این مطالعه حفره‌ها نقش مهمی در کاهش راندمان داشته‌اند[۳۱].

۶. بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست در فرآیند FS@T/rGO/PS/UV

یکی از فاکتورهای مهم کاربرد فتوکاتالیست‌ها در صنعت، حفظ قابلیت فتوکاتالیستی، جداسازی آسان و قابلیت استفاده مجدد از آن با دیدگاه صرفه اقتصادی است. به‌این منظور در این پژوهش، آزمایشات بازیابی و استفاده مجدد از فتوکاتالیست در شرایط بهینه برای ٤ مرحله انجام شد. کاهش بازدهی فرآیند در طی استفاده‌های مجدد از کاتالیست را می‌توان به عواملی مانند: (الف) کاهش جرم ذرات Fe و TiO_2 در کاتالیست در طی چرخه‌های متوالی که باعث کاهش خاصیت کاتالیستی آن می-شود، (ب) غیرفعال شدن سایت‌های فعال سطح کاتالیست با شستشوی مکرر و خشک کردن آن، (ج) رقابت شدید بین محصولات جانبی تولید شده با آلاینده اصلی در واکنش با رادیکال‌های آزاد، نسبت داد.

در مطالعه Liu و همکاران بازیابی و استفاده مجدد از کامپوزیت مغناطیسی FS@T مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تجزیه فتوکاتالیستی رودامین B پس از ۸ مرحله، کاهش محسوسی نداشته و برابر با ٦٪ بوده است. گزارش کردند که کامپوزیت سنتز شده با کاهش ۵ درصدی جرم آن پس از ۸ مرحله استفاده، از بازیابی بسیار بالایی برخوردار است[۳۲].

۷. بررسی میزان معدنی سازی سفیکسیم در فرآیند FS@T/rGO/PS/UV

در این مطالعه، به منظور بررسی میزان معدنی سازی تجزیه سفیکسیم توسط فرآیند FS@T/rGO/PS/UV از آنالیز TOC استفاده شد. آزمایشات معدنی سازی برای ٤ چرخه متوالی در آزمایشات بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش استفاده مجدد از کاتالیست میزان معدنی سازی سفیکسیم کمتر از ۱۵٪ کاهش یافته است. افت ناچیز میزان معدنی سازی در طی استفاده های مکرر از کاتالیست در فرآیند FS@T/rGO/PS/UV را می‌توان به عواملی از جمله: ۱) کاهش جرم ذرات Fe_3O_4 و TiO_2 در کاتالیست در طی چرخه‌های متوالی که باعث کاهش خاصیت

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

کاتالیستی آن می‌شود، ۲) غیرفعال شدن سایت‌های فعال سطح کاتالیست با شستشوی مکرر و خشک کردن آن و ۳) رقابت شدید بین محصولات جانبی تولید شده با آلاینده اصلی در واکنش با رادیکال‌های آزاد، نسبت داد. البته لازم به ذکر است که با در نظر گرفتن حذف ناقص TOC، حضور محصولات جانبی در محلول که نسبت به آلاینده هدف سخت تجزیه‌پذیرتر هستند؛ تأیید شده و جهت دستیابی به حذف کامل آن می‌توان زمان واکنش را افزایش داد[۳۳].

در مطالعه Nie و همکاران آنالیز TOC به منظور تعیین میزان معدنی سازی تجزیه کلرامفنیکل (CAP) توسط پرسولفات انجام شد. اثر دوزهای مختلف پرسولفات سدیم بر حذف TOC با نسبت‌های مختلف PS/CAP از ۱:۱ تا ۸۰:۱ مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد که میزان حذف TOC در غلظت‌های بالاتر پرسولفات افزایش یافته است. بطوری که راندمان حذف TOC پس از ۱۶۰ دقیقه واکنش برابر با ۱۰,۷، ۱۸، ۳۷,٤، ۷۵,۳ و ۹۰,۱ درصد به ترتیب با نسبت‌های ۱:۱، ۱۰:۱، ۲۰:۱، ٤۰:۱ و ۸۰:۱ بدست آمد[۳٤].

نتیجه‌گیری

در این مطالعه کامپوزیت مغناطیسی FS@T/rGO سنتز شد و کارایی آن در تجزیه آنتی‌بیوتیک سفیکسیم در حضور پرسولفات و تحت تابش اشعه UV (تلفیقی از روش جذب و اکسیداسیون پیشرفته) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیزهای انجام شده مبنی بر تعیین خصوصیات فتوکاتالیست سنتز شده نشان داد که سنتز و تثبیت با موفقیت انجام شده و ذرات در سایز نانو هستند. فتوکاتالیست، رفتار مغناطیسی بسیار بالایی را نشان داد بطوری که در مجاورت آهن‌ربا به‌سرعت از فاز محلول جدا شد. همچنین مشخص گردید که حضور Fe_3O_4، SiO_2 و rGO در ساختار کامپوزیت نقش مؤثری در ارتقاء خصوصیات فتوکاتالسیت نسبت به TiO_2 خالص را داشته و در هر دو محدوده اشعه UV و نور مرئی پاسخ نوری قابل توجهی را نشان داد. در این مطالعه علاوه بر اشعه UV، فتوکاتالیست سنتز شده نیز، با توجه به اجزای تشکیل دهنده آن، نقش مؤثری در فعال سازی پرسولفات داشت؛ بطوری که سفیکسیم توسط فتوکاتالیست در حضور پرسولفات و تحت تابش UV با راندمان >۹۸٪ تجزیه گردید. سنتز فتوکاتالیست با هسته مغناطیسی با هدف جداسازی آسان و استفاده مجدد از آن انجام شد که نتایج نشان دهنده قابلیت بازیابی و استفاده مجدد کامپوزیت برای سه مرحله بود. ارزیابی میزان معدنی سازی سفیکسیم نشان دهنده تجزیه آلاینده بوده که با افزایش زمان اکسیداسیون می‌توان به ترکیبات ساده و بی‌خطر مانند H_2O، CO_2 و اسیدهای آلی با زنجیره‌های کوتاه دست یافت. اکثر محصولات جانبی حاصل از تجزیه سفیکسیم بصورت خطی و با ساختار مولکولی ساده‌تر بودند. به منظور بررسی کارایی فرآیند مورد مطالعه، تجزیه سفیکسیم در نمونه‌های آب شرب، فاضلاب شهری خام و تصفیه شده توسط فرآیند FS@T/rGO/PS/UV مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان‌داد که فرآیند فتوکاتالیستی، قابلیت تجزیه سفیکسیم در این محیط‌های آبی را دارد. با توجه به نتایج بدست آمده، فرآیند FS@T/rGO/PS/UV با خصوصیاتی از قبیل کارایی بالا در تجزیه آنتی‌بیوتیک، قابلیت جداسازی آسان و سریع، قابلیت معدنی سازی آلاینده، تولید محصولات جانبی با ساختار مولکولی ساده و عملکرد مناسب بر روی نمونه فاضلاب واقعی می‌تواند به عنوان یک روش مناسب جهت پس تصفیه

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

فاضلاب صنعتی و همچنین پیش تصفیه به منظور کاهش بار آلی و افزایش تجزیه‌پذیری زیستی مورد استفاده قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله بر خود لازم می دانند از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی ایران به جهت حمایت مالی این مطـالعـه (طرح تحقیقاتی با کد ۹۹-۲-۶۱-۱۹۰۷۶، کد اخلاق IR.IUMS.REC.1399.865) تشکر نمایند.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

References

1. Goel S. Antibiotics in the environment: A review. Emerging micro-pollutants in the environment: Occurrence, fate, and distribution: ACS Publications; 2015. 19-42.
2. Pareek S, Mathur N, Singh A, Nepalia A. Antibiotics in the Environment: A Review .International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences. 2015;11:278-85.
3. Naghipour D, Taghavi K, Jaafari J, Hashim KS, Javan Mahjoub Doust F, Mahjoub Doust MJ. Evaluation of the efficacy of Fe2O3 magnetised kaolin: simultaneous removal of ceftriaxone and cefixime from aqueous media. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2022:1-18.
4. Baaloudj O, Nasrallah N, Bouallouche R, Kenfoud H, Khezami L, Assadi AA. High efficient Cefixime removal from water by the sillenite Bi12TiO20: Photocatalytic mechanism and degradation pathway. Journal of Cleaner Production. 2022;330:129934.
5. Truong TTT, Vu TN, Dinh TD, Pham TT, Nguyen TAH, Nguyen MH, et al. Adsorptive removal of cefixime using a novel adsorbent based on synthesized polycation coated nanosilica rice husk. Progress in Organic Coatings. 2021;158:106361.
6. Zavareh S, Eghbalazar T. Efficient and selective removal of cefixime form aqueous solution by a modified bionanocomposite. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2017;50(4):3337-47.
7. Liu J, Bahadoran A, Emami N, Al-Musawi TJ, Dawood FA, Nasajpour-Esfahani N, et al. Removal of diclofenac sodium and cefixime from wastewater by polymeric PES mixed-matrix-membranes embedded with MIL101-OH/Chitosan. Process Safety and Environmental Protection. 2023;172:588-93.
8. MirzaHedayat B, Noorisepehr M, Dehghanifard E, Esrafili A, Norozi R. Evaluation of photocatalytic degradation of 2, 4-Dinitrophenol from synthetic wastewater using Fe3O4@ SiO2@ TiO2/rGO magnetic nanoparticles. Journal of Molecular Liquids. 2018;264:571-8.
9. Kakavandi B, Bahari N, Kalantary RR, Fard ED. Enhanced sono-photocatalysis of tetracycline antibiotic using TiO2 decorated on magnetic activated carbon (MAC@ T) coupled with US and UV: A new hybrid system. Ultrasonics Sonochemistry. 2019;55:75-85.
10. Aziz AA, Yau YH, Puma GL, Fischer C, Ibrahim S, Pichiah S. Highly efficient magnetically separable TiO2–graphene oxide supported SrFe12O19 for direct sunlight-driven photoactivity. Chemical Engineering Journal. 2014;235:264-74.
11. Scarpelli F, Mastropietro T, Poerio T, Godbert N. Mesoporous TiO2 Thin Films: State of the Art. Titanium Dioxide-Material for a Sustainable Environment. 2018:57-80.
12. Rashid J, Barakat M, Ruzmanova Y, Chianese A. Fe 3 O 4/SiO 2/TiO 2 nanoparticles for photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in simulated wastewater. Environmental Science and Pollution Research. 2015;22(4):3149-57.
13. Xekoukoulotakis NP, Xinidis N, Chroni M, Mantzavinos D, Venieri D, Hapeshi E, et al. UV-A/TiO2 photocatalytic decomposition of erythromycin in water: Factors affecting mineralization and antibiotic activity. Catalysis Today. 2010;151(1-2):29-33.
14. Tran ML, Fu C-C, Juang R-S. Removal of metronidazole by TiO 2 and ZnO photocatalysis: a comprehensive comparison of process optimization and transformation products. Environmental Science and Pollution Research. 2018;25(28):28285-95.
15. Zhou R, Li T, Su Y, Ma T, Zhang L, Ren H. Oxidative removal of metronidazole from aqueous solution by thermally activated persulfate process: kinetics and mechanisms. Environmental Science and Pollution Research. 2018;25(3):2466-75.
16. Shukla PR, Wang S, Ang HM, Tadé MO. Photocatalytic oxidation of phenolic compounds using zinc oxide and sulphate radicals under artificial solar light. Separation and Purification Technology. 2010;70(3):338-44.
17. Avetta P, Pensato A, Minella M, Malandrino M, Maurino V, Minero C, et al. Activation of persulfate by irradiated magnetite: implications for the degradation of phenol under heterogeneous photo-Fenton-like conditions. Environmental Science & Technology. 2015;49(2):1043-50.
18. Lakshmipathi Naik GD, Kottam N, Shivashankar GK. Photo catalytic degradation of azo dyes over Mn2+ doped TiO2 catalyst under UV/solar light: an insight to the route of electron transfer in the mixed phase of anatase and rutile. Chinese Journal of Chemistry. 2010;28(11):2151-61.
19. Yan J, Lei M, Zhu L, Anjum MN, Zou J, Tang H. Degradation of sulfamonomethoxine with Fe3O4 magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of persulfate. Journal of Hazardous Materials. 2011;186(2-3):1398-404.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

20. Zarei AA, Tavassoli P, Bazrafshan E. Evaluation of UV/S2O8 process efficiency for removal of metronidazole (MNZ) from aqueous solutions. Water Science and Technology. 2018;2017(1):126-33.

21. Monteagudo J, Durán A, San Martin I, Carrillo P. Effect of sodium persulfate as electron acceptor on antipyrine degradation by solar TiO2 or TiO2/rGO photocatalysis. Chemical Engineering Journal. 2019;364:257-68.

22. Demirezen DA, Yıldız YŞ, Yılmaz DD. Amoxicillin degradation using green synthesized iron oxide nanoparticles: Kinetics and mechanism analysis. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. 2019;11:100219.

23. Guo X, Yang H, Liu J, Guo G. Synthesis of Bi 2 WO 6 composites by carbon adsorption for visible light photocatalytic degradation of metronidazole. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2017;120(2):809-20.

24. Sui M, Xing S, Sheng L, Huang S, Guo H. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. Journal of Hazardous Materials. 2012;227:227-36.

25. Jorfi S, Kakavandi B, Motlagh HR, Ahmadi M, Jaafarzadeh N. A novel combination of oxidative degradation for benzotriazole removal using TiO2 loaded on FeIIFe2IIIO4@ C as an efficient activator of peroxymonosulfate. Applied Catalysis B: Environmental. 2017;219:216-30.

26. Kumar A, Pandey G. A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials. Material Science Enginerring International Journal. 2017;1(3):1-10.

27. Bekkouche S, Merouani S, Hamdaoui O, Bouhelassa M. Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO2/persulfate treatment: Implication of sulfate radical in the oxidation process and effect of various water matrix components. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2017;345:80-91.

28. Golshan M, Kakavandi B, Ahmadi M, Azizi M. Photocatalytic activation of peroxymonosulfate by TiO2 anchored on cupper ferrite (TiO2@ CuFe2O4) into 2, 4-D degradation: Process feasibility, mechanism and pathway. Journal of Hazardous Materials. 2018;359:325-37.

29. Ahmadi M, Kakavandi B, Jorfi S, Azizi M. Oxidative degradation of aniline and benzotriazole over PAC@ FeIIFe2IIIO4: a recyclable catalyst in a heterogeneous photo-Fenton-like system. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2017;336:42-53.

30. Li H, Gao Q, Wang G, Han B, Xia K, Zhou C. Architecturing CoTiO3 overlayer on nanosheets-assembled hierarchical TiO2 nanospheres as a highly active and robust catalyst for peroxymonosulfate activation and metronidazole degradation. Chemical Engineering Journal. 2019:123819.

31. Hu L, Zhang G, Liu M, Wang Q, Wang P. Optimization of the catalytic activity of a ZnCo2O4 catalyst in peroxymonosulfate activation for bisphenol A removal using response surface methodology. Chemosphere. 2018;212:152-61.

32. Liu H, Jia Z, Ji S, Zheng Y, Li M, Yang H. Synthesis of TiO2/SiO2@ Fe3O4 magnetic microspheres and their properties of photocatalytic degradation dyestuff. Catalysis Today. 2021;175(1):293-8.

33. Kakavandi B, Dehghanifard E, Gholami P, Noorisepehr M, MirzaHedayat B. Photocatalytic activation of peroxydisulfate by magnetic Fe3O4@ SiO2@ TiO2/rGO core–shell towards degradation and mineralization of metronidazole. Applied Surface Science. 2021;570:151145.

34. Nie M, Yang Y, Zhang Z, Yan C, Wang X, Li H, et al. Degradation of chloramphenicol by thermally activated persulfate in aqueous solution. Chemical Engineering Journal. 2023;246:383-82.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

Journal of Environmental Health Engineering, October 2023; Vol.11, No. 1: 1 - 28

Investigating the efficiency of Fe3O4@SiO2@TiO2@rGO + UV+PS nanophotocatalytic process in the removal of Cefixime from aqueous solutions

Emad Dehghanifard[1,2], Ali Esrafili Dizji[1,2], Mojtabi Yeganeh[1,2], Mehdi Farzadkia[1,2]*

[1]*Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran*
[2]*Environmental Health Technology Research Center, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran*

Email: mahdifarzadkia@gmail.comm

Received: 22 Demcember 2023 , Accepted: 19 January 2024

ABSTRACT

Background: Antibiotics are among the environmental pollutants with stable effects during consumption, they are rarely completely metabolized in the body and 30-90% of them are excreted through urine and feces and enter into the environment. The present study was conducted to evaluate the degradation of cefixime pollutant by photocatalyst Fe3O4@SiO2@TiO2@rGO + UV in the presence of persulfate (PS) from synthetic wastewater.

Methods: Fe3O4@SiO2@TiO2 (F@ST) photocatalyst was synthesized by co-precipitation method, and then fixed on reduced graphene oxide (rGO). The structural properties of magnetic photocatalyst were evaluated using FESEM, XRD, TEM, VSM techniques. The effect of variables such as solution pH, catalyst dosage, persulfate concentration and initial pollutant concentration on the performance of the FS@T/rGO/PS/UV process in the degradation of cefixime pollutant was investigated. After determining the optimal conditions, the influence of interfering ions and scavengers on the process, as well as the amount of recovery and reuse of the catalyst were investigated.

Results: The synthesized photocatalyst had features such as excellent magnetic properties, crystalline and relatively spherical structure in nano size, high purity, photocatalytic properties in both ultraviolet and visible ranges. Under optimal conditions (pH=6.5-7, PS= 2mM and photocatalyst dosage= 0.1 g/L), after 60 min of oxidation time, cefixime antibiotic with a concentration of 50 mg/L and TOC, respectively, with efficiency > 98% and 55.7% were removed. The performance of the process was affected by the presence of organic scavengers (TBA, NaN3, KI and CH3OH) and interfering ions (Cl-, SO4-2, NO3- and CO3-2); so that the pollutant degradation efficiency decreased in the presence of organic scavengers and interfering ions. The effective reaction species were included h^+, 1O2, OH• and SO4•⁻ in the degradation of cefixime by photocatalytic process in the presence of PS. The synthesized photocatalyst could be used for 4 consecutive steps, and in the fourth step, cefixime was degraded with an efficiency of 70.1%. The behavior of the photocatalytic degradation of cefixime antibiotic per unit time was a function of the pseudo-first-order kinetic model.

Conclusion: : FS@T/rGO/UV/PS photocatalytic process with features such as high efficiency in antibiotic degradation, easy and fast separation, pollutant mineralization, production of side products with simple molecular structure and good performance on the real wastewater sample could be used as a suitable method for industrial wastewater post-treatment as well as pre-treatment in order to reduce organic load and increase biodegradability.

Keywords: Cefixime, Photocatalytic Process, Titanium Dioxide, Graphene Oxide, Persulfate.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]