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

عماد دهقانی فرد^{۲۰۱}، علی اسرافیلی دیزجی^{۲۰۱}، مجتبی یگانه^{۲۰۱}، مهدی فرزادکیا^{۲۱۰}*

^۱گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران ^۲مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

تاريخ دريافت مقاله: ١٤-٢/١٠/٠٩ ، تاريخ پذيرش: ٢٩/١٠/٢٩

چکیدہ

زمینه و هدف: آنتیبیوتیکها جزو آلایندههای زیستمحیطی دارای اثرات پایدار بوده و پس از مصرف، بهندرت در بدن بهطور کامل متابولیزه شده و ۹۰-۳۰ درصد آنها از طریق ادرار و مدفوع دفع و وارد محیط می گردد. مطالعه حاضر با هدف ارزیابی تجزیه آلاینده سفیکسیم توسط فتوکاتالیست VD + TiO2@rGO در حضور پرسولفات (PS) از پساب سنتتیک انجام شد.

مواد و روش ها: فتوكاتالیست Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ به روش هم ترسیبی سنتز، و سپس بر روی اكسیدگرافن احیاء شـده (rGO) تثبیت گردید. خصـوصیات سـاختاری فتوكاتالیست مغناطیسی با اسـتفاده از تكنیكهای XRD ،FESEM، TEM، NSM، مورد ارزیابی قرار گرفت. تأثیر متغیرهایی مانند pH محلول، دوز كاتالیسـت، غلظت پرسـولفات و غلظت اولیه آلاینده بر عملكرد فرآیند SS@T/rGO/PS/UV در تجزیه آلاینده سفیكسیم مورد بررسی قرار گرفت. پس از تعیین شرایط بهینه،

یافته ها: فتوکاتالیست سنتز شده دارای ویژگی هایی از جمله خاصیت مغناطیسی بسیار عالی، ساختار کریستالی و نسبتاً کروی در سایز نانو، خلوص بالا، خاصیت فتوکاتالیستی در هر دو محدوده فرابنفش و مرئی است. تحت شرایط بهینه (۷-۹٫۵ = ۲۳ ، ۲۳M PS و دوز فتوکاتالیست= 19/۲۰)، پس از گذشت ۲۰ دقیقه زمان اکسیداسیون، اَنتی بیوتیک سفیکسیم با غلظت Vmg، و TOC به ترتیب با راندمان ۸۹٪ و ۷٫۵۰٪ حذف شدند. عملکرد فرآیند متأثر از حضور اسکاونجرهای آلی (NaN، TBA و CH₃OH) و یونهای مداخله گر (۲۲، ²-۵۹۵، ^{-۵}SO) و ²-۵۰۵) بود؛ بطوری که راندمان تجزیه آلاینده در حضور اسکاونجرهای آلی و یونهای مداخله گر کاهش یافت. گونههای موثر واکنش شامل +۵ ا¹⁰، OT و ^{-۵}SO در تجزیه سفیکسیم توسط فرآیند فتوکاتالیستی در حضور SQ بود. فتوکاتالیست سنتز شده قابلیت استفاده برای ٤ مرحله متوالی را داشت و در مرحله چهارم، سفیکسیم با راندمان برابر با ۲۰٫۱۰ درصد تجزیه گردید. رفتار تجزیه فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک سفیکسیم در واحد زمان تابع مدل میتیکی شبه درجه اول بود.

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

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

^{*} مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

نویسنده مسئول: mahdifarzadkia@gmail.com ، شماره تماس: ۰

مقدمه

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

سفیکسیم اولین عضو از گروه سفالوسپیرین های نسل سوم است. بررسی ها با میکروسکوپ الکترونی نشان می دهد که سفیکسیم دارای سه مولکول آب درساختار خود است و دارای شکل کروی دارای تقریبا ۲٫۵ میکرومتر قطر است. کریستالهای ترکیب وقتی شکسته شوند، دارای ۲۰–۱۰ میکرومتر طول و تقریبا ٥ میکرومتر عرض است. یکی از مهم ترین آنتی بیوتیک مورد استفاده در درمان عفونت سفیکسیم است. سفیکسیم را می توان به طور موثر در برابر عفونتها و ارگانیسم های مختلف باکتریایی، از جمله استافیلوکوک،

آنفولانزا، اشریشیاکلی، تب استریتوکوک، ورم لوزه، عفونت های گلو، و غیره استفاده کرد. ترکیب شیمیائی سفیکسیم ۲-(R,7R -2-(2-amino-4-thiazol-yl)-2-(carboxymethoxyimino]-acet-amido)-8-oxo-3-vinyl-5-

azabicyclo-(4,2,0) octa-2-ene-2 carboxylic acid-thia-1 می باشد. بر اساس آخیرین آمارها، سفیکسیم جزو دومین آنتی بیوتیک پرمصرف ایران (سفالوسپورین ها) با میزان ۱٤۰ میلیون عدد در سال می باشد^۳.

با توجه به اثرات سمی و زیست محیط شدید آلاینده سفیکسیم و لزوم حذف و یا کاهش غلظت آنها در پسابهای صنایع، روشهای مختلف تصفیه و حذف این آلاینده بررسی گردیده است. در حال حاضر، روشهای مختلفی به کار می رود که شامل جذب سطحی، اکسیداسیون شیمیایی، فرآیندهای بیولوژیک، تعویض یون و اسمز معکوس می باشد^{۷-۱}.

فرايندهاي اكسيداسيون پيشرفته (AOPs) ، يک تکنولوژي نويدبخش براي تصفيه فاضلاب حاوى تركيبات آلى مي باشند. همه فرآیندهای AOP طراحی شده، برای اساس تولید رادیکالهای هیدروکسیل می باشند. رادیکالهای هیدروکسیل دارای قدرت اکسیداسیون بالایی برای از بین بردن ترکیبات آلی می باشند. AOP می تواندد شامل ازن (O₃)، اشعه ماوراء بنفش (UV)، پراکسید هیدروژن (H2O2) و / یا کاتالیزور باشند. اصلی ترین مکانیسم AOPs ، تابعی از تولید رادیکال های آزاد بسیار واکنش پذیراست رادیکالهای هیدروکسیل (OH) در از بین بردن مواد شیمیایی آلی موثر می باشد زیرا آنها الکترون های فعالى هستند كه به سرعت و به صورت غير انتخابي، با مواد آلی غنی از الکترون واکنش می دهند. آنها دارای پتانسیل اکسیداسیون ۲,۳۳ V هستند که نشان از سرعت بالایی از واكنشهاى اكسيداسيون نسبت به اكسيدان هاى مرسوم مانند AOPs و یا $kMnO_4$ است. به طور کلی واکنش های H₂O₂ دارای ۱) سرعت بالای واکنش سریع۲) حداقل اثرات جانبی۳) پتانسیل بالقوه برای کاهش سمیت و معدنی سازی برای تصفیه مواد آلی ٤) تمرکز روی روش هایی از قبیل غشاء برای تصفیه

۲ 🔶 مجله مهندسی بهداشت محیط، سال یازدهم، شماره ۱، پاییز ۱۴۰۲

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

یکی از فرآیندهای بسیار جالب در این بین، فرآیند اکسیداسیون نانو فتوکاتالیسی می باشد که در آن از یک ترکیب به عنوان فتوكاتاليست نظير TiO₂ استفاده مي گردد. اين فرآيند می تواند تحت شرایط محیطی (استفاده از اکسیژن اتمسفری به عنوان اکسید کننده) انجام شود و ممکن است منجر به معدنی سازی کامل کربن آلی به CO₂ شود. از این گذشته فتوکاتالیست TiO₂ ارزان و غیر سمی بوده و پایداری نسبتاً زیاد شیمیایی را نشان مي دهد. دليل افزايش توجه به فرآيند نانوفتوكاتاليستي این است که این فرآیند تحت شرایط محیطی انجام می شود و نیاز به اکسید کننده های گران قیمت نداشته، کاتالیست آن ارزان و غیر سمی بوده و بوسیله اشعه ماوراء بنفش و نور مرئی می توان آن را فعال نمود. در بیشتر مطالعات فرآیند نانو فتوكاتاليست از TiO2 به عنوان فتوكاتاليست استفاده شده است ^(۲). در صورتی که از ذرات نانو TiO₂ به عنوان فتوکاتالیست استفاده شود، راندمان تصفيه آلاينده ها به علت سطح بسيار زياد این ذرات در مقایسه با ذرات معمولی افزایش قابل ملاحظه ای می یابد^۹. با اینحال، یکی از مشکلات عمده موجود در استفاده از فتوكاتاليست TiO2، عدم قابليت جداسازى اين تركيب، پس از انجام فرآیند می باشد. روشهای مختلفی برای تثبیت و استفاده مجدد از فتوکاتالیست TiO2 ابداع شده است که هر کدام دارای مزایا و معایبی می باشند. یکی از روشهای جداسازی مواد با ساختار بسیار ریز، مغناطیسی کردن ماده با ذرات مغناطیسی (به طور معمول اکسید آهن) می باشد که پس از انجام فرآیند حذف آلاینده، ماده مغناطیسی شده از طریق ایجاد یک میدان مغناطیسی

از محلول جدا گردیده و احیا می شود. ذرات مغناطیسی در صورتی که در مقیاس نانو سنتز شوند، به دلیل نسبت سطح به حجم بالاتر، عملکرد بهتری در مغناطیسی کردن و همچنین کمک به فرآیند حذف آلاینده خواهند نمود. هدف این مطالعه، بررسی کارایی فرآیند نانوفتوکاتالیستی هدف این مطالعه، بررسی کارایی فرآیند نانوفتوکاتالیستی حذف آنتی بیوتیک سفکسیم از محلول های آبی می باشد.

مواد و *ر*وش ها

مواد شیمیایی مورد استفاده

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

- سنتز كاتاليست FST/rGO

اکسیدگرافن به روش هامرز سنتز گردید ^(۸). مقدار ۹۲cc اسید سولفوریک غلیظ به همراه 2g پودر گرافیت و ۲g نیترات سدیم روی شیکر به مدت ۱ساعت مخلوط شد. مقدار ۱۵g پرمنگنات پتاسیم به تدریج اضافه شد و به مدت ۲ ساعت مخلوط شد. سپس ۱۸٤cc آب مقطر به تدریج اضافه و اختلاط انجام شد و با ۱۸٤cc آب مقطر رقیق شد. مقدار ٤٠c آب اکسیژنه ۳۰٪ اضافه و اختلاط به مدت ۱ساعت انجام شد تا شکل گیری اکسیدگرافن کامل شود.

هسته مغناطیسی با روش هم ترسیبی و با استفاده از FeCl₂ و FeCl₃ در یک محیط قلیایی سنتز شد. ابتدا مقادیر ۱٫۲ و ۳٫۲ گرم بهترتیب از FeCl₂ و FeCl₁ با ٤٠٠ mL آب مقطر مخلوط گردید. بشر حاوی محلول روی هیتر و استیرر در دمای ۲۰°C

DOI: 10.61186/jehe.11.1.1]

با دور تند همزن قرار گرفته و در حین اختلاط محلول NaOH قطره قطره به بشر اضافه شد. محلول از رنگ زرد به رنگ سیاه (تشکیل ذرات Fe₃O₄) تغییر رنگ داد. پس از جداسازی ذرات و شــسـتشـو با آب مقطر، در نهایت در آون با دمای $^{\circ}$ ۰۸ به مدت ۲ ساعت خشک شد. جهت سنتز Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂، مقادیر e ۰٫۹ g از ٤٠٠cc ،Fe₃O4 اتـانول، ۱۰cc آمونیـاک و ۱۵۰mL آب مقطر با هم مخلوط شده و برای مدت ۳۰ دقیقه داخل دستگاه اولتراسونیک همگن شدند. ۱,٥ mL از محلول تترا اتیلن اورتوسیلیکات (TEOS) به مخلوط اضافه شد و برای ٤ ساعت با همزن مكانيكی برروی هيتر و استيرر، اختلاط صورت گرفت. در نهایت برای مدت ۱۵۰ دقیقه داخل آون با دمای ۲°۸۰ قرار گرفت تا کاملاً خشک گردد. مقادیر g ۰٫۹ از ۲۰۰cc ،Fe₃O₄@SiO₂ اتانول و ۵mL آمونیاک با هم مخلوط شده و برای مدت ۳۰ دقیقه داخل دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت. بشر حاوی محلول فوق روی هیتر و استیرر با دمای ٤°℃ با دور تنـد همزن مکانیکی قرار گرفـت و در حین اختلاط ۱۰cc از محلول تترا بوتیل اورتو تیتانات^۱ (TBOT) به آرامی به آن اضافه شد. اختلاط برای مدت ۲ ساعت انجام شد تا محلول كاملاً خشــك شــده و اتانول آن بطور كامل از بين برود. کاتالیست سنتز شده درون آون با دمای C°٤ به مدت ۲٤ ساعت قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. به ازای هر ۰٫٥ گرم از کامپوزیت آماده شــده، ۲۰mL آب مقطر اضــافه شــد و محلول بدست آمده داخل راکتور تفلونی ریخته و داخل آون با دمای °C ۱٦۰ برای مدت ۲٤ ساعت قرار گرفت. نانو ذرات Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ برای مدت ۲ ساعت در کوره با دمای ۲[°]۲۰ کلس_ینه شــد. برای ســـنتز FST/rGO آمينوپروپيل تريمتوکسيي سيلان^۲ (APS)، ۲۰۰cc تولوئن و فتوكاتاليست با هم به مدت ٢٤ ساعت (در شيكر انكوباتور) مخلوط شد. سیس فتوکاتالیست را با آهنربا جدا کرده و با آب

مقطر (به میزان لازم) مخلوط شد. مقدار g ۳, ۱ کسیدگرافن به محلول حاوی کاتالیست اضافه شده و pH در ۵ تنظیم شد. مخلوط به مدت ۲ ساعت در پراب اولتراسونیک قرار گرفت تا فتوکاتالیست به صفحات اکسیدگرافن متصل شود. سپس با آهنربا جداسازی شده تا اکسیدگرافنی که به فتوکاتالیست متصل نشده جدا شود. مقدار ۱۰۰c هیدرازین هیدرات ۳۵٪ داخل بورت ریخته و به آرامی به فتوکاتالیست اضافه شد و به مدت ٤ ساعت مخلوط شد تا عمل احیاء اکسیدگرافن صورت گیرد. در نهایت فتوکاتالیست چند بار با آب مقطر همراه با آهنربا شسته شده و خشک شد^۸.

تعيين مشخصات فتوكاتاليست

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

آزمايشات فتوكاتاليستى

در این مرحله، اثر متغیر های pH (۸–۵)، دوز کاتالیست (۸–۵)، دوز کاتالیست (۱ mM) (۸–۵)، دوز کاتالیست آلاینده (۰٫۹–۹٫۱)، غلظت پرسولفات (۱ mM) و غلظت اولیه آلاینده (۰٫۹–۹٫۱)، غلظت پرسولفات (۵–۵) و غلظت اولیه نمونده (۱ mg/L)، مرار گرفت. بعد از آماده سازی پساب، نمونه به رآکتور (استوانه ای از جنس کوارتز با حجم ۴۰۰ m) انتقال داده شد و پس از تنظیم pH، دوز مشخصی از کاتالیست به نمونه اضافه شده و توسط همزن مکانیکی در محیط تاریک برای مدت ۳۰ دقیقه اختلاط انجام شد تا کاتالیست به حالت تعادل جذب-واجذب برسد. بعد از این زمان، به غیر از آزمایشات مرحله اول تعیین اثر pH (بدون حضور پرسولفات)، اکسیدان

¹ Tetra-n-butyl orthotitanate

²Aminopropyltrimethoxysilane

۱۱ وات) قرار گرفت تا فرآیند اکسیداسیون صورت گیرد. پس از تعیین شرایط بهینه، با هدف شبیه سازی یک نمونه پساب مقادیر مشخصی از نمکهای سدیم از جمله نیترات سدیم (NaNO3)، کلرور سدیم (NaCl)، سولفات سدیم (Na2SO4) و کربنات سدیم (Na2CO3) به نمونه حاوی سفیکسیم اضافه شد و بازدهی فرآیند در حذف آلاینده در حضور آنیونها مورد بررسی قرار گرفت.

به منظور مشخص نمودن اثر اسکاونجرها بر فرآیند FS@T/rGO/PS/UV و اثبات حضور رادیکالهای آزاد و عوامل اکسید کننده و همچنین تعیین میزان نقش هر یک از آنها در راندمان تجزیه آلاینده، از اسکاونجرهای CH₃OH، آنها در راندمان تجزیه آلاینده، از اسکاونجرهای CH₃OH، آلها در مایشات ارزیابی انجام شد.

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

برای سنجش غلظت باقیمانده آلاینده سفیکسیم، از دستگاه HPLC مدل UV-VIS مجهز به دتکتور UV-VIS با ستون دستگاه در طول ۲۵۴٬۹۰ استفاده شد. این دتکتور UV این دستگاه در طول موج ۲۵۴٬۹۳ تنظیم شد. فازهای متحرک مورد استفاده در این مطالعه، متانول و بافر فسفات به ترتیب با نسبتهای ۶۰ و ۴۰ درصد حجمی بودند. میزان جریان برای فاز متحرک در دبی mL/min ۲ تنظیم شد. در هر نوبت از تزریق نمونههای استاندارد، مقدار ۲۰ میکرولیتر از نمونه توسط سرنگ به دستگاه تزریق شد.

پس از انجام آزمایشات به همراه موارد تکرار، جهت ارایه دادهها بصورت نتایج نهایی، از دادهها میانگین و انحراف معیار گرفته

شد. به منظور رسم نمودار از نتایج بدست آمده از نرمافزار Excel 2019 استفاده گردید.

یافته ها

در این پژوهش پس از سنتز فتوکاتالیست نسبت به تعیین مشخصات آن اقدام گردید. به منظور تعیین مشخصات ساختاری سطح کاتالیست و مورفولوژی ، تعیین نوع فازها و ساختار کریستالی و همچنین تأیید سنتز کاتالیست، توزیع ساختار کریستالی و همچنین تأیید سنتز کاتالیست، توزیع ساختار و عناصر، خصوصیات مغناطیسی، تعیین سطح ویژه و ساخار و حجم منافذ کاتالیست و همچنین ویژگی های TEM ، FESEM و RES ، VSM EDS ، XRD استفاده شد.

۱. نتایج FESEM

برای تعیین خصوصیاتی از قبیل شکل، اندازه و مورفولوژی ذرات کاتالیست نمونههای FS@T ،Fe₃O4 ، rGO و درات کاتالیست نمونههای FESEM مورد ارزیابی قرار گرفتند. TrGO میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی برای نمونه-مهای نامبرده در شکل ۱ نشان داده شده است. سایز هر یک از فرات برای تمامی نمونهها بر روی تصاویر قابل مشاهده است. تصاویر در دو بزرگنمایی ۲۰۰ و ۰۰۰ نانومتر تهیه شدهاند. توزیع ذرات و نحوه پراکنش آنها برای نمونهها در تصاویر FESEM وضوح قابل رؤیت است. بر مبنای این آنالیز ابعاد ذرات کاتالیست نمونههای GO، ،Fe₃O4

Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ و FS@T/rGO کمتر از ۵۰ نانومتر

بود.

بررسی کارایی فرآیند نانوفتوکاتالیستی Fe304@SiO2 @TiO2@rGO + UV در حذف آنتی بیوتیک سفکسیم از محلول های آبی



ب) تصویر FESEM نانو ذرات اکسید آهن (Fe₃O₄)



د) تصوير FESEM فتوكاتاليست FS@T/rGO



۲. نتایج آزمایش TEM آنالیز TEM برای تعیین دقیق سایز و شکل ذرات Fe₃O₄@SiO₂ و TiO2 در نافتوکاتالیست سنتز شده انجام شد. نتایج بدست آمده در شکل ۲ در بزرگنمایی ۸۰ نانومتر نشان

داده شده است. سایز ذرات کاتالیست اصلی سنتز شده کمتر از ۱۰۰ نانومتر بوده و نانو ذرات Fe₃O₄@SiO₂ به صورت نقاط تیره و TiO2 به صورت نقاط روشن در تصاویر قابل مشاهده هستند.



الف) تصوير FESEM اكسيدگرافن



ج) تصوير FESEM فتوكاتاليست Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂

عماد دهقانی فرد و همکاران



شكل ۲: تصوير TEM فتوكاتاليست FS@T/rGO

۳. نتایج XRD

XRD در محدوده °۹۰–۸۰=θ۲ مورد آنالیز قرار گرفت و

نتایج آن در نمودار ۱ نشان داده شده است.

ساختار كريستالي فتوكاتاليستهاي Fe3O4@SiO2@TiO2 و FS@T/rGO توسط آناليز





برای طیف (ب) قراردارند. با بررسی طیف XRD مربوط به Fe₃O₄ در سایر منابع، وجود پیک در این زوایا شکلگیری مناسب Fe₃O₄ را مطابق با کارت استاندارد -θ۲ در هر دو (0629 تأیید میکند. پیکهای TiO₂ در زاویه ۲۴ در هر دو پیکهای مربوط به بخش مغناطیسی فتوکاتالیست یعنی Fe₃O₄ در زاویـه Θ ۲ مـعـادل °۳۰,۶۳، °۳۰,۷۸، °۳۰,۵۳، ۲۲,۸۳۰ و °۲۲,۸۳ برای طیف (الف) و زاویـه Θ ۲ معـادل °۲۰,۱۵ و ۳۲,۰۰۰، °۳۲,۰۵، °۲۰,۱۵ و

مجله مهندسی بهداشت محیط، سال یازدهم، شماره ۱، پاییز ۱۴۰۲ 🔹 ۷

و VSM و VSM انجام گرفت. نتایج آنالیز VSM و حلقههای هیسترزیس مغناطیسی مربوط به هر سه نمونه در نمودار ۲ نشان داده شده است. بر مبنای این آنالیز ماکزیمم مغناطش اشباع برای FS@T، Fe₃O4 و FS@T/rGO به ترتیب برابر با است. در تصویر نحوه و عملکرد جداسازی کاتالیست سنتز شده است. در تصویر نحوه و عملکرد جداسازی کاتالیست سنتز شده با قرار دادن یک آهنربا در مجاورت نمونه نشان داده شده است. مشاهده می شود که کاتالیست به طور کامل و یکنواخت جدا و به طرف آهنربا جذب شده که نشان می دهد کاتالیست از خاصیت مغناطیسی بالایی برخوردار بوده و به راحتی از فاز مایع یا محلول قابل جداسازی است. منحنی برابر با ° ۲۵,٤۳، ° ۵٤,۱۸، ° ۷۹,۳۸، ° ۷۵,۳۵، ° ۷۵,۳۵ قرار دارند. مقایسه پیکهای TiO₂ در طیف XRD با کارتهای استاندارد (JCPDS No. 21-1272) به منظور تعیین نوع فاز آناتاز و روتایل نشان داد که پیکها به جز در زاویه $\tau \theta$ معادل معادل ۵۶,۱۸° در زاویه $\tau \theta$ معادل پیکها به جز در زاویه $\tau \theta$ معادل پیکهای که از نوع فاز روتایل است، بقیه از نوع آناتاز هستند. پیکهای مربوط به اکسیدگرافن در زاویه $\tau \theta$ برابر با زاویه °۲۰,۳۵ و ۲۵,۳۵ قابل مشاهده است. پیک اصلی TGO در زاویه °۲۰,۳۰ ظاهر شده است که با زاویه $\tau 02$ همپوشانی دارد^{(۱۰٬۱۰۸}.

٤. نتايج VSM

به منظور ارزیابی مشخصات مغناطیسی کاتالیستها آنالیز Fe3O4@SiO2@TiO2 ،Fe3O4



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

۵. آزمایشات بهینه سازی در

فرآیندFS@T/rGO/PS/UV

تأثیر pH بر تجزیه سفیکسیم در فرآیند فتوکاتالیستی

نمودار ۳، تجزیه آلاینده سفیکسیم در فرایند فتوکاتالیستی بدون حضور پرسولفات در محدوده ۵–۸ = pH را نشان میدهد. همانطور که در نمودار نشان داده شده است با افزایش pH از ٥ به ٨ راندمان تجزیه آلاینده به ترتیب از ٥٣٫١ به ٢١,١٪ كاهش مى يابد. با توجه به نتايج بدست آمده مشخص گرديد كه ماکزیمم حذف آلاینده در pH برابر ۵ اتفاق افتاده است، بنابراین این pH=۵ به عنوان مقدار بهینه آن انتخاب شد. اثر pH بر روی تجزیه سفیکسیم در حضور پرسولفات (۲mM) در فرآیند فتوكاتاليست نيز مورد بررسي قرار گرفت و مشاهده شد كه تحت این فرآیند، آلاینده سفیکسیم در محدوده ۸-pH بعد از ۳۰ دقیقه اکسیداسیون با راندمان <۹۸٪ تجزیه می شود؛ که نشان می دهد فرآیند FS@T/rGO/PS/UV متأثر از PH محلول نیست و در یک محدوده گسترده عملکرد بسیار خوبی دارد. بنابراین با توجه به pH آبهای طبیعی و همچنین عدم مصرف اسید و باز، PH=٦,٥-۷ (خنثی یا نزدیک به خنثی) به عنوان مقدار بهینه pH انتخاب و مبنای آزمایشات بعدی قرار گرفت.

تـأثیر دوز کـاتـالیســت بر تجزیه ســفیکســیم در فرآیند فتوکاتالیستی

نمودار ٤ تأثیر دوزهای مختلف کاتالیست بر عملکرد فرآیند FS@T/rGO/PS/UV در حذف سفیکسیم در محدوده ۰٫۰۵ تا ۰٫۰ گرم بر لیتر را نشان میدهد. باتوجه به نمودار، مشخص می شود که تمام دوزهای فتوکاتالیست ، سفیکسیم را در زمانهای مختلف با راندمان ۹۸٪ تجزیه کردهاند. با بررسی

تأثیر دوز کاتالیست بر عملکرد فرآیند در حذف آلاینده در زمان ۱۵ دقیقه، مشخص گردید که عملکرد سیستم متأثر از مقادیر مختلف دوز کاتالیست است؛ به صورتی که راندمان تجزیه آلاینده با افزایش دوز کاتالیست تا مقدار معینی، افزایش یافته است. نتایج نشان داد که راندمان تجزیه سفیکسیم با افزایش دوز کاتالیست از ۰٫۰۰ به ۰٫۰ گرم بر لیتر، از ۷٫۰۳ به ۸۸ درصد افزایش یافته است. از سوی دیگر با افزایش دوز کاتالیست، راندمان تجزیه آلاینده روند کاهشی داشت؛ به صورتی که با افزایش دوز کاتالیست از ۰٫۰ به ۰٫۰ گرم بر لیتر، راندمان حذف سفیکسیم از > ۹۸ به ۸۳٫۳ درصد کاهش یافته است. بر مبنای نتایج بدست آمده دوز بهینه برای فتوکاتالیست برابر با g/L ۱٫۰ برای ادامه آزمایشات تجزیه سفیکسیم انتخاب

تأثیر غلظت پرسـولفات بر تجزیه سـفیکسـیم در فرآیند فتوکاتالیستی

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

است؛ به صورتی که با افزایش غلظت پرسولفات از ۰,۰ به ۳ میلی مولار، راندمان تجزیه سفیکسیم از ٤١,٩٧ به >۹۸ درصد افزایش یافته است. لازم به ذکر است که افزایش غلظت پرسولفات از ۳ به ٤ میلی مولار، تأثیری بر روند فرآیند نداشته و سفیکسیم با راندمان >۹۸ درصد تجزیه شده است. بر اساس نتایج بدست آمده و به منظور کاهش مصرف پرسولفات (نسبت به غلظتهای ۳ و ٤ میلی مولار) و همچنین کاهش زمان واکنش (نسبت به غلظتهای ٥,۰ و ۱ میلی مولار)، غلظت بهینه پرسولفات برای ادامه آزمایشات برابر با ۲mM ۲ در نظر گرفته شد.

تـأثیر غلظـت آلـاینـده بر تجزیه سـفیکسـیم در فرآیند فتوکاتالیستی

نمودار ۲، تأثیر غلظت اولیه آلاینده را در محدوده ۵۰–۱۰ میلی گرم بر لیتر بر عملکرد فرآیند FS@T/rGO/PS/UV در تجزیه سفیکسیم را نشان میدهد. بر مبنای نتایج بدست آمده در زمان ۱۰ دقیقه، مشاهده شد که راندمان تجزیه سفیکسیم با افزایش غلظت آلاینده از ۱۰ به ۵۰ میلی گرم در لیتر، از >۹۸ به ۵۸,۵۲ درصد کاهش یافته است. نتایج نشان دادند که افزایش غلظت اولیه سفیکسیم تأثیر نامطلوبی بر عملکرد فرآیند غلظت اولیه سفیکسیم تأثیر نامطلوبی بر عملکرد فرآیند غلظت اولیه آلاینده بازدهی کاهش مییابد.



نمودار ۲: تأثیر pH بر تجزیه سفیکسیم در فرآیند فتوکاتالیستی (٤٠ mg/L سفیکسیم، دوز فتوکاتالیست= ٠,٣ g/L، زمان= ١٨٠دقیقه)

۱۰ 🔶 مجله مهندسی بهداشت محیط، سال یازدهم، شماره ۱، پاییز ۱۴۰۲

عماد دهقانی فرد و همکاران



، pH = ٦,٥-٧) نمودار٤: تأثیر دوز فتوکاتالیستی (۷–۳,٥ سفیکسیم در فرآیند فتوکاتالیستی (۷–۳,٥ NH نمودار٤: تأثیر دوز ف $\rm PH$



نمودار ۵: تأثیر غلظت پرسولفات بر تجزیه سفیکسیم در فرآیند فتوکاتالیستی (۲۰۰٫۱g/L ، pH = ۲۰mg/L ، pH = ۲۰۱g/L) و دوز فتوکاتالیست=



بررسی عملکرد فرآیندهای مختلف در حذف سفیکسیم(آزمایشات کنترلی) در این مرحله عملکرد فرآیندهای مختلف (مجزا و تلفیقی) در

حذف آنتی بیوتیک سفیکسیم تحت شرایط بهره برداری یکسان مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج در نمودار ۷ نشان داده شده است. با توجه به نمودار مشاهده گردید که سفیکسیم توسط فرآیندهای UV و PS/UV به ترتیب با راندمان ۲۱٫۵٤ و ۲۸٫۳۱ درصد تجزیه شده است. در فرآیند TiO2/UV که یک فرآیند فتوکاتالیستی متداول است؛ سفیکسیم با راندمان ٤٩٫٩

درصد حذف شده است. سفیکسیم با استفاده از تلفیق کاتالیست به همراه PS با راندمان ۳۰,۹۱ درصد حذف شده است؛ در حالیکه کاتالیست به همراه UV عملکرد نسبتاً بهتری را نشان داده و بازدهی فرآیند به ٤٣,۱ درصد افزایش یافته است. با توجه به نتایج بدست آمده مشخص شد که کمترین و بیشترین راندمان حذف به ترتیب مربوط به فرآیند FS@T/rGO با ۱٦,۷۱ درصد و فرآیند اصلی با >۹۸ درصد حذف می باشد.





نمودار ۷: تأثیر فر آیندهای مختلف بر تجزیه سفیکسیم (۰/۰.۷ PS = ۲mM ، pH = ۲،۵) سفیکسیم و دوز فتوکاتالیست= (۰,۱ g/L

عملکرد فرآیند FS@T/rGO/PS/UV در حذف سفیکسیم در حضور آنیونها به عنوان عوامل مداخله گر کاهش یافته است. آنیون کلراید در هر دو غلظت ۱۰ و ۵۰ میلی مولار بیشترین اثر منفی را بر بازدهی فرآیند FS@T/rGO/PS/UV آنیونهای کربنات (۱۰ mM) و سولفات (۵۰ mM) کمترین تأثیر را بر فرآیند FS@T/rGO/PS/UV در حذف سفیکسیم داشتهاند.

تأثیر یون های مداخله گر بر تجزیه سفیکسیم در فرآیند FS@T/RGO/PS/UV در این مرحله، اثرحضور آنیونهای کربنات ^{-CO}32، سولفات

در این مرحله، الرحصور ایونهای دربنات ۲۵۰۵ سولفات ⁻²SO4،نیترات NO₃ و کلراید Cl⁻ در دو غلظت NNM و ۰mM بر عملکرد فرآیند FS@T/rGO/PS/UV در حذف سفیکسیم تحت شرایط بهینه مورد بررسی قرارگرفت و با شرایط عدم حضور یونهای مداخله گر مقایسه گردید. نتایج آزمایش در نمودار ۸ نشان داده شده است. مشاهده شد که



مجله مهندسی بهداشت محیط، سال یازدهم، شماره ۱، پاییز ۱۴۰۲ * ۱۳

تأثیر حضـور اسـکاونجرها بر تجزیه سـفیکسـیم در فرآیند FS@T/rGO/PS/UV

در این مرحله، اثر حضور اسکاونجرهای TBA، مرحله، اثر حضور اسکاونجرهای KI، NaN₃، TBA و Monomore بر عملکرد فرآیند و CH₃OH در غلظت FS@T/rGO/PS/UV در حذف سفیکسیم تحت شرایط

بهینه مورد بررسی قرارگرفت و با شرایط عدم حضور اسکاونجر مقایسه شد. مشاهده شد که بیشترین و کمترین اثر اسکاونجرها بر حذف آلاینده به ترتیب مربوط به KI و TBA با راندمان ۳٤,۲٪ و ۸۸٫٦٪ بوده است.



نمودار ۹: تأثیر اسکاونجرها بر تجزیه سفیکسیم (۷–۵٫۵ pH = ۲٫۵ , PS = ۲mM ، pH = ۱٫۵) = سفیکسیم و دوز فتوکاتالیست=

بازدهی فرآیند FS @T/rGO/PS/UV در حذف سفیکسیم بعد از ٤ بار استفاده مجدد از کاتالیست کاهش یافته است. به صورتی که راندمان حذف سفیکسیم از >۹۸ درصد در چرخه اول به ترتیب به ۸٦٫۵ درصد در چرخه دوم، ۷۷٫٤ درصد در چرخه سوم و ۷۰٫۱ درصد در چرخه چهارم کاهش یافته است.

بازیابی و استفاده مجدد از فتوکاتالیست

در این مرحله، عملکرد فتوکاتالیست در چهار مرحله متوالی هـمـراه بـا بـازیـابـی آن بـر عـمـلـکـرد فـرآیـنـد FS@T/rGO/PS/UV در حذف آنتیبیوتیک سـفیکسیم و تحت شـرایط بهینه بدست آمده مورد سـنجش قرارگرفت. با توجـه بـه نتـایج آزمایش در نمودار ۱۰، مشـاهده گردید که





نمودار ۱۰: بازیابی و استفاده مجدد از فتوکاتالیست برای تجزیه سفیکسیم (۰٫۱ g/L میم ۱۰٫۳ g/L ، PS = ۲mM ، pH = ۱٫۵-۷) = سفیکسیم و دوز فتوکاتالیست= ۱۰٫۱ (۰٫۱

به منظور تعیین میزان معدنی سازی سفیکسیم در فرآیند فتوکاتالیستی FS@T/rGO/PS/UV آزمایشات معدنی سازی به موازات تست های بازیابی کاتالیست برای ٤ چرخه بررسی شدند؛ و درصد حذف TOC مورد سنجش قرارگرفت. نتایج نشان داد که راندمان معدنی سازی سفیکسیم در چهار مرحله تغییر زیادی نداشت؛ بطوری که در اولین مرحله استفاده از فتوکاتالیست، راندمان معدنی سازی برابر با ۵۰٫۷ درصد و در مرحله چهارم برابر با ٤٢٫۷ درصد بدست آمد.

بحث

مشخصات كاتاليست سنتز شده

نتایج آنالیز FE-SEM نشان داد که اکسیدگرافن با ساختار ورقهای با موفقیت سنتز شده است. ذرات مغناطیسی Fe₃O4 که هسته مرکزی فتوکاتالیست را تشکیل میدهد، در ابعاد ناهمگن بوده و تراکم و انباشتگی این ذرات ذرات فتوکاتالیست Fe₃O4@SiO₂@TiO₂ دارای ساختار نسبتاً کروی و در اندازههای ناهمگن بوده و در برخی قسمتها حالت متراکم دارند. TiO2 بصورت نقاط سفید رنگ در ساختار

کاتالیست قابل مشاهده است. حضور و توزیع پراکنده ذرات سفید رنگ TiO2 و ذرات خاکستری رنگ Fe₃O4 برروی صفحات اکسیدگرافن احیاء شده در ساختار کاتالیست نهایی مشاهده می شود. حضور اکسیدگرافن احیاء شده در این فرآیند به عنوان بستری جهت توزیع یکنواخت کاتالیست موجب کاهش خاصیت انباشتگی نانو ذرات TO2 و Fe₃O4 شد که نهایتاً این امر به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم منجر به افزایش فعالیت کاتالیستی کامپوزیت اصلی در فرآیند می شود. نتایج آنالیز TEM نشان داد که سایز ذرات کاتالیست

ین ین ین یو به معتر از ۱۰۰ نانومتر بوده و این نانوذرات (Fe3O4@SiO2 (نقاط تیره)) و (TiO2 (نقاط روشن)) بصورت یکنواختی پراکنده شدهاند که با نتایج بدست آمده از آنالیز FESEM تطابق دارد. همچنین در این آنالیز، حضور هستههای با رنگ تیره (Fe3O4@SiO2) در مرکز ذرات با رنگ روشن (TiO2) مشاهده می شود که بیانگر و تأییدکننده سنتز موفقیت آمیز ساختار پوسته-هسته است.

مجله مهندسی بهداشت محیط، سال یازدهم، شماره ۱، پاییز ۱۴۰۲ 🔹 ۱۵

نتایج آنالیز XRD نشان داد که پیک های مربوط به نانوذرات Fe₃O4، TiO₂ و اکسیدگرافن با کارت استاندارد مربوط به هر یک از آنها همخوانی دارد؛ که ساختار کریستالی، خلوص بالا و تثبیت موفقیت آمیز کاتالیستهای سنتز شده در این پژوهش را تایید مینماید. همچنین، از آنجایی که همه پیک-های متعلق به ذرات و بدون تغییرات اساسی در ساختار آنها، های متعلق به ذرات و بدون تغییرات اساسی در ساختار آنها، در الگوی پراکنش کاتالیست اصلی نمایه شدهاند تایید میکند که ساختار کریستالی و تثبیت نانوکاتالیست که ساختار کریستالی و تثبیت نانوکاتالیست موفقیت آمیز بوده است.

طبق نتايج آناليز VSM مغناطش اشباع برای نانوذرات خالص Fe3O4، Fe3O4 بوده است که بعد از لایه-گذاری TiO2 بر روی اکسید آهن، اشباع مغناطیسی به emu/g ۱۷/٦٣ كاهش يافته است. همچنين، ماكزيمم مغناطش اشباع در کاتالیست اصلی با تثبیت Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ بر روی اکسیدگرافن احیاء شده به ۱٤/۸۲ emu/g کاهش یافت. این کاهش در مقادیر مغناطش اشباع می واند به دلیل حضور تركيبات غير مغناطيسي مانند SiO2، TiO2 وrGO در ساختار كاتاليست سنتز شده باشد. اما با اين حال، همانگونه كه در شكل مشاهده میشود کاتالیست سنتز شده رفتار مغناطیسی بسیار مطلوبی در مجاورت یک آهنربای خارجی داشته و به سرعت در زمان کمتر از یک دقیقه از فاز محلول جداسازی میشود. با توجه به نتايج حاصل، كاتاليست FS@T/rGO به دليل خاصیت مغناطیسی مناسب، جداسازی ساده و سریع کاتالیست از محلول آبی و صرفه جویی در مصرف کاتالیست، می تواند به عنوان یک روش جایگزین و مقرون به صرفه مورد استفاده قرار گيرد.

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

مقدار pH محلول در راندمان حذف فتوكاتاليستي آلایندههای آلی نقش بسزایی دارد. pH می تواند بر بار سطحی كاتاليست با توجه به pH_{PZC} آن، ميزان يونيزاسيون آلاينده با توجه به pKa تركيب و محصولات جانبي حاصل از تجزيه آن و قدرت اکسیداسیون حفرههای تولید شده در فرآیند تجزیه فتوكاتاليستي، اثر بگذارد. همچنين با تأثير بر موازنه تجزيه مولکول آب می تواند در تولید رادیکال هیدرو کسیل نقش داشته باشد. بار سطحی کاتالیستها بصورت منفی و یا مثبت بوده که به گروههای عاملی سطحی و اجزای تشکیل دهنده آن بستگی دارد. مطالعات گوناگون نشان داد که سرعت اکسیداسیون پیشرفته متأثر از pH بوده و در واقع به برهمکنش الکترواستاتیک بین سطح کاتالیست و آلاینده بستگی دارد^{۱۲٬۱۳}. بر اساس نتیجه بدست آمده مشخص گردید که pH بهینه برای حذف آلاينده سفيكسيم در فرآيند فتوكاتاليستي FS@T/rGO/UV برابر با ٥ است. كاهش راندمان تجزيه به علت ساختار آنيوني آلاينده سفيكسيم در pH>۲,00 و همچنين pHpzc كاتاليست سنتز شده است. در اين مطالعه، مقدار pH_{PZC} (با توجه به نمودار ٤-٩) برای فتوکاتالیست سنتز شده برابر با ٦,٣٥ بدست آمد. بنابر اين سطح فتوكاتاليست در pH<٦,٣٥ دارای بار مثبت (رابطه ٥-١)، در pH>٦,٣٥ دارای بار منفی (رابطه ۵–۲) و در pH=٦,۳۵ دارای بار خنثی است. pH <۲,00 مقدار pK_a سفیکسیم برابر ۲,00 بوده و در pK_a ساختاری کاتیونی، و در pH>۲٫۵۵ ساختار آنیونی دارد^۱^۱.

۱۶ 🔶 مجله مهندسی بهداشت محیط، سال یازدهم، شماره ۱، پاییز ۱۴۰۲

لازم به ذکر است که در این مطالعه اثر pH بر تجزیه سفیکسیم توسط فرآیند فتوکاتالیستی در حضور پرسولفات نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که فرآیند تحت تأثیر تغييرات pH نيست. مهمترين علت تأثير تغييرات pH محيط بر تخریب ترکیبات آلی در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، نوع و میزان رادیکال تولید شده در این فرآیند است. در سال-های اخیر رادیکال سولفات به دلیل پتانسیل ردوکس بالاتر (۳,۱–۲٫۷ الکترون ولت) از رادیکال هیدروکسیل (۲٫۷–۱٫۸ الکترون ولت) و همچنین ماندگاری بیشتر، مورد توجه قرار گرفته است (نیمه عمر رادیکال سولفات =۲۰۹-۳۰، نیمه عمر رادیکال هیدروکسیل<۱µs). انتخاب نوع رادیکال تولید شده در فرآیند فعال سازی پرسولفات به pH محلول بستگی دارد؛ بطوری که در شرایط اسیدی رادیکال سولفات تولید می شود. در محیط های قلیایی، رادیکال سولفات با یونهای هیدروکسیل و یا مولکول آب وارد واکنش شده و رادیکال هیدروکسیل تولید می شود که دارای پتانسیل اکسیداسیون –احیاء ۲٫۸–۲٫۷ الکترون ولت است. همچنین در محیطهای قلیایی، رادیکال هیدروکسیل توليد شده به عنوان رباينده راديكال عمل نموده و واكنش آن با راديكال پرسولفات منجر به تشكيل آنيون پرسولفات شده كه این آنیون می تواند با رادیکالهای فعال در یک سیستم واکنش داده و از طریق از بین بردن آنها باعث کاهش راندمان حذف آلاينده شود^{١٤}.

در مطالعه Zhou و همکاران اکسیداسیون آنتی بیوتیک مترونیدازول توسط پرسولفات فعال شده با حرارت (TAP)^۳ را مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در PHهای اسیدی و قلیایی، راندمان حذف تقریباً یکسان است. گزارش

کردند که سفیکسیم توسط فرآیند TAP در طیف گستردهای از pH اکسید می شود که با مطالعه حاضر همخوانی دارد و برای کاربردهای مهندسی از اهمیت بالایی برخوردار است^{۱۰}.

اثر دوز كاتاليست

میزان دوز کاتالیست یکی از پارامترهای مهم در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بوده که با تأمین سطح لازم برای جذب و همچنين توليد جفت الكترون-حفره بر روند واكنش اثر مي-گذارد^۱۲. نتایج نشان دهنده تجزیه سفیکسیم با راندمان <۹۸٪ توسط دوزهای مختلف کاتالیست در زمانهای متفاوت است. افزایش راندمان تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده های آلی از جمله آنتی بیو تیک ها به عواملی مانند سایت های فعال و میزان قابلیت جذب فوتون در سطح کاتالیست سنتز شده بستگی دارد. با افزایش دوز کاتالیست، تعداد سایت های فعال و میزان جذب نور افزایش یافته که باعث تولید بیشتر حاملین بار (جفت الكترون-حفره)، و در نهايت جذب و تجزيه آلاينده مي شود. همچنین با افزایش سایتهای فعال، تجزیه مولکولهای اکسنده مانند پرسولفات نیز بیشتر شده که منجر به تولید بیشتر رادیکال-های فعال (سولفات) می گردد. از سوی دیگر غلظت بالای کاتالیست در محلول می تواند باعث پراکندگی نور و کاهش تولید حاملین بار در اثر کاهش فعال سازی سطح کاتالیست شود. همچنين تجمع ذرات كاتاليست باعث ايجاد كدورت شده که منجر به کاهش عمق نفوذ نور و در نهایت کاهش فعال سازی اکسیدانت و تولید رادیکال فعال آن می شود. از سوی دیگر کاهش راندمان تجزیه آلاینده میتواند به دلیل تراکم و انباشتگی کاتالیست در اثر افزایش غلظت آن باشد که باعث

³ thermally activated persulfate

کاهش سطح قابل دسترس برای جذب آلاینده و اکسیدانت می-شود. همچنین با افزایش دوز کاتالیست، تولید رادیکالهای فعال مانند رادیکال سولفات نیز افزایش یافته که تولید بیش از اندازه آنها باعث تولید آنیون سولفات (واکنش بین رادیکالها) با پتانسیل اکسیدکنندگی کمتر می شود^{۱۷۰۱}.

Rashid و همکاران اثر دوز کاتالیست در محدوده P ا- P/L و مردوده P/L ا- P/L و مرد P/L و مرد

اثر غلظت پرسولفات

در این مطالعه پرسولفات تحت عوامل مختلفی (IV، TiO2، UV) و GO rGO و Fe3O4) می تواند فعال شده (فعال سازی هیبریدی) و با تولید رادیکال سولفات آلاینده سفیکسیم را تجزیه نماید. همچنین پرسولفات قابلیت تولید رادیکال هیدروکسیل را داشته که در تجزیه سفیکسیم نقش بسزایی دارد. پرسولفات طی واکنشهای زنجیره ای تجزیه شده و تولید رادیکال سولفات (فعال سازی پرسولفات توسط یونهای آهن، UV، TiO2 و اکسیدگرافن) و هیدروکسیل مینماید و در نهایت منجر به تجزیه سفیکسیم می گردد.

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

در غلظتهای بالا، پرسولفات به یک عامل جذب و مصرف رادیکالهای آزاد تبدیل میشود. علاوه بر این، رادیکالهای تولید شده میتوانند با پرسولفات واکنش داده و با اشباع

رادیکالهای سولفات، راندمان فرآیند کاهش مییابد ^{۱۹٬۲۰}. Monteagudo و همکاران اثر غلظت پرسولفات (۲۰۰–۳۰۰mg/L) بر تجزیه داروی آنتی پیرین توسط فرآیند TiO2/rGO/PS تحت تابش A-UV را مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج نشان دهنده افزایش راندمان تجزیه همراه با افزایش غلظت پرسولفات تا حد معینی (۲۰۰mg/L) بود. نتیجه غلظت پرسولفات تا حد معینی (۲۰۰mg/L) بود. نتیجه بدست آمده می تواند به دلیل تولید رادیکال سولفات از طریق فتولیز، فعال سازی حرارتی و یا واکنش با الکترونهای باند هدایت TiO2 باشد. از طرفی با افزایش غلظت پرسولفات هدایت ٤٥٠mg/L)، بازدهی فرآیند کاهش یافت. همچنین

دوزهای بالاتر پرسولفات با جذب بیشتر فوتونها و کاهش انتقال نور به سطح کاتالیست، فعالیت کاتالیستی TiO₂ را کاهش میدهد^{۲۱}.

اثر غلظت اوليه سفيكسيم

ميزان تجزيه فتوكاتاليستي تا حد زيادي تحت تأثير غلظت اوليه آلاینده قرار دارد. نتایج نشان دهنده حذف آلاینده با راندمان >۹۸٪ در همه غلظتها و در زمانهای متفاوت است. نتایج بدست آمده را می توان به ثابت بودن میزان رادیکال های هیدروکسیل و پرسولفات تولید شده در طی واکنش با توجه به مقادیر بهینه کاتالیست و پرسولفات نسبت داد. در غلظتهای پایین آلاینده، میزان رادیکالهای موجود در محلول نقش مؤثری در عملکرد سیستم دارد. بطوری که مولکولهای سفیکسیم در معرض رادیکالهای بیشتری بوده و سریعتر تجزیه میشوند. در غلظتهای بالاتر سطح قابل دسترس برای جذب آلاینده و اکسیدانت نقش مؤثری بر روند اکسیداسیون دارد. با افزایش غلظت و تعداد مولکولهای سفیکسیم، به دلیل رقابت بین مولکول،های آلاینده زمان بیشتری برای واکنش بین آلاینده و رادیکالها مورد نیاز است. از طرفی در حین تجزیه سفیکسیم محصولات جانبي تشکيل مي شوند که در واکنش با راديکال هاي موجود، با آلاينده سفيكسيم رقابت ميكنند. همچنين مولكول-های سفیکسیم و محصولات جانبی حاصل از تجزیه آن با اشباع سایتهای فعال کاتالیست و جذب اشعه UV و با محدود كردن جذب اشعه توسط پرسولفات و سطح كاتاليست، توليد رادیکالهای فعال را کاهش میدهند. بنابراین با افزایش غلظت سفیکسیم در محلول، تنها تعداد مشخصی از آن با رادیکالهای موجود وارد واکنش شده و تجزیه می شوند، و سایر مولکول-های سفیکسیم در محلول بدون تغییر باقی خواهند ماند^{۸٬۲۲٬۳۳}.

Sui و همکاران تجزیه سیپروفلوکساسین (CF) را توسط فرآیند ازناسیون کاتالیستی مورد بررسی قرار دادند. به منظور ارزیابی کارایی این فرآیند، تجزیه آلاینده را با ازن زنی ساده نیز مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان داد که در هر دو فرآیند، با افزایش غلظت آلاینده راندمان تجزیه کاهش می-یابد. در فرآیند ازن زنی ساده، (CF) با غلظت اولیه ۳ میکرومول در مدت ۱۵ دقیقه با راندمان ۲۸٫۲٪ تجزیه شد؛ در حالی که با غلظت اولیه ۲٫۸ عمیکرومول، راندمان تجزیه برابر با مرابر با میکرومول در مدت آمد. کاهش راندمان به دلیل تولید محصولات جانبی ناشی از اکسیداسیون ناقص آلاینده بوده که با (CF) در واکنش با ازن رقابت میکند. تجزیه آلاینده در فرآیند ازناسیون کاتالیستی بطور چشمگیری افزایش یافت. بطوری که در غلظت سیکرومول در زمان ۷ دقیقه با راندمان ۱۰۰٪ و در غلظت شد^{۲۲}.

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

FS@T/rGO/PS/UV بر تجزیه سفیکسیم، راندمان اکسیداسیون بین سیستمهای مجزا بر تجزیه سفیکسیم، راندمان اکسیداسیون بین سیستمهای مجزا و تلفیقی تحت شرایط آزمایشگاهی یکسان مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج نشان داد که کاتالیست FS@T/rGO به تنهایی کارایی کمتری نسبت به سایر فرآیندها داشته است که عمدتا از طریق مکانیسم جذب اتفاق میافتد. این راندمان نشان دهنده جذب آلاینده بر سطح فتوکاتالیست و عدم تولید رادیکالهای آزاد اکسیدکننده (به دلیل عدم فعال سازی سطح کاتالیست و تولید جفت الکترون – حفره) است. در حالی که راندمان تجزیه سفیکسیم توسط فرآیند FS@T/rGO/UV افزایش یافت. نتيجه گرفت که فرآيند فتوکاتاليستی FS@T/rGO/UV نسبت به فرآیند کاتالیستی FS@T/rGO/PS عملکرد بهتری در تجزیه سفیکسیم داشته است. در مقایسه کارایی فرآیندهای FS@T/rGO/UV و فرآيند .FS@T/rGO/PS FS@T/rGO/PS/UV در حذف سفيكسيم، مي توان گفت كه افزايش راندمان حذف آلاينده به دليل اثر همافزايي UV، TiO2 ،Fe3O4 و rGO در فعال سازی پرسولفات، تولید بیشتر رادیکالهای اکسنده و حضور همزمان رادیکالهای هیدروکسیل، سوپراکساید و سولفات در سیستم میباشد. نتایج بدست آمده نشان دهنده اثر همافزایی اشعه UV، Fe3O4، TiO₂ و rGO در فعال سازی اکسیدانت پرسولفات میباشد؛ که باعث حذف آنتیبیوتیک سفیکسیم با سرعت و راندمان بالاتر، به دلیل تولید بیشتر رادیکالهای اکسنده و حضور همزمان رادیکالهای هیدروکسیل، سوپراکساید و سولفات در سیستم، شده است.

در مطالعه جرفی و همکاران حذف بنزوتریازول (BTA) با استفاده از فتوکاتالیست ناهمگن کربن فعال مغناطیسی-20Ti (T@MPAC) در حضور پروکسی-منوسولفات مورد بررسی قرار گرفت. کارایی فتوکاتالیستی منوسولفات مورد بررسی قرار گرفت. کارایی فتوکاتالیستی منوسولفات مورد مدن شرایط آزمایشگاهی یکسان مورد مقایسه قرار ۰۲ دقیقه تحت شرایط آزمایشگاهی یکسان مورد مقایسه قرار ۱۹۸۰ در این مطالعه راندمان حذف BTA توسط VV دادند. در این مطالعه راندمان حذف PMS توسط VV و PMS و VV/PMS به ترتیب برابر با ۲٫۲، ۱٫۸ و ۱۲ بدست آمد. پایین بودن راندمان نشان میدهد که این روشها برای آمد. پایین بودن راندمان نشان میدهد که این روشها برای MPAC/PMS و MPAC/PMS با راندمان ۲۰ دقیقه تخریب کردند. افزايش راندمان حذف آلاينده به علت فعال سازى TiO2 توسط اشعه UV و توليد جفت الكترون-حفره و در نتيجه توليد رادیکالهای هیدروکسیل و سوپراکساید بوده که نشان دهنده نقش مؤثر رادیکالهای اکسیدکننده در تجزیه آلاینده است. در مقايسه كارايي فرآيندهاي FS@T/rGO/UV و FS@T/rGO/UV مشاهده شد که راندمان تجزیه آلاینده توسط هر دو فرآیند مشابه یکدیگر بود. با توجه به اینکه TiO₂ مورد استفاده در فرآیند TiO₂/UV قابلیت بازیابی نداشته و حضور آن در پساب خروجی آلودگیهای زیست محیطی را بهمراه دارد، می توان چنین بیان کرد نه تنها بازدهی فرآیند FS@T/rGO/UV نسبت به روش فتوكاتاليستی متداول TiO₂/UV كاهشی نداشته است، بلکه با داشتن خصوصیاتی از جمله قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست برای چند مرحله، فرآیند FS@T/rGO/UV میتواند به عنوان یک روش کارآمد و جایگزین و مقرون به صرفه در مقایسه با روشهای فتوكاتاليستي متداول جهت حذف آلاينده هاي آلي مورد استفاده قرار گیرد. تجزیه سفیکسیم در فرآیند تلفیقی FS@T/rGO/PS به دلیل فعال سازی پرسولفات توسط Fe₃O4 و rGO و تولید رادیکال سولفات و هیدروکسیل، در مقایسه با بازدهی فرآیند FS@T/rGO/PS با فرآیند تلفیقی PS/UV، نتيجه حاصل نشان دهنده پتانسيل بالاتر اشعه UV نسبت به فتوكاتاليست FS@T/rGO در فعال سازى و يا تجزیه مولکولهای پرسولفات و تولید رادیکالهای آزاد سولفات است. افزایش کارایی فرآیند PS/UV نسبت به روش نشان داد که اشعه UV پتانسیل بیشتری در فعال TiO_2/UV سازی PS نسبت به TiO₂ دارد. با مقایسه بازدهی فرآیند FS@T/rGO/UV با فرآيند FS@T/rGO/PS

افزایش راندمان را می توان به حضور هر دو فرآیند جذب و تجزیه نسبت داد. همچنین با اثر همافزایی UV و MPAC بر فعال سازی پروکسی منوسولفات و تولید رادیکال سولفات، راندمان حذف افزایش یافته است. بالاترین راندمان برای روش تلفیقی MPAC/PMS/UV یرابر با ۲۱٫۲٪ در کمتر از ۲۰ دقیقه بدست آمد. نتیجه نشان دهنده عملکرد فتوکاتالیستی عالی و همچنین پتانسیل بالای آن در فعال سازی PMS

انواعی از یونهای غیرآلی موجود در فاضلاب از جمله يونهاي منيزيم، آهن، روي، مس، فسفات، نيترات، سولفات و كلرايد مي توانند از طريق جذب سطحي بر روى فو توكاتاليست بر ميزان تخريب آلاينده هاي آلي تأثير گذار باشند. مطالعات گوناگونی در مورد تأثیر یونهای غیرآلی بر میزان تخریب فوتوكاتاليستى آلايندهها روى سطح TiO2 انجام شده است، نتايج اين مطالعات نشان ميدهد برخي از يونهاي غيراًلي مانند مس، آهن و فسفات اگر در غلظتهای مشخصی وجود داشته باشند، بازده تجزیه نوری را کاهش میدهند در حالی که کلسیم، منیزیم و روی تأثیر کمی بر تجزیه نوری ترکیبات آلی دارند زيرا اين كاتيونها در بيشترين ميزان درجه اكسايش خود وجود دارند و نقش بازدارنده در فرآیند تخریب را ایفا نمیکنند. آنیونهای غیرآلی مانند نیترات، کلراید، کربناتها و سولفاتها فعالیت سطح فوتوکاتالیست را متوقف میکنند. وجود نمکها باعث کاهش پایداری کلوئیدی ، افزایش انتقال جرم و کاهش تماس سطحي بين آلاينده و فوتوكاتاليست مي شود. علاوه براين،

اسکاونجر حفرهها و رادیکال هیدروکسیل عمل میکنند^{۲۱}. در این پژوهش با هدف بررسی تأثیر آنیونها بر میزان تجزیه سفیکسیم توسط فرآیند فتوکاتالیستی FS@T/rGO/UV در حضور پرسولفات، با اضافه کردن غلظتهای ۱۰ و ۱۰ میلیمول از نمکهای سدیم (کلراید، نیترات، سولفات و کربنات) به نمونه سنتیک تحت شرایط بهینه، آزمایشات ارزیابی انجام شد. نتایج نشان میدهد که کارایی سیستم در حضور آنیونها کاهش یافته است. یون کلراید در هر دو غلظت بیشترین تأثیر را بر کاهش بازدهی فرآیند داشته است. تأثیر آنیونهای مداخله گر با غلظت ۱۰ میلیمولار در راندمان تجزیه آنتی بیوتیک سفیکسیم بصورت < CI

آنیون هایی مانند کلراید، کربنات، فسفات و سولفات به عنوان

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

رادیکال.های (Cl^o=2.7V) ⁻Cl^o و (E⁰=2.4V) و (ب) غیر فعال کردن حفرهها با بار مثبت در TiO₂ نسبت داد.

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

میرزاهدایت و همکاران اثر آنیونهای کربنات، کلراید و سولفات بر کارایی فرآیند فتوکاتالیستی FS@T/rGO در تجزیه ۲،۴–دینیتروفنل مورد مطالعه قرار دادند. تأثیر آنیونها بر فرآیند بصورت <²-SO4 < (⁻²cO3+⁻¹C)+² 4O2) بر فرآیند بصورت < ²-SO4 < (⁻²cO3+⁻¹C)+² 4O2) محمور مداخله گر) به ترتیب به ۲۰٫۵۵، ۲۰٫۳۳، ۲۰٫۸۶ و ۲۰٫۰۱ درصد، بدست آمد. نقش اسکاونجری یونهای مداخله گر و واکنش بین آنیونها با حفره و رادیکال هیدروکسیل در کاهش کارایی فرآیند ثابت می شود. با تولید رادیکالهایی با پتانسیل اکسیداسیون پایین تر و یونهای غیر فعال عملکرد سیستم کاهش می یابد. همچنین رقابت بین آنیونها و آلاینده اصلی نیز می تواند بر بازدهی فرآیند تأثیر بگذارد^۸.

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

عملکرد فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) از جمله فرآیندهای فتوکاتالیستی بر مبنای تولید رادیکالهای آزاد و جفت الکترون-حفره است. در این مطالعه، به منظور اثبات حضور رادیکالهای آزاد و عوامل اکسنده در فرآیند و همچنین مشخص نمودن میزان عملکرد هر یک از آنها در تجزیه سفیکسیم، اسکاونجرهای عمومی و اختصاصی با غلظت سفیکسیم، اسکاونجرهای عمومی و اختصاصی با غلظت شرایط بهینه مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه از اسکاونجرهای ABT، داماه قرار گرفت. در این مطالعه از مطور و میزان عملکرد رادیکال ها و عوامل اکسنده تحت مولکولهای دیاکسیژن ((O1))، حفرهها و MeOH برای هر مولکولهای دیاکسیژن ((O1))، حفرهها و MeOH برای هر مولکولهای دیاکسیژن ((O1))، حفرهها و (O1)، مفرها و سولفات استفاده شد. لازم به ذکر مراحت دو رادیکال هیدروکسیل و سولفات استفاده شد. لازم به ذکر است که دامای میتواند اسکاونجر $(O1)^{-1}$ مالا و $(O1)^{-1}$ مقرار مراحت و اکنش به ترتیب برابر با $(O1)^{-1}$ مالا و $(O1)^{-1}$ مالا

با توجه به نتایج بدست آمده از بررسی تأثیر اسکاونجرها بر عملکرد فرآیند مشخص می شود که ترتیب اثر منفی IND اسکاونجرها بر عملکرد سیستم بصورت KI > NaN3 MeO4 است. کاهش راندمان در حضور KI نشان می دهد که حفرهها در تجزیه سفیکسیم نقش قابل توجهی می دهد که حفرهها در تجزیه سفیکسیم نقش قابل توجهی می دهد که حفرهها در تجزیه سفیکسیم نیش قابل توجهی می دهد که موره است. کاهش یافته است، مشخص می شود که مولکولهای دی اکسیژن نیز یکی از اسکاونجرهای مؤثر در این فرآیند فتوکاتالیستی بوده است. مولکولهای دی اکسیژن از طریق بازترکیبی آنیونهای

۲۲ 🔶 مجله مهندسی بهداشت محیط، سال یازدهم، شماره ۱، پاییز ۱۴۰۲

سوپراکساید و همچنین واکنش بین •OH با ⁻O2 تولید می-شوند.

کاهش راندمان تجزیه آلاینده با افزودن متانول به محلول، حضور و عملکرد هر دو رادیکال هیدروکسیل و سولفات را در این فرآیند اثبات میکند. تفاوت بین راندمان بدست آمده در حضور اسکاونجرهای KI، NaN3 و TBA نشان میدهد که حفرهها نقش مؤثری در تخریب سفیکسیم داشتند. این نتایج نشان میدهد که ⁺h 2O¹، [•]OP و⁻SO4 گونههای واکنشی در تجزیه سفیکسیم توسط فرآیند TSV/PS/UV گونههای واکنشی در حضور پرسولفات بوده که ترتیب اثر آنها بر تجزیه آلاینده بصورت ⁻h

HU و همکاران تأثیر اسکاونجرها را بر تجزیه بیسفنول A توسط فرآیند کاتالیستی ZnCo2O4 در حضور پروکسی-منوسولفات مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعه اسکاونجرهای MeOH، TBA و KI مورد استفاده قرار گرفت . گزارش کردند که TBA و MeOH تأثیر کمی بر کاهش راندمان حذف آلاینده داشته که نشان میدهد رادیکال-مای هیدروکسیل و سولفات در این فرآیند جزء گونههای واکنشی غالب نیستند. از سوی دیگر با افزودن KI به سیستم راندمان تجزیه بطور قابل توجهی کاهش یافت. با نتایج بدست آمده عنوان کردند که در این مطالعه حفرهها نقش مهمی در

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

یکی از فاکتورهای مهم کاربرد فتوکاتالیستها در صنعت، حفظ قابلیت فتوکاتالیستی، جداسازی آسان و قابلیت استفاده مجدد از آن با دیدگاه صرفه اقتصادی است. به این منظور در این

پژوهش، آزمایشات بازیابی و استفاده مجدد از فتوکاتالیست در شرایط بهینه برای ٤ مرحله انجام شد. کاهش بازدهی فرآیند در طی استفادههای مجدد از کاتالیست را میتوان به عواملی مانند: (الف) کاهش جرم ذرات Fe و TiO2 در کاتالیست در طی چرخههای متوالی که باعث کاهش خاصیت کاتالیستی آن می-شود، (ب) غیرفعال شدن سایتهای فعال سطح کاتالیست با شستشوی مکرر و خشک کردن آن، (ج) رقابت شدید بین محصولات جانبی تولید شده با آلاینده اصلی در واکنش با رادیکالهای آزاد، نسبت داد.

در مطالعه Liu و همکاران بازیابی و استفاده مجدد از کامپوزیت مغناطیسی FS@T مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تجزیه فتوکاتالیستی رودامین B پس از ۸ مرحله، کاهش محسوسی نداشته و برابر با ٦٪ بوده است. گزارش کردند که کامپوزیت سنتز شده با کاهش ٥ درصدی جرم آن پس از ۸ مرحله استفاده، از بازیابی بسیار بالایی برخوردار است^{۳۲}.

۲. بررسی میزان معدنی سازی سفیکسیم در ۴۶@T/rGO/PS/UV فرآیند

در این مطالعه، به منظور بررسی میزان معدنی سازی تجزیه سفیکسیم توسط فرآیند FS@T/rGO/PS/UV از آنالیز TOC استفاده شد. آزمایشات معدنی سازی برای ٤ چرخه متوالی در آزمایشات بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش استفاده مجدد از کاتالیست میزان معدنی سازی سفیکسیم کمتر از ۱۵٪ کاهش یافته است. افت ناچیز میزان معدنی سازی در طی استفاده های مکرر از کاتالیست در فرآیند FS@T/rGO/PS/UV را می توان به عواملی از جمله: ۱) کاهش جرم ذرات Fe₃O4 و TiO2 در کاتالیست در طی چرخههای متوالی که باعث کاهش خاصیت

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

در مطالعه Nie و همکاران آنالیز TOC به منظور تعیین میزان معدنی سازی تجزیه کلرامفنیکل (CAP) توسط پرسولفات انجام شد. اثر دوزهای مختلف پرسولفات سدیم بر حذف TOC با نسبتهای مختلف PS/CAP از ۱:۱ تا ۱:۰۸ مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد که میزان حذف TOC در غلظتهای بالاتر پرسولفات افزایش یافته است. بطوری که راندمان حذف TOC پس از ۱٦۰ دقیقه واکنش برابر با ۱۰٫۷، ۱۰٫۸ ، ۲۰٫۵ و ۱٫۰۰ درصد به ترتیب با نسبتهای ۱:۱،

نتیجه گیری

در این مطالعه کامپوزیت مغناطیسی FS@T/rGO سنتز شد و کارایی آن در تجزیه آنتی بیوتیک سفیکسیم در حضور پرسولفات و تحت تابش اشعه UV (تلفیقی از روش جذب و اکسیداسیون پیشرفته) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیزهای انجام شده مبنی بر تعیین خصوصیات فتوکاتالیست سنتز شده نشان داد که سنتز و تثبیت با موفقیت انجام شده و ذرات در سایز نانو هستند. فتوکاتالیست، رفتار مغناطیسی بسیار بالایی را نشان داد بطوری که در مجاورت آهن ربا به سرعت از فاز محلول جدا شد. همچنین مشخص گردید که حضور

SiO2 ،Fe3O4 و rGO در ساختار کامپوزیت نقش مؤثری در ارتقاء خصوصيات فتوكاتالسيت نسبت به TiO2 خالص را داشته و در هر دو محدوده اشعه UV و نور مرئی پاسخ نوری قابل توجهی را نشان داد. در این مطالعه علاوه بر اشعه UV، فتوكاتاليست سنتز شده نيز، با توجه به اجزاى تشكيل دهنده آن، نقش مؤثری در فعال سازی پرسولفات داشت؛ بطوری که سفيكسيم توسط فتوكاتاليست در حضور پرسولفات و تحت تابش UV با راندمان </٩٨٪ تجزيه گرديد. سنتز فتوكاتاليست با هسته مغناطیسی با هدف جداسازی آسان و استفاده مجدد از آن انجام شد که نتایج نشان دهنده قابلیت بازیابی و استفاده مجدد كامپوزيت براي سه مرحله بود. ارزيابي ميزان معدني سازي سفيكسيم نشان دهنده تجزيه آلاينده بوده كه با افزايش زمان اکسیداسیون می توان به ترکیبات ساده و بی خطر مانند CO2 ،H2O و اسیدهای آلی با زنجیرههای کوتاه دست یافت. اكثر محصولات جانبي حاصل از تجزيه سفيكسيم بصورت خطی و با ساختار مولکولی سادهتر بودند. به منظور بررسی کارایی فرآیند مورد مطالعه، تجزیه سفیکسیم در نمونههای آب شرب، فاضلاب شهری خام و تصفیه شده توسط فرآیند FS@T/rGO/PS/UV مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشانداد که فرآیند فتوکاتالیستی، قابلیت تجزیه سفیکسیم در این محیطهای آبی را دارد. با توجه به نتایج بدست آمده، فرآيند FS@T/rGO/PS/UV با خصوصياتي از قبيل کارایی بالا در تجزیه آنتیبیوتیک، قابلیت جداسازی آسان و سريع، قابليت معدني سازي آلاينده، توليد محصولات جانبي با ساختار مولکولی ساده و عملکرد مناسب بر روی نمونه فاضلاب واقعی می تواند به عنوان یک روش مناسب جهت پس تصفیه

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

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله بر خود لازم می دانند از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی ایران به جهت حمایت مالی این مطالعه (طرح تحقیقاتی با کد ۹۹–۲–۱۹۰۷، کد اخلاق IR.IUMS.REC.1399.865) تشکر نمایند.

References

- 1. Goel S. Antibiotics in the environment: A review. Emerging micro-pollutants in the environment: Occurrence, fate, and distribution: ACS Publications; 2015. 19-42.
- Pareek S, Mathur N, Singh A, Nepalia A. Antibiotics in the Environment: A Review International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences. 2015;11:278-85.
- Naghipour D, Taghavi K, Jaafari J, Hashim KS, Javan Mahjoub Doust F, Mahjoub Doust MJ. Evaluation of the efficacy of Fe2O3 magnetised kaolin: simultaneous removal of ceftriaxone and cefixime from aqueous media. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2022:1-18.
- Baaloudj O, Nasrallah N, Bouallouche R, Kenfoud H, Khezami L, Assadi AA. High efficient Cefixime removal from water by the sillenite Bi12TiO20: Photocatalytic mechanism and degradation pathway. Journal of Cleaner Production. 2022;330:129934.
- Truong TTT, Vu TN, Dinh TD, Pham TT, Nguyen TAH, Nguyen MH, et al. Adsorptive removal of cefixime using a novel adsorbent based on synthesized polycation coated nanosilica rice husk. Progress in Organic Coatings. 2021;158:106361.
- Zavareh S, Eghbalazar T. Efficient and selective removal of cefixime form aqueous solution by a modified bionanocomposite. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2017;50(4):3337-47.
- Liu J, Bahadoran A, Emami N, Al-Musawi TJ, Dawood FA, Nasajpour-Esfahani N, et al. Removal of diclofenac sodium and cefixime from wastewater by polymeric PES mixed-matrix-membranes embedded with MIL101-OH/Chitosan. Process Safety and Environmental Protection. 2023;172:588-93.
- MirzaHedayat B, Noorisepehr M, Dehghanifard E, Esrafili A, Norozi R. Evaluation of photocatalytic degradation of 2, 4-Dinitrophenol from synthetic wastewater using Fe3O4@ SiO2@ TiO2/rGO magnetic nanoparticles. Journal of Molecular Liquids. 2018;264:571-8.
- Kakavandi B, Bahari N, Kalantary RR, Fard ED. Enhanced sono-photocatalysis of tetracycline antibiotic using TiO2 decorated on magnetic activated carbon (MAC@ T) coupled with US and UV: A new hybrid system. Ultrasonics Sonochemistry. 2019;55:75-85.
- Aziz AA, Yau YH, Puma GL, Fischer C, Ibrahim S, Pichiah S. Highly efficient magnetically separable TiO2– graphene oxide supported SrFe12O19 for direct sunlight-

driven photoactivity. Chemical Engineering Journal. 2014;235:264-74.

- Scarpelli F, Mastropietro T, Poerio T, Godbert N. Mesoporous TiO2 Thin Films: State of the Art. Titanium Dioxide-Material for a Sustainable Environment. 2018:57-80.
- 12. Rashid J, Barakat M, Ruzmanova Y, Chianese A. Fe 3 O 4/SiO 2/TiO 2 nanoparticles for photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in simulated wastewater. Environmental Science and Pollution Research. 2015;22(4):3149-57.
- Xekoukoulotakis NP, Xinidis N, Chroni M, Mantzavinos D, Venieri D, Hapeshi E, et al. UV-A/TiO2 photocatalytic

decomposition of erythromycin in water: Factors affecting mineralization and antibiotic activity. Catalysis Today. 2010;151(1-2);29-33.

- 14. Tran ML, Fu C-C, Juang R-S. Removal of metronidazole by TiO 2 and ZnO photocatalysis: a comprehensive comparison of process optimization and transformation products. Environmental Science and Pollution Research. 2018;25(28):28285-95.
- 15. Zhou R, Li T, Su Y, Ma T, Zhang L, Ren H. Oxidative removal of metronidazole from aqueous solution by thermally activated persulfate process: kinetics and mechanisms. Environmental Science and Pollution Research. 2018;25(3):2466-75.
- 16. Shukla PR, Wang S, Ang HM, Tadé MO. Photocatalytic oxidation of phenolic compounds using zinc oxide and sulphate radicals under artificial solar light. Separation and Purification Technology. 2010;70(3):338-44.
- 17. Avetta P, Pensato A, Minella M, Malandrino M, Maurino V, Minero C, et al. Activation of persulfate by irradiated magnetite: implications for the degradation of phenol under heterogeneous photo-Fenton-like conditions. Environmental Science & Technology. 2015;49(2):1043-50.
- 18. Lakshmipathi Naik GD, Kottam N, Shivashankar GK. Photo catalytic degradation of azo dyes over Mn2+ doped TiO2 catalyst under UV/solar light: an insight to the route of electron transfer in the mixed phase of anatase and rutile. Chinese Journal of Chemistry. 2010;28(11):2151-61.
- 19. Yan J, Lei M, Zhu L, Anjum MN, Zou J, Tang H. Degradation of sulfamonomethoxine with Fe3O4 magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of persulfate. Journal of Hazardous Materials. 2011;186(2-3):1398-404.

۲۶ 🔶 مجله مهندسی بهداشت محیط، سال یازدهم، شماره ۱، پاییز ۱۴۰۲

- 20. Zarei AA, Tavassoli P, Bazrafshan E. Evaluation of UV/S2O8 process efficiency for removal of metronidazole (MNZ) from aqueous solutions. Water Science and Technology. 2018;2017(1):126-33.
- 21. Monteagudo J, Durán A, San Martin I, Carrillo P. Effect of sodium persulfate as electron acceptor on antipyrine degradation by solar TiO2 or TiO2/rGO photocatalysis. Chemical Engineering Journal. 2019;364:257-68.
- Demirezen DA, Yıldız YŞ, Yılmaz DD. Amoxicillin degradation using green synthesized iron oxide nanoparticles: Kinetics and mechanism analysis. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. 2019;11:100219.
- 23. Guo X, Yang H, Liu J, Guo G. Synthesis of Bi 2 WO 6 composites by carbon adsorption for visible light photocatalytic degradation of metronidazole. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2017;120(2):809-20.
- 24. Sui M, Xing S, Sheng L, Huang S, Guo H. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. Journal of Hazardous Materials. 2012;227:227-36.
- 25. Jorfi S, Kakavandi B, Motlagh HR, Ahmadi M, Jaafarzadeh N. A novel combination of oxidative degradation for benzotriazole removal using TiO2 loaded on FeIIFe2IIIO4@ C as an efficient activator of peroxymonosulfate. Applied Catalysis B: Environmental. 2017;219:216-30.
- 26. Kumar A, Pandey G. A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials. Material Science Engineering International Journal. 2017;1(3):1-10.
- 27. Bekkouche S, Merouani S, Hamdaoui O, Bouhelassa M. Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO2/persulfate treatment: Implication of sulfate radical in the oxidation process and effect of various water matrix components. Journal of

Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2017:345:80-91.

- 28. Golshan M, Kakavandi B, Ahmadi M, Azizi M. Photocatalytic activation of peroxymonosulfate by TiO2 anchored on cupper ferrite (TiO2@ CuFe2O4) into 2, 4-D degradation: Process feasibility, mechanism and pathway. Journal of Hazardous Materials. 2018;359:325-37.
- 29. Ahmadi M, Kakavandi B, Jorfi S, Azizi M. Oxidative degradation of aniline and benzotriazole over PAC@ FeIIFe2IIIO4: a recyclable catalyst in a heterogeneous photo-Fenton-like system. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2017;336:42-53.
- 30. Li H, Gao Q, Wang G, Han B, Xia K, Zhou C. Architecturing CoTiO3 overlayer on nanosheetsassembled hierarchical TiO2 nanospheres as a highly active and robust catalyst for peroxymonosulfate activation and metronidazole degradation. Chemical Engineering Journal. 2019:123819.
- 31. Hu L, Zhang G, Liu M, Wang Q, Wang P. Optimization of the catalytic activity of a ZnCo2O4 catalyst in peroxymonosulfate activation for bisphenol A removal using response surface methodology. Chemosphere. 2018;212:152-61.
- 32. Liu H, Jia Z, Ji S, Zheng Y, Li M, Yang H. Synthesis of TiO2/SiO2@ Fe3O4 magnetic microspheres and their properties of photocatalytic degradation dyestuff. Catalysis Today. 2021;175(1):293-8.
- 33. Kakavandi B, Dehghanifard E, Gholami P, Noorisepehr M, MirzaHedayat B. Photocatalytic activation of peroxydisulfate by magnetic Fe3O4@ SiO2@ TiO2/rGO core-shell towards degradation and mineralization of metronidazole. Applied Surface Science. 2021;570:151145.
- 34. Nie M, Yang Y, Zhang Z, Yan C, Wang X, Li H, et al. Degradation of chloramphenicol by thermally activated persulfate in aqueous solution. Chemical Engineering Journal. 2023;246:383-82.

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

Emad Dehghanifard^{1,2}, Ali Esrafili Dizji^{1,2}, Mojtabi Yeganeh^{1,2}, Mehdi Farzadkia^{1,2}*

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

Email: mahdifarzadkia@gmail.comm

Received: 22 Demcember 2023, Accepted: 19 January 2024

ABSTRACT

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

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

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

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

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