

## Investigation of Photocatalytic Degradation of Tetracycline in Aqueous Solutions using Persulfate / SnO<sub>2</sub>/Zn Nanoparticles Proces

Received: 30 November 2025, Accepted: 07 February 2026

Elnaz Zarezadeh<sup>1,2</sup>, Aliakbar Roudbari<sup>3</sup>, Mohammad Darvishmotavalli<sup>1,2</sup>, Mohammad Noorisepehr<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Health, Safety, and Environment Research Center, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

<sup>2</sup> Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

<sup>3</sup> 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<sub>2</sub>/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<sub>2</sub>-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<sub>4</sub>•<sup>-</sup>) 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<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>-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<sub>4</sub>•<sup>-</sup>, OH•, and H<sup>+</sup> 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<sub>2</sub>-Zn Nanoparticles

# بررسی تجزیه فتوکاتالیستی تتراسایکلین موجود در محلول های آبی با استفاده از فرآیند پرسولفات / نانوذرات $\text{SnO}_2/\text{Zn}$

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

الناز زارعزاده<sup>۱،\*</sup>، علی اکبر رودباری<sup>۳</sup>، محمد درویش متولی<sup>۲،۱</sup>، محمد نوری سپهر<sup>۲،۱\*</sup>

<sup>۱</sup> مرکز تحقیقات بهداشت، ایمنی و محیط، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

<sup>۲</sup> گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

<sup>۳</sup> گروه آموزش بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شاهرود، سمنان، ایران

## چکیده

**زمینه و هدف:** در راستای توسعه شیمی سبز در تصفیه فاضلاب، بررسی فتوکاتالیست های موثر با قابلیت استفاده مجدد و جداسازی آسان از فاضلاب برای حذف تتراسایکلین (TC) اهمیت دارد. نانوذرات  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  به دلیل قیمت پایین، سمیت کم و پایداری بالا در حذف آلاینده های آلی شناخته شده اند. برای تجزیه TC، فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه رادیکال سولفات ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) 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  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  به روش هم رسوبی سنتز شد و همراه با اشعه UV برای فعال سازی پرسولفات مورد استفاده قرار گرفت. ساختار نانوکاتالیست و مزوپوره های آن با استفاده از XRD، SEM، TEM، BET و FTIR مورد بررسی قرار گرفت که نشان داد ساختار مزوپورها به خوبی شکل گرفته و نانوکاتالیست از نظر مورفولوژی، سایز حفرات، گروه های عاملی سطح، مساحت سطح ویژه و ویژگی های بافتی و فیزیکی به طور مطلوب سنتز شده است.

**یافته ها:** بررسی ها نشان داد که حذف کامل TC توسط فرایند  $\text{SnO}_2\text{-Zn}/\text{PS}/\text{UV}$  در شرایط بهینه شامل  $\text{pH} = 9$ ، غلظت  $\text{TC} = 15 \text{ mg/L}$ ، دوز کاتالیست  $0.125 \text{ g/L}$ ، غلظت پرسولفات  $4 \text{ mM}$  و زمان تابش  $\text{UV} = 60 \text{ min}$  حاصل شد. رادیکال های  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ،  $\text{OH}\cdot$  و  $\text{H}^+$  گونه های اصلی در تجزیه فتوکاتالیستی بودند و میزان معدنی سازی تا  $81.2\%$  رسید. پس از پنج بار استفاده مجدد، راندمان بالای  $97.44\%$  باقی ماند. **نتیجه گیری:** این نتایج نشان دهنده قابلیت بازایی بالای نانوکاتالیست است. روش ارائه شده کارایی بالایی در حذف ترکیبات و آلاینده های نوظهور از فاضلاب دارد.

**واژه های کلیدی:** فرایند فتوکاتالیستی، رادیکال پرسولفات، تتراسایکلین، نانوذرات  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$

\*پست الکترونیکی نویسنده مسؤل:

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/ $\text{SnO}_2/\text{Zn}$  Nanoparticles Proces. Journal of Environmental Health Engineering. 2025;13(4):437-64.

DOI:

## مقدمه

در سال های اخیر، به دلیل گسترش فعالیت های انسانی و صنعتی، حضور آلاینده های نوپدید در منابع آبی و فاضلاب های شهری و صنعتی مورد توجه فزاینده ای قرار گرفته است.<sup>۱-۳</sup> این ترکیبات شامل گروهی از مواد شیمیایی هستند که در نتیجه کاربردهای گسترده در بخش های صنعتی، کشاورزی و بهداشت عمومی وارد محیط زیست می شوند. از آنجا که بسیاری از این آلاینده ها دارای پایداری بالا در محیط بوده و اثرات آن ها بر سلامت انسان و اکوسیستم ها به طور کامل شناسایی نشده است، به عنوان ترکیباتی با پتانسیل خطرناکی بالا شناخته می شوند.<sup>۴-۶</sup> یکی از مهم ترین مسیرهای ورود این آلاینده ها به محیط زیست، تخلیه پساب تصفیه خانه های شهری و صنعتی است که اغلب قادر به حذف کامل این ترکیبات نیستند.<sup>۷</sup>

در سال های اخیر، با افزایش جمعیت و بهبود کیفیت زندگی، مصرف داروها و محصولات مراقبت شخصی افزایش یافته و متعاقب آن، حضور مواد مؤثر دارویی در محیط زیست تشدید شده است.<sup>۸</sup> داروها از جمله مواد شیمیایی فعال زیستی به شمار می روند که به صورت مصنوعی یا طبیعی تولید می شوند و برای مقابله با انواع بیماری های انسانها و حیوانات تجویز می شوند.<sup>۹</sup> گزارش ها حاکی از آن است که سالانه هزاران تن از مواد فعال دارویی وارد محیط زیست شده و بیش از ۲۰ درصد داروهای مصرفی بدون تغییر شیمیایی در طبیعت رها می شوند. علاوه بر این، شناسایی بیش از ۷۰ ترکیب دارویی مختلف در آب های سطحی و زیرزمینی کشورهای نظیر ایالات متحده، در غلظت های ۰/۱ تا ۱ میکروگرم بر لیتر، بیانگر ابعاد گسترده این مسئله است.<sup>۱۰</sup>

مطالعات مرتبط با حذف تتراسایکلین نشان داده اند که برخی روش های شیمیایی متداول، نظیر کلرزی، می توانند منجر به تشکیل محصولات جانبی سمی شوند که خود مخاطرات زیست محیطی جدیدی ایجاد می کنند.<sup>۱۱</sup>

در سال های اخیر، با افزایش جمعیت و بهبود کیفیت زندگی، مصرف داروها و محصولات مراقبت شخصی افزایش یافته و متعاقب آن، حضور مواد مؤثر دارویی در محیط زیست تشدید شده است.<sup>۱۲</sup> داروها از جمله مواد شیمیایی فعال زیستی به شمار می روند که به صورت مصنوعی یا طبیعی تولید می شوند و برای مقابله با انواع بیماری های انسانها و حیوانات تجویز می شوند.<sup>۱۳</sup> گزارش ها حاکی از آن است که سالانه هزاران تن از مواد فعال دارویی وارد محیط زیست شده و بیش از ۲۰ درصد داروهای مصرفی بدون تغییر شیمیایی در طبیعت رها می شوند. علاوه بر این، شناسایی بیش از ۷۰ ترکیب دارویی مختلف در آب های سطحی و زیرزمینی کشورهای نظیر ایالات متحده، در غلظت های ۰/۱ تا ۱ میکروگرم بر لیتر، بیانگر ابعاد گسترده این مسئله است.<sup>۱۴</sup>

مطالعات مرتبط با حذف تتراسایکلین نشان داده اند که برخی روش های شیمیایی متداول، نظیر کلرزی، می توانند منجر به تشکیل محصولات جانبی سمی شوند که خود مخاطرات زیست محیطی جدیدی ایجاد می کنند.<sup>۱۵</sup>

در سال های اخیر، به دلیل گسترش فعالیت های انسانی و صنعتی، حضور آلاینده های نوپدید در منابع آبی و فاضلاب های شهری و صنعتی مورد توجه فزاینده ای قرار گرفته است.<sup>۱-۳</sup> این ترکیبات شامل گروهی از مواد شیمیایی هستند که در نتیجه کاربردهای گسترده در بخش های صنعتی، کشاورزی و بهداشت عمومی وارد محیط زیست می شوند. از آنجا که بسیاری از این آلاینده ها دارای پایداری بالا در محیط بوده و اثرات آن ها بر سلامت انسان و اکوسیستم ها به طور کامل شناسایی نشده است، به عنوان ترکیباتی با پتانسیل خطرناکی بالا شناخته می شوند.<sup>۴-۶</sup> یکی از مهم ترین مسیرهای ورود این آلاینده ها به محیط زیست، تخلیه پساب تصفیه خانه های شهری و صنعتی است که اغلب قادر به حذف کامل این ترکیبات نیستند.<sup>۷</sup>

در میان آلاینده های نوپدید، ترکیبات دارویی به دلیل مصرف گسترده و مقاومت بالا در برابر تجزیه، اهمیت ویژه ای یافته اند. مطالعات نشان می دهد که حدود ۳۰ تا ۶۰ درصد از آنتی بیوتیک های مصرفی بدون تغییر از بدن انسان دفع شده و از مسیرهایی نظیر فاضلاب های شهری، رواناب های کشاورزی، دفع نامناسب داروهای استفاده نشده و پساب صنایع داروسازی وارد منابع آب های سطحی و زیرزمینی می شوند.<sup>۸-۹</sup> حضور این ترکیبات در محیط زیست، به ویژه در منابع آبی، می تواند اثرات سمی بالقوه ایجاد کرده و منجر به بروز مقاومت های اکولوژیکی و میکروبی شود.

در این میان، تتراسایکلین به عنوان یکی از پر مصرف ترین آنتی بیوتیک ها، رتبه دوم تولید و مصرف جهانی را به خود اختصاص داده است. ساختار شیمیایی خاص این ترکیب، به ویژه وجود حلقه نفتول، سبب پایداری بالای آن در محیط می شود.<sup>۱۰-۱۱</sup>

Xu L و همکاران گزارش کردند که حدود ۷۰ تا ۹۰ درصد از دوز درمانی تتراسایکلین از طریق ادرار و مدفوع دفع می شود که این موضوع مصرف گسترده آن را به یکی از عوامل اصلی حضور فراوان تتراسایکلین در محیط زیست و

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 به صورت 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. از این رو، 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<sub>2</sub>-Zn و فرآیند ترکیبی پرسولفات/UV/SnO<sub>2</sub>-Zn تدوین گردید.

### ۱. سنتز نانوکامپوزیت SnO<sub>2</sub>-Zn

۱.۵ mmol SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O و ۳ mmol Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O به‌طور جداگانه در ۲۰ mL آب دو بار تقطیر حل شدند.

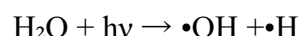
سپس ۲۰ mL NaOH یک مولار قطره‌قطره به محلول SnCl<sub>4</sub> در حال هم‌زدن افزوده شد. محلول Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> به محلول فوق اضافه شد که منجر به تشکیل رسوب سفید SnO<sub>2</sub>-Zn گردید. رسوب حاصل به تفنون اتوکلاو منتقل و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۲۲۰-۲۰۰ °C قرار گرفت. در پایان، رسوب بعد از فیلتر شدن و چندین بار شستشو با آب و اتانول، به مدت ۲۰ ساعت در آن ۸۰ °C خشک شد.

### ۲. ساخت راکتور

راکتور یک استوانه پلی‌اتیلن به حجم ۲۵۰ mL حاوی یک لامپ فرابنفش جیوه‌ای کم‌فشار با شدت ۵۰۰۰۰ μW/cm<sup>2</sup> و طول موج ۲۴۳ nm با پوشش محافظ کوارتز

در این راستا، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به دلیل سرعت بالای واکنش، توانایی تخریب ترکیبات مقاوم و کاهش تولید لجن، به عنوان گزینه‌ای نوین در تصفیه فاضلاب مطرح شده‌اند<sup>۱۷-۱۸</sup>. 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 می‌توانند رادیکال هیدروکسیل (OH) و هیدروژن (H<sup>+</sup>) تولیدکنند<sup>۱۹-۲۰</sup>:



در این میان، پرسولفات (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) به عنوان یک اکسیدکننده نوظهور، به دلیل پتانسیل اکسیداسیون بالا (۲.۰۱ ولت) و پایداری بیشتر نسبت به اکسیدکننده‌های متداول، توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است<sup>۲۱-۲۲</sup>.

از سوی دیگر، توسعه و کاربرد نانوفتوکاتالیست‌ها به عنوان 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<sup>۲۳-۲۴</sup>.

مطالعات پیشین از جمله پژوهش Ahmadi و همکاران (۲۰۱۷) در ارتباط با تجزیه تشدید یافته تتراسایکلین با استفاده از فرآیند نانوفتوکاتالیستی MWCNT/TiO<sub>2</sub> 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 گزارش شده، 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

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  $1 \text{ g/L}$  با استفاده از پودر تتراسایکلین با حل نمودن  $0/100$  گرم از پودر تتراسایکلین خالص در حجم  $100$  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 سونیک قرار گرفت و به مدت  $2$  ساعت هم زده شد. محلول استوک با غلظت  $1 \text{ g/L}$  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 اسپکتروفتومتر با طول موج  $359 \text{ nm}$  سنجش شد. تعیین شده برای تتراسایکلین جهت سنجش با اسپکتروفتومتر، بوده است و میزان کارایی جذب با استفاده از معادله زیر بدست آمد.

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

در  $C_t$  و  $C_0$  به ترتیب غلظت اولیه تتراسایکلین و غلظت

در هر لحظه نمونه برداری است.

### ۴. بهینه‌سازی فرایند $\text{SnO}_2\text{-Zn/PS/UV}$

به منظور بهینه‌سازی و بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر بازدهی، عملکرد فرایند با تغییر پارامترها نظیر  $\text{pH}$ ، دوز کاتالیست، غلظت پرسولفات و غلظت اولیه آلاینده در طی زمان‌های  $5$  تا  $60$  دقیقه مورد ارزیابی قرار گرفت. اثر هر پارامتر در پنج سطح مختلف بررسی شد و سایر پارامترها ثابت نگه داشته شدند.

### ۵. تعیین تأثیر $\text{pH}$ محلول

تأثیر  $\text{pH}$  محلول بر تجزیه تتراسایکلین با  $5$  آزمایش در محدوده  $3$  تا  $11$  و سطوح  $3$ ،  $5$ ،  $7$ ،  $9$ ،  $11$  در زمان‌های  $5$ ،  $10$ ،  $20$ ،  $30$ ،  $40$ ،  $60$  دقیقه بررسی شد.

### ۶. تعیین تأثیر دوز کاتالیست روی بازدهی فرایند $\text{SnO}_2\text{-Zn/PS/UV}$

تأثیر دوز کاتالیست  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  بر تجزیه تتراسایکلین با  $5$  آزمایش در محدوده  $0/4$  تا  $0/5 \text{ g/L}$  و سطوح  $0/1$ ،  $0/2$ ،  $0/3$ ،  $0/4$   $\text{g/L}$  در زمان‌های  $5$ ،  $10$ ،  $20$ ،  $30$ ،  $40$ ،  $60$ ،  $90$  دقیقه بررسی شد.

### ۷. تعیین تأثیر مقدار پرسولفات روی بازدهی فرایند $\text{SnO}_2\text{-Zn/PS/UV}$

تأثیر مقدار پرسولفات بر میزان تجزیه تتراسایکلین با تعداد  $5$  آزمایش در محدوده  $0/5$  تا  $4 \text{ mM}$  و با سطوح  $0/5$ ،  $1$ ،  $2$ ،  $3$ ،  $4 \text{ mM}$  مورد بررسی قرار گرفت.

### ۸. تعیین تأثیر غلظت اولیه تتراسایکلین بر روی بازدهی فرایند $\text{SnO}_2\text{-Zn/PS/UV}$

غلظت اولیه تتراسایکلین در محدوده  $15$ – $75 \text{ mg/L}$  و سطوح  $15$ ،  $30$ ،  $45$ ،  $60$ ،  $75 \text{ mg/L}$  مورد ارزیابی قرار گرفت.

### ۹. بررسی اثر دمای محلول

به‌منظور بررسی اثر دمای محلول بر راندمان تخریب تتراسایکلین در فرایند PPP (پروکسید-پرسولفات فتوکاتالیستی)، آزمایش‌ها در دماهای مختلف  $15$ ،  $25$  و  $60$  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 فتوکاتالیست،  $\text{pH}$  محلول، شدت تابش و زمان واکنش ( $60$  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

(FTIR)، دستگاه (Thermo Nicolet iS10) استفاده شد. به کارگیری 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 با LC/MS

در آزمایش‌های فوتوکاتالیستی، محلول تتراسایکلین با غلظت مشخص در حضور کاتالیزور  $\text{SnO}_2$  تحت تابش UV قرار گرفت. نمونه‌ها در فواصل زمانی معین برداشته و با استفاده از سیستم LC/MS آنالیز شدند تا محصولات حواسط 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

##### $\text{SnO}_2\text{-Zn}$

بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیست  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  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 ( $4\text{mM PS}$  و غلظت تتراسایکلین  $40\text{ mg/L}$ ،  $0.3\text{ g/L SnO}_2\text{-Zn}$ ) صورت گرفت. بدین صورت که پس از هر سیکل ۶۰ دقیقه کاتالیست  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  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 تتر استیک اسید بعنوان اسکاونجر اختصاصی رادیکال

مشخص شده 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،  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$ ،  $\text{SnO}_2\text{-Zn/UV}$ ،  $\text{SnO}_2\text{-Zn/PS}$ ،  $\text{SnO}_2\text{-Zn/UV/PS}$  در حذف تتراسایکلین بررسی و اثر هم‌افزایی  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  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  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  انجام شد. به منظور طراحی آزمایشات و بررسی کینتیک تاثیر فاکتورها روی بازدهی تجزیه تتراسایکلین از روش یک عامل در زمان‌های متغیر استفاده شد. در این روش حالت‌های مختلف یکی از متغیرها وقتی که مقادیر سایر متغیرها ثابت در نظر گرفته شده است در زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرد.

#### ۱۱. ویژگی‌های ساختاری نانوکاتالیست

به منظور بررسی مورفولوژی، اندازه و نحوه توزیع ذرات نانوکاتالیست، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، مدل FEI Nova NanoSEM (450) با قدرت تفکیک  $1/5$  تا  $4/5$  نانومتر و بزرگنمایی ۲۰ تا ۳۰۰۰۰۰ برابر استفاده شد. ساختار بلوری و فازهای تشکیل دهنده 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-وا جذب نیتروژن به روش (BET) دستگاه (Micromeritics ASAP 2020) تعیین شد. به منظور مشاهده ساختار داخلی، توزیع اندازه ذرات و وجود حفرات، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، مدل JEOL (JEM-2100) ثبت گردید. علاوه بر این، برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود بر سطح نانوکاتالیست، از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

## نتایج و بحث

### ۱. مورفولوژی سطح کاتالیست

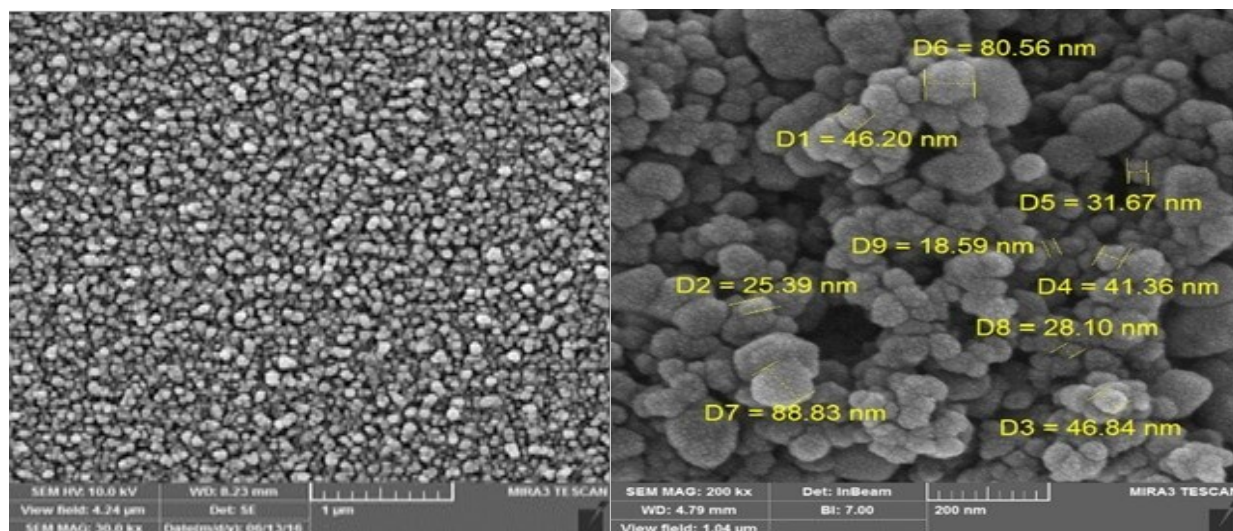
نتایج حاصل از تکنیک FE-SEM نشان داد نانوذرات  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  سنتز شده عمدتاً دارای شکل مدور بوده و در برخی نواحی به صورت ذرات نامنظم و تجمع یافته (agglomerated) مشاهده می شوند (شکل ۱). ذرات اولیه از نظر اندازه نسبتاً یکنواخت هستند، اما به دلیل تمایل ذاتی نانوذرات به تجمع، ساختارهایی در ابعاد بزرگ تر نیز قابل مشاهده است. به گونه ای که ابعاد تجمع ها و خوشه های ذره ای در محدوده حدود ۵۰ نانومتر تا ۲ میکرومتر قرار می گیرد. نتایج به دست آمده با مطالعات مشابه همخوانی دارد؛ به طوری که Rarchagar و همکاران نیز گزارش کردند، ذرات  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  کروی شکل بوده و در اثر آگلومره شدن، اندازه های مشاهده شده می تواند تا حدود ۱ میکرومتر یا کمتر افزایش یابد<sup>۳۱</sup>. بنابراین، بازه اندازه مشاهده شده در تصاویر SEM عمدتاً بیانگر ابعاد آگلومره ها بوده و اندازه واقعی ذرات اولیه در مقیاس نانومتری قرار دارد

هیدروکسیل ( $\bullet\text{OH}$ )، رادیکال سوپراکساید ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) و حفره  $\text{H}^+$  شناخته شده اند. همچنین اتانول بعنوان رباینده برای دو رادیکال سولفات و هیدروکسیل عمل می کند، بنابراین با تعیین اختلاف بین اثر این رباینده با رباینده ترت بوتیل الکل، می توان 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 حلت عدم استفاده از اسکاونجر میزان تاثیرگذاری رادیکال ها مشخص گردید<sup>۲۹</sup>.

### ۱۵. بررسی میزان معدنی سازی تتراسایکلین در فرآیند

#### $\text{SnO}_2\text{-Zn} / \text{PS} / \text{UV}$

برای تعیین میزان معدنی سازی فرآیند از دستگاه TOC analyzer، مدل Analytik Jena multi N/C 3100 ساخت کشور آلمان استفاده شد. از کاتالیست  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  به همراه ps در واکنش های اکسیداسیون استفاده شد. جریان روی ۱۵۰ ml/min تنظیم شد. به منظور کالیبراسیون استانداردهای کل کربن (Carbon Total) و کربن غیر آلی (Inorganic Carbn) به ترتیب از پتاسیم هیدروژن فتالات و سدیم هیدروژن کربنات استفاده شد. TOC از تفاضل بین TC و IC بدست آمد<sup>۳۰</sup>.



ب

الف

شکل ۱. تصویر SEM کاتالیست بهینه در بزرگنمایی های مختلف

Debataraja وهمکاران همخوانی دارد؛ به طوری که آن‌ها پیک‌های مشخص  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  را در زوایای پراش  $2\theta$   $26/7^\circ$   $(110)$ ،  $33/97^\circ$   $(101)$ ،  $38^\circ$   $(200)$ ،  $51/8^\circ$   $(211)$ ،  $54/8^\circ$   $(220)$  و  $66/1^\circ$   $(301)$  گزارش کردند که مربوط به فاز بلوری کاسیتريت 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  $3 \text{ mmol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  به ازای  $1/5 \text{ mmol SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  و روند سنتز مورد تأیید است. محاسبه BET فرآیند جذب و دفع نیتروژن، منجر به  $24/528 \text{ m}^2/\text{g}$  سطح ویژه می‌شود.

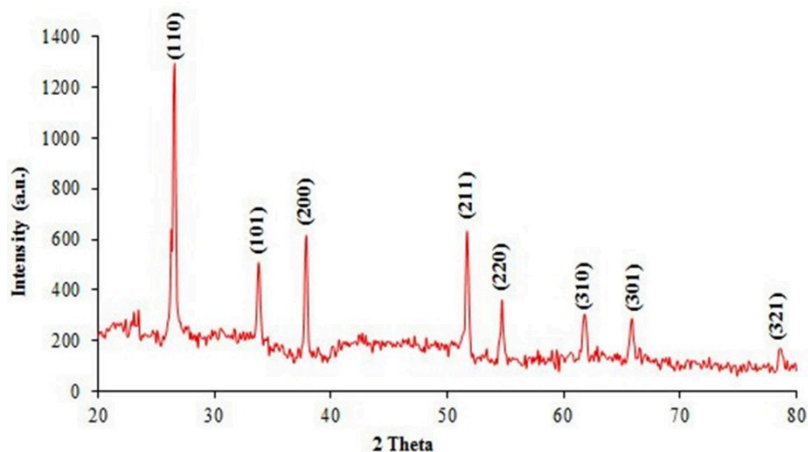
شکل شماره ۳-۳ تصویر متداول TEM نانوذرات  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  را در بزرگنمایی مختلف نشان می‌دهد. این شکل مورفولوژی مدور شکل و ساختار ناهمگن کاتالیست را تایید می‌کند. نواحی تاریک و روشن به ترتیب بیانگر تراکم بالا و تراکم اندک  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  است. توزیع نانوذرات قلع‌دی-اکسید سایز ذره (حدود ۷۶ درصد) در محدوده  $40 \text{ nm}$ -

به منظور تعیین خصوصیات کریستالی و شناسایی فازهای موجود در کاتالیست سنتز شده، از تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. با توجه به استاندارد JCPDS ساختار  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  سازگار می‌باشد و همانطور که در شکل مشخص است، دو پیک تیز و مشخص که در زاویه  $2\theta$   $44/26^\circ$  و  $8/33^\circ$  وجود دارند مرتبط با پلان‌های  $110$  و  $101$  می‌باشند که نشان‌دهنده‌ی حضور فاز اکسید قلع با ساختار روتیل در نمونه می‌باشند. علاوه بر این پیک‌های قابل ملاحظه دیگر در زاویه  $2\theta$   $87/37^\circ$ ،  $61/54^\circ$  و  $9/61^\circ$ ،  $92/64^\circ$ ،  $69/78^\circ$  وجود دارند، که به صفحات بلوری  $200$ ،  $321$ ،  $301$ ،  $310$ ،  $220$  نسبت داده می‌شوند و مویذ حضور فاز اکسید قلع با ساختار روتیل در نمونه می‌باشند. مشاهده هم‌زمان پیک‌های مربوط به  $\text{SnO}_2$  و ZnO نشان می‌دهد که کاتالیست سنتز شده دارای ساختار نانوکامپوزیتی  $\text{SnO}_2/\text{Zn}$  است.

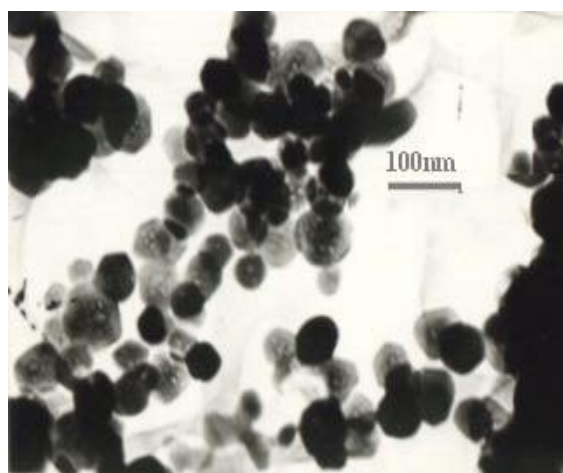
از آنجا که در الگوی XRD نمونه هیچ‌گونه پیک متناسب به فازهای ناخالص مشاهده نشد، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند سنتز و کریستالیزاسیون نمونه‌ها با خلوص بالا انجام شده است (شکل ۲). نتایج حاصل با مطالعه مشابه

عکس های 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<sub>2</sub>-Zn مقادیر تطابق خوبی با اندازه بلورها دارند ۳۲-۳۳.

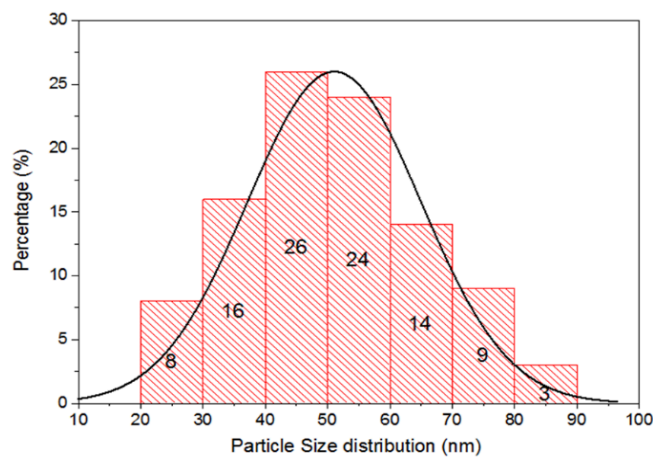
۷۰ می باشد، میانگین اندازه ذرات SnO<sub>2</sub>-Zn حدود ۳/۱۵ ± ۱۶ بود. بنابراین، به وضوح ثابت شده است که SnO<sub>2</sub>-Zn یک نانوذره است، همراستا با نتایج ما، مطالعه Bargougui و همکاران است نشان داده که اندازه نانوذرات سنتز شده کوچکتر از ۱۰۰ nm است و همچنین



شکل ۲. الگوی XRD کاتالیست SnO<sub>2</sub>-Zn



ب



الف

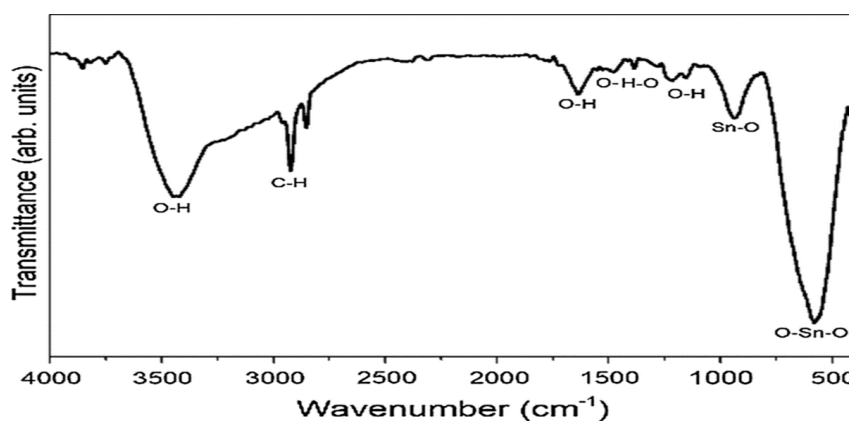
شکل ۳. الف: تصویر TEM کاتالیست SnO<sub>2</sub>-Zn و ب: توزیع نانو ذرات SnO<sub>2</sub>-Zn (nm)

FTIR مشخص شده است (شکل ۳). همانطور که از شکل

گروه های عاملی سطح کاتالیست SnO<sub>2</sub>-Zn توسط طیف

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<sub>2</sub>O هستند، قله وسیع cm/m<sup>2</sup> ۳۴۴۹ و ۳۰۰۰ سانتی متر در ۱ به دلیل ارتعاشات احتمالی حالت Sn-OH است. قله های جذب از حالت CO<sub>2</sub> بین ۳۰۰۰-۲۳۰۰ cm<sup>-1</sup> اختصاص داده شده است. افزایش شدت و پهنای باند نشان-دهنده کاهش در اندازه ذرات است، بنابراین اندازه ذرات در ۷۰۰°C آنیل شد. تجزیه و تحلیل FTIR به شدت از نتایج تجزیه و تحلیل XRD و TEM پشتیبانی می کند ۳.

پیداست، پیک بانندی قوی در طول موج cm<sup>2</sup> ۶۷۱ تا ۶۲۰ تشخیص داده شد که ناشی از ارتعاشات نامتقارن باند sn-o باشد که مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل بروی سطح SnO<sub>2</sub>-Zn می باشد. باند cm-19/539 به ارتعاشات کششی SnO<sub>2</sub>-Zn نسبت داده می شود. همچنین در مطالعاتی که Sivakumar و همکاران بر روی n 2+ doping Sn 1-x Zn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> انجام داده اند طیف FTIR ثبت شده در محدوده cm<sup>-1</sup> ۴۰۰ را به تصویر می کشد تا cm<sup>-1</sup> ۴۰۰۰ به منظور تأیید خلوص فاز SnO<sub>2</sub>-Zn نانوذرات در دمای ۷۰۰°C آنیل می شوند. قله وسیع مشاهده شده در cm/m ۵۳۱ است تا ۶۸۲ سانتی متر در ۱

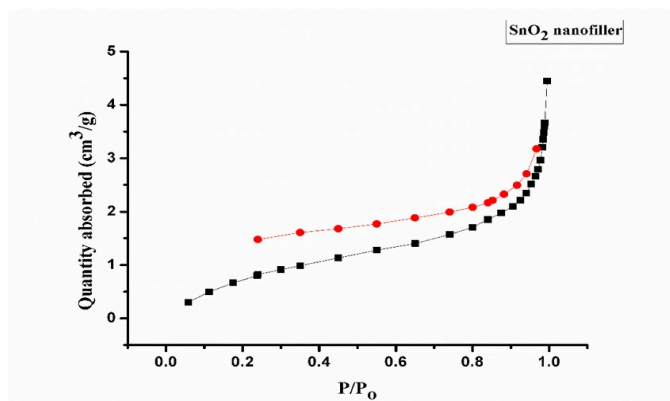


شکل ۴. گروه های عاملی سطح کاتالیست SnO<sub>2</sub>-Zn توسط طیف FTIR

شده که طبق این نتایج طیف بازتاب منتشر نمونه ها واکنش نوری را در ناحیه نور مرئی نشان می دهند (شکل ۴) لبه جذب SnO<sub>2</sub>-Zn مزوپور ۴۲۰ nm با فاصله باند ۰/۳ eV تخمین زده می شود که کمتر از فاصله باند عمده ۳/۶ eV است. در همین حال، می توان به وضوح مشاهده کرد که SnO<sub>2</sub>@MoO<sub>3</sub> جذب بیشتری در محدوده نور مرئی نسبت به SnO<sub>2</sub>-Zn مزوپور نشان داده است. این ممکن است ناشی از این واقعیت باشد که پوسته MoO<sub>3</sub> می تواند به عنوان یک جزء در کامپوزیت ها عمل کند و اثر جفت شدن سطحی بین ذرات MoO<sub>3</sub> و SnO<sub>2</sub> احتمالاً برای تغییر قرمز فاصله باند است. چنین افزایش در برداشت نور مرئی،

آنالیز BET نشان داده است مساحت سطح ویژه SnO<sub>2</sub>-Zn m<sup>2</sup>/g Zn (۲۴/۵۲۸) بوده است که تأیید کننده مواد غیر فشرده SnO<sub>2</sub>-Zn می باشد. طبق فشار نسبی (P/P<sub>0</sub>=۰/۹۸۱) بین ۰/۵ تا انواع ساختار نمونه سنتز شده از نوع ایزوترم چهارم می باشد. 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<sub>2</sub>-Zn طبیعی یک ماده مزوپور است (شکل ۵). همچنین پژوهش Jing, Yan بر روی سنتز SnO<sub>2</sub>-Zn به روش الکترواستاتیک انجام دادند، آنالیزهای BET انجام

از جمله جذب و پراکندگی، می تواند تعداد الکترون ها و حفره های تولید شده توسط نور را افزایش دهد تا در واکنش فتوکاتالیستی شرکت کرده و عملکرد فتوکاتالیستی را



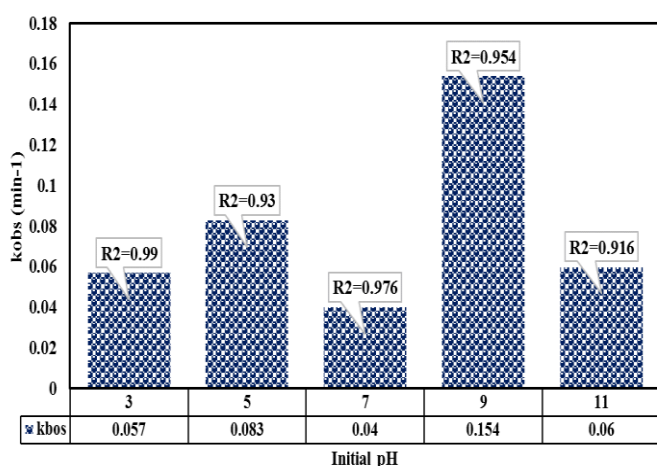
شکل ۵. ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفرات نانوکاتالیزور  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$

بهبود در این فرآیند شناخته شد (شکل ۶) اگر چه برخی مطالعات نشان می دهد که فرآیند فرآیند  $\text{SnO}_2\text{-Zn}/\text{PS}$  توانایی بالایی برای حذف برخی از ترکیبات دارویی مانند *Sulasalazine* و *Diclofenac* دارد، اما پژوهش ما نشان می دهد که  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  به تنهایی یک کاتالیزور کارآمد برای حذف تتراسایکلین نیست. مطالعات اخیر نشان داده اند که نانوکامپوزیت های فتوکاتالیستی  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  با اندازه ذرات کوچک و سطح ویژه بالا می توانند در سیستم های  $\text{PS}/\text{SnO}_2/\text{UV}$  به حذف مؤثر آلاینده های آلی مانند رودامین B تحت تابش نور مرئی منجر شوند، به طوری که نرخ حذف تا ۹۸٪ در مدت ۶۰ دقیقه گزارش شده است. این نتایج اهمیت اندازه ذرات، سطح ویژه و ترکیب فازی نانوکامپوزیت ها را در بهبود راندمان فتوکاتالیستی برجسته می کند.<sup>۳۶</sup> در مکانیسم SPP (سوپراکسید پراکسید فتوکاتالیستی) درصد حذف تتراسایکلین در مکانیسم SPP با افزایش pH محلول افزایش می یابد. 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٪ می رسد. افزایش بیشتر pH محلول به ۸ و به ۱۲ موجب

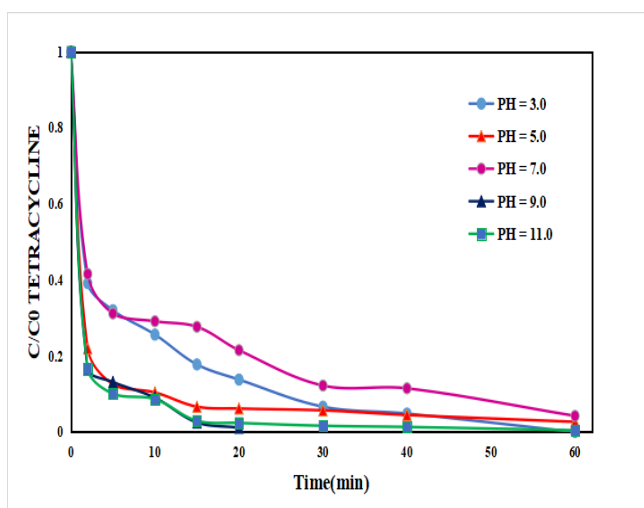
۲. تعیین تاثیر pH محلول بر راندمان حذف تتراسایکلین به منظور بررسی تاثیر تغییرات pH در فرآیند فتوکاتالیستی  $\text{SnO}_2\text{-Zn}/\text{PS}/\text{UV}$  در مقادیر pH ۳-۱۱ در زمان واکنش ۶۰ دقیقه مورد ارزیابی قرار گرفت. نرخ حذف تتراسایکلین ( $k_{\text{obs}}$ ) در سیستم  $\text{SnO}_2\text{-ZnO}/\text{PS}/\text{UV}$  بر حسب pH در شکل ۶، بخش ب نشان داده شده است که بیشترین  $k_{\text{obs}}$  در  $\text{pH} = 9$  به دست آمده و کاهش نرخ در pH های پایین تر و بالاتر از ۹ مشاهده می شود. نتایج تاثیر تغییرات pH در این مرحله از آزمایشات نشان داد که حداکثر راندمان حذف تتراسایکلین در ۶۰ دقیقه برای سیستم ترکیبی  $\text{SnO}_2\text{-Zn}/\text{PS}/\text{UV}$  به میزان ۸۷/۹۳٪ در pH برابر ۹ مشاهده شده است. در حالی که کارایی حذف تتراسایکلین توسط نانوذرات  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  تنها در همان pH ۹ فقط ۳/۸٪ بود و تغییر pH تاثیر قابل توجهی بر حذف توسط  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  تنها نداشت. کارایی حذف تتراسایکلین در pH های اسیدی ۳ و ۵ برای سیستم  $\text{SnO}_2\text{-Zn}/\text{PS}/\text{UV}$  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

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<sup>۳۷</sup> 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  $OH^-$  به عنوان یک نوع اکسیژن واکنش پذیر در قلیایی مرتبط باشد<sup>۳۸-۳۹</sup>.

افزایش شدید حذف تتراسایکلین به ترتیب به ۲۷٪ و ۵۰٪ شد. از یافته‌ها مشخص شد که فرآیند SPP در محدوده قلیایی کارایی 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



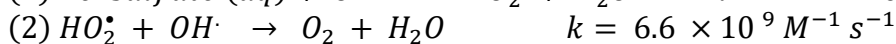
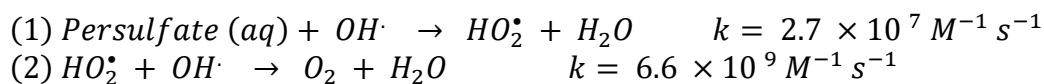
ب



الف

شکل ۶. 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  $0.3 g/L$ ، غلظت  $m:ps = 3$ ، غلظت اولیه تتراسایکلین  $30 mg/L$

۴ میلی مول موجب افزایش قابل توجه میزان تجزیه تتراسایکلین از ۵۴٪ به ۸۸٪ شد. این افزایش می تواند ناشی از تولید رادیکال های هیدروکسیل بیشتر و تعامل بالاتر آن ها با پرسولفات در سطح  $SnO_2-Zn$  باشد. باید توجه داشت که رادیکال های سولفات نقش کلیدی در اکسیداسیون تتراسایکلین دارند و اثر آن ها در این فرآیند بسیار مهم است. افزایش بیش از حد غلظت پرسولفات به ۶ میلی مول، کاهش قابل توجهی در درصد تجزیه تتراسایکلین ایجاد کرد (تا ۴۵٪). کاهش میزان تجزیه تتراسایکلین با افزایش پرسولفات از ۵ به ۶ میلی مول می تواند ناشی از واکنش های رقابتی بین پرسولفات و رادیکال های  $OH\cdot$  باشد، چرا که پرسولفات هم به عنوان شناسگر و هم به عنوان مصرف کننده  $OH\cdot$  عمل می کند.<sup>۳۱</sup> در غلظت های بسیار بالا، پرسولفات رادیکال  $OH\cdot$  را به رادیکال  $(HO^2)$  تبدیل می کند که قابلیت اکسیداسیون کمتری نسبت به  $OH\cdot$  دارد، همان طور که در معادلات (۱) و (۲) نشان داده شده است:



دلیل دیگر کاهش میزان تجزیه تتراسایکلین در غلظت های بالای PS، افزایش واکنش بین رادیکال های  $OH\cdot$  است که منجر به تشکیل  $H_2O_2$  می شود (معادله ۳).



شد. بنابراین، برای آزمایش های بعدی فرآیند ترکیبی  $SnO_2-Zn / PS / UV$ ، غلظت اولیه پرسولفات ۴ میلی مول انتخاب شد.

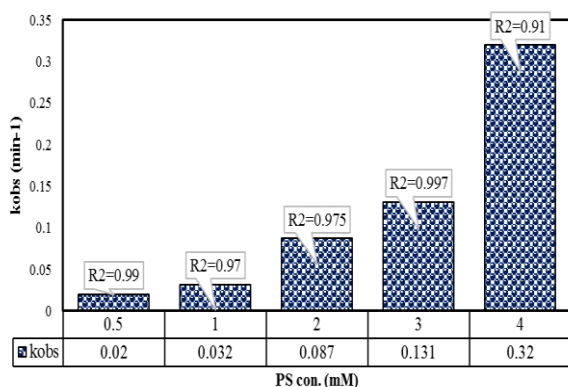
### ۳. تاثیر غلظت پرسولفات بر راندمان حذف تتراسایکلین

شکل ۷ نشان می دهد که با افزایش غلظت PS از ۰.۵ تا ۴ میلی مول، مقدار حذف تتراسایکلین به طور پیوسته افزایش می یابد (قسمت «ب» شکل ۷). همان طور که مشاهده می شود، با افزایش غلظت PS، ثابت سرعت تجزیه  $(k_{obs})$  نیز افزایش یافته و بیشترین مقدار آن  $(0.32)$   $\text{min}^{-1}$  در غلظت ۴ میلی مول حاصل شده است.

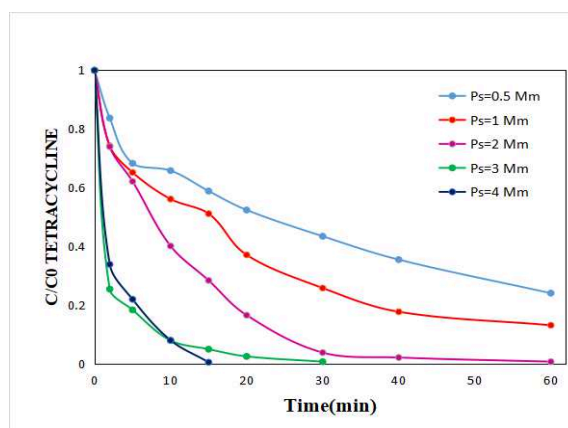
زمانی که غلظت اولیه پرسولفات به ترتیب از ۰.۵ به ۴ میلی مول افزایش یافت حذف تتراسایکلین به آرامی از ۳/۳ به ۲۵/۳٪ افزایش یافت. تجزیه آرامی از تتراسایکلین در این سیستم ممکن است تنها با واکنش مستقیم مولکول های تتراسایکلین و پرسولفات همراه باشد. برخی پژوهشگران اثر مشابهی را در تجزیه تتراسایکلین مشاهده کرده اند و پیشنهاد می کنند که اکسیداسیون مستقیم ممکن است مکانیسم اصلی در تجزیه تتراسایکلین در فرآیند ترکیبی  $SnO_2-Zn / UV / PS$  باشد.<sup>۴۰</sup>

با این حال، افزایش غلظت پرسولفات از ۰/۵ میلی مول به

مطالعات نشان داده اند که غلظت بهینه اولیه PS به عوامل مختلفی مانند نوع و غلظت آلاینده و شرایط واکنش بستگی دارد.<sup>۴۲</sup> در این مطالعه، حداکثر تجزیه تتراسایکلین و فعالیت کاتالیزوری در غلظت اولیه ۴ میلی مول پرسولفات مشاهده



ب



الف

شکل ۷. تاثیر غلظت PS روی بازدهی تجزیه تتراسایکلین (الف) و نرخ سینتیک واکنش درجه اول (ب) در سیستم

SnO<sub>2</sub>-Zn /PS/UV در شرایط آزمایشگاهی pH محلول ۹، غلظت فوتوکاتالیست 0.۳g/L، غلظت اولیه تتراسایکلین ۱۵ mg/L

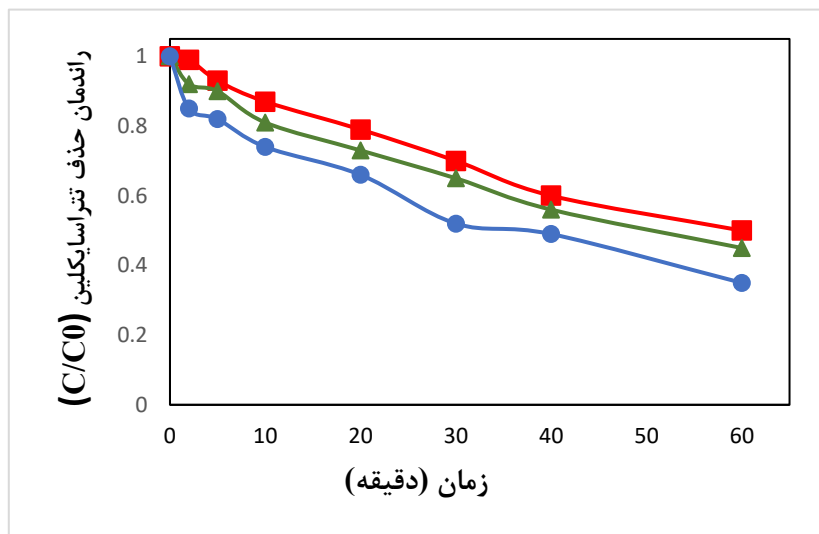
علاوه بر این، افزایش دمای محلول سبب کاهش ویسکوزیته و در نتیجه افزایش ضریب نفوذ و انتقال جرم می‌شود که این امر برخورد مؤثرتر بین مولکول‌های تتراسایکلین و گونه‌های اکسیدکننده را تسهیل می‌کند. بنابراین، بهبود راندمان تخریب در دماهای بالاتر را می‌توان به ترکیبی از افزایش نرخ واکنش‌های شیمیایی و بهبود انتقال 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.<sup>۴۳</sup>

#### 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.



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

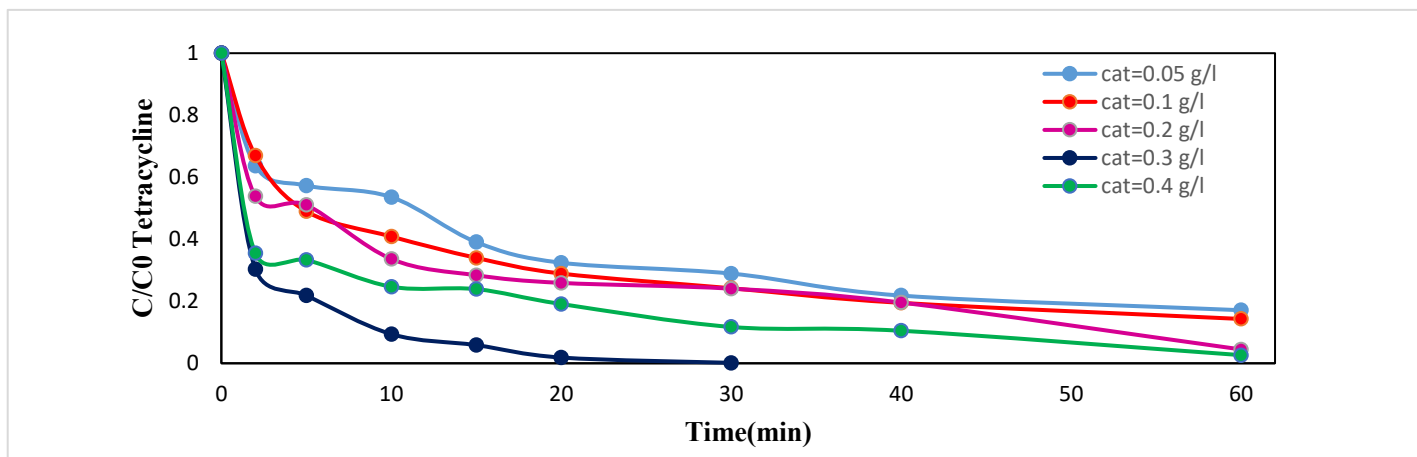
(شرایط واکنش:  $\text{pH} = 9$ ، غلظت پرسولفات ۴ میلی مول، غلظت  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$ : ۰/۳ گرم در لیتر، زمان واکنش: ۶۰ دقیقه)

افزایش یافته است. این بهبود عملکرد به افزایش تعداد سایت های فعال قابل دسترس برای جذب آلاینده نسبت داده می شود. همچنین مقادیر بالاتر کاتالیست می توانند جفت های الکترون-حفره ( $\text{h}^+$ ) بیشتری را برای فعال سازی پرسولفات فراهم کند. در مقابل، کاهش بازدهی فرآیند در مقادیر پایین کاتالیست می تواند ناشی از سطح محدود کاتالیست و کاهش تعداد مکان های فعال در سیستم باشد که منجر به کاهش تجزیه مولکول های پرسولفات و تولید کمتر رادیکال های فعال اکسیدکننده می شود Bokhari و همکاران گزارش کردند که میزان اکسیداسیون رنگ در پساب صنایع نساجی با افزایش غلظت اولیه  $\text{SnO}_2$  در فرآیند الکتروفتون ناهمگن افزایش می یابد<sup>۴۴</sup>. در مطالعه دیگری که توسط Hojamberdiev و همکاران انجام شده است، نشان داد که اضافه کردن  $0.5 \text{ g/L}$  پودر  $\text{SnO}_2$  به محلول استامینوفن در یک راکتور سونوکاتالیستی 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<sup>۴۵</sup>.

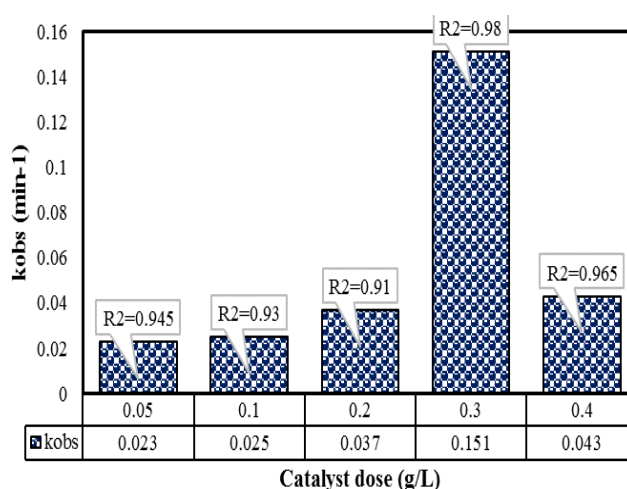
#### ۵. تأثیر غلظت نانوکاتالیست بر راندمان حذف تتراسایکلین

اثر دوز نانوکاتالیست  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  بر راندمان حذف تتراسایکلین در فرآیند فتوکاتالیستی  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  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 به ترتیب ۶۸/۴۷٪، ۸۷/۹۳٪، ۹۲/۷۲٪ و ۸۰/۷۱٪ به دست آمد (شکل ۹). نتایج نشان داد که با افزایش دوز کاتالیست تا  $0.125 \text{ g/L}$ ، راندمان حذف افزایش یافته و این مقدار به عنوان دوز بهینه انتخاب شد. با این حال، افزایش بیشتر دوز کاتالیست تا  $0.15 \text{ g/L}$  منجر به کاهش راندمان گردید که می تواند ناشی از کدورت محلول، تجمع ذرات کاتالیست و کاهش نفوذ مؤثر تابش UV باشد.

با افزایش دوز کاتالیزور  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  در مطالعات پیشین از ۰/۰۳ تا  $0.4 \text{ g/L}$ ، گزارش شده است که جذب تتراسایکلین بر سطح کاتالیست به طور قابل توجهی از حدود ۷۱٪ به نزدیک ۱۰۰٪ افزایش می یابد. تحت این شرایط، ثابت سرعت واکنش نیز با افزایش مقدار  $\text{SnO}_2$  از  $\text{Zn}$   $0.3 \text{ g/L}$  تا  $0.4 \text{ g/L}$  از  $0.23 \text{ min}^{-1}$  به  $0.151 \text{ min}^{-1}$



الف



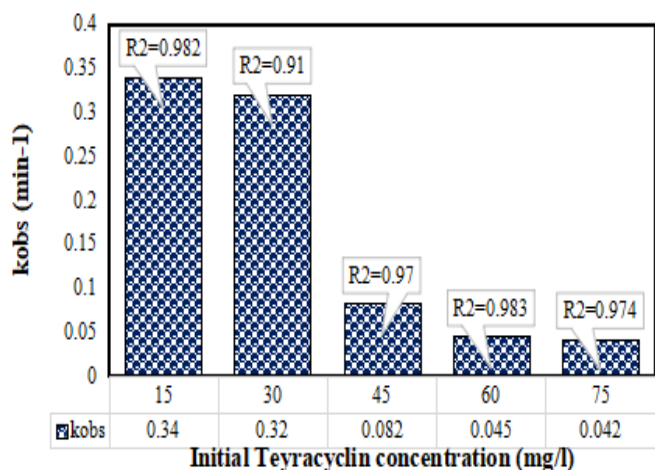
ب

شکل ۹. تاثیر غلظت فوتوکاتالیست روی بازدهی تجزیه تتراسایکلین (الف) و نرخ سینتیک واکنش درجه اول (ب) در سیستم  $\text{SnO}_2\text{-Zn /PS/UV}$  در شرایط آزمایشگاهی pH محلول ۹، غلظت  $4\text{Mm:ps}$ ، غلظت اولیه تتراسایکلین  $15\text{ mg/L}$

به دست آمد (شکل ۱۰). همانطور که انتظار می رود، با افزایش غلظت اولیه آلاینده، راندمان حذف کاهش می یابد. با افزایش غلظت تتراسایکلین از  $15$  تا  $75\text{ mg/L}$ ، نرخ ثابت سرعت واکنش نیز از  $0.34$  به  $0.42\text{ min}^{-1}$  کاهش یافت. این کاهش راندمان و نرخ تجزیه می تواند به دلیل رقابت بین مولکول های تتراسایکلین و پرسولفات برای جذب بر روی سایت های فعال کاتالیست باشد که منجر به کاهش تولید گونه های رادیکال فعال و کاهش واکنش های

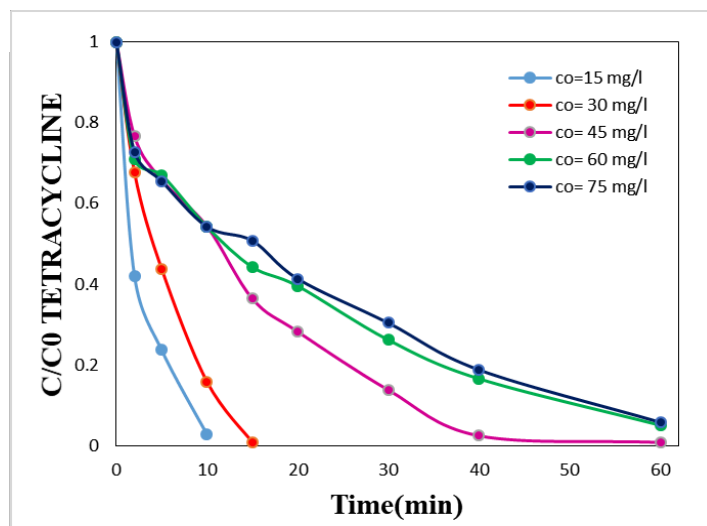
۶. اثر غلظت اولیه تتراسایکلین بر راندمان حذف تتراسایکلین  
اثر غلظت اولیه تتراسایکلین بر راندمان حذف در فرآیند فوتوکاتالیستی  $\text{SnO}_2\text{-Zn /PS/UV}$  در شرایط بهینه ۹ pH و دوز کاتالیست  $125/0\text{ g/L}$  و زمان واکنش ۶۰ دقیقه بررسی شد. غلظت های اولیه تتراسایکلین ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و  $75\text{ mg/L}$  در نظر گرفته شدند و بازدهی حذف به ترتیب  $97/08$ ،  $92/72$ ،  $82/57$ ،  $72/07$  و  $60/35\%$

فعال کاهش دهد. بعلاوه تولید ثابت رادیکال های واکنش پذیر در شرایط ثابت آزمایشگاهی برای مقادیر بالای آلاینده ناکافی می باشد. یافته های مشابه نیز توسط مطالعه دیگری برای تتراسایکلین<sup>۴۶</sup> و سایر ترکیبات دارویی مانند سیپروفلکسین<sup>۴۷</sup> و سولفامتاکسازول<sup>۴۸</sup> با استفاده از فرآیندهای مشابه مانند فتون گزارش شده است.



ب

کاتالیستی می شود. همچنین غلظت بالای آلاینده در راکتور می تواند نفوذ نور UV را محدود کند و برهمکنش بین UV و پرسولفات برای تولید گونه های رادیکال فعال تأثیر بگذارد. قابل توجه است که غلظت بالای آلاینده در راکتور واکنش می تواند از نفوذ نور UV جلوگیری کند و برهمکنش بین UV و PS برای تولید گونه های رادیکال



الف

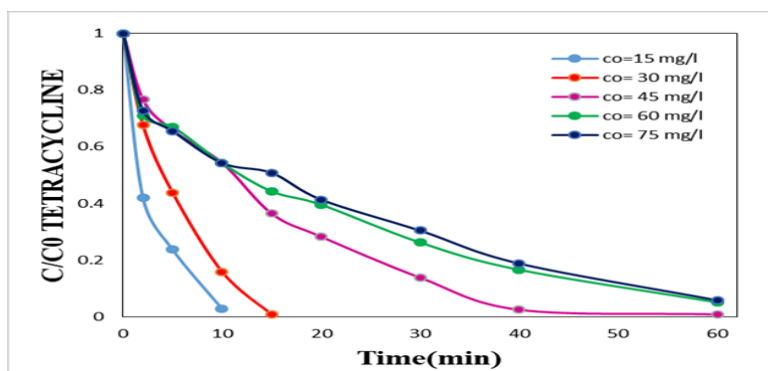
شکل ۱۰. تاثیر غلظت اولیه تتراسایکلین روی بازدهی تجزیه تتراسایکلین (الف) و نرخ سینتیک واکنش درجه اول (ب) در سیستم  $\text{PS}/\text{Mm4}$  /  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  /  $\text{PS}/\text{UV}$  در شرایط آزمایشگاهی pH محلول ۹، مقدار کاتالیست ۰/۳g/L، غلظت  $\text{ps}:\text{Mm4}$

دقیقه مربوط به غلظت اولیه ۳۰mg/L بوده، در حالی که در غلظت های بالاتر (۷۵mg/L) زمان واکنش تا ۶۰ دقیقه افزایش یافته است. که این امر ناشی از رقابت بین مولکول های تتراسایکلین برای جذب بر روی سایت های فعال کاتالیست و محدودیت نفوذ نور UV در غلظت های بالاتر است.

در فرآیند ترکیبی  $\text{SnO}_2\text{-Zn} / \text{PS}/\text{UV}$  ، تجزیه تتراسایکلین با سرعت قابل توجهی انجام شد و تقریباً ۱۰۰٪ حذف تنها در ۱۵ دقیقه حاصل گردید. این موضوع نشان دهنده اثر هم افزایی بین کاتالیست و تابش UV بر تولید گونه های رادیکال فعال و افزایش نرخ حذف آلاینده است.

#### ۷. اثر زمان واکنش بر راندمان حذف تتراسایکلین

تأثیر زمان واکنش بر حذف تتراسایکلین در فرآیندهای  $\text{PS}/\text{UV}$  ،  $\text{PS}/\text{SnO}_2$  و فرآیند ترکیبی  $\text{SnO}_2\text{-Zn} / \text{PS}/\text{UV}$  مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱۱). نتایج نشان داد که در فرآیندهای  $\text{PS}/\text{UV}$  و  $\text{PS}/\text{SnO}_2\text{-Zn}$  ، راندمان حذف تتراسایکلین به تدریج با افزایش زمان واکنش افزایش یافته و بیشترین مقدار حذف در ۶۰ دقیقه حاصل شد. بررسی اثر غلظت اولیه نشان داد که در غلظت های پایین تر (۱۵ و ۳۰) حذف تقریباً کامل در زمان کوتاه تری رخ می دهد؛ به طوری 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



شکل ۱۱. تاثیر زمان واکنش روی بازدهی تجزیه تتراسایکلین (الف) و در سیستم  $\text{SnO}_2\text{-Zn/PS/UV}$

در شرایط آزمایشگاهی pH محلول ۹، مقدار کاتالیست  $0.125\text{g/L}$ ، غلظت  $\text{ps:Mm4}$

واکنش  $0.002\text{ min}^{-1}$  در تجزیه آلاینده داشت، که این می تواند به دلیل تولید بسیار کم گونه های واکنش پذیر برای تجزیه تتراسایکلین باشد. در مقابل ترکیب سیستم های بالا ( $\text{UV+ PS}$ ) بازدهی تجزیه به بالای ۳۹٪ در زمان واکنش ۱۵ min بهبود می بخشد ( $K_{\text{obs}} = 0.0154\text{min}^{-1}$ ). این افزایش بازدهی می تواند به اثر UV در فعال سازی PS برای تولید  $\text{So}_4^{2-}$  و  $\text{OH}^*$  مرتبط باشد.  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  به تنهایی تقریباً ۸۰٪ ( $K_{\text{obs}} = 0.0038\text{ min}^{-1}$ ) جذب می تواند از طریق فرآیند جذب داشته باشد، که این می تواند به مساحت پایین کاتالیست مربوط باشد. این میزان بازدهی تحت وضعیت نور UV افزایش اندکی داشت و به ۱۴/۵٪ ( $K_{\text{obs}} = 0.0062\text{min}^{-1}$ ) رسید که نشان دهنده قابلیت جذب پایین کاتالیست سنتز شده می باشد. برای بررسی بیشتر خاصیت جذب کاتالیست، این فرآیند 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  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  تاثیر قابل توجهی روی حذف آلاینده تحت وضعیت UV ندارند<sup>۴۹</sup>. وقتی  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  و PS باهم برای حذف تتراسایکلین استفاده شد، بازدهی به ۳۳/۷٪ ( $K_{\text{obs}} = 0.0106\text{ min}^{-1}$ ) افزایش یافت، که این نتایج ناشی از تاثیر  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$ ، برای فعال سازی PS برای تولید گونه های واکنش پذیر می باشد. برای تایید بیشتر این نتایج، تاثیر

#### ۸. مقایسه عملکرد سیستم های مختلف در حذف

##### تتراسایکلین

به منظور مقایسه عملکرد سیستم های مختلف در حذف تتراسایکلین، تغییرات نسبت  $C/C_0$  در زمان واکنش ۱۵ دقیقه تحت شرایط بهره برداری یکسان بررسی شد که نتایج آن در شکل ۱۲ (الف) ارائه شده است. همان طور که شکل ۱۲ نشان می دهد، سیستم  $\text{SnO}_2/\text{PS/UV}$  بالاترین راندمان حذف را در میان سیستم های مورد بررسی داشته و مقدار باقیمانده تتراسایکلین به صفر رسیده است. همانطور که شکل ۱۲ نشان داده است، سیستم  $\text{SnO}_2\text{-Zn/UV/PS}$  بیشترین راندمان حذف را داشته و مقدار باقیمانده تتراسایکلین به صفر رسیده است. برای درک بهتر عملکرد سیستم  $\text{SnO}_2\text{-Zn/PS/UV}$  در فعال سازی PS و تعیین تاثیر هم افزایی در تجزیه تتراسایکلین، آزمایشات مقایسه ای سیستم های مختلف تحت شرایط بهره برداری یکسان انجام شد. نتایج نشان داده است که PS به تنهایی توانایی بسیار کمی در تجزیه آلاینده داشته و بازدهی آن حدود ۴٪ ( $K_{\text{obs}} = 0.0016\text{min}^{-1}$ ) 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 فعال سازی دارد. بطور مشابه، نور UV نیز به تنهایی پتانسیل کمی (۵/۲٪ در طی ۱۵ دقیقه واکنش و نرخ سرعت

پرسولفات تجزیه شده و به همراه فرایند فوتوکاتالیست تنوع وسیعی از گونه های آزاد اکسند نظیر ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ,  $\text{e}^-$ ,  $\text{h}^+$ ) و ( $\text{OH}^\bullet$ ) را می تواند در سیستم تولید نماید. علاوه بر این موارد، عملکرد عالی کامپوزیت سنتز شده می تواند مربوط باشد به (۱) نقش جفت  $\text{h}^+/\text{e}^-$  از جذب نور UV بوسیله  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  (۲) نقش مناسب  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  در جذب هر دو مولکول PS و تتراسایکلین روی سایت های فعال (۳) حضور فعال کننده های مختلف برای فعال سازی PS و جذب آلاینده. نتایج مطالعه ما با پژوهش های مرتبط برای تجزیه ایوپروفن با استفاده از فرآیند  $\text{PS}/\text{UV}/3\text{O}_2\text{Fe}/\text{SCF}/\text{GCN}$  تطابق دارد<sup>۵۱</sup>. در مطالعه ذکر شده بازدهی حذف آلاینده توسط کامپوزیت  $\text{O}_2\text{Fe-GCN}/\text{SCF}$  در مدت ۸۰ min به ۹۹٪ رسید، این در حالی که بازدهی حذف GCN خالص تقریباً ۱۷/۳٪ می باشد. نرخ سینتیک کامپوزیت تقریباً 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 گونه های واکنش پذیر باشد. Zhang و همکاران حذف لوموفلوکسازین در سیستم های مختلف مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنها نشان داد که حداکثر بازدهی حذف (بیشتر از ۹۰٪) می تواند در سیستم  $\text{CuNiFe LDHs}/\text{PS}/\text{UV}_3\text{O}_2\text{Bi}$  نسبت به  $\text{PS}/\text{UV}/3\text{O}_2\text{Bi}$  (۷۰٪)،  $\text{LDHs}/\text{PS}/\text{UV}$  (۶۵٪) و  $\text{PS}/\text{UV}$  (۵۰٪) در زمان واکنش ۴۰ min رخ داده است<sup>۵۲</sup>. Liu و همکاران با بررسی سیستم های مختلف حذف برای نورفلوکسازین به این نتیجه رسیدند که ترکیب GCN/2CeO و PS می تواند در زمان واکنش ۶۰ min بازدهی سیستم های (۲۰٪) GCN، (۱۵٪) PS، (۴۰٪) GCN/PS، (۶۰٪) GCN/PS، (۵۲٪) CeO<sub>2</sub>/PS، (۹۰٪) CeO<sub>2</sub>/PS، (۶۰٪) GCN/PS و (۵۲٪) CeO<sub>2</sub>/PS نسبت به سیستم ترکیبی می تواند به دلیل نوترکیبی سریع حامل های

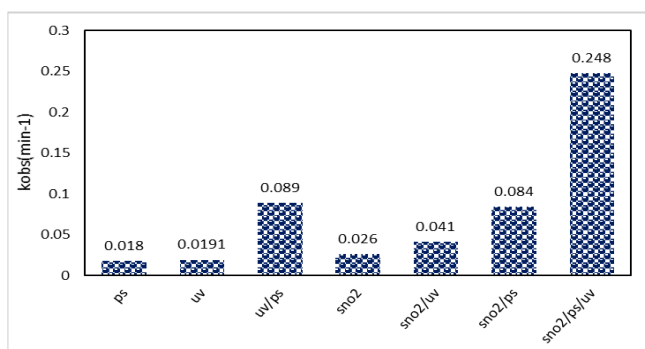
$\text{SnO}_2\text{-Zn}$  به تنهایی بر روی فعال سازی PS بدون حضور نور UV انجام شد. بازدهی تجزیه آلاینده در سیستم های  $\text{SnO}_2\text{-Zn}/\text{PS}$  به ۳۱/۳٪ ( $K_{\text{obs}} = 0.008 \text{ min}^{-1}$ ) در زمان ۱۵ min واکنش بوده و هر دو این مقادیر بازدهی کمتری نسبت به  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  در فعال سازی پرسولفات داشته اند. این نتایج نشان داد که اضافه کردن نانوذرات  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  می تواند تجزیه کاتالیستی پرسولفات را بهبود بخشد. مطالعات مشابه با ارزیابی کامپوزیت SCF بارگذاری شده روی GCN در حذف فوتوکاتالیستی آلاینده های دارویی نسبت به GCN به تنهایی به این نتیجه رسیدند کامپوزیت ها به دلیل داشتن ماده حامی برای جذب و انتقال راحت الکترون و همچنین حضور فریت کبالت برای تولید گونه های واکنش پذیر با گرفتن الکترون بازدهی ۳ الی ۴ برابری نسبت به GCN به تنهایی دارد. اما نرخ تجزیه BPA در سیستم  $\text{SCF}/\text{UV}$  با افزودن PS بطور قابل توجهی بهبود یافت و بازدهی فرایند به ۵۹٪ ( $\text{min}^{-1}$ ) ( $K_{\text{obs}} = 0.033$ ) در زمان ۱۵ دقیقه واکنش رسید. این نتایج تاکید می کند که کبالت فریت در تلفیق با UV در تجزیه PS برای تولید گونه های واکنش پذیر موثر می باشد. در واقع این افزایش بازدهی می تواند به دلیل حضور همزمان دو فعال ساز یعنی نانوذرات SCF و امواج UV باشد که موجب تجزیه بیشتر و سریع تر مولکول های پرسولفات و نهایتاً تولید بیشتر رادیکال های سولفات باشد<sup>۵۰</sup>. نرخ تجزیه تتراسایکلین با سرعت بالاتری در سیستم  $\text{SnO}_2\text{-Zn}/\text{PS}/\text{UV}$  افزایش یافت ( $K_{\text{obs}} = 0.032 \text{ min}^{-1}$ )، بطوری که تجزیه کامل آلاینده در زمان واکنش ۱۵ min اتفاق افتاد. نرخ سرعت واکنش کامپوزیت  $\text{SnO}_2\text{-Zn}/\text{PS}/\text{UV}$  تقریباً ۷/۹، ۷/۲۰، ۶/۵۱ و ۶/۵۱ برابر بیشتر نسبت به فرآیندهای  $\text{PS}/\text{UV}$ ،  $\text{SnO}_2\text{-Zn}/\text{PS}$  و  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  بود. این افزایش می تواند به دلیل تاثیر حضور چند فعال ساز بصورت همزمان در محلول واکنش و همچنین نقش فرایند فوتوکاتالیست در تولید گونه های  $\text{h}^+$  و  $\text{e}^-$  باشد. بنابراین تحت این سیستم مولکول های بیشتری از

ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که قابلیت کاتالیزوری  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  برای فعال‌سازی PS حدود ۲۲/۵٪ است که حاکی از عملکرد مناسب  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  خالص در فعال‌سازی پرسولفات می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ترکیب  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  با PS و تابش UVC منجر به افزایش قابل توجه کارایی سیستم در تخریب تتراسایکلین در مدت زمان نسبتاً کوتاه‌تر می‌شود.

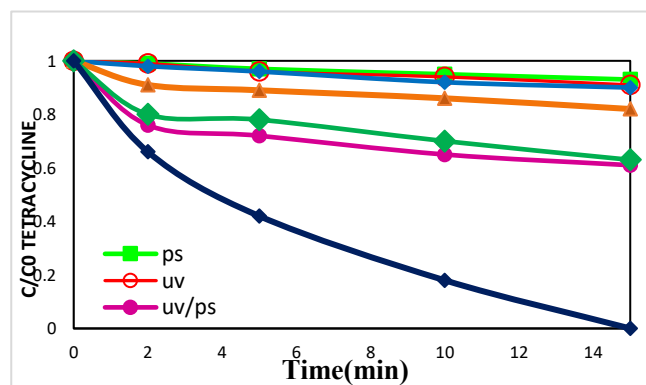
این برتری عملکرد را می‌توان به فعالیت کاتالیزوری مؤثر  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  در حضور تابش UVC نسبت داد که موجب فعال‌سازی کارآمدتر PS و در نتیجه تسریع فرآیند تخریب تتراسایکلین می‌گردد. علاوه بر این، کارایی بالای فرآیند می‌تواند ناشی از چند عامل کلیدی باشد: (۱) حضور هم‌زمان سه عامل فعال‌ساز شامل  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$ ، PS و UVC که منجر به تولید قابل توجه رادیکال‌های سولفات در سیستم می‌شود؛ (۲) وقوع هم‌زمان فرآیندهای فتوکاتالستی و کاتالیزوری؛ و (۳) حضور یا تولید طیف گسترده‌ای از رادیکال‌های فعال شامل رادیکال‌های هیدروکسیل، سوپراکساید و سولفات به‌صورت هم‌زمان در سیستم.

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 باندهای متفاوت مواد برای تجزیه پرسولفات به رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل مرتبط باشد<sup>۵۳</sup>.

برای دستیابی به درک عمیق‌تر از اثر هم‌افزایی میان  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$ ، 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 به مراتب بیشتر از مجموع اثرات مجزای هر یک از اجزا است. در این مطالعه، مقدار فاکتور هم‌افزایی محاسبه‌شده برای سیستم ترکیبی  $\text{SnO}_2\text{-Zn /PS/UVC}$  برابر با ۱۱/۷ به دست آمد که بیانگر هم‌افزایی قوی و مؤثر میان اجزای سیستم در تخریب تتراسایکلین است. علاوه بر این، به‌منظور درک بهتر مکانیسم کاتالیزوری، پتانسیل کاتالیزوری  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  در فعال‌سازی PS نیز مورد



ب



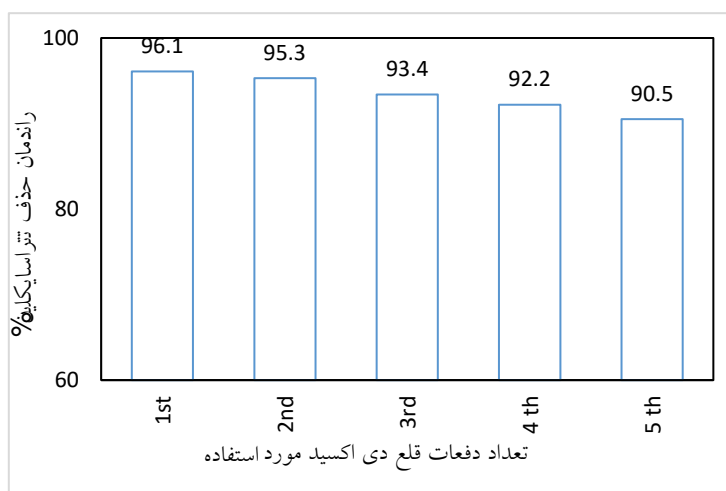
الف

شکل ۱۲. نمودار مقایسه 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: ۹، محلول ۹، مقدار کاتالیست ۰/۱۲۵g/L، غلظت ps: 4Mm، غلظت تتراسایکلین ۱۵ mg/L

ارزیابی تجدیدپذیری کاتالیزور در شرایط  $\text{SnO}_2$   $1/3 \text{ g/L}$  در  $\text{pH}$  ۷، غلظت  $\text{ACT}$   $50 \text{ mg/L}$ ، دوز  $1/6 \text{ mg/L}$  در  $\text{O}_3$  در دقیقه و در زمان واکنش  $30 \text{ min}$ ، برای این منظور، اثربخشی تخریب  $\text{ACT}$  پس از هر چرخه با توجه به زمان واکنش اندازه گیری شده و نتایج نشان داد درصد تخریب  $\text{ACT}$  پس از چهار بار تکرار استفاده مجدد از  $\text{SnNaC}$  500 به طور قابل توجهی تحت تأثیر قرار نگرفته و بالاتر از ۹۵٪ باقی مانده است. درصد تخریب برای  $\text{SnNaC}$  500 تازه حدود ۹۷ درصد اندازه گیری شده است  $54$ . بر این اساس، می توان نتیجه گرفت که  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  بهینه شده و می تواند به عنوان یک نانوکاتالیست پایدار و قابل استفاده مجدد در نظر گرفته شود.

## 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 تتراسایکلین برای نانوذرات  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  حدود ۹۶/۱ درصد و پس از ۵ بار متوالی استفاده مجدد از  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$ ، درصد تجزیه تتراسایکلین 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



شکل ۱۳. تاثیر قابلیت استفاده مجدد  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  در حذف تتراسایکلین (شرایط واکنش:  $\text{pH}=9$ ، غلظت تتراسایکلین  $15 \text{ mg/L}$ ، غلظت پرسولفات:  $4 \text{ mM}$ ، غلظت  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$   $0.125 \text{ g/L}$ ، زمان واکنش ۶۰ دقیقه)

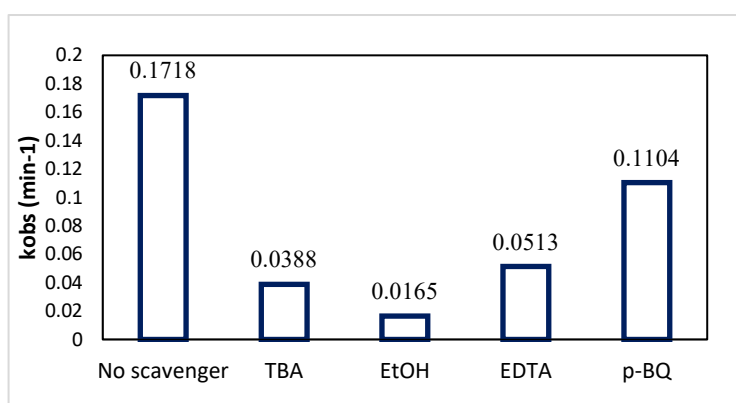
۵۰ Mm از اسکانوجرهای مختلف BQ، EDTA، TBA و EtOH کاهش می یابد. در شرایط بدون حضور اسکانوجر ثابت سینتیک حذف حدود  $0.1718 \text{ min}^{-1}$  حاصل بود، درحالیکه این عدد در حضور ۵۰ Mm از ترکیبات BQ، EDTA، TBA و EtOH به ترتیب به مقادیر  $0.1104$ ،  $0.0513$ ،  $0.0165$  و  $0.0388 \text{ min}^{-1}$  کاهش می یابد. نتایج نشان داد که در حضور BQ، راندمان حذف در زمان

## ۱۰. اثر اسکانوجر

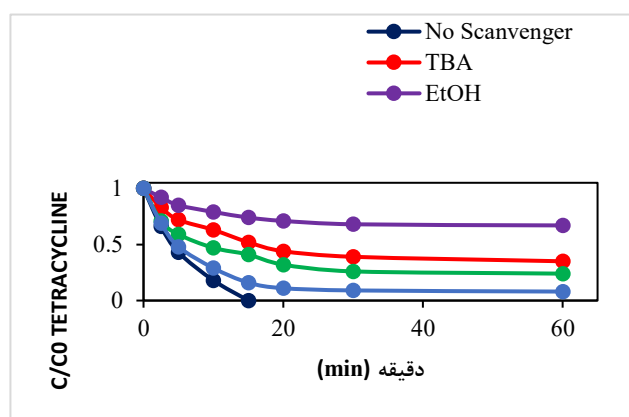
شکل ۱۴ اثر اسکانوجرهای مختلف TBA، بنزن-کینون (BQ)، اتانول (EtOH) و اتیلن دی آمین تتراسنتیک اسید (EDTA) بر بازدهی حذف تتراسایکلین ( $\text{mg/L}$ ) در شرایط بهینه را نشان می دهد. بازدهی تجزیه تتراسایکلین از ۱۰۰٪ در شرایط بدون اسکانوجر طی زمان ۱۵ دقیقه به مقادیر ۸۴٪، ۶۰٪، ۵۳٪ و ۲۶٪ در حضور

TBA و EtOH گویای این مطلب است که رادیکال‌های سولفات در کنار رادیکال‌های  $\text{OH}^\cdot$  در حذف تتراسایکلین بصورت فعالانه و اثر بخش نقش ایفا می‌کنند. همچنین EDTA بعنوان اسکاونجر حفره  $\text{H}^+$  سبب کاهش راندمان به ۶۰٪ می‌شود. کاهش راندمان مشاهده شده این حقیقت را آشکار می‌کند که حفره  $\text{H}^+$  بطور مستقیم یا بطور غیر مستقیم با تولید رادیکال‌های  $\text{OH}^\cdot$  نقش مهمی را در حذف تتراسایکلین در فرآیند به عهده دارد. نتایج این مطالعه با مطالعات مشابه گذشته تطابق دارد<sup>۵۵</sup>.

۱۵ min تنها ۱۶٪ کاهش می‌یابد. این مشاهده تایید می‌کند 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 رادیکال‌های  $\text{OH}^\cdot$  است، می‌توان این نتیجه را گرفت که رادیکال‌های  $\text{OH}^\cdot$  بعنوان یکی از رادیکال‌های غالب برای حذف تتراسایکلین در این فرآیند تولید می‌شود. از سوی دیگر مشاهده شد که EtOH بعنوان رادیکال اسکاونجر رادیکال‌های سولفات و  $\text{OH}^\cdot$  سبب کاهش راندمان حذف به ۲۶٪ می‌شود. تفاوت راندمان حذف در حضور دو اسکاونجر



ب



الف

شکل ۱۴. تاثیر اسکونجرهای مختلف روی بازدهی تجزیه تتراسایکلین و در سیستم  $\text{SnO}_2\text{-Zn/PS/UV}$  شرایط آزمایشگاهی: pH محلول: ۹، مقدار کاتالیست: ۰/۱۲۵g/L، مقدار PS: ۴Mm، غلظت تتراسایکلین ۱۵mg/L

در ذیل تفسیر مربوط به تعیین ترکیبات حدواسط توسط آلاینده ترا سایکلین در فرایندهای فوتوکاتالیستی و با استفاده از  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  به عنوان کاتالیزور آمده است. لازم به ذکر است که ازن به طور مستقیم تریق 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 طیف‌ها عمدتاً حاوی سیگنال‌های کوتاه به جز ( $m/z = ۱۱۷/۹$ ) است که نشان دهنده تخریب موثر تتراسایکلین در COP

### ۱۱. تشکیل واسطه‌ها (By Product)

همانطور که قبلاً 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 نشده است، قطعاً طی این واکنش‌ها که عمدتاً اکسیداسیون توسط گونه‌های فعال مانند  $\text{SO}_5^{\cdot-}$ ،  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ،  $\text{OH}^\cdot$  و  $\text{HO}_2^\cdot$  می‌باشد، یک سری ترکیبات تولید می‌شوند که ممکن است نسبت به ترکیب اولیه خطر کم‌تری یا بیشتر داشته باشند و شناسایی این ترکیبات از اهداف تحقیق بوده است.

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  $m/z=90$  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  $m/z=85$  و  $m/z=45$  تبدیل شود. با توجه به محصولات تولید شده (معدنی و آلی) و براساس مطالعات مشابه فرض شده است که در فرآیند ترکیبی  $\text{SnO}_2\text{-Zn /UV/PS}$  و همچنین مسیر های احتمالی اکسیداسیون تتراسایکلین، الگوی تجزیه تتراسایکلین را می‌توان 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.<sup>۵۶</sup> Wang و همکاران در پژوهش خود یافتند که پیوند دوگانه احتمالا بیشتر از گروه های دیگر به دلیل ویژگی های غنی از الکترومغناطیسی توسط OH مورد حمله قرار می‌گیرند. به این ترتیب، آنها دریافتند که حمله هیدروژن از طریق افزودن یک گروه  $\text{OH}^-$  (فرآیند هیدروکسیل شدن در موقعیت C11a) اتفاق می‌افتد، برای تولید متوسطه اولیه با  $m/z=458$  که می‌تواند به سایر مواد متوسط با  $m/z=458$ ، 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.<sup>۵۷</sup> Alborno و همکاران بعد از بررسی پارامتر های مختلف برای حذف آلاینده اریترومايسين با استفاده از کاتالیزور  $\text{SnO}_2\text{-Zn}$  و اندازه گیری با دستگاه اسید کربوکسیلیک تولید شده را گزارش دادند.<sup>۵۸</sup>

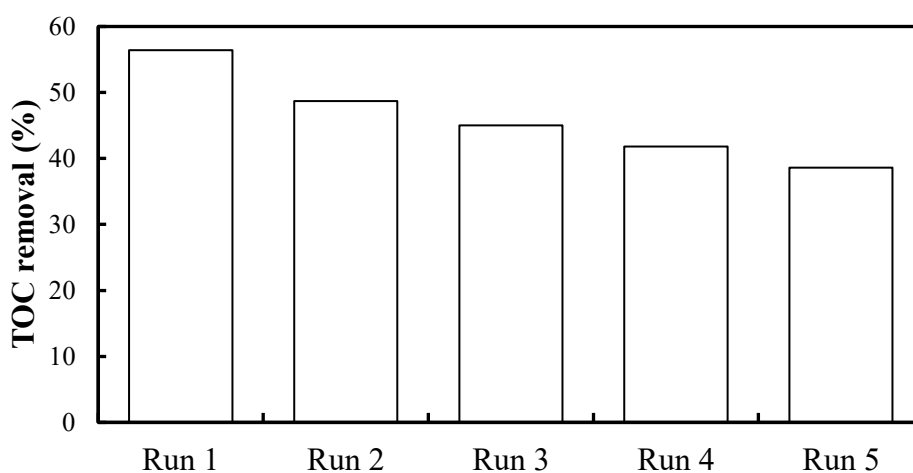
۱۲. اندازه گیری میزان TOC قبل و بعد از انجام فرایند (در شرایط بهینه)

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

تحت شرایط عملیاتی است. همانطور که در نمودار ۳-۱۳ نشان داده شده است، ( $m/z = 117/9$ ) فراوان ترین سیگنال شناسایی شده مربوط به تجزیه تتراسایکلین به اسید کربوکسیلیک و کتومالونیک اسید می‌باشد. فراوانی این ساختارهای خطی مشخص در محلول تتراسایکلین اعمال شده، شکستن حلقه بنزن توسط رادیکال های OH را نشان می‌دهد. سایر سیگنالهای ۷۷/۹۵، ۶۰/۹۵، ۵۵/۹۴، ۸۴/۷۷، ۱۱۳/۸۴، ۱۲۵/۷۲، ۱۴۱/۹۲ و  $m/z=183/06$ ، 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 ( $m/z = 101/9$ ) متوسط در کروماتوگرام LLCC/MS مربوط به واکنش  $\text{OH}^*$  با واسطه های خطی منجر به تولید محصولات ساده مانند نیترات می‌شود. سطح استوکیومتری N در محلول ۵۰ تتراسایکلین 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 تتراسایکلین به خوبی به نیترات معدنی تبدیل شده است. با وجود ساختار حلقه بنزن و وجود هیدروکینون در ( $m/z = 122/85$ ) ممکن است به دلیل حمله واحد مولکول های ازن به تتراسایکلین و انرژی ناکافی برای بریدن حلقه معطر در مراحل اولیه تخریب تتراسایکلین بوجود بیاید. پس از حمله پنجم دو پیک ۱۱۶ و ۴۱۲ وجود دارد که پیک ۱۱۶ می‌تواند مجدد توسط OH رادیکالی به ۲ ترکیب  $\text{OH-C=C-C(O)-OH}$  و ترکیب  $\text{OH-CO}$  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  $\text{OH-C(O)NH}$  در جرم ملکولی ۶۰ مشاهده شد. البته یکی دیگر از محصولات این تخریب فرمیک اسید می‌باشد که به دلیل پیک های خیلی کوچک قابل شناسایی نمی‌باشد. پیک ایجاددی در  $m/z$  برابر با ۱۴۶ در طی حمله

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<sup>۵۹-۶۰</sup>. بسته به نوع آلاینده اولیه، محصولات واسطه مختلفی در طی واکنش‌ها تولید می‌شوند.

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



نمودار ۱۵. نرخ حذف TOC در سیستم SnO<sub>2</sub>-Zn/PS/UV (در شرایط آزمایشگاهی pH محلول ۹، مقدار

کاتالیست ۱۲۵ g/L، مقدار پرسولفات ۴mM، غلظت تتراسایکلین ۱۵ mg/L

که این ویژگی‌ها نقش مهمی در افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی کاتالیست دارند. کارایی فوتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده در تجزیه تتراسایکلین در شرایط مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج نشان داد که ترکیب SnO<sub>2</sub>-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<sub>4</sub><sup>•-</sup>) بیشترین سهم را در فرآیند تجزیه دارند، و نتایج LC-MS مسیر تجزیه و تشکیل

## نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوذرات قلع‌دی‌اکسید (SnO<sub>2</sub>-Zn) با موفقیت سنتز و ویژگی‌های ساختاری، فیزیکی و شیمیایی آن‌ها با استفاده از مجموعه‌ای از آزمون‌های شناسایی شامل EDX، BET، TEM، SEM، FTIR، XRD بررسی شد. نتایج XRD نشان داد که ساختار بلوری نانوکاتالیست به‌درستی تشکیل شده و فاز SnO<sub>2</sub> با خلوص مناسب سنتز شده است. طیف‌های FTIR نیز وجود گروه‌های عاملی مرتبط با سطح کاتالیست را تأیید کرد. تصاویر SEM و TEM مورفولوژی 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

## تعارض منافع

بر اساس اظهارات نویسندگان، در انجام این پژوهش هیچ تعارض منفعی 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 زارع زاده 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

جمع آوری داده ها، انجام آزمایشات، انجام تحلیل های آزمایشگاهی، نگارش اولیه مقاله: الناز زارع زاده  
راهنمایی در طراحی مطالعه، نظارت کامل بر فرایند پژوهش، تفسیر نتایج، بازبینی مقاله: محمد نوری سپهر  
بهبود روش شناسی، ارائه مشاوره های علمی، بازبینی و اصلاح مقاله: علی اکبر رودباری، محمد درویش متولی

محصولات میانجی را تأیید کرد. آزمایش های بازیافت پذیری 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. به طور کلی، یافته های این پژوهش اثبات می کند که فرآیند فوتوکاتالیستی ناهمگن مبتنی بر رادیکال سولفات در حضور نانوذرات  $SnO_2-Zn$ ، روشی کارآمد، پایدار، اقتصادی و قابل تعمیم برای حذف آلاینده های مقاومی همچون تتراسایکلین از پساب های واقعی است. این نتایج می تواند مبنایی برای توسعه سامانه های تصفیه پیشرفته و مقیاس پذیر در صنعت فاضلاب باشد.

## سپاسگزاری

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

## References

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Nexus PN. Correction to: Antibiotics in the global river system arising from human consumption.
- Gu, C. and K. Karthikeyan, Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides. *Environmental Science & Technology*, 2005. 39(8): p. 2660-2667.
- 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.
- Saygılı, 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.
- 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.
- Satyam S, Patra S. Innovations and challenges in adsorption-based wastewater remediation: A comprehensive review. *Heliyon*. 2024 May 15;10(9).
- Yaghmaeian, K., G. Moussavi, and A. Alahabadi, Removal of amoxicillin from contaminated water using NH<sub>4</sub>Cl-activated carbon: continuous flow fixed-bed adsorption and catalytic ozonation regeneration. *Chemical Engineering Journal*, 2014. 236: p. 538-544.
- 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.
- Thaker M, Spanogiannopoulos P, Wright GD. The tetracycline resistome. *Cellular and Molecular Life Sciences*. 2010;67(3):419-31.
- 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.
- 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.
- Vaughan PP, Blough NV. Photochemical formation of hydroxyl radical by constituents of natural waters. *Environmental Science & Technology*. 1998 Oct 1;32(19):2947-53.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Ahmadi, M., et al., Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO<sub>2</sub> nano-composite. *Journal of environmental management*, 2017. 186: p. 55-63.
- 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.
- Rostami S, Yahyazadeh A, Adibi H. Designing a new magnetic g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocatalyst based on Ag nanoparticles supported by  $\beta$ -cyclodextrin for effective reduction of nitroaromatic compounds. *Scientific Reports*. 2024 Dec 30;14(1):31586.
- Torkaman P, Karimzadeh R, Jafari A. Assessment of the synthesis method of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocatalysts and its effectiveness in viscosity reduction and heavy oil upgrading. *Scientific Reports*. 2023 Oct 24;13(1):18151.
- 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.
- 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.
- Sharma S, Ritika, Singh V, Kumar S, Vohra A. Sol-gel synthesis and properties of zinc doped tin oxide (Zn-

- $\text{SnO}_2$ ) nanostructures. In AIP Conference Proceedings 2021 Sep 13 (Vol. 2369, No. 1, p. 020016). AIP Publishing LLC.
32. Algarni TS, Al-Mohaimed AM, Abduh NA, Habab RA, Alqahtani SM. Green synthesis of mixed ZnO-SnO<sub>2</sub> 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/SnO<sub>2</sub> 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-SnO<sub>2</sub>-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-SnO<sub>2</sub> 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 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>. *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 SnO<sub>2</sub> 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 SnO<sub>2</sub>-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 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 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/TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>@gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> embedded in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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 CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>/natural

- 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.