JEHE Alborz University of Medical Sciences Journal of Environmental Health Engineering , 2026; 13(4):437-464 Original Article

Investigation of Photocatalytic Degradation of Tetracycline in Aqueous Solutions using Persulfate / SnO_2/Zn Nanoparticles Proces

Received: 30 November 2025, Accepted: 07 February 2026

Elnaz Zarezadeh[1,2], Aliakbar Roudbari[3], Mohammad Darvishmotavalli[1,2], Mohammad Noorisepehr[1,2]*

[1] *Health, Safety, and Environment Research Center, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran*
[2] *Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran*
[3] *Department of Health Education, Shahroud University of Medical Sciences, Semnan, Iran*

***Corresponding Author:**
dr.noorisepehr@gmail.com

How to Cite This Article:
Zarezadeh E, Roudbari A, Darvishmotavalli M, Noorisepehr M.Investigation of Photocatalytic Degradation of Tetracycline in Aqueous Solutions using Persulfate/ SnO_2/Zn Nanoparticles Proces. Journal of Environmental Health Engineering. 2025;13(4):437-64.

DOI:

ABSTRACT

Background: In line with the development of green chemistry in wastewater treatment, it is important to investigate effective photocatalysts with reusability and easy separation from wastewater for the removal of tetracycline (TC). SnO_2-Zn nanoparticles are known for their low cost, low toxicity, and high stability in removing organic pollutants. For TC degradation, an advanced oxidation process based on sulfate radicals ($SO_4^{\bullet-}$) has been developed due to its high oxidation potential, stability, suitable solubility in water, room temperature operation, and low cost.

Materials and Methods: The SnO_2-Zn nanocatalyst was synthesized via the co-precipitation method and used alongside UV radiation to activate persulfate. The structure of the nanocatalyst and its mesopores were examined using TEM, SEM, XRD, FTIR, and BET analyses, which confirmed the well-formed mesoporous structure and optimal synthesis of the nanocatalyst in terms of morphology, pore size, surface functional groups, specific surface area, and textural and physical properties.

Results: Investigations showed complete removal of TC by the SnO_2-Zn/PS/UV process under optimal conditions, including pH = 9, TC concentration = 15 mg/L, catalyst dose = 0.125 g/L, persulfate concentration = 4 mM, and UV irradiation time = 60 min. The radicals $SO_4^{\bullet-}$, $OH^{\bullet}$, and H^+ were the primary species in the photocatalytic degradation, and the mineralization rate reached 81.2%. After five reuse cycles, the efficiency remained above 97.44%.

Conclusion: These results indicate the high recoverability of the nanocatalyst. The proposed method demonstrates high efficiency in removing emerging compounds and pollutants from wastewater.

Keywords: Photocatalytic Process, Persulfate Radical, Tetracycline, SnO_2-Zn Nanoparticles

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

Copyright © 2026 The Authors.
Published by Alborz University of Medical Sciences
This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International License. (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).Non-commercial uses of the work are permitted,provided the original work is properly cited.

JEHE Alborz University of Medical Sciences
مجله مهندسی بهداشت محیط، دوره ۱۳، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۴، صفحات ۴۳۷ تا ۴۶۴
مقاله پژوهشی

بررسی تجزیه فتوکاتالیستی تتراسایکلین موجود در محلول های آبی با استفاده از فرآیند پرسولفات / نانوذرات SnO_2/Zn

تاریخ دریافت : ۱۴۰۴/۰۹/۰۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۱/۱۸

الناز زارع‌زاده[۲،۱]، علی اکبر رودباری[۳]، محمد درویش متولی[۲،۱]، محمد نوری سپهر[۲،۱]*

[۱] مرکز تحقیقات بهداشت، ایمنی و محیط، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

[۲] گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

[۳] گروه آموزش بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شاهرود، سمنان، ایران

***پست الکترونیکی نویسنده مسئول:**
dr.noorisepehr@gmail.com

نحوه استناد به این مقاله:

Zarezadeh E, Roudbari A, Darvishmotavalli M, Noorisepehr M.Investigation of Photocatalytic Degradation of Tetracycline in Aqueous Solutions using Persulfate/ SnO_2/Zn Nanoparticles Proces. Journal of Environmental Health Engineering. 2025;13(4):437-64.

DOI:

چکیده

زمینه و هدف: در راستای توسعه شیمی سبز در تصفیه فاضلاب، بررسی فوتوکاتالیست‌های موثر با قابلیت استفاده مجدد و جداسازی آسان از فاضلاب برای حذف تتراسایکلین (TC) اهمیت دارد. نانوذرات SnO_2-Zn به دلیل قیمت پایین، سمیت کم و پایداری بالا در حذف آلاینده‌های آلی شناخته شده‌اند. برای تجزیه TC، فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه رادیکال سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) به دلیل پتانسیل اکسیداسیون بالا، پایداری و حلالیت مناسب در آب، در دمای اتاق و با هزینه کم توسعه یافته است.

مواد و روش ها: نانوکاتالیست SnO_2-Znبه روش هم‌رسوبی سنتز شد و همراه با اشعه UV برای فعال‌سازی پرسولفات مورد استفاده قرار گرفت. ساختار نانوکاتالیست و مزوپورهای آن با استفاده از TEM، SEM، XRD، FTIR و BET مورد بررسی قرار گرفت که نشان داد ساختار مزوپورها به خوبی شکل گرفته و نانوکاتالیست از نظر مورفولوژی، سایز حفرات، گروه‌های عاملی سطح، مساحت سطح ویژه و ویژگی‌های بافتی و فیزیکی به‌طور مطلوب سنتز شده است.

یافته ها: بررسی ها نشان داد که حذف کامل TC توسط فرایند SnO_2-Zn /PS/UV در شرایط بهینه شامل pH = 9، غلظت TC=15 mg/L، دوز کاتالیست=۰/۱۲۵ g/L، غلظت پرسولفات=۴ mM و زمان تابش UV=60 min حاصل شد. رادیکال‌های $SO_4^{\bullet-}$، $OH^{\bullet}$ و H^+ گونه‌های اصلی در تجزیه فوتوکاتالیستی بودند و میزان معدنی‌سازی تا ۸۱/۲٪ رسید. پس از پنج بار استفاده مجدد، راندمان بالای ۹۷/۴۴٪ باقی ماند.

نتیجه گیری: این نتایج نشان‌دهنده قابلیت بازیابی بالای نانوکاتالیست است. روش ارائه شده کارایی بالایی در حذف ترکیبات و آلاینده‌های نوظهور از فاضلاب دارد.

واژه های کلیدی: فرایند فوتوکاتالیستی، رادیکال پرسولفات، تتراسایکلین، نانوذرات SnO_2-Zn

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

مقدمه

در سال‌های اخیر، به‌دلیل گسترش فعالیت‌های انسانی و صنعتی، حضور آلاینده‌های نوپدید در منابع آبی و فاضلاب‌های شهری و صنعتی مورد توجه فزاینده‌ای قرار گرفته است [۱-۳]. این ترکیبات شامل گروهی از مواد شیمیایی هستند که در نتیجه کاربردهای گسترده در بخش‌های صنعتی، کشاورزی و بهداشت عمومی وارد محیط‌زیست می‌شوند. از آنجا که بسیاری از این آلاینده‌ها دارای پایداری بالا در محیط بوده و اثرات آن‌ها بر سلامت انسان و اکوسیستم‌ها به‌طور کامل شناسایی نشده است، به‌عنوان ترکیباتی با پتانسیل خطرزایی بالا شناخته می‌شوند [۴-۶]. یکی از مهم‌ترین مسیرهای ورود این آلاینده‌ها به محیط‌زیست، تخلیه پساب تصفیه‌خانه‌های شهری و صنعتی است که اغلب قادر به حذف کامل این ترکیبات نیستند [۷].

در میان آلاینده‌های نوپدید، ترکیبات دارویی به‌دلیل مصرف گسترده و مقاومت بالا در برابر تجزیه، اهمیت ویژه‌ای یافته‌اند. مطالعات نشان می‌دهد که حدود ۳۰ تا ۶۰ درصد از آنتی‌بیوتیک‌های مصرفی بدون تغییر از بدن انسان دفع شده و از مسیرهایی نظیر فاضلاب‌های شهری، رواناب‌های کشاورزی، دفع نامناسب داروهای استفاده‌نشده و پساب صنایع داروسازی وارد منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شوند [۸-۹]. حضور این ترکیبات در محیط‌زیست، به‌ویژه در منابع آبی، می‌تواند اثرات سمی بالقوه ایجاد کرده و منجر به بروز مقاومت‌های اکولوژیکی و میکروبی شود.

در این میان، تتراسایکلین به‌عنوان یکی از پرمصرف‌ترین آنتی‌بیوتیک‌ها، رتبه دوم تولید و مصرف جهانی را به خود اختصاص داده است. ساختار شیمیایی خاص این ترکیب، به‌ویژه وجود حلقه نفتول، سبب پایداری بالای آن در محیط می‌شود [۱۰-۱۱]

Xu L و همکاران گزارش کردند که حدود ۷۰ تا ۹۰ درصد از دوز درمانی تتراسایکلین از طریق ادرار و مدفوع دفع می‌شود که این موضوع مصرف گسترده آن را به یکی از عوامل اصلی حضور فراوان تتراسایکلین در محیط‌زیست و منابع آبی تبدیل کرده است [۱۲]. به دنبال افزایش آلاینده‌های نوپدید نگرانی‌ها در مورد ورود این آلاینده‌ها به محیط-زیست انسان افزایش یافته است. [۶]

روش‌های متداول تصفیه فاضلاب، از جمله روش‌های فیزیکی و بیولوژیکی، کارایی محدودی در حذف کامل این ترکیبات دارند. فرآیندهای فیزیکی مانند جذب سطحی صرفاً موجب انتقال آلاینده از فاز مایع به فاز جامد شده و خود می‌توانند به‌عنوان یک چالش زیست‌محیطی ثانویه مطرح شوند [۱۳]. همچنین، فرآیندهای بیولوژیکی علی‌رغم کارایی مناسب در حذف آلاینده‌های زیست‌تخریب‌پذیر، توانایی کافی برای تجزیه ترکیبات دارویی مقاوم را ندارند [۱۴]. ازاین‌رو، استفاده از این روش‌ها به‌تنهایی برای حذف آلاینده‌های دارویی کارآمد نیست.

در سال‌های اخیر، با افزایش جمعیت و بهبود کیفیت زندگی، مصرف داروها و محصولات مراقبت شخصی افزایش یافته و متعاقب آن، حضور مواد مؤثر دارویی در محیط‌زیست تشدید شده است[۴]. داروها ازجمله مواد شیمیایی فعال زیستی به شمار می‌روند که به صورت مصنوعی یا طبیعی تولید می شوند و برای مقابله با انواع بیماریهای انسانها و حیوانات تجویز می شوند [۱۳].

گزارش‌ها حاکی از آن است که سالانه هزاران تن از مواد فعال دارویی وارد محیط‌زیست شده و بیش از ۲۰ درصد داروهای مصرفی بدون تغییر شیمیایی در طبیعت رها می‌شوند. علاوه بر این، شناسایی بیش از ۷۰ ترکیب دارویی مختلف در آب‌های سطحی و زیرزمینی کشورهایی نظیر ایالات متحده، در غلظت‌های ۰/۰۱ تا ۱ میکروگرم بر لیتر، بیانگر ابعاد گسترده این مسئله است [۱۵].

مطالعات مرتبط با حذف تتراسایکلین نشان داده‌اند که برخی روش‌های شیمیایی متداول، نظیر کلرزنی، می‌توانند منجر به تشکیل محصولات جانبی سمی شوند که خود مخاطرات زیست‌محیطی جدیدی ایجاد می‌کنند [۱۶].

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

در این راستا، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به‌دلیل سرعت بالای واکنش، توانایی تخریب ترکیبات مقاوم و کاهش تولید لجن، به‌عنوان گزینه‌ای نوین در تصفیه فاضلاب مطرح شده‌اند [۱۷-۱۸]. با این حال، حضور یون‌هایی نظیر کربنات و بی‌کربنات می‌تواند با مهار رادیکال‌های آزاد، بازدهی برخی از این فرآیندها را کاهش دهد.

تحت تابش اشعه ماوراءبنفش، مولکول‌های آب می توانند رادیکال هیدروکسیل(OH) و هیدروژن(H^+) تولیدکنند[۱۹-۲۰].

$$H_2O + h\nu \rightarrow \bullet OH + \bullet H$$

در این میان، پرسولفات ($S_2O_8^{2-}$) به‌عنوان یک اکسیدکننده نوظهور، به‌دلیل پتانسیل اکسیداسیون بالا (۲.۰۱ ولت) و پایداری بیشتر نسبت به اکسیدکننده‌های متداول، توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۲۱-۲۲].

از سوی دیگر، توسعه و کاربرد نانوفتوکاتالیست‌ها به‌عنوان یکی از رویکردهای نوین در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، نقش مهمی در افزایش راندمان حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی ایفا کرده است. یک نانوفتوکاتالیست ایده‌آل باید غیرسمی، پایدار، از نظر شیمیایی و بیولوژیکی بی‌اثر و به‌سادگی در دسترس باشد. این مواد به‌طور گسترده در تخریب آلاینده‌های آلی در محیط‌های آبی و تصفیه پساب مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۳-۲۴].

مطالعات پیشین از جمله پژوهش Ahmadi و همکاران (۲۰۱۷) در ارتباط با تجزیه تشدیدیافته تتراسایکلین با استفاده از فرآیند نانوفتوکاتالیستی $MWCNT/TiO_2$ پژوهش Ji و همکاران در زمینه به‌کارگیری سیستم اکسیداسیون پرسولفات ترموفعال‌شده برای تجزیه آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین در محیط آبی نشان داد که این فرآیند از کارایی بالایی در حذف آلاینده برخوردار است. بر اساس نتایج گزارش‌شده، با افزایش دما و غلظت پرسولفات، تشکیل رادیکال‌های سولفات تسهیل شده و در نتیجه راندمان حذف تتراسایکلین به‌طور معنی‌داری افزایش می‌یابد. این نتایج مؤید پتانسیل بالای فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر پرسولفات در حذف ترکیبات دارویی مقاوم از منابع آبی می‌باشد. [۲۵-۲۶].

با وجود پیشرفت‌های انجام‌شده، اغلب مطالعات پیشین یا بر استفاده از نانوفتوکاتالیست‌ها متمرکز بوده‌اند و یا نقش سامانه‌های اکسیداسیون مبتنی بر پرسولفات را به‌صورت مستقل بررسی کرده‌اند و بررسی هم‌زمان اثر هم‌افزایی نانوفتوکاتالیست و پرسولفات فعال‌شده تحت تابش فرابنفش در شرایط واقعی فاضلاب کمتر مورد توجه قرار گرفته است. ازاین‌رو، هدف کلی پژوهش حاضر بررسی کارایی یک سامانه نانوفتوکاتالیستی مبتنی بر فعال‌سازی پرسولفات تحت تابش UV در حذف تتراسایکلین از محیط‌های آبی و تبیین نوآوری آن در افزایش راندمان تخریب و معدنی‌سازی آلاینده‌های دارویی مقاوم به تجزیه می‌باشد.

روش اجرای مطالعه

مراحل آزمایش برای هر یک از فرآیندهای تجزیه تتراسایکلین با استفاده از پرسولفات/UV، پرسولفات/ SnO_2-Zn و فرآیند ترکیبی پرسولفات/ UV/ SnO_2-Zn تدوین گردید.

۱. سنتز نانوکامپوزیت SnO2-Zn

۱.۵ mmol $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ و ۳ mmol $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ به‌طور جداگانه در ۲۰ mL آب دو بار تقطیر حل شدند.

سپس ۲۰mL، NaOH یک مولار قطره‌قطره به محلول $SnCl_4$ در حال همزدن افزوده شد. محلول $Zn(NO_3)_2$ به محلول فوق اضافه شد که منجر به تشکیل رسوب سفید SnO_2-Zn گردید. رسوب حاصل به تفلون اتوکلاو منتقل و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۲۲۰ °C–۲۰۰ قرار گرفت. در پایان، رسوب بعد از فیلتر شدن و چندین بار شستشو با آب و اتانول، به مدت ۲۰ ساعت در آون ۸۰°C خشک شد.

۲. ساخت راکتور

راکتور یک استوانه پلی‌اتیلن به حجم ۲۵۰mL حاوی یک لامپ فرابنفش جیوه‌ای کم‌فشار با شدت ۵۰۰۰۰ $\mu W/cm^2$و طول موج ۲۴۳ nm با پوشش محافظ کوارتز

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

بود. لامپ توسط پایه ثابت شد و درون محلول غوطه‌ور گردید. راکتور روی هات پلیت قرار گرفت تا اختلاط کافی تأمین شود.

۳. تهیه محلول تتراسایکلین

ابتدا یک محلول استوک از تتراسایکلین با غلظت ۱g/L با استفاده از پودر تتراسایکلین با حل نمودن ۰/۱۰۰ گرم از پودر تتراسایکلین خالص در حجم ۱۰۰ میلی لیتر از آب مقطر تهیه شد. پودر تتراسایکلین از شرکت دارویی ایران آوند و با خلوص بالا تهیه شد. پس از قرار دادن پودر تتراسایکلین در آب مقطر، سوسپانسیون بر روی دستگاه سونیکت قرار گرفت و به مدت ۲ ساعت هم زده شد. محلول استوک با غلظت ۱g/L در دمای یخچال نگهداری شد و غلظتهای مورد نیاز آزمایش از آن روزانه تهیه شد. غلظت ثانویه تتراسایکلین و سایر ترکیبات تولیدی پس از انجام هر مرحله از آزمایش توسط دستگاه اسپکتروفتومتربا طول موج ۳۵۹ nm سنجش شد. تعیین شده برای تتراسایکلین جهت سنجش با اسپکتروفتومتر ، بوده است و میزان کارایی جذب با استفاده از معادله زیر بدست آمد.

$$\%\text{TC removal} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه تتراسایکلین و غلظت در هر لحظه نمونه برداری است.

۴. بهینه‌سازی فرایند SnO_2-Zn/PS/UV

به منظور بهینه‌سازی و بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر بازدهی، عملکرد فرایند با تغییر پارامترها نظیرpH ، دوز کاتالیست، غلظت پرسولفات و غلظت اولیه آلاینده در طی زمان‌های ۵ تا ۶۰ دقیقه مورد ارزیابی قرار گرفت. اثر هر پارامتر در پنج سطح مختلف بررسی شد و سایر پارامترها ثابت نگه داشته شدند.

۵. تعیین تأثیر pH محلول

تاثیر pH محلول بر تجزیه تتراسایکلین با ۵ آزمایش در محدوده ۳ تا ۱۱ و سطوح ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱ در زمان‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰ دقیقه بررسی شد.

۶. تعیین تاثیر دوز کاتالیست روی بازدهی فرایند-SnO_2 Zn//PS/UV

تأثیر دوز کاتالیست SnO_2-Zn بر تجزیه تتراسایکلین با ۵ آزمایش در محدوده ۰/۴ g/L–۰/۰۵ و سطوح ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ g/L در زمان‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰ دقیقه بررسی شد.

۷. تعیین تاثیر مقدار پرسولفات روی بازدهی فرایند SnO_2-Zn /PS/UV

تاثیر مقدار پرسولفات بر میزان تجزیه تتراسایکلین با تعداد ۵ آزمایش در محدوده ۰/۵تا ۴ mM و با سطوح ۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴ mM مورد بررسی قرار گرفت.

۸. تعیین تاثیر غلظت اولیه تتراسایکلین بر روی بازدهی فرایندSnO_2-Zn /PS/UV

غلظت اولیه تتراسایکلین در محدوده ۱۵–۷۵ mg/L و سطوح ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ mg/L مورد ارزیابی قرار گرفت.

۹. بررسی اثر دمای محلول

به‌منظور بررسی اثر دمای محلول بر راندمان تخریب تتراسایکلین در فرآیند PPP (پروکسید–پرسولفات فوتوکاتالیستی)، آزمایش‌ها در دماهای مختلف ۱۵، ۲۵ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. دمای محلول واکنش با استفاده از حمام ترموستات‌دار تنظیم و در طول آزمایش در مقدار مورد نظر ثابت نگه داشته شد.

سایر شرایط عملیاتی شامل غلظت اولیه تتراسایکلین، مقدار پرسولفات، دوز فوتوکاتالیست، pH محلول، شدت تابش و زمان واکنش (۶۰ دقیقه) ثابت نگه داشته شدند تا اثر دما به‌صورت مستقل ارزیابی شود. پس از پایان زمان واکنش، نمونه‌ها برداشت و پس از عملیات آماده‌سازی، غلظت باقی‌مانده تتراسایکلین با استفاده از روش تحلیلی

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

مشخص‌شده در بخش آنالیز اندازه‌گیری شد. راندمان تخریب تتراسایکلین در هر دما بر اساس تغییرات غلظت محاسبه گردید.

۱۰. آزمایشات مقایسه‌ای

عملکرد فرایندهای PS ، UV، UV/PS، SnO_2-Zn، SnO_2-Zn/UV، SnO_2-Zn/PS، SnO_2-Zn/PS/UV در حذف تتراسایکلین بررسی و اثر هم‌افزایی SnO_2-Zn با پرسولفات و UV در شرایط بهینه ارزیابی شد. مطالعه حاضر که بر روی حذف تتراسایکلین از محلولهای آبی با فرایند ترکیبی پرسولفات / UV با کمک نانوذره SnO_2-Zn انجام شد.به منظور طراحی آزمایشات و بررسی کینتیک تاثیر فاکتورها روی بازدهی تجزیه تتراسایکلین از روش یک عامل در زمان های متغیر استفاده شد.در این روش حالت های مختلف یکی از متغیر ها وقتی که مقادیر سایر متغیرها ثابت در نظر گرفته شده است در زمان های مختلف مورد بررسی قرار می گیرد.

۱۱. ویژگی های ساختاری نانوکاتالیست

به‌منظور بررسی مورفولوژی، اندازه و نحوه توزیع ذرات نانوکاتالیست، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی(FE-SEM) ، مدل FEI Nova NanoSEM (450) با قدرت تفکیک ۱/۵ تا ۴/۵ نانومتر و بزرگنمایی ۲۰ تا ۳۰۰۰۰۰ برابر استفاده شد. ساختار بلوری و فازهای تشکیل‌دهنده نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، دستگاه Bruker (D8 Advance) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، ویژگی‌های بافتی شامل مساحت سطح ویژه و حجم حفرات از طریق آزمون جذب–واجذب نیتروژن به روش (BET) دستگاه (Micromeritics ASAP 2020)تعیین شد. به‌منظور مشاهده ساختار داخلی، توزیع اندازه ذرات و وجود حفرات، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری(TEM) ، مدل (JEM-2100) JEOL ثبت گردید. علاوه بر این، برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود بر سطح نانوکاتالیست، از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، دستگاه (Thermo Nicolet iS10)استفاده شد. به‌کارگیری هم‌زمان این مجموعه از روش‌های مشخصه‌یابی، امکان ارائه ارزیابی جامع و قابل اعتماد از ساختار و ویژگی‌های فیزیکی–شیمیایی نانوکاتالیست را فراهم می‌کند [۲۷-۲۸].

۱۲. تعیین محصولات واسطه باLC/MS

در آزمایش‌های فوتوکاتالیستی، محلول تتراسایکلین با غلظت مشخص در حضور کاتالیزور SnO_2 تحت تابش UV قرار گرفت. نمونه‌ها در فواصل زمانی معین برداشته و با استفاده از سیستم LC/MS آنالیز شدند تا محصولات حدواسط و نهایی واکنش شناسایی شوند. طیف‌های جرمی (m/z) برای تشخیص تخریب تتراسایکلین و تشکیل ترکیبات آلی و معدنی بررسی شد و مقادیر نیترات به عنوان شاخص تبدیل نیتروژن تتراسایکلین به نیترات معدنی اندازه‌گیری گردید.

۱۳. ارزیابی قابلیت بازیابی و پایداری نانوکاتالیزور SnO_2-Zn

بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیست SnO_2-Zn در فعال‌سازی فوتوکاتالیستی PS، عملکرد کاتالیزوری فوتوکاتالیست سنتز شده به مدت ۲۴۰ دقیقه و در طی ۵ سیکل متوالی مورد ارزیابی قرار گرفت. این آزمایشات در شرایط بهینه متغیرهای مورد آزمایش (۴mM PS و غلظت تتراسایکلین ۴۰ mg/L ، ۰/۳ g/L :SnO_2-Zn) صورت گرفت. بدین صورت که پس از هر سیکل ۶۰ دقیقه کاتالیست SnO_2-Zn بعد از فیلتر و جداسازی از محلول، به ترتیب با اتانول و آب مقطر مورد شستشو قرار داده شد و برای ادامه آزمایش مورد استفاده مجدد قرار گرفت.

۱۴. اثر اسکاونجر

به منظور شناسایی عامل اصلی و رادیکال‌های غالب، در شرایط بهینه در فرآیند مورد مطالعه، آزمایشات اسکاونجر انجام شد. ترت بوتیل اتر، بنزوکینون، اتیلن دی آمین تترا استیک اسید بعنوان اسکاونجر اختصاصی رادیکال

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

هیدروکسیل ($^{\bullet}OH$)، رادیکال سوپراکساید ($O_2^{-\bullet}$) و حفره H^+ شناخته شده‌اند. همچنین اتانول بعنوان رباینده برای دو رادیکال سولفات و هیدروکسیل عمل می‌کند، بنابراین با تعیین اختلاف بین اثر این رباینده با رباینده ترت بوتیل الکل، می‌توان به اثر گذاری رادیکال سولفات پی برد. در شرایط بهینه فرآیند از هر اسکاونجر در تست جداگانه به مقدار ۱۰ mM به محلول مورد تصفیه اضافه و پس از طی شدن زمان واکنش مشخص، راندمان حذف دارو تعیین گردید. با مقایسه این راندمان با راندمان فرآیند در حللت عدم استفاده از اسکاونجر میزان تاثیرگذاری رادیکال ها مشخص گردید [۲۹].

۱۵. بررسی میزان معدنی سازی تتراسایکلین در فرایند SnO_2-Zn /PS/UV

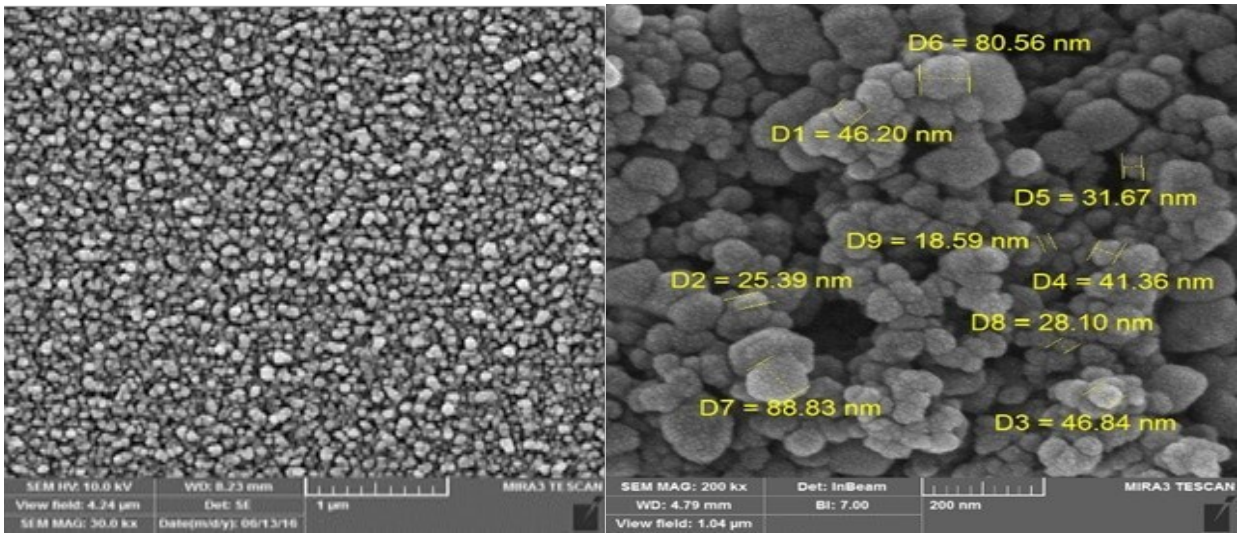
برای تعیین میزان معدنی سازی فرایند از دستگاه TOC analyzer، مدل Analytik Jena multi N/C 3100 ساخت کشور آلمان استفاده شد. از کاتالیست SnO_2-Zn به همراه ps در واکنش‌های اکسیداسیون استفاده‌شد. جریان روی ml/min ۱۵۰ تنظیم شد. به‌منظور کالیبراسیون استانداردهای کل کربن (Carbon Total) و کربن غیر آلی (Inorganic Carbn) به ترتیب از پتاسیم هیدروژن فتالات و سدیم هیدروژن کربنات استفاده‌شد. TOC از تفاضل بین TC و IC بدست آمد [۳۰].

نتایج و بحث

۱. مورفولوژی سطح کاتالیست

نتایج حاصل از تکنیک FE-SEM نشان داد نانوذرات SnO_2-Znسنتز شده عمدتاً دارای شکل مدور بوده و در برخی نواحی به‌صورت ذرات نامنظم و تجمع‌یافته (agglomerated) مشاهده می‌شوند (شکل ۱). ذرات اولیه از نظر اندازه نسبتاً یکنواخت هستند، اما به دلیل تمایل ذاتی نانوذرات به تجمع، ساختارهایی در ابعاد بزرگ‌تر نیز قابل مشاهده است. به‌گونه‌ای که ابعاد تجمع‌ها و خوشه‌های ذره‌ای در محدوده حدود ۵۰ نانومتر تا ۲ میکرومتر قرار می‌گیرد. نتایج به‌دست‌آمده با مطالعات مشابه همخوانی دارد؛ به‌طوری کهRarchagar و همکاران نیز گزارش کردند ذرات SnO_2-Zn کروی‌شکل بوده‌و در اثر آگلومره‌شدن، اندازه‌های مشاهده‌شده می‌تواند تا حدود ۱ میکرومتر یا کمتر افزایش یابد [۳۱]. بنابراین، بازه اندازه مشاهده‌شده در تصاویر SEM عمدتاً بیانگر ابعاد آگلومره‌ها بوده و اندازه واقعی ذرات اولیه در مقیاس نانومتری قرار دارد

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]



ب الف

شکل ۱. تصویر SEM کاتالیست بهینه در بزرگنمایی های مختلف

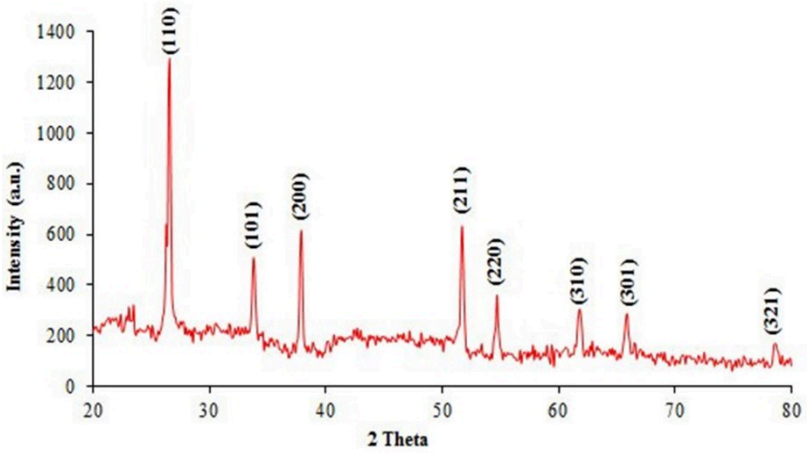
به‌منظور تعیین خصوصیات کریستالی و شناسایی فازهای موجود در کاتالیست سنتزشده، از تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. باتوجه به استاندارد JCPDS ساختار SnO_2-Zn سازگار می‌باشد و همانطور که در شکل مشخص است، دو پیک تیز و مشخص که در زاویه 2θ ۴۴/۲۶، و ۸/۳۳ وجود دارند مرتبط با پلان‌های ۱۱۰ و ۱۰۱ می‌باشند که نشان‌دهنده‌ی حضور فاز اکسید قلع با ساختار روتیل در نمونه می‌باشند. علاوه بر این پیک‌های قابل ملاظه دیگر در زاویه 2θ، ۸۷/۳۷، ۶۱/۵۴، و ۹/۶۱ ۹۲/۶۴، ۶۹/۷۸ وجود دارند، که به صفحات بلوری ۲۰۰، ۲۲۰،۳۱۰،۳۰۱،۳۲۱ نسبت داده می شوند و موید حضور فاز اکسید قلع با ساختار روتیل در نمونه می‌باشند. مشاهده هم‌زمان پیک‌های مربوط به SnO_2 و ZnO نشان می‌دهد که کاتالیست سنتزشده دارای ساختار نانوکامپوزیتی SnO_2/Znاست.

از آنجا که در الگوی XRD نمونه هیچ‌گونه پیک منتسب به فازهای ناخالص مشاهده نشد، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند سنتز و کریستالیزاسیون نمونه‌ها با خلوص بالا انجام شده است (شکل ۲). نتایج حاصل با مطالعه مشابه Debataraja و همکاران همخوانی دارد؛ به‌طوری‌که آن‌ها پیک‌های مشخص SnO_2-Zn را در زوایای پراش ۲۶/۷º (۱۱۰)، ۳۳/۹۷ (۱۰۱)، ۳۸(۲۰۰)، ۵۱/۸ (۲۱۱)، ۵۴/۸ (۲۲۰) و ۶۶/۱ (۳۰۱) گزارش کردند که مربوط به فاز بلوری کاسیتریت با ساختار روتیل چهارضلعی می‌باشد. (JCPDS شماره ۴۱-۱۴۴۵). نتیجه EDS نشان داد که نمونه سنتز شده شامل عناصر Sn و O به ترتیب با درصد ۲۴/۱ و ۷۵/۹٪ می‌باشد. هرچند عنصر Zn در آنالیز EDS مشاهده نشد، حضور آن در نانوکامپوزیت از طریق نسبت مواد اولیه به کار رفته (3 mmol $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) به ازای ۱/۵ (mmol $SnCl_4 \cdot 5H_2O$)و روند سنتز مورد تأیید است. محاسبه BET فرآیند جذب و دفع نیتروژن ، منجر به m^2/g ۲۴/۵۲۸ سطح ویژه می‌شود.

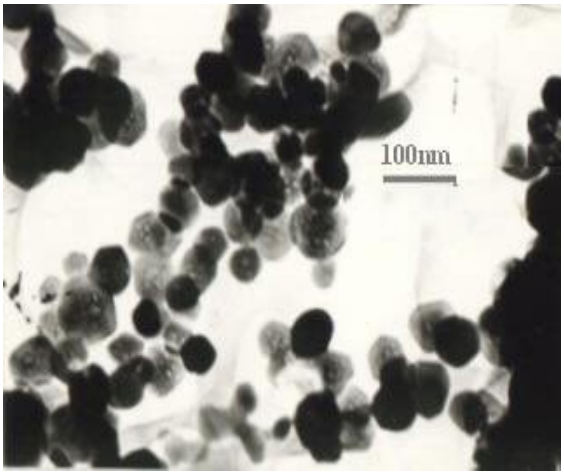
شکل شماره ۳-۳ تصویر متداول TEM نانوذرات SnO_2-Zn را در بزرگنمایی مختلف نشان می دهد. این شکل مورفولوژی مدور شکل و ساختارناهمگن کاتالیست را تایید می‌کند. نواحی تاریک و روشن به ترتیب بیانگر تراکم بالا و تراکم اندک SnO_2-Zn است. توزیع نانوذرات قلع‌دی-اکسید سایز ذره (حدود ۷۶ درصد) در محدوده ۴۰ nm-

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

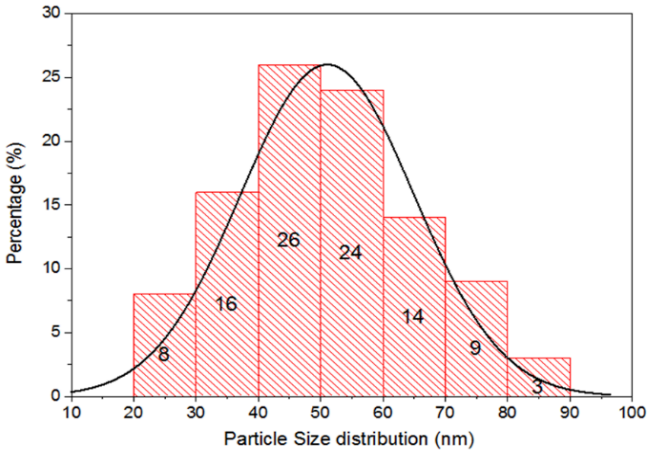
۷۰ می‌باشد، میانگین اندازه ذرات SnO_2-Zn حدود nm ۳/۱۵ ۱۶/±۷۵ بود. بنابراین، به وضوح ثابت شده است که SnO_2-Zn یک نانوذره است، هم‌راستا با نتایج ما، مطالعه Bargougui و همکاران است نشان داده که اندازه نانوذرات سنتز شده کوچکتر از ۱۰۰ nm است و همچنین عکس‌های TEM نشان داده که اندازه متوسط توزیع مرکب نانو ذرات تجمع یافته حدود ۹ nm تا ۱۲ بوده است. این مطالعه با استفاده از معادله شرر تایید کرد اندازه کوچک نانوذرات SnO_2-Zn مقادیر تطابق خوبی با اندازه بلورها دارند [۳۲-۳۳].



شکل ۲. الگوی XRD کاتالیست SnO_2-Zn



ب



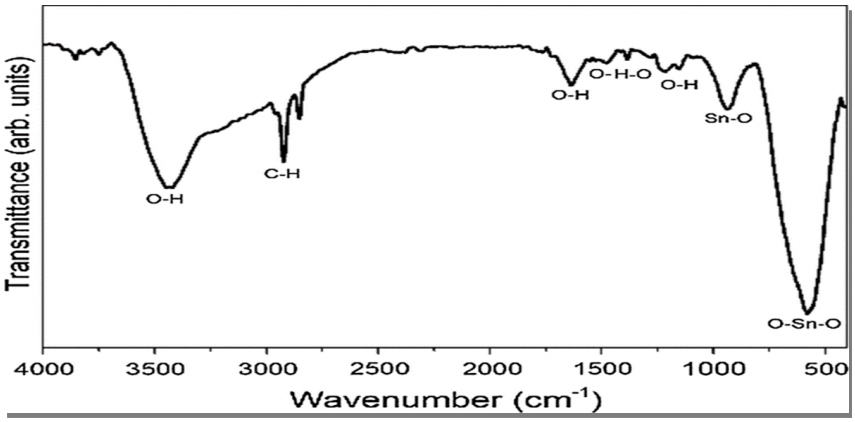
الف

شکل۳. الف: تصو یر TEM کاتالیست SnO_2-Zn و ب: توزیع نانوذرات SnO_2-Zn (nm)

گروه‌های عاملی سطح کاتالیست SnO_2-Zn توسط طیف FTIR مشخص شده است (شکل ۳). همانطور که از شکل

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

پیداست، پیک باندی قوی در طول موج cm^2 ۶۷۱ تا۶۲۰ تشخیص داده شد که ناشی از ارتعاشات نامتقارن باند sn-o-sn باشد که مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل بروی سطح SnO_2-Zn می باشد. باند cm-19/539 به ارتعاشات کششی SnO_2-Zn نسبت داده می شود.همچنین در مطالعاتی که Sivakumar و همکاران بر روی n 2+ doping Sn 1-x $ZnxO_2$ انجام داده اند طیف FTIR ثبت شده در محدوده cm^{-1} ۴۰۰ را به تصویر می‌کشد تا cm^{-1} ۴۰۰۰ به منظور تأیید خلوص فاز SnO_2-Zn نانوذرات در دمای C º۷۰۰ آنیل می شوند. قله وسیع مشاهده شده در cm/m ۵۳۱ است تا ۶۸۲ سانتی متر در ۱ محدوده ناشی از ارتعاشات احتمالی Sn-O است و حالت های .O-Sn-O قله در ۱۲۲۹، ۱۳۶۶، ۱۶۳۰ و ۱۷۰۹ سانتی متر در ۱ بود. به دلیل ارتعاشات احتمالی حالت Sn-OH و H_2O هستند، قله وسیع cm/m^2 ۳۴۴۹ و ۳۰۰۰ سانتی متر در ۱ به دلیل ارتعاشات احتمالی حالت Sn-OH است. قله‌های جذب از حالت CO_2 بین cm^{-1} ۳۰۰۰- ۲۳۰۰ اختصاص داده شده است. افزایش شدت و پهنای باند نشان‌دهنده کاهش در اندازه ذرات است، بنابراین اندازه ذرات در C ۷۰۰º آنیل شد. تجزیه و تحلیل FTIR به شدت از نتایج تجزیه و تحلیل XRD و TEM پشتیبانی می‌کند [۳۴].

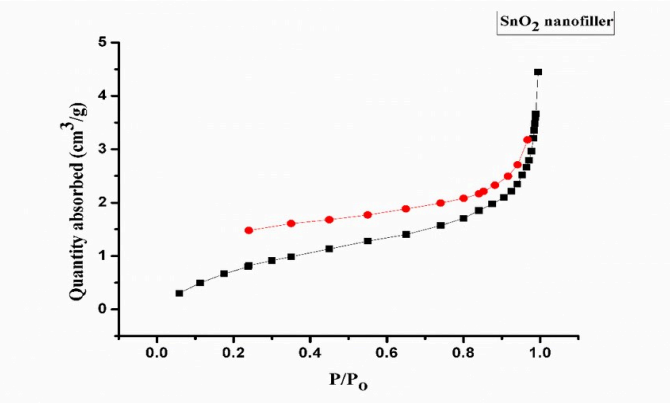


شکل ۴. گروه های عاملی سطح کاتالیست SnO_2-Zn توسط طیف FTIR

آنالیز BET نشان داده است مساحت سطح ویژه SnO_2-Zn m^2/g (۲۴/۵۲۸) بوده است که تایید کننده مواد غیر فشرده SnO_2-Zn می‌باشد. طبق فشار نسبی (P/P_0=۰/۹۸۱) بین ۰/۵تا ۱نوع ساختار نمونه سنتز شده از نوع ایزوترم چهارم می‌باشد. حجم کل حفرات نانو ذره مورد نظر در حدود nm (۶/۳۳۹) برآورد شده است که میانگین اندازه حفرات نانوذره حاضر در حدود nm ۱/۵۷ تشخیص داده شده است. به این ترتیب نشان می دهد که SnO_2-Zn طبیعی یک ماده مزوپور است (شکل ۵). همچنین پژوهش Jing, Yan بر روی سنتز SnO_2-Zn به روش الکترواستاتیک انجام دادند، آنالیزهای BET انجام شده که طبق این نتایج طیف بازتاب منتشر نمونه‌ها واکنش نوری را در ناحیه نور مرئی نشان می‌دهند (شکل ۴) لبه جذب SnO_2-Zn مزوپور nm ۴۲۰ با فاصله باند ev ۰/۳ تخمین زده می شود که کمتر از فاصله باند عمده eV ۳/۶ است. در همین حال، می‌توان به وضوح مشاهده کرد که SnO_2@MoO_3 جذب بیشتری در محدوده نور مرئی نسبت به SnO_2-Zn مزوپور نشان داده است. این ممکن است ناشی از این واقعیت باشد که پوسته MoO_3 می‌تواند به عنوان یک جزء در کامپوزیت‌ها عمل کند و اثر جفت شدن سطحی بین ذرات MoO_3 و SnO_2 احتمالاً برای تغییر قرمز فاصله باند است. چنین افزایش در برداشت نور مرئی،

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

از جمله جذب و پراکندگی، می‌تواند تعداد الکترون ها و حفره های تولید شده توسط نور را افزایش دهد تا در واکنش فوتوکاتالیستی شرکت کرده و عملکرد فتوکاتالیستی را افزایش دهد [۳۵].



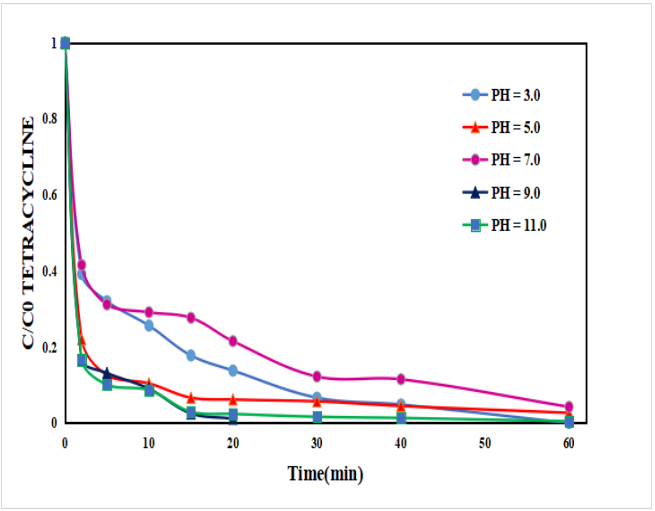
شکل ۵. ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفرات نانوکاتالیزور SnO_2-Zn

۲. تعیین تاثیر pH محلول بر راندمان حذف تتراسایکلین

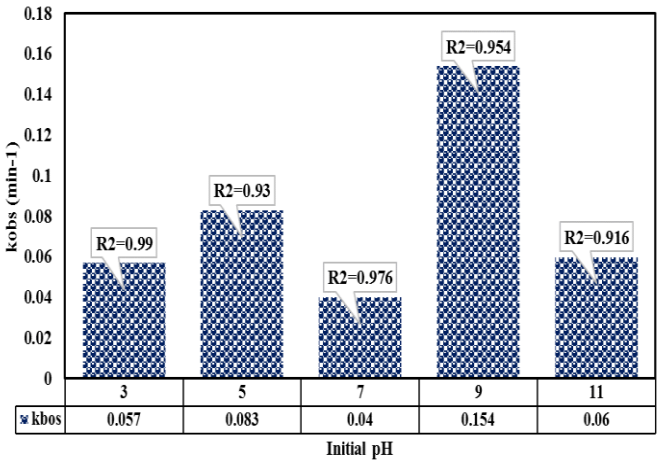
به منظور بررسی تأثیر تغییرات pH در فرآیند فوتوکاتالیستی SnO_2-Zn /PS/UV در مقادیر pH ۳-۱۱ در زمان واکنش ۶۰ دقیقه مورد ارزیابی قرار گرفت. نرخ حذف تتراسایکلین (k_obs) در سیستم SnO_2-ZnO/PS/UV بر حسب pH در شکل ۶، بخش ب نشان داده شده است که بیشترین k_obs در pH = 9 به دست آمده و کاهش نرخ در pH های پایین‌تر و بالاتر از ۹ مشاهده می‌شود.نتایج تاثیر تغییرات pH در این مرحله از آزمایشات نشان داد که حداکثر راندمان حذف تتراسایکلین در ۶۰ دقیقه برای سیستم ترکیبی SnO_2-Zn /PS/UV به میزان ۸۷/۹۳ ٪ در pH برابر ۹ مشاهده شده است. در حالی که کارایی حذف تتراسایکلین توسط نانوذرات SnO_2-Zn تنها در همان pH ۹ فقط ۳/۸٪ بود و تغییر pH تأثیر قابل‌توجهی بر حذف توسط SnO_2-Zn تنها نداشت. کارایی حذف تتراسایکلین در pH های اسیدی ۳ و ۵ برای سیستم SnO_2-Zn /PS/UV به ترتیب ۷۳/۳۰٪ و ۷۹/۲۹٪ و در pH های خنثی و قلیایی ۷، ۹ و ۱۱ به ترتیب ۴۲/۶۷٪، ۸۷/۹۳٪ و ۶۳/۵۸٪ گزارش شد. بنابراین pH برابر ۹ به عنوان pH بهینه در این فرآیند شناخته شد (شکل ۶) اگر چه برخی مطالعات نشان می‌دهد که فرآیند SnO_2-Zn /PS توانایی بالایی برای حذف برخی از ترکیبات دارویی مانند Sulasalazine و Diclofenac دارد، اما پژوهش ما نشان می‌دهد که SnO_2-Zn به تنهایی یک کاتالیزور کارآمد برای حذف تتراسایکلین نیست. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که نانوکامپوزیت‌های فوتوکاتالیستی Cr_2O_3/SnO_2 با اندازه ذرات کوچک و سطح ویژه بالا می‌توانند در سیستم‌های $PS/SnO_2/UV$ به حذف مؤثر آلاینده‌های آلی مانند رودامین B تحت تابش نور مرئی منجر شوند، به‌طوری که نرخ حذف تا ۹۸٪ در مدت ۶۰ دقیقه گزارش شده است. این نتایج اهمیت اندازه ذرات، سطح ویژه و ترکیب فازی نانوکامپوزیت‌ها را در بهبود راندمان فوتوکاتالیستی برجسته می‌کند [۳۶].در مکانیسم SPP (سوپراکسید پراکسید فوتوکاتالیستی) درصد حذف تتراسایکلین در مکانیسم SPPبا افزایش pH محلول افزایش می‌یابد. همانطور که در نمودار شماره ۴-۳ نشان داده شده است، با افزایش pH محلول از ۲ تا ۷ حذف تتراسایکلین به آرامی از ۲٪ به ۸/۸٪ می‌رسد. افزایش بیشتر pH محلول به ۸ و به ۱۲ موجب

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

افزایش شدید حذف تتراسایکلین به ترتیب به ۲۷٪ و ۵۰٪ شد. از یافته‌ها مشخص شد که فرآیند SPP در محدوده قلیایی کارآیی بیشتری نسبت به وضعیت اسیدی و خنثی دارد .این پدیده ممکن است به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی تتراسایکلین در pH محلول‌های مختلف باشد.. مولکول‌های تتراسایکلین ترکیبات آلی آمفوتریک هستند که شامل یک گروه اساسی و دو گروه اسیدی است (دی متیل آمین و تری کربنیل آمید و دیکتین فنول) که به صورت متفاوتی در عملکرد pH ظاهر می‌شود. در pH کمتر از ۳/۳ (pKa1)، اکثر مولکولهای تتراسایکلین، پروتئینی جامد هستند و به عنوان ACT_3^+ وجود دارند، در pH در بازه ۳/۳ تا ۷/۷ (pKa2) ، مولکول تتراسایکلین به طور عمده به عنوان ACT_2^0 وجود دارد؛ و همچنین در pH در بازه ۷/۷ تا ۹/۷ (pKa3)، بیشتر مولکول‌های به صورت ACT^- و در pH بالاتر از ۹/۷ (pKa4)، مولکول ACT به طور عمده به صورت ACT^{2-} وجود دارد. در مطالعه ای که توسط Chen و همکاران [۳۷] انجام شد، بازده تخریب این دارو در مکانیسم SPP در مقادیر pH محلول مختلف گزارش گردید. نتایج این بررسی نشان داد که با افزایش pH محلول، به ویژه در محلول قلیایی، حذف تتراسایکلین افزایش یافته است. پژوهش حاضر نشان داد، حداکثر تخریب تتراسایکلین و در pH= ۹ در حدود ۸۹ -۸۲ ٪ است. افزایش pH محلول از ۴ تا ۱۲ باعث کاهش تخریب تتراسایکلین از ۸۹٪تا ۵۵٪ شد. این مکانیسم ممکن است با تشکیل بالاتر از مقدار $OH^{\cdot}$ به عنوان یک نوع اکسیژن واکنش پذیر در pH قلیایی مرتبط باشد [۳۸-۳۹].



الف



ب

شکل۶. تاثیر pH اولیه روی بازدهی تجزیه تتراسایکلین (الف) و نرخ سینتیک واکنش درجه اول(ب) در سیستم SnO_2-Zn /PS/UV در شرایط آزمایشگاهی غلظت فوتوکاتالیست g/L ۰/۳، غلظتps::m ۳M ،غلظت اولیه تتراسایکلین mg/L ۳۰

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

۳. تاثیر غلظت پرسولفات بر راندمان حذف تتراسایکلین

شکل ۷ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت PS از ۰.۵ تا ۴ میلی‌مول، مقدار حذف تتراسایکلین به‌طور پیوسته افزایش می‌یابد (قسمت «ب» شکل ۷). همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظتPS ، ثابت سرعت تجزیه (k_obs) نیز افزایش یافته و بیشترین مقدار آن (۰/۳۲ min^{-1}) در غلظت ۴ میلی‌مول حاصل شده است.

زمانی که غلظت اولیه پرسولفات به ترتیب از ۰.۵ به ۴ میلی مول افزایش یافت حذف تتراسایکلین به آرامی از ۳/۳ به ۲۵/۳٪ افزایش یافت. تجزیه آرامی از تتراسایکلین در این سیستم ممکن است تنها با واکنش مستقیم مولکول‌های تتراسایکلین و پرسولفات همراه باشد. برخی پژوهشگران اثر مشابهی را در تجزیه تتراسایکلین مشاهده کرده‌اند و پیشنهاد می‌کنند که اکسیداسیون مستقیم ممکن است مکانیسم اصلی در تجزیه تتراسایکلین در فرآیند ترکیبی SnO_2-Zn /UV/PS باشد [۴۰].

با این حال، افزایش غلظت پرسولفات از ۰/۵ میلی‌مول به ۴ میلی‌مول موجب افزایش قابل توجه میزان تجزیه تتراسایکلین از ۵۴٪ به ۸۸/۴٪ شد. این افزایش می‌تواند ناشی از تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر و تعامل بالاتر آن‌ها با پرسولفات در سطح SnO_2-Zn باشد. باید توجه داشت که رادیکال‌های سولفات نقش کلیدی در اکسیداسیون تتراسایکلین دارند و اثر آن‌ها در این فرآیند بسیار مهم است. افزایش بیش از حد غلظت پرسولفات به ۶ میلی‌مول، کاهش قابل توجهی در درصد تجزیه تتراسایکلین ایجاد کرد (تا ۴۵٪). کاهش میزان تجزیه تتراسایکلین با افزایش پرسولفات از ۵ به ۶ میلی‌مول می‌تواند ناشی از واکنش‌های رقابتی بین پرسولفات و رادیکال‌های $OH^{\bullet}$ باشد، چرا که پرسولفات هم به عنوان شناسگر و هم به عنوان مصرف‌کننده $OH^{\bullet}$ عمل می‌کند [۴۱]. در غلظت‌های بسیار بالا، پرسولفات رادیکال $OH^{\bullet}$ را به رادیکال ($HO^{\bullet 2}$) تبدیل می‌کند که قابلیت اکسیداسیون کمتری نسبت به $OH^{\bullet}$ دارد، همان‌طور که در معادلات (۱) و (۲) نشان داده شده است:

$$(1)\ Persulfate\ (aq) + OH^{\cdot} \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \qquad k = 2.7 \times 10^{7}\ M^{-1}\ s^{-1}$$

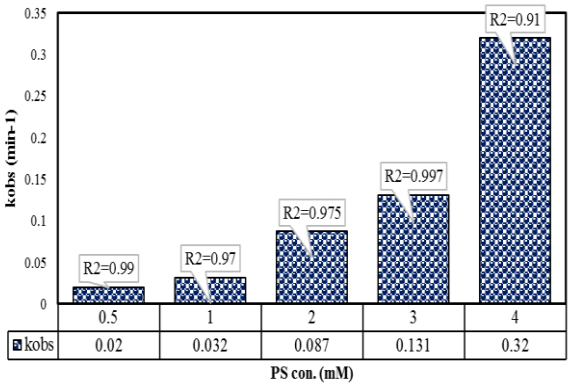
$$(2)\ HO_2^{\bullet} + OH^{\cdot} \rightarrow O_2 + H_2O \qquad k = 6.6 \times 10^{9}\ M^{-1}\ s^{-1}$$

دلیل دیگر کاهش میزان تجزیه تتراسایکلین در غلظت‌های بالایPS ، افزایش واکنش بین رادیکال‌های $OH^{\bullet}$ است که منجر به تشکیل H_2O_2 می‌شود (معادله ۳).

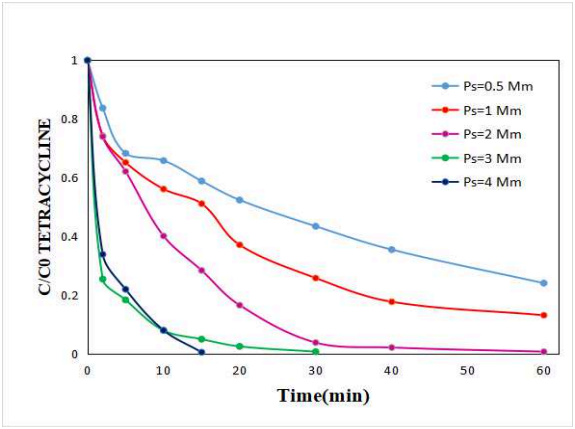
$$(3)\ OH^{\cdot} + OH^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 \qquad k = 4.0 \times 10^{9}\ M^{-1}\ s^{-1}$$

مطالعات نشان داده‌اند که غلظت بهینه اولیه PS به عوامل مختلفی مانند نوع و غلظت آلاینده و شرایط واکنش بستگی دارد [۴۲]. در این مطالعه، حداکثر تجزیه تتراسایکلین و فعالیت کاتالیزوری در غلظت اولیه ۴ میلی‌مول پرسولفات مشاهده شد. بنابراین، برای آزمایش‌های بعدی فرآیند ترکیبی SnO_2-Zn /PS /UV، غلظت اولیه پرسولفات ۴ میلی‌مول انتخاب شد.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]



ب



الف

شکل ۷. تاثیر غلظت PS روی بازدهی تجزیه تتراسایکلین (الف) و نرخ سینتیک واکنش درجه اول(ب) در سیستم SnO_2-Zn /PS/UV در شرایط آزمایشگاهی pH محلول۹، غلظت فوتوکاتالیست 0/۳g/L، غلظت اولیه تتراسایکلین ۱۵ mg/L

۴. اثر دمای محلول

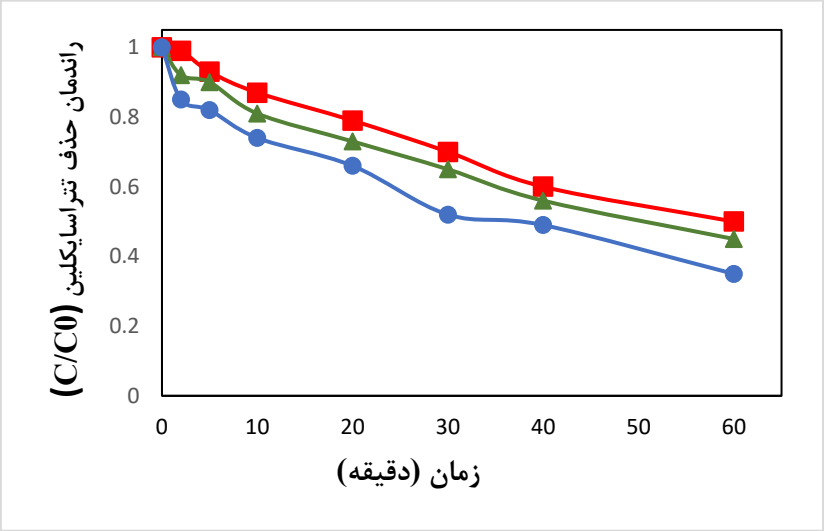
اثر دمای محلول بر راندمان تخریب تتراسایکلین در دماهای ۱۵، ۲۵ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد و در زمان واکنش ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش دما، بازده حذف تتراسایکلین از ۷۴٪ در ۱۵ درجه سانتی‌گراد به ۸۲٪/۲ در ۲۵ درجه سانتی‌گراد و ۸۶/۴٪ در ۶۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد (شکل ۸).

افزایش دما می‌تواند). بر اساس قانون Arrhenius ، منجر به افزایش سرعت واکنش‌ها و بهبود تشکیل رادیکال‌های فعال به‌ویژه رادیکال‌های هیدروکسیل (•OH) شود. با این حال، دماهای بالاتر می‌توانند به‌طور هم‌زمان موجب تسریع تجزیه پرسولفات به محصولات غیرفعال مانند آب و اکسیژن شوند که این پدیده می‌تواند کارایی مؤثر پرسولفات را محدود کند.

علاوه بر این، افزایش دمای محلول سبب کاهش ویسکوزیته و در نتیجه افزایش ضریب نفوذ و انتقال جرم می‌شود که این امر برخورد مؤثرتر بین مولکول‌های تتراسایکلین و گونه‌های اکسیدکننده را تسهیل می‌کند. بنابراین، بهبود راندمان تخریب در دماهای بالاتر را می‌توان به ترکیبی از افزایش نرخ واکنش‌های شیمیایی و بهبود انتقال جرم نسبت داد.

با وجود اثر مثبت دما بر راندمان حذف، افزایش دما از ۲۵ به ۶۰ درجه سانتی‌گراد تنها بهبود محدودی (حدود ۴–۵٪) در راندمان ایجاد کرده است. از این رو، با در نظر گرفتن ملاحظات مصرف انرژی و کاربردهای عملی در تصفیه آب، دمای محیط (حدود ۲۵ درجه سانتی‌گراد) به‌عنوان شرایط بهینه و اقتصادی‌تر برای فرآیند PPP (پروکسید–پرسولفات فوتوکاتالیستی) پیشنهاد می‌شود. این نتیجه نشان می‌دهد که انرژی گرمایی صرفاً نقش کمکی در تولید رادیکال‌های فعال دارد و فرآیند می‌تواند به‌طور مؤثر در دمای محیط نیز عمل کند [۴۳].

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]



شکل ۸. تأثیر دمای محلول در حذف تتراسایکلین در غلظت تتراسایکلین در فرایند PPP

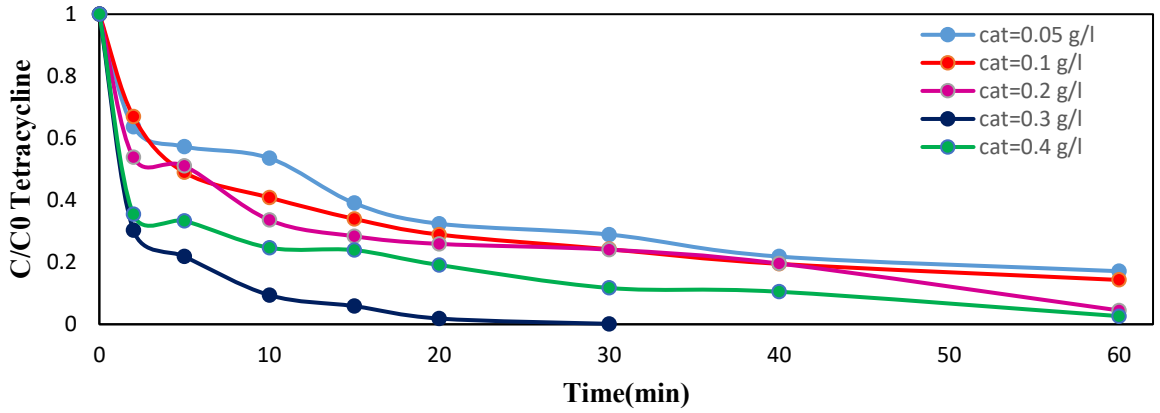
(شرایط واکنش:۹ = pH ،غلظت پرسولفات ۴میلی مول، غلظت SnO_2-Zn : ۰/۳ گرم‌درلیتر، زمان واکنش:۶۰ دقیقه)

۵. تاثیر غلظت نانوکاتالیست بر راندمان حذف تتراسایکلین

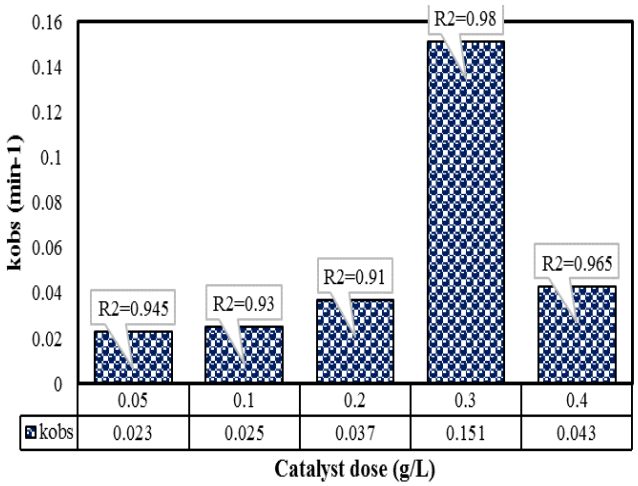
اثر دوز نانوکاتالیست SnO_2-Zn بر راندمان حذف تتراسایکلین در فرآیند فوتوکاتالیستی SnO_2-Zn PS/UV /طی ۶۰ دقیقه واکنش بررسی شد. مقادیر مختلف کاتالیست شامل ۰/۰۷۵، ۰/۱۰، ۰/۱۲۵ و ۰/۱۵ g/L مورد استفاده قرار گرفت که در این شرایط، راندمان حذف به‌ترتیب ۶۸/۴۷٪، ۸۷/۹۳٪، ۹۲/۷۲٪ و ۸۰/۷۱٪ به‌دست آمد (شکل ۹). نتایج نشان داد که با افزایش دوز کاتالیست تا ۰/۱۲۵g/L، راندمان حذف افزایش یافته و این مقدار به‌عنوان دوز بهینه انتخاب شد. با این حال، افزایش بیشتر دوز کاتالیست تا ۰/۱۵g/L منجر به کاهش راندمان گردید که می‌تواند ناشی از کدورت محلول، تجمع ذرات کاتالیست و کاهش نفوذ مؤثر تابش UV باشد.

با افزایش دوز کاتالیزور SnO_2-Zn در مطالعات پیشین از ۰/۰۳ تا ۰/۴ g/L ، گزارش شده است که جذب تتراسایکلین بر سطح کاتالیست به‌طور قابل توجهی از حدود ۷۱٪ به نزدیک ۱۰۰٪ افزایش می‌یابد. تحت این شرایط، ثابت سرعت واکنش نیز با افزایش مقدار SnO_2-Zn از ۰/۰۳ تا ۰.۴ g/L از ۰/۰۲۳ به ۰/۱۵۱ min^{-1} افزایش یافته است. این بهبود عملکرد به افزایش تعداد سایت‌های فعال قابل دسترس برای جذب آلاینده نسبت داده می‌شود. همچنین مقادیر بالاتر کاتالیست می‌تولند جفت‌های الکترون–حفره (h^+) بیشتری را برای فعال‌سازی پرسولفات فراهم کند. در مقابل، کاهش بازدهی فرآیند در مقادیر پایین کاتالیست می‌تواند ناشی از سطح محدود کاتالیست و کاهش تعداد مکان‌های فعال در سیستم باشد که منجر به کاهش تجزیه مولکول‌های پرسولفات و تولید کمتر رادیکال‌های فعال اکسیدکننده می‌شود. Bokhari و همکاران گزارش کردند که میزان اکسیداسیون رنگ در پساب صنایع نساجی با افزایش غلظت اولیه SnO_2 در فرآیند الکتروفنتون ناهمگن افزایش می‌یابد [۴۴]. در مطالعه دیگری که توسط Hojamberdiev و همکاران انجام شده است، نشان داد که اضافه کردن ۰/۵ g/L پودر SnO_2 به محلول استامینوفن در یک راکتور سونوکاتالیتیکی منجر به تخریب حدود ۹۸٪ استامینوفن در زمان واکنش ۳۰ دقیقه است. با این حال، دوز مطلوب کاتالیست آزمایش شده در یک برنامه خاص به ماهیت، غلظت واکنش دهنده و شرایط واکنش بستگی دارد [۴۵].

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]



الف



ب

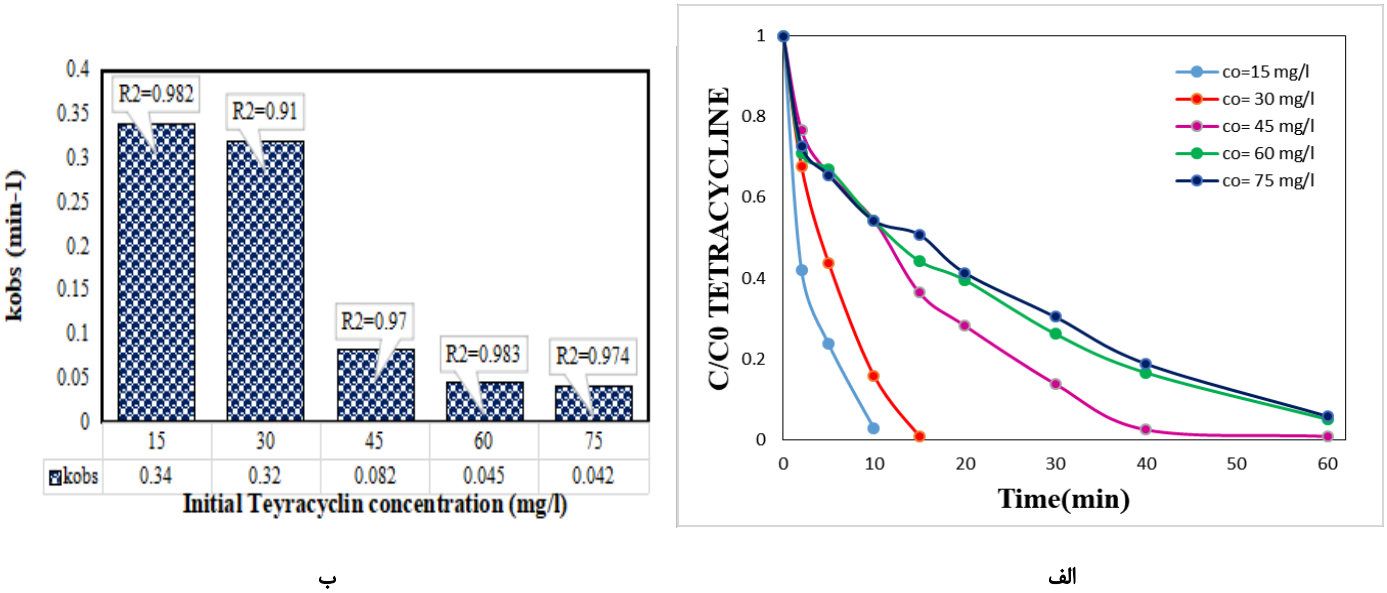
شکل۹. تاثیر غلظت فوتوکاتالیست روی بازدهی تجزیه تتراسایکلین (الف) و نرخ سینتیک واکنش درجه اول(ب) در سیستم SnO_2-Zn /PS/UV در شرایط آزمایشگاهی pH محلول۹، غلظت ps:۴Mm،غلظت اولیه تتراسایکلین ۱۵ mg/L

۶. اثر غلظت اولیه تتراسایکلین بر راندمان حذف تتراسایکلین

اثر غلظت اولیه تتراسایکلین بر رلندمان حذف در فرآیند فوتوکاتالیستی SnO_2 -Zn /PS/UV در شرایط بهینه۹ =pH و دوز کاتالیست g/L125/0 و زمان واکنش ۶۰ دقیقه بررسی شد. غلظت‌های اولیه تتراسایکلین ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ mg/L در نظر گرفته شدند و بازدهی حذف به ترتیب ۹۷/۰۸، ۹۲/۷۲، ۸۲/۵۷، ۷۲/۰۷ و ۶۰/۳۵٪ به‌دست آمد (شکل ۱۰). همانطور که انتظار می‌رود، با افزایش غلظت اولیه آلاینده، رلندمان حذف کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت تتراسایکلین از ۱۵ تا ۷۵ mg/L، نرخ ثابت سرعت واکنش نیز از ۰/۳۴ به ۰/۰۴۲ min^{-1} کاهش یافت. این کاهش راندمان و نرخ تجزیه می‌تواند به دلیل رقابت بین مولکول‌های تتراسایکلین و پرسولفات برای جذب بر روی سایت‌های فعال کاتالیست باشد که منجر به کاهش تولید گونه‌های رادیکال فعال و کاهش واکنش‌های

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

کاتالیستی می‌شود. همچنین غلظت بالای آلاینده در راکتور می‌تواند نفوذ نور UV را محدود کند و برهمکنش بین UVو پرسولفات برای تولید گونه‌های رادیکال فعال تأثیر بگذارد. قابل توجه است که غلظت بالای آلاینده در راکتور واکنش می‌تواند از نفوذ نور UV جلوگیری کند و برهمکنش بین UV و PS برای تولید گونه‌های رادیکال فعال کاهش دهد. بعلاوه تولید ثابت رادیکال‌های واکنش پذیر در شرایط ثابت آزمایشگاهی برای مقادیر بالای آلاینده ناکافی می باشد.یافته های مشابه نیز توسط مطالعه دیگری برای تتراسایکلین [۴۶] و سایر ترکیبات دارویی مانند سیپروفلاکسین [۴۷] و سولفامتاکسازول [۴۸] با استفاده از فرآیندهای مشابه مانند فنتون گزارش شده است.



الف ب

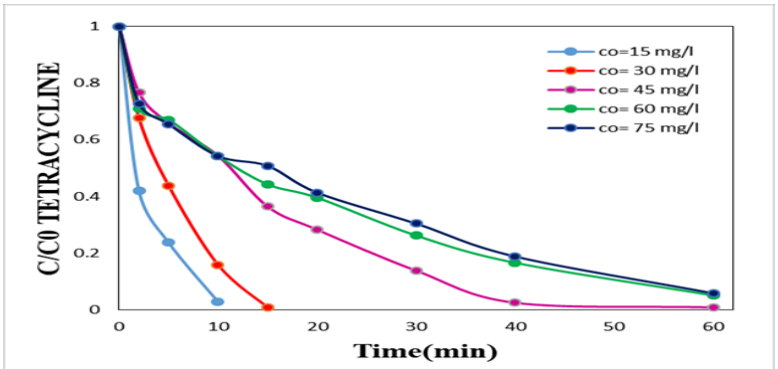
شکل ۱۰. تاثیر غلظت اولیه تراسایکلین روی بازدهی تجزیه تراسایکلین (الف) و نرخ سینتیک واکنش درجه اول(ب) در سیستم SnO2-Zn /PS/UVدر شرایط آزمایشگاهی pH محلول۹، مقدار کاتالیست ۰/۳g/L، غلظت ps:Mm4

۷. اثر زمان واکنش بر راندمان حذف تتراسایکلین

تأثیر زمان واکنش بر حذف تتراسایکلین در فرآیندهای PS/UV، PS/SnO_2 و فرآیند ترکیبی SnO_2-Zn /PS/UV مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱۱). نتایج نشان داد که در فرآیندهای PS/UV و PS/ SnO_2-Zn ، راندمان حذف تتراسایکلین به‌تدریج با افزایش زمان واکنش افزایش یافته و بیشترین مقدار حذف در ۶۰ دقیقه حاصل شد. بررسی اثر غلظت اولیه نشان داد که در غلظت‌های پایین‌تر(۱۵ و ۳۰) mg/L حذف تقریباً کامل در زمان کوتاه‌تری رخ می‌دهد؛ به‌طوری که در ۱۵mg/L حذف تقریباً کامل در ۱۰ دقیقه و در ۳۰mg/L حدود ۱۵ دقیقه حاصل شد. لازم به ذکر است که حذف کامل در مدت ۱۵ دقیقه مربوط به غلظت اولیه ۳۰mg/L بوده، در حالی که در غلظت‌های بالاتر (۷۵mg/L) زمان واکنش تا ۶۰ دقیقه افزایش یافته است. که این امر ناشی از رقابت بین مولکول‌های تتراسایکلین برای جذب بر روی سایت‌های فعال کاتالیست و محدودیت نفوذ نور UV در غلظت‌های بالاتر است.

در فرآیند ترکیبی SnO_2-Zn /PS/UV ، تجزیه تتراسایکلین با سرعت قابل توجهی انجام شد و تقریباً ۱۰۰٪ حذف تنها در ۱۵ دقیقه حاصل گردید. این موضوع نشان‌دهنده اثر هم‌افزایی بین کاتالیست و تابش UV بر تولید گونه‌های رادیکال فعال و افزایش نرخ حذف آلاینده است.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]



شکل ۱۱. تاثیر زمان واکنش روی بازدهی تجزیه تتراسایکلین (الف) و در سیستم SnO_2 -Zn /PS/UV در شرایط آزمایشگاهی pH محلول۹، مقدار کاتالیست ۰/۱۲۵g/L،غلظت ps:Mm4

۸. مقایسه عملکرد سیستم های مختلف در حذف تتراسایکلین

به‌منظور مقایسه عملکرد سیستم‌های مختلف در حذف تتراسایکلین، تغییرات نسبت C/Co در زمان واکنش ۱۵ دقیقه تحت شرایط بهره‌برداری یکسان بررسی شد که نتایج آن در شکل ۱۲ (الف) ارائه شده است. همان‌طور که شکل ۱۲ نشان می‌دهد، سیستم SnO_2/PS/UV بالاترین راندمان حذف را در میان سیستم‌های مورد بررسی داشته و مقدار باقیمانده تتراسایکلین به صفر رسیده است.همانطور که شکل ۱۲ نشان داده است، سیستم SnO_2-Zn /UV/PS بیشترین راندمان حذف را داشته و مقدار باقیمانده تتراسایکلین به صفر رسیده است. برای درک بهتر عملکرد سیستم SnO_2-Zn /PS/UV در فعال سازی PS و تعیین تاثیر هم‌افزایی در تجزیه تتراسایکلین، آزمایشات مقایسه‌ای سیستم‌های مختلف تحت شرایط بهره‌برداری یکسان انجام شد. نتایج نشان داده است که PS به تنهایی توانایی بسیار کمی در تجزیه آلاینده داشته و بازدهی آن حدود ۴٪ (K_{obs}= ۰/۰۰۱۶min^{-1}) در زمان واکنش ۱۵ min بود. این بیان می کند که پرسولفات به تنهایی نقش موثری در تجزیه و حذف آلاینده ندارد و بنابراین نیاز به فعال‌سازی دارد. بطور مشابه، نور UV نیز به تنهایی پتانسیل کمی (۵/۲٪ در طی ۱۵ دقیقه واکنش و نرخ سرعت واکنش ۰/۰۰۲ min^{-1} در تجزیه آلاینده داشت ،که این می تواند به دلیل تولید بسیار کم گونه‌های واکنش‌پذیر برای تجزیه تتراسایکلین باشد. در مقابل ترکیب سیستم‌های بالا (UV+ PS) بازدهی تجزیه به بالای ۳۹٪ در زمان واکنش ۱۵ min بهبود می‌بخشد (K_{obs} = ۰/۰۱۵۴min^{-1}). این افزایش بازدهی می‌تواند به اثر UV در فعال سازی PS برای تولید $So_4^{\cdot-}$ و $OH^{\bullet}$ مرتبط باشد . SnO_2-Zn به تنهایی تقریبا ۸/۲٪ (K_{obs}= ۰/۰۰۳۸ min^{-1}) بازدهی حذف از طریق فرآیند جذب داشت، که این میتواند به مساحت پایین کاتالیست مربوط باشد. این میزان بازدهی تحت وضعیت نور UV افزایش اندکی داشت و به ۱۴/۵٪ (K_{obs}= ۰/۰۰۶۲min^{-1}) رسید که نشان دهنده قابلیت جذب پایین کاتالیست سنتز شده می‌باشد. برای بررسی بیشتر خاصیت جذب کاتالیست، این فرایند برای زمان ۶۰ دقیقه ادامه داده شد و بازدهی آن پس از ۶۰ دقیقه با کمی افزایش به ۹/۶٪ رسید. مطالعات قبلی اشاره کردند که ذرات SnO_2-Zn تاثیر قابل توجهی روی حذف آلاینده تحت وضعیت UV ندارند [۴۹]. وقتی SnO_2-Zn و PS باهم برای حذف تتراسایکلین استفاده شد، بازدهی به ۳۳/۷ ٪(min^{-1} K_{obs}= ۰/۱۰۱۶[۱]) افزایش یافت، که این نتایج ناشی از تاثیر SnO_2-Zn ، برای فعال سازی PS برای تولید گونه‌های واکنش‌پذیر می‌باشد. برای تایید بیشتر این نتایج، تاثیر

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

SnO_2-Zn به تنهایی بر روی فعال‌سازی PS بدون حضور نور UV انجام شد. بازدهی تجزیه آلاینده در سیستم‌های SnO_2-Zn /PS به ۳۱/۳٪ (K_{obs}= ۰/۰۰۸ min^{-1}) در زمان ۱۵ min واکنش بوده و هر دو این مقادیر بازدهی کمتری نسبت به SnO_2-Zn در فعال سازی پرسولفات داشته اند. این نتایج نشان داد که اضافه کردن نانوذرات SnO_2-Zn می تواند تجزیه کاتالیستی پرسولفات را بهبود ببخشد. مطالعات مشابه با ارزیابی کامپوزیت SCF بارگذاری شده روی GCN در حذف فوتوکاتالیستی آلاینده‌های دارویی نسبت به GCN به تنهایی به این نتیجه رسیدند کامپوزیت‌ها به دلیل داشتن ماده حامی برای جذب و انتقال راحتر الکترون و همچنین حضور فریت کبالت برای تولید گونه‌های واکنش‌پذیر با گرفتن الکترون بازدهی ۳ الی ۴ برابری نسبت به GCN به تنهایی دارد. اما نرخ تجزیه BPA در سیستم SCF/UV با افزودن PS بطور قابل توجهی بهبود یافت و بازدهی فرایند به ۵۹٪ (K_{obs}= ۰/۰۳۳ min^{-1}) در زمان ۱۵ دقیقه واکنش رسید. این نتایج تاکید می کند که کبالت فریت در تلفیق با UV در تجزیه PS برای تولید گونه‌های واکنش‌پذیر موثر می‌باشد. در واقع این افزایش بازدهی می‌تواند به دلیل حضور همزمان دو فعال‌ساز یعنی نانوذرات SCF و امواج UV باشد که موجب تجزیه بیشتر و سریع تر مولکول‌های پرسولفات و نهایتا تولید بیشتر رادیکال‌های سولفات باشد [۵۰]. نرخ تجزیه تتراسایکلین با سرعت بالاتری در سیستم SnO_2-Zn /PS/UV افزایش یافت (K_{obs}= ۰/۳۲min^{-1}) ، بطوری که تجزیه کامل آلاینده در زمان واکنش ۱۵min اتفاق افتاد. نرخ سرعت واکنش کامپوزیت SnO_2-Zn /PS/UV تقریبا ۹/۷، ۲۰/۷، ۲۰ و ۵۱/۶ برابر بیشتر نسبت به فرآیندهای PS/UV، SnO_2-Zn /PS و SnO_2-Zn /UV بود. این افزایش می‌تواند به دلیل تاثیر حضور چند فعال‌ساز بصورت همزمان در محلول واکنش و همچنین نقش فرایند فوتوکاتالیست در تولید گونه های h^+ و e^- باشد. بنابراین تحت این سیستم مولکول‌های بیشتری از پرسولفات تجزیه شده و به همراه فرایند فوتوکاتالیست تنوع وسیعی از گونه‌های آزاد اکسنده نظیر (h^+ ، e ، $SO_4^{\bullet-}$ و $OH^{\bullet}$) را می‌تواند در سیستم تولید نماید. علاوه بر این موارد، عملکرد عالی کامپوزیت سنتز شده می‌تواند مربوط باشد به ۱) نقش جفت h^+ / e^- از جذب نورUV بوسیله SnO_2-Zn ۲) نقش مناسب SnO_2-Zn در جذب هردو مولکول PS و تتراسایکلین روی سایت‌های فعال ۳) حضور فعال کننده‌های مختلف برای فعال‌سازی PS و جذب آلاینده. نتایج مطالعه ما با پژوهش های مرتبط برای تجزیه ایبوپروفن با استفاده از فرآیند PS/UV/3O2Fe/SCF@GCN تطابق دارد [۵۱]. در مطالعه ذکر شده بازدهی حذف آلاینده توسط کامپوزیت O_2Fe-GCN@SCF در مدت ۸۰min به ۹۹٪ رسید، این درحالی که بازدهی حذف GCN خالص تقریبا ۱۷/۳٪ می باشد. نرخ سینتیک کامپوزیت تقریبا ۸ تا ۲۶ برابر بیشتر از GCN خالص بود که این بطور احتمال به دلیل مشارکت کلیه مواد حاضر در کامپوزیت در جذب فوتون، انتقال الکترون و تولید گونه‌های واکنش‌پذیر باشد. Zhang و همکاران حذف لوموفلوکساسین در سیستم‌های مختلف مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنها نشان داد که حداکثر بازدهی حذف (بیشتر از ۹۰٪) می‌تواند در سیستم CuNiFe LDHs/PS/UV$_3$O$_2$Bi نسبت به)PS/UV/3O2Bi (%65 ،LDHs/PS/UV (%70 PS/UV (%50، و UV (%15) در زمان واکنش min ۴۰ رخ داده است [۵۲]. Liu و همکاران با بررسی سیستم‌های مختلف حذف برای نورفلوکساسین به این نتیجه رسیدند که ترکیب GCN/2CeO و PS می‌تواند در زمان واکنش min ۶۰ بازدهی سیستم‌های 20%) GCN ،CeO2( ) CeO2/GCN (40% ،PS (0% ،(15%) ، GCN/PS (60%)و (52%) CeO2/PS به ۹۰٪ برساند. در این مطالعه پایین بودن بازدهی سیستم به تنهایی GCN/PS (60%) و CeO2/PS (52%) نسبت به سیستم ترکیبی می تواند به دلیل نوترکیبی سریع حامل‌های

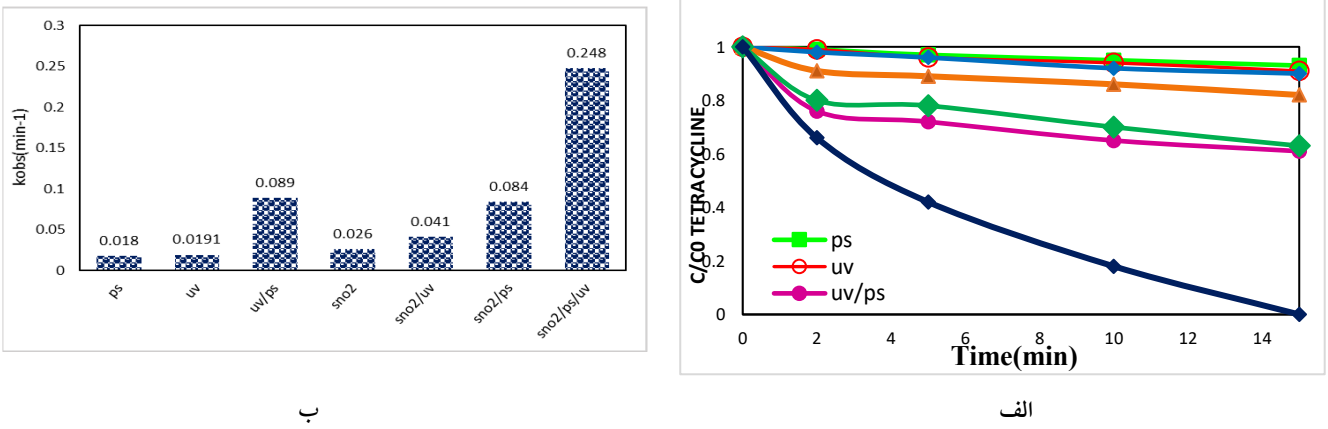
[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

فوتون تولید شده و عدم درگیری کامل سطح فوتوکاتالیست در واکنش فوتوکاتالیست باشد. در مقابل افزایش بازدهی در سیستم GCN/CeO/PS/UV بطور احتمال می‌تواند به دلیل جداسازی مناسب حامل در اثر باندگپ متفاوت مواد برای تجزیه پرسولفات به رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل مرتبط باشد [۵۳].

برای دستیابی به درک عمیق‌تر از اثر هم‌افزایی میان SnO_2–Zn، تابش UVC و پرسولفات(PS) ، فاکتور هم‌افزایی بر اساس مقایسه نرخ‌های ثابت سینتیکی فرآیندهای مختلف محاسبه و تحلیل شد. به‌طور کلی، مقادیر فاکتور هم‌افزایی بزرگ‌تر از ۱ نشان‌دهنده وجود هم‌افزایی واقعی در سیستم هستند؛ به این معنا که اثر ترکیبی فرآیند به‌مراتب بیشتر از مجموع اثرات مجزای هر یک از اجزا است. در این مطالعه، مقدار فاکتور هم‌افزایی محاسبه‌شده برای سیستم ترکیبی SnO_2-Zn /PS/UVC برابر با ۱۱/۷ به‌دست آمد که بیانگر هم‌افزایی قوی و مؤثر میان اجزای سیستم در تخریب تتراسایکلین است.

علاوه بر این، به‌منظور درک بهتر مکانیسم کاتالیزوری، پتانسیل کاتالیزوری SnO_2-Zn در فعال‌سازی PS نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که قابلیت کاتالیزوری SnO_2-Zn برای فعال‌سازی PS حدود ۲۲/۵٪ است که حاکی از عملکرد مناسب SnO_2-Zn خالص در فعال‌سازی پرسولفات می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ترکیب SnO_2-Zn با PS و تابش UVC منجر به افزایش قابل توجه کارایی سیستم در تخریب تتراسایکلین در مدت‌زمان نسبتاً کوتاه‌تر می‌شود.

این برتری عملکرد را می‌توان به فعالیت کاتالیزوری مؤثر SnO_2-Zn در حضور تابش UVC نسبت داد که موجب فعال‌سازی کارآمدتر PS و در نتیجه تسریع فرآیند تخریب تتراسایکلین می‌گردد. علاوه بر این، کارایی بالای فرآیند می‌تواند ناشی از چند عامل کلیدی باشد: (۱) حضور هم‌زمان سه عامل فعال‌ساز شامل SnO_2-Zn ، PS و UVC که منجر به تولید قابل توجه رادیکال‌های سولفات در سیستم می‌شود؛ (۲) وقوع هم‌زمان فرآیندهای فتوکاتالیستی و کاتالیزوری؛ و (۳) حضور یا تولید طیف گسترده‌ای از رادیکال‌های فعال شامل رادیکال‌های هیدروکسیل، سوپراکساید و سولفات به‌صورت هم‌زمان در سیستم.



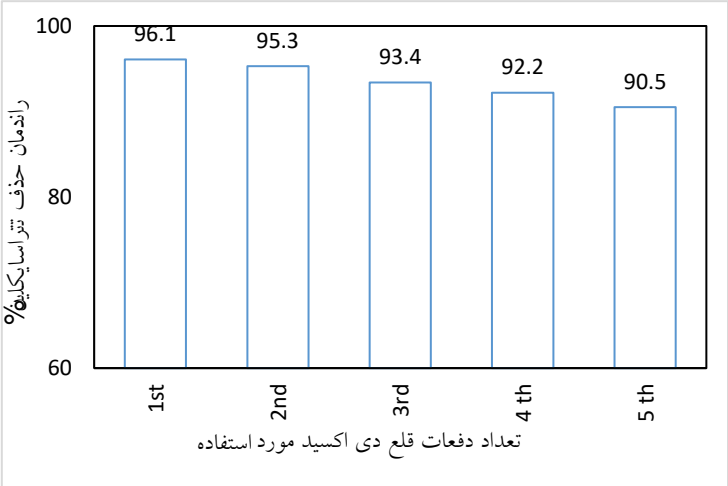
الف ب

شکل ۱۲. نمودارمقایسه راندمان حذف تتراسایکلین (C/C_0) پس از ۱۵ دقیقه واکنش برای سیستم‌های مختلف تحت شرایط عملیاتی یکسان.بازدهی حذف تتراسایکلین (الف) و نرخ سینتیک واکنش درجه اول(ب) در سیستم‌های مختلف در شرایط آزمایشگاهی pH محلول۹، مقدار کاتالیست ۰/۱۲۵g/L،غلظت ps: 4Mm،غلظت تتراسایکلین ۱۵ mg/L

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

۹. بررسی میزان پایداری و قابلیت استفاده مجدد کاتالیست

نتایج حاصل از استفاده مجدد کاتالیست در ۵ سیکل متوالی نشان داده است که به آرامی راندمان حذف تتراسایکلین کاهش نشان داده است (شکل ۱۳). تجزیه تتراسایکلیین برای نانوذرات SnO_2-Zn حدود ۹۶/۱ درصد و پس از ۵ بار متوالی استفاده مجدد از SnO_2-Zn ، درصد تجزیه تتراسایکلیین به میزان قابل توجهی تحت تأثیر قرار نگرفت و بیش از ۹۰ درصد باقی ماند.که این نشان دهنده قابلیت پایداری و بازیابی مجدد بسیار خوب کاتالیست مورد استفاده می باشد.در مطالعاتی که توسط Rashidashmagh و همکاران انجام شد به منظور ارزیابی تجدیدپذیری کاتالیزور در شرایط SnO_2 ۱/۳ g/L در pH ۷، غلظت ACT ۵۰mg/L، دوز ۱/۶ mg/L O_3 در دقیقه و در زمان واکنش ۳۰ min، برای این منظور، اثربخشی تخریب ACT پس از هر چرخه با توجه به زمان واکنش اندازه گیری شده و نتایج نشان داد درصد تخریب ACT پس از چهار بار تکرار استفاده مجدد از SnNaC-500 به طور قابل توجهی تحت تأثیر قرار نگرفته و بالاتر از ۹۵٪ باقی مانده است. درصد تخریب برای SnNaC-500 تازه حدود ۹۷ درصد اندازه گیری شده است [۵۴]. بر این اساس، می توان نتیجه گرفت که SnO_2-Zn بهینه شده و می تواند به عنوان یک نانوکاتالیست پایدار و قابل استفاده مجدد در نظر گرفته شود.



شکل ۱۳. تاثیر قابلیت استفاده مجدد SnO_2-Zn در حذف تتراسایکلین (شرایط واکنش:۹= pH، غلظت تتراسایکلین mg/L ۱۵، غلظت پرسولفات:mM ۴، غلظت SnO2-Zn g/L ۰/۱۲۵، زمان واکنش ۶۰ دقیقه)

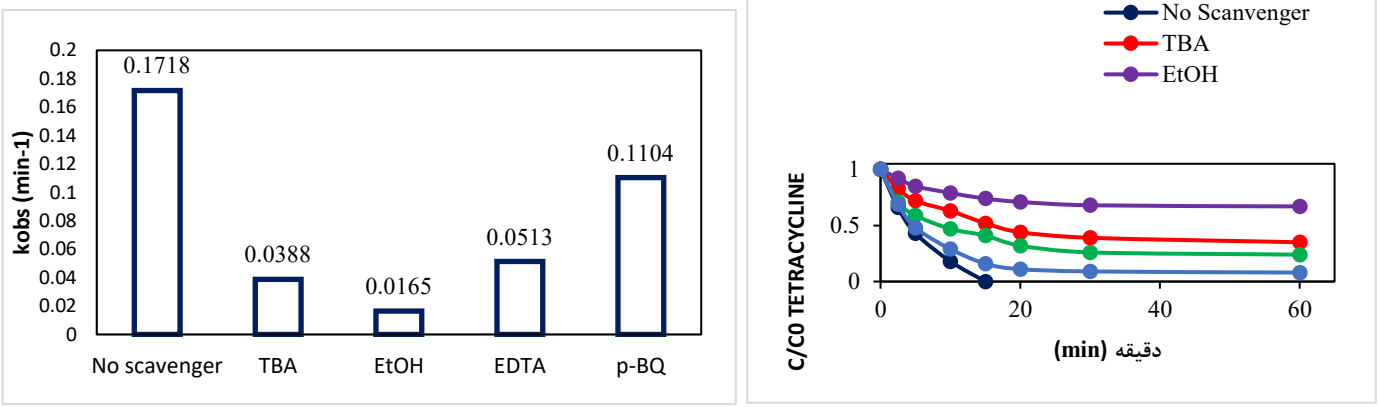
۱۰. اثر اسکاونجر

شکل ۱۴ اثر اسکونجر های مختلف TBA، بنزن-کینون(BQ) ،اتانول (EtOH) و اتیلن دی آمین ترا استیک اسید (EDTA) بر بازدهی حذف تتراسایکلین (mg/L ۴۰) در شرایط بهینه را نشان می‌دهد. بازدهی تجزیه تتراسایکلین از ۱۰۰ ٪ در شرایط بدون اسکونجر طی زمان ۱۵ دقیقه به مقادیر ۸۴٪، ۶۰٪، ۵۳٪ و ۲۶٪ در حضور ۵۰Mm از اسکاونجرهای مختلف BQ، EDTA، TBA و EtOH کاهش می‌یابد. در شرایط بدون حضور اسکاونجر ثابت سینتیک حذف حدود min^{-1} ۰/۱۷۱۸ حاصل بود، درحالیکه این عدد در حضور ۵۰Mm از ترکیبات BQ، EDTA، TBA و EtOH به ترتیب به مقادیر ۰/۱۱۰۴، ۰/۰۵۱۳، ۰/۰۱۶۵ و min^{-1} ۰/۰۳۸۸کاهش می‌یابد.

نتایج نشان داد که در حضور BQ، راندمان حذف در زمان

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

min ۱۵تنها ۱۶٪ کاهش می‌یابد. این مشاهده تایید می کند که BQ نقش کمی در تجزیه تتراسایکلین دارد. با اضافه کردن TBA راندمان حذف به مقدار ۵۳٪ کاهش می‌یابد. از آنجایی که TBA اسکاونجر اختصاصی رادیکال های $OH^{\cdot}$ است، می توان این نتیجه را گرفت که رادیکال های $OH^{\cdot}$بعنوان یکی از رادیکال های غالب برای حذف تتراسایکلین در این فرآیند تولید می‌شود. از سوی دیگر مشاهده شد که EtOH بعنوان رادیکال اسکاونجر رادیکال‌های سولفات و $OH^{\cdot}$ سبب کاهش راندمان حذف به ۲۶٪ می‌شود. تفاوت راندمان حذف در حضور دو اسکاونجر TBA و EtOH گویای این مطلب است که رادیکال‌های سولفات در کنار رادیکال‌های $OH^{\cdot}$ در حذف تتراسایکلین بصورت فعالانه و اثر بخش نقش ایفا می‌کنند. همچنین EDTA بعنوان اسکاونجر حفره H^{+} سبب کاهش راندمان به ۶۰٪ می‌شود. کاهش راندمان مشاهده شده این حقیقت را آشکار می کند که حفره H^{+} بطور مستقیم یا بطور غیر مستقیم با تولید رادیکال‌های $OH^{\cdot}$ نقش مهمی را در حذف تتراسایکلین در فرآیند به عهده دارد. نتایج این مطالعه با مطالعات مشابه گذشته تطابق دارد [۵۵].



الف ب

شکل ۱۴. تاثیر اسکونجرهای مختلف روی بازدهی تجزیه تتراسایکلین و در سیستم SnO_2-Zn /PS/UV شرایط آزمایشگاهی: pH محلول: ۹، مقدارکاتالیست: ۰/۱۲۵g/L، مقدار PS: ۴Mm، غلظت تتراسایکلین ۱۵mg/L

۱۱. تشکیل واسطه‌ها (By Product)

همانطور که قبلا اشاره شد با توجه به اینکه در آزمایشات فوتوکاتالیستی، کاهش TOC ۱۰۰ درصد نبوده، و همه مقدار آلاینده اولیه به دی اکسید کربن و آب تبدیل نشده‌است، قطعا طی این واکنش‌ها که عمدتا اکسیداسیون توسط گونه های فعال مانند $SO_5^{\bullet-}$، $SO_4^{\bullet-}$، $^{\bullet}OH$ و $HO_2^{\bullet}$ می باشد، یک سری ترکیبات تولید می‌شوند که ممکن است نسبت به ترکیب اولیه خطر کم‌تر یا بیشتر داشته باشند و شناسایی این ترکیبات از اهداف تحقیق بوده است.

در ذیل تفسیر مربوط به تعیین ترکیبات حدواسط توسط آلاینده ترا سایکلین در فرایندهای فوتوکاتالیستی و با استفاده از SnO_2-Zn به‌عنوان کاتالیزور آمده است. لازم به ذکر است که ازن به طور مستقیم تزریق نمی‌شود و هر گونه اثر مربوط به ازن ناشی از تولید محدود درجا (in-situ) در طی فرآیند فوتوکاتالیستی است. هیچ سیگنال تتراسایکلین (m/z = ۱۵۲) تشخیص داده نشد و طیف ها عمدتا حاوی سیگنال های کوتاه به جز(m/z =۱۱۷/۹) است که نشان دهنده تخریب موثر تتراسایکلین در COP

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

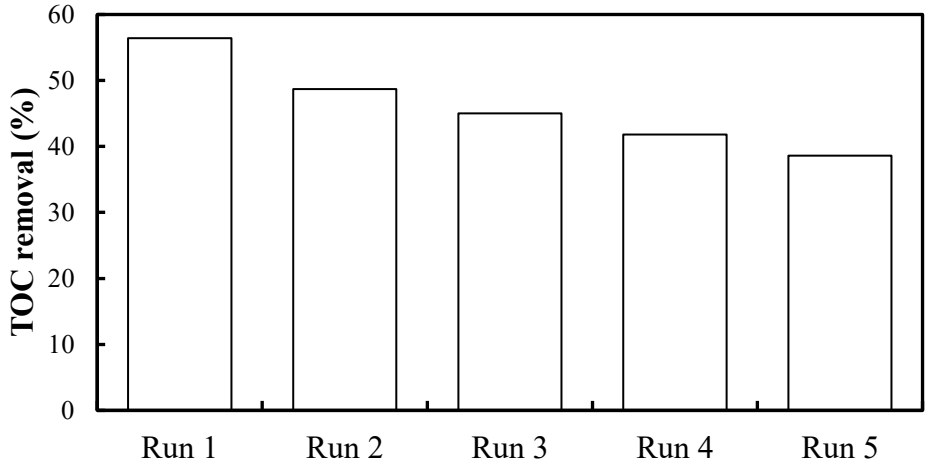
تحت شرایط عملیاتی است. همانطور که در نمودار ۳-۱۳ نشان داده شده است، (m/z = ۱۱۷/۹) فراوان ترین سیگنال شناسایی شده مربوط به تجزیه تتراسایکلیین به اسید کربوکسیلیک و کتومالونیک اسید می باشد. فراوانی این ساختارهای خطی مشخص در محلول تتراسایکلیین اعمال شده، شکستن حلقه بنزن توسط رادیکال های OH را نشان می دهد. سایر سیگنالهای ۵۵/۹۴، ۶۰/۹۵ ، ۷۷/۹۵ ، ۸۴/۷۷ ، ۱۱۳/۸۴، ۱۲۵/۷۲ ، ۱۴۱/۹۲ و ۱۸۳/۰۶ m/z، به ترتیب مربوط به استامید ، اسید تارتونیک ، گلیکولیک اسید ، اسید اگزامیک ، اسید اگزالیک ، هیدروکسی استیک اسید ، اسید فرمیک و اسید مالیک، درجه بالای تجزیه حلقه معطر را بیان می‌کنند. وجود (m/z = ۱۰۱/۹) متوسط در کروماتوگرام LLCC/MS مربوط به واکنش $OH^{\bullet}$ با واسطه های خطی منجر به تولید محصولاتی ساده مانند نیترات می شود. سطح استوکیومتری N در محلول۵۰ تتراسایکلیین میلی گرم در ۲۰ لیتر محاسبه شد. غلظت نیترات در محلول COP مورد بررسی در حدود ۱۷.۶ میلی گرم N/L اندازه گیری شد ، این به این معنی است که N در تتراسایکلیین به خوبی به نیترات معدنی تبدیل شده است. با وجود ساختار حلقه بنزن و وجود هیدروکینون در (m/z = ۱۲۲/۸۵) ممکن است به دلیل حمله واحد مولکول های ازن به تتراسایکلیین و انرژی ناکافی برای بریدن حلقه معطر در مراحل اولیه تخریب تتراسایکلیین بوجود بیاید. پس از حمله پنجم دو پیک ۱۱۶ و ۴۱۲ وجود دارد که پیک ۱۱۶ می‌تواند مجدد توسط OH رادیکالی به ۲ ترکیب OH-C=C-C(O)-OH و ترکیب OH-CO شکسته شوند. همچنین حذف گروه متیل در طی حمله ششم منجر به ایجاد متانول یا فرمیک اسید با m/z های خیلی کوچک می‌گردد. پس از حمله هفتم ایجاد پیک OH-C(O)NH درجرم ملکولی ۶۰ مشاهده شد. البته یکی دیگر از محصولات این تخریب فرمیک اسید می‌باشد که به دلیل پیک های خیلی کوچک قابل شناسایی نمی باشد. پیک ایجادی در m/z برابر با ۱۴۶در طی حمله هشتم به دو پیک ۸۴ و ۶۲ تقسیم می‌گردد که هر دو پیک در الگوی طیف جرمی به وضوح قابل مشاهده اند پس از اولین و دومین حمله به کربونیل پیک با m/z = ۹۰ در منبع یونیزاسیون طیف سنجی جرمی به آب و دی اکسید کربن تجزیه می‌شود. در نهایت طی آخرین شکست پیک ۱۱۸ می‌تواند مجدد توسط رادیکال OH به دو ترکیب با m/z=۸۵ و m/z=۴۵ تبدیل شود. با توجه به محصولات تولید شده (معدنی و آلی) و براساس مطالعات مشابه فرض شده است که در فرآیند ترکیبی SnO_2-Zn /UV/PS و همچنین مسیر های احتمالی اکسیداسیون تتراسایکلین، الگوی تجزیه تتراسایکلین را می توان با حمله رادیکال های هیدروکسیل در اکسیداسیون الکتروشیمیایی به سه مسیر اصلی از جمله گروه فنولیک، حلقه بنزنی و باند دو طرفه که دارای چگالی الکترون نسبتا بالا تلقی کرد.[۵۶] Wang و همکاران در پژوهش خود یافتند که پیوند دوگانه احتمالا بیشتر از گروه های دیگر به دلیل ویژگی‌های غنی از الکترومغناطیسی توسط OH مورد حمله قرار می گیرند. به این ترتیب، آنها دریافتند که حمله هیدروژن از طریق افزودن یک گروه OH^- (فرآیند هیدروکسیل شدن در موقعیت C۱۱a) اتفاق می افتد، برای تولید متوسطه اولیه با m/z ۴۶۱ که می تواند به سایر مواد متوسط با m/z ۴۵۸، ۴۳۲ و ۴۳۰ (در تجزیه و تحلیل های LC-MS فعلی تشخیص داده نمی‌شود) با تخریب بیشتر از طریق ربایش هیدروژن، کربن واکنش و demethylation شد Alborno.[۵۷] و همکاران بعد از بررسی پارامتر های مختلف برای حذف آلاینده اریترومایسین بااستفاده از کاتالیزور SnO_2-Zn و اندازه گیری با دستگاه اسید کربوکسیلیک تولید شده را گزارش دادند [۵۸].

۱۲. اندازه گیری میزان TOC قبل و بعد از انجام فرایند (در شرایط بهینه)

آزمایشات معدنی‌سازی برای ۵ چرخه متوالی انجام شد و نتایج نشان داد که میزان حذف TOC در طول ۵ سیکل، روند کاهشی دارد. همان‌طور که در(نمودار ۱۵) دیده

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

می‌شود، حذف TOC از حدود ۵۶٪ در Run 1 به ۳۹٪ در Run 5 کاهش یافته است، در حالی که بازدهی حذف تتراسایکلین همچنان بالا و حدود ۵۴/۹۹٪ باقی مانده است. کاهش میزان معدنی‌سازی طی چرخه‌های متوالی می‌تواند ناشی از اشباع سایت‌های فعال کاتالیست به وسیله محصولات جانبی، فرسودگی سطح کاتالیست در مراحل خشک کردن و شستشو، و کاهش مقدار کاتالیست در فرآیند جمع‌آوری و استفاده مجدد باشد. همواره راندمان حذف TOC کمتر از راندمان حذف ترکیب آلاینده اصلی بوده است که دلیل آن تولید محصولات جانبی است که در حین واکنش تشکیل می‌شوند و در رقابت با واکنش‌دهنده‌های اولیه، از مصرف کامل TOC جلوگیری می‌کنند. مطالعات پیشین نیز نشان داده‌اند که راندمان حذف TOC معمولاً کمتر از راندمان حذف آلاینده اصلی است [۵۹-۶۰]. بسته به نوع آلاینده اولیه، محصولات واسطه مختلفی در طی واکنش‌ها تولید می‌شوند.



نمودار ۱۵. نرخ حذف TOC در سیستم SnO_2-Zn /PS/UV (در شرایط آزمایشگاهی pH محلول ۹، مقدار کاتالیست ۰/۱۲۵ g/L.،مقدار پرسولفات ۴mM،غلظت تتراسایکلین ۱۵ mg/L

نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوذرات قلع‌دی‌اکسید (SnO_2-Zn) با موفقیت سنتز و ویژگی‌های ساختاری، فیزیکی و شیمیایی آن‌ها با استفاده از مجموعه‌ای از آزمون‌های شناسایی شامل XRD، FTIR، SEM، TEM، BET و EDX بررسی شد. نتایج XRD نشان داد که ساختار بلوری نانوکاتالیست به‌درستی تشکیل شده و فاز SnO_2 با خلوص مناسب سنتز شده است. طیف‌های FTIR نیز وجود گروه‌های عاملی مرتبط با سطح کاتالیست را تأیید کرد. تصاویر SEM و TEMمورفولوژی یکنواخت، اندازه ذرات مناسب و توزیع مطلوب نانوذرات را نشان دادند و داده‌های BET نیز بیانگر تشکیل ساختارهای مزوحفره‌ای با سطح ویژه قابل توجه بود که این ویژگی‌ها نقش مهمی در افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی کاتالیست دارند.کارایی فوتوکاتالیستی نانوذرات سنتزشده در تجزیه تتراسایکلین در شرایط مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج نشان داد که ترکیب SnO_2-Zn /PS/UV راندمان بسیار بالایی در حذف آلاینده دارد. شرایط بهینه شامل pH = ۹ ، غلظت اولیه تتراسایکلین ۱۵ mg/L، دوز کاتالیست ۰/۱۲۵ g/L، غلظت پرسولفات ۴ mmol و زمان تابش ۶۰ دقیقه بوده که در این شرایط راندمان معدنی‌سازی به حدود ۸۱٪/۲ رسید.تحلیل گونه‌های فعال نشان داد که رادیکال‌های هیدروکسیل (•OH)و سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) بیشترین سهم را در فرایند تجزیه دارند، و نتایج LC-MS مسیر تجزیه و تشکیل

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

محصولات میانجی را تأیید کرد .آزمایش‌های بازیافت‌پذیری نشان دادند که نانوکاتالیست پس از پنج چرخه استفاده همچنان بیش از ۹۷٪ راندمان حذف خود را حفظ کرده و این موضوع بیانگر پایداری ساختاری، مقاومت شیمیایی و قابلیت استفاده مجدد بسیار بالای آن است. به‌طور کلی، یافته‌های این پژوهش اثبات می‌کند که فرآیند فوتوکاتالیستی ناهمگن مبتنی بر رادیکال سولفات در حضور نانوذرات SnO_2-Zn ، روشی کارآمد، پایدار، اقتصادی و قابل تعمیم برای حذف آلاینده‌های مقاومی همچون تتراسایکلین از پساب‌های واقعی است. این نتایج می‌تواند مبنایی برای توسعه سامانه‌های تصفیه پیشرفته و مقیاس‌پذیر در صنعت فاضلاب باشد.

سپاسگزاری

از تمامی افراد و نهادهایی که در انجام این پژوهش با ارائه راهنمایی‌های علمی و پشتیبانی‌های لازم نقش مؤثری داشتند، قدردانی می‌شود. نویسندگان قدردانی صمیمانه خود را از دانشگاه علوم پزشکی البرز به دلیل پشتیبانی مالی و فنی از این پژوهش ابراز می‌دارند. این مقاله منتج از پایان نامه الناز زارع زاده به شماره ثبت ۳۶۶۰ در دانشگاه علوم پزشکی البرز می باشد.

تعارض منافع

بر اساس اظهارات نویسندگان، در انجام این پژوهش هیچ تعارض منافعی وجود ندارد و تمامی نویسندگان نسخه نهایی این مقاله را تایید کرده اند.

حمایت مالی

این پژوهش با دریافت گرنت از دانشگاه علوم پزشکی البرز (با شماره ثبت: ۳۶۶۰) و به عنوان پایان نامه الناز زارع‌زاده به انجام رسیده است.

ملاحظات اخلاقی

این مطالعه با استناد به کد اخلاق [IRABZUMS.REC.1399.205] از کمیته اخلاق دانشگاه علوم پزشکی ایران انجام و تأیید شده است.

مشارکت نویسندگان

جمع‌آوری داده‌ها، انجام آزمایشات، انجام تحلیل‌های آزمایشگاهی، نگارش اولیه مقاله: الناز زارع زاده

راهنمایی در طراحی مطالعه، نظارت کامل بر فرایند پژوهش، تفسیر نتایج، بازبینی مقاله: محمد نوری سپهر

بهبود روش‌شناسی، ارائه مشاوره‌های علمی، بازبینی و اصلاح مقاله: علی‌اکبر رودباری، محمد درویش متولی

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

References

1. Geissen V, Mol H, Klumpp E, Umlauf G, Nadal M, Van Der Ploeg M, Van De Zee SE, Ritsema CJ. Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. International soil and water conservation research. 2015 Mar 1;3(1):57-65.
2. Delgado, L.F., et al., The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—a review. Science of the total environment, 2012. 435: p. 509-525.
3. Morin-Crini N, Lichtfouse E, Liu G, Balaram V, Ribeiro AR, Lu Z, Stock F, Carmona E, Teixeira MR, Picos-Corrales LA, Moreno-Piraján JC. Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. Environmental Chemistry Letters. 2022 Aug;20(4):2311-38.
4. Kyzas, G.Z. and E.A. Deliyanni, Modified activated carbons from potato peels as green environmental-friendly adsorbents for the treatment of pharmaceutical effluents. Chemical Engineering Research and Design, 2015. 97: p. 135-144.
5. Li X, Shen X, Jiang W, Xi Y, Li S. Comprehensive review of emerging contaminants: Detection technologies, environmental impact, and management strategies. Ecotoxicology and Environmental Safety. 2024 Jun 15;278:116420.
6. Lei M, Zhang L, Lei J, Zong L, Li J, Wu Z, Wang Z. Overview of emerging contaminants and associated human health effects. BioMed research international. 2015;2015(1):404796.
7. Amrita, P., et al., Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. Science of the Total Environment, 2010. 408(24): p. 6062-6069.
8. Nexus PN. Correction to: Antibiotics in the global river system arising from human consumption.
9. Gu, C. and K. Karthikeyan, Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides. Environmental Science & Technology, 2005. 39(8): p. 2660-2667.
10. Wang Q, Xu Q, Zhai S, Zhao Q, Liu W, Chen Z, Wang A. Understanding the coordination behavior of antibiotics: Take tetracycline as an example. Journal of Hazardous Materials. 2023 Oct 15;460:132375.
11. Sayğılı, H. and F. Güzel, Effective removal of tetracycline from aqueous solution using activated carbon prepared from tomato (Lycopersicon esculentum Mill.) industrial processing waste. Ecotoxicology and environmental safety, 2016. 131: p. 22-29.
12. Xu L, Zhang H, Xiong P, Zhu Q, Liao C, Jiang G. Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review. Science of the total Environment. 2021 Jan 20;753:141975.
13. Satyam S, Patra S. Innovations and challenges in adsorption-based wastewater remediation: A comprehensive review. Heliyon. 2024 May 15;10(9).
14. Yaghmaeian, K., G. Moussavi, and A. Alahabadi, Removal of amoxicillin from contaminated water using NH4Cl-activated carbon: continuous flow fixed-bed adsorption and catalytic ozonation regeneration. Chemical Engineering Journal, 2014. 236: p. 538-544.
15. Aus der Beek T, Weber FA, Bergmann A, Hickmann S, Ebert I, Hein A, Küster A. Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives. Environmental toxicology and chemistry. 2016 Apr 1;35(4):823-35.
16. Thaker M, Spanogiannopoulos P, Wright GD. The tetracycline resistome. Cellular and Molecular Life Sciences. 2010;67(3):419-31.
17. Aboudalle A, Djelal H, Fourcade F, Domergue L, Assadi AA, Lendormi T, et al. Metronidazole removal by means of a combined system coupling an electro-Fenton process and a conventional biological treatment: By-products monitoring and performance enhancement. Journal of hazardous materials. 2018;359:85-95.
18. Rayaroth MP, Boczkaj G, Aubry O, Aravind UK, Aravindakumar CT. Advanced oxidation processes for degradation of water pollutants—ambivalent impact of carbonate species: a review. Water. 2023 Apr 20;15(8):1615.
19. Vaughan PP, Blough NV. Photochemical formation of hydroxyl radical by constituents of natural waters. Environmental Science & Technology. 1998 Oct 1;32(19):2947-53.
20. Sinha R, Ganesana M, Andreescu S, Stanciu L. AChE biosensor based on zinc oxide sol–gel for the detection of pesticides. Analytica chimica acta. 2010;661(2):195-9.
21. Guerra-Rodríguez S, Rodríguez E, Singh DN, Rodríguez-Chueca J. Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: a review. Water. 2018 Dec 11;10(12):1828.
22. Urán-Duque L, Saldarriaga-Molina JC, Rubio-Clemente A. Advanced oxidation processes based on sulfate radicals for wastewater treatment: Research trends. Water. 2021 Sep 6;13(17):2445.
23. Sivaraman C, Vijayalakshmi S, Leonard E, Sagadevan S, Jambulingam R. Current developments in the effective removal of environmental pollutants through photocatalytic degradation using nanomaterials. Catalysts. 2022 May 17;12(5):544.
24. Singh P, Mohan B, Madaan V, Ranga R, Kumari P, Kumar S, Bhankar V, Kumar P, Kumar K. Nanomaterials photocatalytic activities for waste water treatment: a review. Environmental Science and Pollution Research. 2022 Oct;29(46):69294-326.
25. Ahmadi, M., et al., Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO2 nano-composite. Journal of environmental management, 2017. 186: p. 55-63.
26. Ji Y, Shi Y, Dong W, Wen X, Jiang M, Lu J. Thermo-activated persulfate oxidation system for tetracycline antibiotics degradation in aqueous solution. Chemical Engineering Journal. 2016 Aug 15;298:225-33.
27. Rostami S, Yahyazadeh A, Adibi H. Designing a new magnetic g-C3N4 nanocatalyst based on Ag nanoparticles supported by β-cyclodextrin for effective reduction of nitroaromatic compounds. Scientific Reports. 2024 Dec 30;14(1):31586.
28. Torkaman P, Karimzadeh R, Jafari A. Assessment of the synthesis method of Fe3O4 nanocatalysts and its effectiveness in viscosity reduction and heavy oil upgrading. Scientific Reports. 2023 Oct 24;13(1):18151.
29. Lee J, Von Gunten U, Kim JH. Persulfate-based advanced oxidation: critical assessment of opportunities and roadblocks. Environmental science & technology. 2020 Feb 17;54(6):3064-81.
30. Catalkaya EC, Kargi F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. Journal of hazardous materials. 2007 Jan 10;139(2):244-53.
31. Sharma S, Ritika, Singh V, Kumar S, Vohra A. Sol-gel synthesis and properties of zinc doped tin oxide (Zn-

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

SnO2) nanostructures. InAIP Conference Proceedings 2021 Sep 13 (Vol. 2369, No. 1, p. 020016). AIP Publishing LLC.
32. Algarni TS, Al-Mohaimeed AM, Abduh NA, Habab RA, Alqahtani SM. Green synthesis of mixed ZnO-SnO2 nanoparticles for solar-assisted degradation of synthetic dyes. Catalysts. 2023 Dec 13;13(12):1509.
33. Abduh NA, Al-Odayni AB. Green synthesis of ZnO/SnO2 hybrid nanocomposite for degradation of cationic and anionic dyes under sunlight radiation. Materials. 2023 Nov 28;16(23):7398.
34. Długosz O, Banach M. ZnO–SnO2–Sn nanocomposite as photocatalyst in ultraviolet and visible light. Applied Nanoscience. 2021 May;11(5):1707-19.
35. Hamrouni A, Lachheb H, Houas A. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO-SnO2 nanocomposites. Materials Science and Engineering: B. 2013 Dec 1;178(20):1371-9.
36. Bhosale R, Pujari S, Muley G, Pagare B, Gambhire A. Visible-light-activated nanocomposite photocatalyst of Cr2O3/SnO2. Journal of Nanostructure in Chemistry. 2013 Dec;3(1):46.
37. Chen WR, Huang CH. Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide. Chemosphere. 2010 May 1;79(8):779-85.
38. Ravichandran K, Shalini R, Ayyanar M, Kavitha P, Baneto M, Karunakaran M, Praseetha PK, Pushpa KC, Anuradha N. Effect of pH of the precursor solution on the photocatalytic and biomedical applications of enzyme coupled ZnO and SnO2 nanomaterials: a comparative study. Journal of Water Process Engineering. 2023 Jul 1;53:103817.
39. Khan ME, Mohammad A, Ali W, Khan AU, Hazmi W, Zakri W, Yoon T. Excellent visible-light photocatalytic activity towards the degradation of tetracycline antibiotic and electrochemical sensing of hydrazine by SnO2–CdS nanostructures. Journal of Cleaner Production. 2022 May 15;349:131249.
40. Lee D, Kim S, Tang K, De Volder M, Hwang Y. Oxidative degradation of tetracycline by magnetite and persulfate: performance, water matrix effect, and reaction mechanism. Nanomaterials. 2021 Sep 3;11(9):2292.
41. Pi Z, Li X, Wang D, Xu Q, Tao Z, Huang X, Yao F, Wu Y, He L, Yang Q. Persulfate activation by oxidation biochar supported magnetite particles for tetracycline removal: Performance and degradation pathway. Journal of Cleaner Production. 2019 Oct 20;235:1103-15.
42. Hou L, Zhang H, Xue X. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. Separation and Purification Technology. 2012 Jan 9;84:147-52.
43. Hou C, Su J, Fan Y, Wang Z, Liu S, Ali A. Degradation of tetracycline based on activated persulfate by microbial-induced calcium carbonate precipitation as templates modified sludge biochar. Journal of Water Process Engineering. 2024 Apr 1;60:105193.
44. Sumayli A, Eltahir SB, Alenazi N. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline using cobalt-substituted ZnFe2O4 porous microspheres under visible-LED irradiation. Scientific Reports. 2025 Dec 14.
45. Yu F, Guo B, Zhuang Y, Komarneni S, Ma J. Degradation of tetracycline by activating persulfate with ZnFe2O4-Bi2MoO6 catalyst under visible light. Materials Today Communications. 2023 Aug 1;36:106460.
46. Ahmadi, M., Motlagh, H.R., Jaafarzadeh, N., Mostoufi, A., Saeedi, R., Barzegar, G. and Jorfi, S., 2017. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO2 nano-composite. Journal of environmental management, 186, pp.55-63.
47. 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 Aug 15;227:227-36.
48. Gonçalves AG, Órfão JJ, Pereira MF. Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: catalytic performance and reaction pathways. Journal of hazardous materials. 2012 Nov 15;239:167-74.
49. Ma P, Shi Y, Zhang J, Zhang W, Cao Y, Liu B. Catalytic Degradation of Tetracycline Hydrochloride by Coupled UV− Peroxydisulfate System: Efficiency, Stability and Mechanism. Processes. 2023 May 26;11(6):1638.
50. Wang Y, Xiu J, Gan T, Zou H, Li F. Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by lanthanum doped TiO 2@ gC 3 N 4 activated persulfate under visible light irradiation. RSC advances. 2023;13(12):8383-93.
51. Lv SW, Liu JM, Zhao N, Li CY, Yang FE, Wang ZH, Wang S. MOF-derived CoFe2O4/Fe2O3 embedded in g-C3N4 as high-efficient Z-scheme photocatalysts for enhanced degradation of emerging organic pollutants in the presence of persulfate. Separation and Purification Technology. 2020 Dec 15;253:117413.
52. Zhang H, Nengzi LC, Wang Z, Zhang X, Li B, Cheng X. Construction of Bi2O3/CuNiFe LDHs composite and its enhanced photocatalytic degradation of lomefloxacin with persulfate under simulated sunlight. Journal of hazardous materials. 2020 Feb 5;383:121236.
53. Liu W, Zhou J, Yao J. Shuttle-like CeO2/g-C3N4 composite combined with persulfate for the enhanced photocatalytic degradation of norfloxacin under visible light. Ecotoxicology and Environmental Safety. 2020 Mar 1;190:110062.
54. Balakrishnan A, Marskole R, Chinthala M, Kumar A. Degradation of tetracycline via peroxymonosulfate activation by highly reusable Titanium dioxide/impregnated Zirconium-chitosan beads. Journal of Environmental Management. 2024 Nov 1;370:122514.
55. Ma P, Shi Y, Zhang J, Zhang W, Cao Y, Liu B. Catalytic Degradation of Tetracycline Hydrochloride by Coupled UV− Peroxydisulfate System: Efficiency, Stability and Mechanism. Processes. 2023 May 26;11(6):1638.
56. Ma P, Shi Y, Zhang J, Zhang W, Cao Y, Liu B. Catalytic Degradation of Tetracycline Hydrochloride by Coupled UV− Peroxydisulfate System: Efficiency, Stability and Mechanism. Processes. 2023 May 26;11(6):1638.
57. Wang G, Wu WW, Zeng W, Chou CL, Shen RF. Label-free protein quantification using LC-coupled ion trap or FT mass spectrometry: Reproducibility, linearity, and application with complex proteomes. Journal of proteome research. 2006 May 5;5(5):1214-23.
58. Albornoz LL, Da Silva SW, Bortolozzi JP, Banus ED, Brussino P, Ulla MA, Bernardes AM. Degradation and mineralization of erythromycin by heterogeneous photocatalysis using SnO2-doped TiO2 structured catalysts: activity and stability. Chemosphere. 2021 Apr 1;268:128858.
59. Hasham Firooz M, Naderi A, Moradi M, Kalantary RR. Enhanced tetracycline degradation with TiO2/natural

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]

pyrite S-scheme photocatalyst. Scientific Reports. 2024 Feb 29;14(1):4954.
60. Subasi BS, Hayri-Senel T, Kahraman E, Sezer S, Nasun-Saygili G, Erdol-Aydin N. Photocatalytic degradation of tetracycline from aqueous solution with graphene oxide and hydroxyapatite composites. Scientific Reports. 2025 Jul 17;15(1):25894.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-06-17]