

## *Performance of Graphene-based CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Activation of peroxymonosulfate and Amoxicillin Removal from Aqueous Solutions*

Elham Babayi Lashkariyani<sup>1</sup>,  
Roshanak Rezaei Kalantary<sup>2</sup>,  
Ahmad Jonidi Jafari<sup>2</sup>,  
Mitra Gholami<sup>2</sup>

<sup>1</sup> MSc Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

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

(Received November 29, 2017 ; Accepted May 28, 2018)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Nowadays, amoxicillin is one of the most important and most frequently used antibiotics that has received especial attention as it causes resistance in bacteria. This compound enters the aquatic environment through different routes including sewage and waste disposal of medical centers, veterinary centers and industries. The aim of this study was to evaluate the performance of graphene-cobalt nano-catalyst for activation of peroxymonosulfate and amoxicillin removal from aqueous solutions.

**Materials and methods:** In this experiment, graphene oxide was prepared by Hummers method from natural graphite. Then, magnetic graphene-cobalt nanocatalyst was made in several steps. The structural order and textural properties of the magnetic graphene-cobalt nanocatalyst were studied by EDS, SEM, TEM, and XRD. Several operational parameters were examined including the peroxymonosulfate (PMS) dosage, solution pH, reaction time, catalyst dosage, and initial concentration of amoxicillin. The amoxicillin concentration was quantified by High HPLC.

**Results:** In this study, the graphene-based CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was successfully synthesized. Optimum condition for removal of pollutants was achieved in 3 mM peroxymonosulfate, 0.5 g/L G/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pH 6.0, 60 m reaction time, and amoxicillin concentrations of 10 mg/L. In this condition, the amoxicillin, chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) removal efficiency was 99.27%, 83.1%, and 61.11%, respectively.

**Conclusion:** In this study, the graphene-based CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with effective activation of peroxymonosulfate had high efficiency in removal of amoxicillin. According to current study, G/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PMS process can be used as an effective and efficient process for treatment of aqueous solutions in related industries.

**Keywords:** amoxicillin, graphene-cobalt, nano-catalyst, peroxymonosulfate, aqueous solution

J Mazandaran Univ Med Sci 2018; 28 (167): 94-109 (Persian).

\* Corresponding Author: Roshanak Rezaei Kalantary - Research Center for Environment Health Technology, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran. (E-mail: rezaei.r@iums.ac.ir)

## بررسی کارایی $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ با پایه گرافن در فعال سازی پراکسی مونوسولفات و حذف آموکسی سیلین از محیط های آبی

الهام بابایی لشکریانی<sup>۱</sup>  
روشنک رضایی کلانتری<sup>۲</sup>  
احمد جنیدی جعفری<sup>۲</sup>  
میترا غلامی<sup>۲</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:** امروزه آموکسی سیلین به عنوان مهم ترین و پرمصرف ترین آنتی بیوتیکی محسوب می شود که به دلیل ایجاد مقاومت در باکتری ها مورد توجه خاصی قرار گرفته است. این ترکیب از مسیرهای مختلفی مانند دفع مستقیم فاضلاب، زائدات پزشکی و دام پزشکی و صنعت و غیره وارد محیط های آبی می شود. هدف از این مطالعه، ارزیابی کارایی نانوکاتالیست گرافن-کبالت مغناطیسی شده در فعال سازی پراکسی مونوسولفات برای حذف آموکسی سیلین از محیط های آبی بوده است.

**مواد و روش ها:** در این مطالعه تجربی اکسید گرافن با استفاده از روش اصلاح شده Hummers از گرافیت سنتز گردید. سپس نانوکاتالیست گرافن-کبالت مغناطیسی شده طی چند مرحله ساخته شد. خصوصیات بافت و نظم ساختاری نانوکاتالیست ساخته شده با استفاده از روش های SEM و TEM، EDS و XRD مورد آنالیز قرار گرفت. چندین پارامتر بهره برداری مورد بررسی قرار گرفتند که شامل دوز پراکسی مونوسولفات (PMS)، pH، مدت زمان واکنش، غلظت کاتالیزور و غلظت اولیه آلاینده بودند. غلظت آموکسی سیلین با استفاده از دستگاه HPLC مورد سنجش قرار گرفت.

**یافته ها:** در این مطالعه نانوکاتالیست  $\text{G/CoFe}_2\text{O}_4$  به طور موفقیت آمیزی سنتز شد. براساس نتایج به دست آمده، شرایط بهینه برای غلظت پراکسی مونوسولفات ۳ Mm، دوز کاتالیست  $\text{G/CoFe}_2\text{O}_4$  ۰/۵ گرم بر لیتر، pH ۶، زمان واکنش ۶۰ دقیقه و غلظت آموکسی سیلین ۱۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. تحت این شرایط بهینه، درصد حذف آموکسی سیلین، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) و کل کربن آلی (TOC) به ترتیب ۹۹/۲۷، ۸۳/۱ و ۶۱/۱۱ درصد به دست آمد.

**استنتاج:** در این مطالعه، کاتالیست  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  با فعال سازی موثر پراکسی مونوسولفات راندمان بالایی در حذف آموکسی سیلین داشت. بنابراین نتایج، فرآیند  $\text{G/CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$  می تواند به عنوان یک فرآیند موثر و با راندمان بالا در تصفیه محلول های صنایع مرتبط استفاده گردد.

**واژه های کلیدی:** آموکسی سیلین، گرافن-کبالت، نانوکاتالیست، پراکسی مونوسولفات، محلول های آبی

### مقدمه

در پی دارد. آلودگی های زیست محیطی ناشی از این ترکیبات به طور قابل توجهی طی سال های اخیر افزایش یافته است، به طوری که میزان استفاده از داروها در

امروزه آموکسی سیلین یکی از پر مصرف ترین آنتی بیوتیک ها در سراسر دنیا می باشد که انتشار آن به محیط زیست اثرات بهداشتی و زیست محیطی متعددی

E-mail: iums.ac.ir@rezaei.r

**مؤلف مسئول:** روشنک رضایی - تهران: دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۲. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۹/۸ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۶/۹/۱۹ تاریخ تصویب: ۱۳۹۷/۲/۲۵

ایالات متحده آمریکا، ژاپن، فرانسه، اسپانیا، انگلیس و ایتالیا سالانه ۱۱/۹ درصد افزایش می‌یابد (۱). تولید و استفاده روز افزون این ترکیبات منجر به راه یافتن آن‌ها به محیط زیست و آلودگی منابع آبی سطحی، زیرزمینی و خاک شده است (۲). تنوع وسیع محصولات دارویی مورد استفاده برای اهداف پزشکی باعث شده است غلظت‌های بسیار بالایی از این ترکیبات در فاضلاب‌های داروسازی و بیمارستانی وجود داشته باشد (۳، ۴). به طوری که حدود ۳۰۰۰ ترکیب دارویی وجود دارد (۱). باقیمانده آنتی‌بیوتیک‌ها در طبیعت به مرور زمان باعث ایجاد مقاومت در جمعیت‌های باکتریایی شده و در آینده نزدیک آنتی‌بیوتیک‌ها را در درمان بیماری‌های مختلف بی اثر ساخته است (۵، ۶).

بیش از ۶۵ درصد از آنتی‌بیوتیک‌های مصرفی در جهان مربوط به آنتی‌بیوتیک‌های گروه  $\beta$ -لاکتام می‌باشد که آموکسی‌سیلین نیز متعلق به همین دسته است (۷). آموکسی‌سیلین آنتی‌بیوتیک وسیع‌الطیف  $\beta$ -لاکتام، متعلق به گروه پنی‌سیلین‌ها می‌باشد که در پزشکی و دام‌پزشکی برای درمان عفونت‌های باکتریایی معده‌ای- رودهای و سیستم‌تیک استفاده می‌شود (۸). غلظت آنتی‌بیوتیک‌های این گروه در آب‌های سطحی ۴۸ نانو گرم در لیتر و غلظت آموکسی‌سیلین در فاضلاب‌های بیمارستانی در محدوده بین ۲۸ تا ۸۲/۷ میلی‌گرم در لیتر گزارش شده است (۹). جهت حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از منابع آبی از فرآیندهای متعددی استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به فرآیندهای تبادل یون (۱۰)، جذب (۱۱)، فرآیندهای غشایی (۱۲، ۱۳) و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته اشاره کرد (۱۴). برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها تصفیه بیولوژیکی چندان مؤثر نمی‌باشد زیرا آنتی‌بیوتیک‌ها باعث حذف میکروارگانیزم‌های مؤثر در تصفیه می‌گردد. مطالعات انجام شده نیز نشان می‌دهد اغلب این آنتی‌بیوتیک‌ها غیر قابل تجزیه بیولوژیکی بوده و بدون هیچ‌گونه تغییری از تصفیه‌خانه‌های فاضلاب خارج می‌شوند. به عنوان مثال

حداکثر کاهش غلظت آموکسی‌سیلین به وسیله روش‌های بیولوژیکی پس از ۱۴ تا ۲۸ روز ۳ تا ۵ درصد بوده است (۹). از بین فرآیندهای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه فاضلاب حاوی ترکیبات دارویی کاربردی تر می‌باشد. زیرا این روش‌ها آلودگی‌ها را فقط از یک فاز به فاز دیگر انتقال نمی‌دهد بلکه بر خلاف روش‌های دیگر آلاینده‌های دارویی را کاملاً حذف می‌کنند (۱۵، ۱۶). فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مجموعه گسترده‌ای از فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی بوده که با استفاده از گونه‌های رادیکال‌گذار هم چون رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل ( $OH^\circ$ ) و سولفات ( $SO_4^\circ$ ) باعث تجزیه انواع آلاینده‌ها می‌شود (۱۷). در سال‌های اخیر در زمینه‌های مختلف علمی، هم چون مهندسی مواد، مهندسی شیمی و محیط زیست توجه روز افزونی به نانو کاتالیست‌های بر پایه گرافن شده است (۱۸، ۱۹). گرافن یک لایه تک اتمی از آلوتروپ کربن با یک ساختار کریستالی دو بعدی است و دارای ناحیه سطحی ویژه بالایی حدود  $2600 \text{ m}^2/\text{g}$  می‌باشد که این ترکیب را تبدیل به یک پایه بالقوه دو بعدی برای بارگذاری نانو ذرات مختلف کرده است. به دلیل هدایت الکتریکی خوب، پایداری شیمیایی و فیزیکی بالا، گرافن به عنوان یک ساپورت (support) برای نانو ذرات فلزی و کاربردهای کاتالیست مورد توجه قرار گرفته است و می‌تواند برای تجزیه ترکیبات مقاوم زیست محیطی کاربردهای فراوانی داشته باشد (۲۰، ۲۱). به طور کلی کاتالیست‌های بر پایه گرافن برای کاربردهای زیست محیطی بر اساس عملکردشان به دو نوع تقسیم‌بندی می‌شوند: ۱- به عنوان فوتوکاتالیست ۲- به عنوان یک فعال ساز برای اکسیدان‌ها (۲۲). نتایج مطالعات قبلی نشان می‌دهد که عملکرد کاتالیستی ترکیبات فلزی با وجود گرافن بهبود پیدا می‌کند. به عنوان مثال هیبریدسازی گرافن و ZnO تا حد قابل توجهی راندمان فوتوکاتالیستی ZnO را افزایش می‌دهد (۲۳). بین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مختلف برای تصفیه

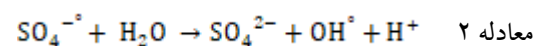
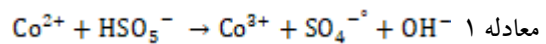
Wan و همکاران در سال ۲۰۱۶ فرآیند Ce-Fe-Graphene را در تجزیه آنتی‌بیوتیک سولفامتازین مورد بررسی قرار دادند. نتایج مطالعه نشان دهنده ۹۹ درصد حذف آنتی‌بیوتیک سولفامتازین و ۷۳ درصد حذف TOC در شرایط بهینه  $\text{pH}=7$ ، دمای ۲۵ درجه سلسیوس، مقدار ۸ میلی مول  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، مقدار ۰/۵ گرم بر لیتر Ce-Fe-RGO و مقدار سولفامتازین ۲۰ mg/L بود (۳۱).

Xu و همکاران در سال ۲۰۱۵ به بررسی کاربردهای زیست محیطی گرافن / کبالت مغناطیسی به عنوان یک فعال‌ساز پراکسی مونوسولفات در تجزیه دی‌متیل فتالات پرداختند. نتایج نشان‌دهنده راندمان بالای فرآیند در تجزیه دی‌متیل فتالات بود (۳۲).

Yan و همکاران نیز در سال ۲۰۱۶ مطالعه‌ای را با عنوان تجزیه تری کلرواتیلن توسط پرسولفات فعال شده با اکسید گرافن احیا شده که با نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده بود، انجام دادند. راندمان تجزیه تری کلرواتیلن (۰/۱۵ میلی مول در لیتر) در این تحقیق در مدت زمان ۵ دقیقه در حضور ۶/۹۴ g/L از ترکیب  $\text{nFe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$  و غلظت پرسولفات ۳ میلی مول در لیتر معادل ۹۸/۶ درصد بود (۳۳).

Guo و همکاران در سال ۲۰۱۳ به بررسی تجزیه آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین با استفاده از فرآیند هموزن  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  پرداختند. متغیرهای مورد بررسی در این تحقیق شامل دوز کاتالیست،  $\text{pH}$ ، دوز پراکسی مونوسولفات و دما بودند. نتایج این تحقیق نشان داد که تحت شرایط بهینه دوز پراکسی مونوسولفات ۰/۱۱ مول در لیتر، دوز کاتالیست ۰/۰۶ گرم،  $\text{pH}=6$  و دمای واکنش ۶۰ درجه سلسیوس، راندمان حذف COD به ۹۱/۰۱ درصد رسید (۳۴). اکثر این تحقیقات، عمدتاً روی روش های سنتز و مشخصات فیزیکی و شیمیایی تمرکز کرده‌اند و اطلاعات کم‌تری در مورد عملکرد کاتالیستی، اثرات سودمند و مکانیسم های واکنش استفاده از این کاتالیست‌ها در دست است (۳۲). با توجه به توانمندی‌های فراوان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته کاتالیستی در

آب و فاضلاب پراکسی مونوسولفات فعال شده توسط کبالت به عنوان یک تکنیک موثر برای تولید رادیکال‌های سولفات، تجزیه و از بین بردن ترکیبات آلی مقاوم شناخته شده است (۲۴). مکانیسم این فرآیند اصولاً طبق معادلات ۱ و ۲ بر اساس تولید رادیکال‌های اکسید کننده قوی سولفات و هیدروکسیل می‌باشد (۲۵).



مقایسه بین چندین فلز انتقالی (Co, Fe, Cu and Mn) نشان می‌دهد که کبالت ۲ ظرفیتی بیش‌ترین راندمان کاتالیستی را برای فعال‌سازی پراکسی مونوسولفات دارد (۲۶). هم‌چنین از دیگر مزایای استفاده از کبالت در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، کارایی آن در محدوده وسیعی از  $\text{pH}$ ، به ویژه  $\text{pH}$  خنثی می‌باشد. این موضوع از چند وجه حائز اهمیت است از جمله این که پساب‌های ناشی از صنایع داروسازی و بیمارستانی که به محیط زیست وارد می‌شوند غالباً دارای  $\text{pH}$  طبیعی می‌باشند و هم‌چنین فرآیندی که بتواند در  $\text{pH}$  طبیعی قابلیت کاربرد داشته باشد از نظر کاربردی مناسب‌تر است زیرا نیاز به تعدیل  $\text{pH}$  پساب برای دفع در محیط زیست ندارد (۲۷). به هر حال معضل اصلی استفاده از فلزات برای کاربردهای زیست محیطی بازبایی کاتالیزورها از آب می‌باشد. یکی از راه‌حل‌های این مشکل مغناطیسی کردن کبالت می‌باشد که با آهن و تولید ترکیب  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  می‌توان این کار را انجام داد (۲۹، ۲۸).

Deng و همکاران در سال ۲۰۱۷ به سنتز و بررسی نانو کامپوزیت‌های مزوپور (ordered mesoporous carbon)  $\text{CoFeO}_4/\text{OMC}$  در فعال‌سازی PMS با هدف حذف رودامین B از محلول‌های آبی با فرآیند شبه فتون پرداختند. آن‌ها در این مطالعه به این نتیجه رسیدند که نانو کامپوزیت‌های  $\text{CoFeO}_4/\text{OMC}$  فعالیت کاتالیستی بسیار مطلوبی در فعال‌سازی PMS و حذف رنگ رودامین B دارند، به طوری که در شرایط بهینه در مدت زمان ۶۰ دقیقه رنگ زدایی کامل را انجام می‌دهند (۳۰).

حذف و کنترل آلودگی های محیطی و تصفیه و جلوگیری از انتشار آن ها می توان آن را به عنوان یک تکنولوژی و ابزاری موثر برای دستیابی به توسعه پایدار در نظر گرفت. تاکنون تحقیقی در رابطه با استفاده از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته G-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PMS در حذف آنتی بیوتیک ها صورت نگرفته است. در این راستا هدف از انجام این مطالعه ارزیابی فرآیند پرسولفات فعال شده با نانوکاتالیست گرافن- کبالت مغناطیسی در حذف ترکیب مقاوم آموکسی سیلین از محلول های آبی با بررسی متغیرهایی هم چون دز پراکسی مونوسولفات، pH، مدت زمان واکنش، غلظت کاتالیزور و غلظت اولیه آلاینده بوده است.

## مواد و روش ها

در این مطالعه تجربی مواد شیمیایی مورد نیاز برای ساخت کاتالیست G-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> شامل نترات آهن ۹ آبه (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)، نترات کبالت ۶ آبه (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) و هیدرات هیدرازین ۵۰ درصد (H<sub>2</sub>O-NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>N) از نمایندگی شرکت مرک (Merck) (کشور آلمان) در شهر تهران تهیه شد. پودر آموکسی سیلین (فرمول شیمیایی: C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub>) با وزن ملکولی ۳۶۵/۴۱ گرم بر مول و با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد از شرکت Sigma-Aldrich (آمریکا) و متانول (HPLC grade) و دیگر مواد شیمیایی مصرفی با درجه خلوص آزمایشگاهی از نمایندگی شرکت مرک (Merck) در شهر تهران تهیه شد. ورقه های گرافیت نیز از شرکت نانوبازار در شهر تهران خریداری شد. به منظور ساخت کاتالیست گرافن- کبالت مغناطیسی ابتدا اکسید گرافن (GO) از ورقه های گرافیت بر اساس روش اصلاح شده HUMMER ساخته شد (۳۲). سپس از روش زیر برای سنتز نانوکاتالیست G-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با تقریباً ۲۰ درصد گرافن (W/W) استفاده شد: ۰/۳ گرم اکسید گرافن در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۴ ساعت توسط دستگاه اولتراسونیک (مدل Bandoelin DT 156)

یکنواخت گردید و سپس به مدت ۲ ساعت جهت دستیابی به یک مخلوط پایدار و هموژن با استفاده از یک هم زن مغناطیسی، اختلاط ادامه یافت. این محلول به یک بالن ژوژه ۵۰۰ mL انتقال داده شد و سپس ۲۰ mL آب مقطر به آن اضافه شد و در مرحله بعد ۲۰ mL محلول حاوی ترکیب های فلزی نترات آهن ۹ آبه (۰/۰۰۵ مول) و نترات کبالت ۶ آبه (۰/۰۲۵ مول) به صورت قطره ای طی ۱۰ دقیقه در دمای اتاق به محلول حاوی اکسید گرافن در حین اختلاط اضافه گردید.

سپس pH محلول با NaOH، بالای ۱۲ تنظیم شد و به مدت ۲ ساعت در حمام آب ۸۰ درصد اختلاط یافت. سپس ۸ mL هیدرات هیدرازین به صورت تدریجی برای احیاء اکسید گرافن به گرافن، به محلول اضافه شد. در مرحله بعدی محلول سیاه رنگ به دست آمده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ ساعت با استفاده از یک هم زن مغناطیسی با ۳۰۰ دور در دقیقه اختلاط یافت. بعد از فرآیند خنک سازی، فاز جامد با سانتریفیوژ از محلول جدا گردید و سپس با آب مقطر و اتانول مورد شستشو قرار گرفت (۳×۱۰۰ mL). سرانجام محصول باقیمانده در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در کوره خلاء به مدت ۲۴ ساعت خشک شد (۳۲). پس از آماده شدن G-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> جهت تعیین مشخصات فیزیکی شیمیایی و تعیین فاز، از دستگاه تفرق اشعه X (XRD) مدل (Quantachrome NOVA, 2000) و دستگاه طیف سنجی پراکنش انرژی (EDS) مدل (PHILIPS- 30XL) و جهت تعیین مورفولوژی آن از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل S360,Mv2300 و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل EM 280 استفاده شد.

### روش انجام آزمایش

مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی- آزمایشگاهی بوده که در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران در یک راکتور ناپیوسته با حجم ۲۵۰ میلی لیتر از جنس پلکسی گلاس

سنجش شد. مقدار آموکسی سیلین تجزیه شده توسط فرآیند الکتروفتون به صورت بازدهی تخریب (درصد) از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$X = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{معادله ۳}$$

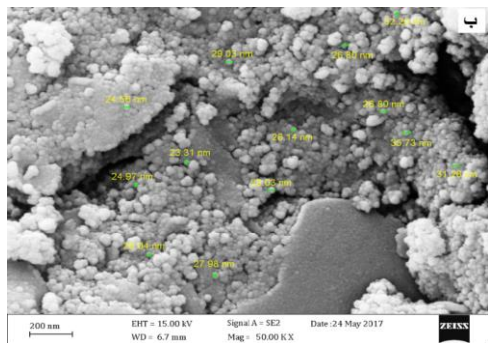
در این معادله  $X$  میزان تجزیه،  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت اولیه و نهایی دارو (mg/l) می باشد. به منظور تعیین میزان معدنی سازی ترکیب آموکسی سیلین توسط فرآیند مورد مطالعه مقدار کاهش COD و TOC محلول به عنوان دو شاخص مورد ارزیابی قرار گرفتند. غلظت COD با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر DR5000 (HACH Langhe Company, USA)، با رنگ سنجی اندازه گیری شد. مقدار کل کربن آلی (TOC) با مولتی آنالایزر 3100 TOC/TN (Corporation Analytic Jena AG) اندازه گیری شد. تمام نمونه ها با استفاده از معرف های تمیز کننده آزمایشگاهی ( $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$ ،  $0.1 \text{ M KHPO}_4$ ،  $0.1 \text{ M KI}$  و  $0.5 \text{ M NaOH}$ ) برای به دست آوردن مقدار دقیق TOC قبل از آنالیز TOC تصفیه شدند. به منظور آنالیز داده ها از نرم افزار SPSS 21 و برای رسم نمودارها از نرم افزار 7 PRISM استفاده شد. روش Repeated Measured ANOVA برای آنالیز داده ها مورد استفاده قرار گرفت. به منظور آنالیز دو به دوی داده ها و انتخاب بهترین بهینه متغیرها نیز از آزمون های تعقیبی (Posthoc) استفاده شد.

## یافته ها

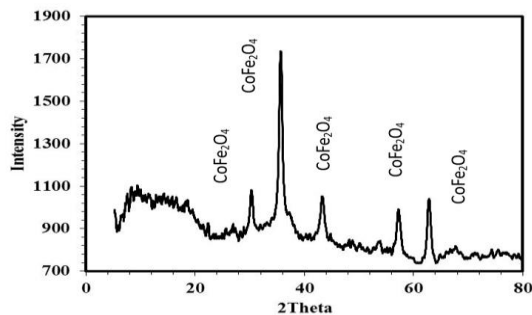
مشخصات نانوکاتالیست گرافن-کبالت مغناطیسی مشخصات نانوذرات مغناطیسی مورد استفاده در این پژوهش توسط دستگاه های SEM، SEM-EDX و TEM، XRD مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در تصاویر شماره ۱ تا ۴ نشان داده شده است. طبق این تصاویر بیش ترین درصد این ترکیبات را  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  به همراه کبالت تشکیل داده و نانوکاتالیست گرافن - کبالت مغناطیسی ( $\text{G-CoFe}_2\text{O}_4$ ) دارای اندازه بین ۲۰-۴۰ nm می باشد.

انجام گرفت. تعداد نمونه ها با استفاده از روش یک فاکتور در هر زمان و با سه بار تکرار ۹۳ نمونه تعیین شد. در هر مرحله از آزمایش، محلول مورد نظر حاوی غلظت مورد نظر آلاینده در شرایط مختلف متغیرهای طراحی شده، در راکتور تزریق شد که به شرح زیر می باشد:

ابتدا مقادیر از پیش تعیین شده ای از کاتالیست داخل بشری انتقال یافت و با آب مقطر به حجم ۱۰۰ mL رسید و سپس به مدت ۳۰ دقیقه در معرض اولتراسونیک قرار گرفت. در مرحله بعدی مقادیر مشخصی از آموکسی سیلین و پراکسی مونوسولفات در حجم ۱۵۰ میلی لیتر به محلول قبلی اضافه شد. بعد از اتمام هر آزمایش ۳ mL از محلول برداشت شد و به دو قسمت مساوی تقسیم گردید. قسمت اول بلافاصله با ۱ mL متانول به عنوان نابود کننده رادیکال ها مخلوط شد (در اندازه گیری TOC از  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  برای نابود کردن رادیکال ها استفاده شد) (۳۲). بعد از جداسازی مغناطیسی کاتالیست با استفاده از یک آهن ربا با شدت مغناطیسی ۱/۳ T، سوپرناتانت حاصله با فیلترهای سرنگی (۰/۲ میکرومتری) فیلتر گردید. در طول انجام آزمایشات، pH محلول با استفاده از اسید سولفوریک (۰/۱ مولار) و هیدروکسید سدیم (۰/۱ مولار) تنظیم شد. برای اندازه گیری غلظت نمونه ها بعد از تجزیه آموکسی سیلین از دستگاه HPLC (CE4200-cecil, England) استفاده گردید. ستون  $\text{C}_{18}$  ( $200 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$ ) برای جداسازی آموکسی سیلین در دمای ۳۰ درجه سلسیوس مورد استفاده قرار گرفت. در این فرآیند حجم تزریقی نمونه ۲۰  $\mu\text{L}$  بوده و یک دتکتور UV در طول موج ۲۳۵ nm جهت شناسایی پیک آموکسی سیلین مورد استفاده قرار گرفت. غلظت آموکسی سیلین باقیمانده با مخلوطی از فاز متحرک متانول و آب دیونیزه با نرخ جریان ۳ mL/min در سه مرحله الف) ۰ تا ۱ دقیقه: ۱۰ درصد متانول و ۹۰ درصد آب دیونیزه، ب) ۱ تا ۱۱ دقیقه: ۷۵ درصد متانول و ۲۵ درصد آب دیونیزه و ج) ۱۱ تا ۱۳ دقیقه: ۱۰ درصد متانول و ۹۰ درصد آب دیونیزه



تصویر شماره ۴: تصاویر SEM مربوط به نانو کاتالیست گرافن- کبالت مغناطیسی شده (G-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)



تصویر شماره ۱: تصویر XRD مربوط به نانو کاتالیست گرافن- کبالت مغناطیسی شده (G-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

#### تاثیر زمان واکنش بر کارایی فرآیند

در اولین مرحله تاثیر زمان واکنش بر میزان حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در نمودار شماره ۱ نشان داده شده است. همان گونه که در نمودار نیز مشخص است با افزایش زمان میزان راندمان حذف آموکسی سیلین افزایش یافته است.

#### تاثیر pH بر کارایی فرآیند

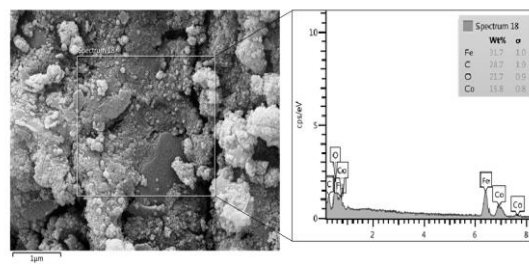
بررسی تاثیر تغییرات پارامتر pH در فرآیند در محدوده ۳ تا ۹ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان دهنده افزایش راندمان حذف آموکسی سیلین تا pH = ۶ و سپس کاهش راندمان تا pH = ۹ بود.

#### تاثیر دوز کاتالیست بر کارایی فرآیند

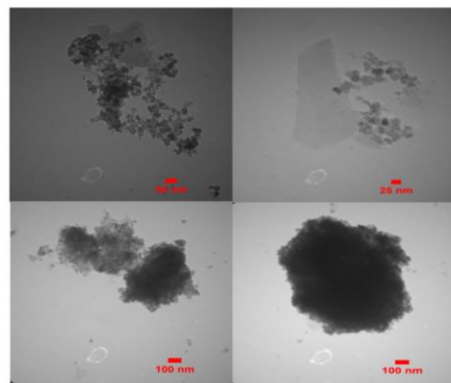
در این مرحله دوز کاتالیست G-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> همان طور که در نمودار شماره ۳ پیداست مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان دهنده افزایش راندمان حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین تا دوز ۰/۷۵ g/L بود.

#### تاثیر غلظت PMS بر کارایی فرآیند

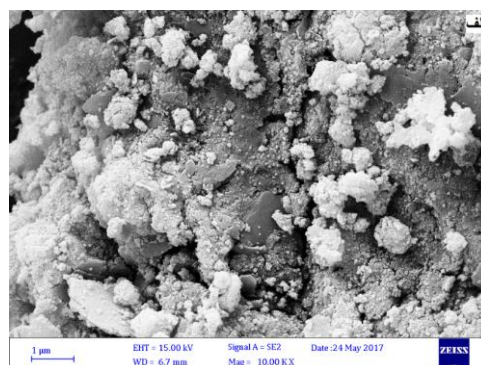
تاثیر غلظت PMS نیز در فرآیند مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است. همان طور که در این نمودار نشان داده شده است راندمان حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین تا ۴ mM افزایش یافت و سپس روند کاهشی داشت.



تصویر شماره ۲: تصاویر SEM-EDX مربوط به نانو کاتالیست گرافن- کبالت مغناطیسی شده (G-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)



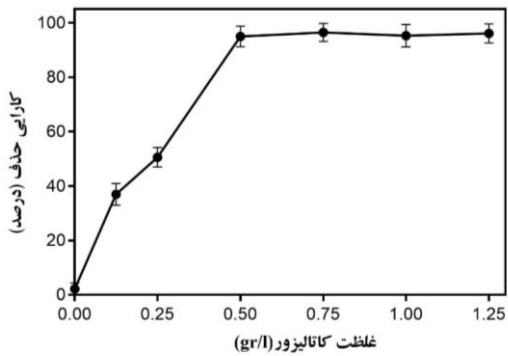
تصویر شماره ۳: تصاویر TEM مربوط به نانو کاتالیست گرافن- کبالت مغناطیسی شده (G-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)



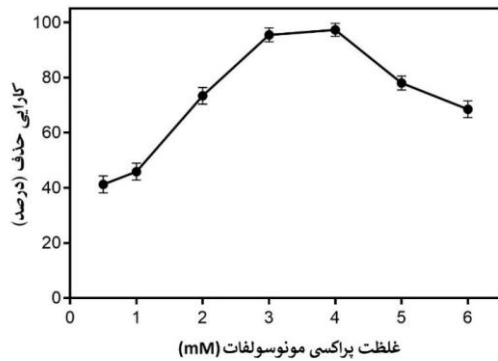


## تاثیر غلظت اولیه بر کارایی فرآیند

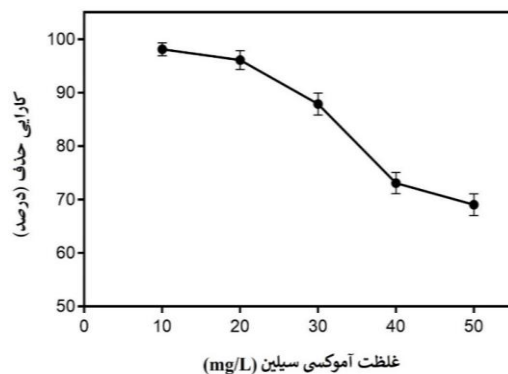
اثر غلظت اولیه آنتی بیوتیک آموکسی سیلین در فرآیند در بازه های ۱۰ تا ۵۰ میلی گرم مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در نمودار شماره ۵ نیز نشان داده شده است با افزایش غلظت آنتی بیوتیک راندمان حذف فرآیند کاهش می یابد.



نمودار شماره ۳: تاثیر غلظت کاتالیزور  $G-CoFe_2O_4$  در فرآیند (غلظت اولیه آنتی بیوتیک آموکسی سیلین ۲۰ mg/L، زمان واکنش ۶۰ دقیقه، غلظت  $PMS = 3$  mM،  $pH = 6$ )



نمودار شماره ۴: تاثیر غلظت  $PMS$  در فرآیند (غلظت اولیه آنتی بیوتیک آموکسی سیلین ۲۰ mg/L، زمان واکنش ۶۰ دقیقه، غلظت کاتالیزور  $G-CoFe_2O_4 = 0.5$  g/L،  $pH = 6$ )

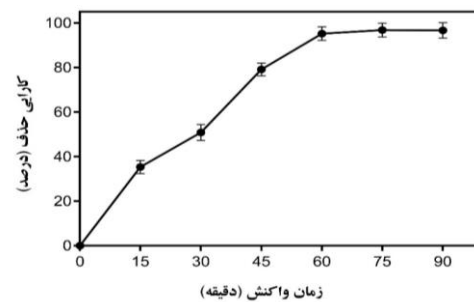


نمودار شماره ۵: تاثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک آموکسی سیلین در فرآیند (غلظت  $PMS = 3$  mM، زمان واکنش ۶۰ دقیقه، غلظت کاتالیزور  $G-CoFe_2O_4 = 0.5$  g/L،  $pH = 6$ )

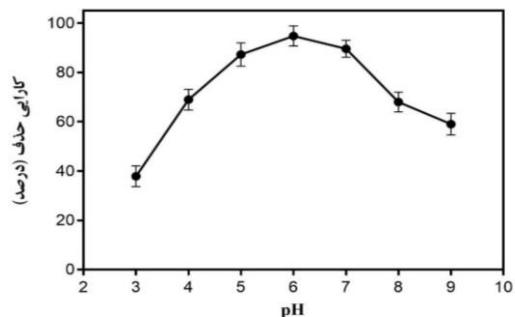
اثر فرآیند  $G-CoFe_2O_4/PMS$  در حذف  $TOC$  و  $COD$ 

در شرایط بهینه

اثر فرآیند  $G-CoFe_2O_4/PMS$  روی حذف  $COD$  و  $TOC$  در شرایط بهینه به دست آمده از آزمایشات در هشت زمان ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۰۵ و ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت که در نمودار شماره ۶ نشان داده شده است.

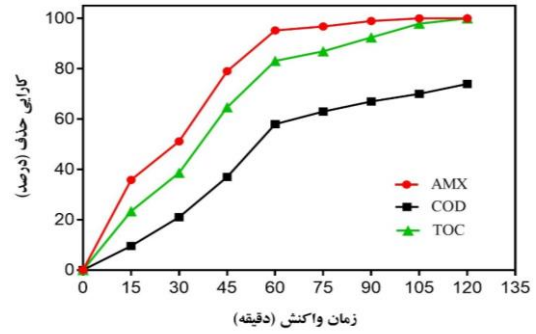


نمودار شماره ۱: تاثیر پارامتر زمان واکنش در فرآیند (غلظت اولیه آنتی بیوتیک آموکسی سیلین ۲۰ mg/L،  $pH = 6$ ، غلظت  $PMS = 3$  mM،  $G-CoFe_2O_4 = 0.5$  g/L)



نمودار شماره ۲: تاثیر پارامتر  $pH$  در فرآیند (غلظت اولیه آنتی بیوتیک آموکسی سیلین ۲۰ mg/L، زمان واکنش ۶۰ دقیقه، غلظت  $PMS = 3$  mM، غلظت کاتالیزور  $G-CoFe_2O_4 = 0.5$  g/L)





نمودار شماره ۶: راندمان حذف COD، TOC و آموکسی سیلین در شرایط بهینه (غلظت اولیه آنتی بیوتیک آموکسی سیلین ۲۰ mg/L COD اولیه ۱۱۰ mg/L و TOC اولیه ۱۰ mg/L کربن)، غلظت PMS = ۳ mM، زمان واکنش ۶۰ دقیقه، غلظت کاتالیزور ۰/۵ g/L G-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، pH = ۶

## بحث

در این تحقیق به بررسی یکی از روش‌های نوین اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر تولید رادیکال‌های سولفات (SR-AOPs) پرداخته شد. امروزه این فرآیندها به دلیل سازگاری و توانایی بالا در تصفیه محلول‌های آبی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. استفاده از فرآیند G-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PMS به منظور حذف آلاینده‌های مقاوم نسبت به سایر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فرآیند جدیدی محسوب می‌شود (۳۵).

### بررسی مشخصات نانوکاتالیست G-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

ساختار شیمیایی نانوکاتالیست در درک فرآیند فعال‌سازی بسیار مهم بوده، به طوری که ظرفیت فعال‌سازی پراکسی مونوسولفات توسط نانوکاتالیست متاثر از این ساختار می‌باشد. آنالیز XRD (تصویر شماره ۱) در مورد نانوکاتالیست گرافن-کبالت مغناطیسی شده (G-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) نشان می‌دهد که الگوی فازها بیش‌تر در ۵۷/۰۷°، ۳۵/۵۱°، ۳۰/۱۶°، ۴۳/۱۳° و ۶۲/۶۴° ۲θ اتفاق افتاده و نشان‌دهنده وجود ساختار اسپینل مکعبی فریت کبالت می‌باشد (۳۶). با این حال، پیک‌های G-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> پهن‌تر بوده که این نشان‌دهنده ابعاد کوچک‌تر بلورهای G-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> سنتز شده است. علاوه بر این طبق تصویر XRD بیش‌ترین درصد این ترکیبات

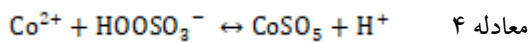
را Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و کبالت تشکیل داده است. این نتایج، با نتایج مطالعه Xu و همکاران که در مورد کاربرد محیطی نانوکاتالیست گرافن کبالت مغناطیسی شده جهت فعال‌سازی پراکسی مونوسولفات تحقیق نمودند، مطابقت می‌کند. آن‌ها با آنالیز پراکنش X-RAY نانوکاتالیست، فازهای ۳۰/۱°، ۳۵/۴°، ۵۷/۲° و ۶۲/۷° مشاهده نمودند و گزارش نمودند نانوکاتالیست مورد بررسی به صورت آزمایشگاهی به طور مناسب درست شده است (۳۲).

در مقایسه با مطالعات قبلی، تصاویر TEM و SEM نانوکاتالیست گرافن-کبالت مغناطیسی (تصاویر شماره ۲ و ۳) نشان می‌دهند که CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به خوبی روی ورق‌های گرافن (به عنوان پشتیبان) پراکنده شده‌اند. علاوه بر این درون نانوکاتالیست مقدار مشخصی از فضای خالی نیز در صفحات گرافن مشاهده شده است. با توجه به نتایج مشترک SEM و TEM می‌توان نتیجه گرفت که CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> در ورق‌های گرافن به طور مناسبی اندود شده است. این نتایج با نتایج مطالعات Xu و همکاران و Yao و همکاران مطابقت می‌کند (۳۲، ۳۷).

### تاثیر زمان واکنش بر کارایی فرآیند

تقریباً در بسیاری از مطالعات، پارامتر زمان جزء پارامترهای اصلی و مهم بوده است و با انتخاب نقطه بهینه زمان تماس، علاوه بر تاثیر روی هزینه‌های مورد نیاز، روی سایر پارامترهای راهبردی نیز تاثیرگذار خواهد بود. همان‌طور که در نمودار شماره ۱ نیز نشان داده شده است، مشاهده می‌شود که با افزایش زمان واکنش از ۱۵ تا ۹۰ دقیقه، بازده حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین نیز از ۳۵/۸۱ درصد به ۹۸/۹۷ درصد افزایش یافته است. رابطه بین زمان و راندمان حذف در سطح معنی‌داری ۰/۰۱ < p دارای ضریب همبستگی پیرسون ۰/۸۹ است که می‌تواند تاییدکننده این قضیه باشد که با افزایش زمان واکنش راندمان حذف افزایش یافته است. اما با افزایش هر چه بیش‌تر زمان واکنش از ۶۰ تا ۷۵ دقیقه و ۷۵ تا ۹۰ دقیقه، بازده حذف با شیب کم‌تری

سیستم در pH های ۴ تا ۷ تفاوت زیادی با یکدیگر ندارند ولی در pH های زیر ۴ و بالای ۷ راندمان سیستم کاهش می‌یابد. علت کاهش راندمان در pH خیلی اسیدی، عدم فعال‌سازی موثر پراکسی مونوسولفات طبق معادله ۴ می‌باشد (۴۰).



علت کاهش راندمان حذف آموکسی سیلین در pH های قلیایی ( $\text{pH} < 7$ ) نیز واکنش رادیکال آزاد سولفات با یون هیدروکسیل و تولید یون سولفات رادیکال آزاد هیدروکسیل می‌باشد که در ادامه رادیکال آزاد هیدروکسیل به سرعت به رادیکال آزاد اکسیژن تبدیل می‌شود که در مقایسه با رادیکال آزاد سولفات بسیار ضعیف‌تر می‌باشد (۴۱). در تحقیقی که Xu و همکاران در سال ۲۰۱۵ در خصوص حذف دی‌متیل فتالات با استفاده از فرآیند گرافن-کبالت مغناطیسی با فعال‌سازی پراکسی مونوسولفات انجام دادند به این نتیجه رسیدند که عملکرد بهینه این فرآیند در گستره pH های مورد آزمایش (۲ تا ۹/۴۵) در محدوده pH های ۴ تا ۸/۳۵ به دست آمد (۳۲). در تحقیق دیگری که توسط Gong و همکاران با بررسی فرآیند Fe-Co/PMS در حذف رنگ رودامین B صورت گرفته است نیز در محدوده pH ۱ تا ۱۱، بهترین عملکرد فرآیند در  $\text{pH} = 7$  به دست آمد (۴۲). علت تفاوت در مقادیر pH بهینه مطالعه حاضر ( $\text{pH} = 6$ ) با مطالعات Xu و همکاران (۳۲) ( $\text{pH} = 8/35$ ) و Gong و همکاران (۴۲) ( $\text{pH} = 7$ ) ممکن است در نوع آلاینده و نوع فرآیند مورد مطالعه باشد.

#### تاثیر دوز کاتالیست بر کارایی فرآیند

یکی دیگر از پارامترهای مهم در فرآیند  $\text{G/CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$  غلظت کاتالیست می‌باشد که نقش قابل توجهی در حذف آموکسی سیلین ایفا می‌کند. همانطور که از نمودار شماره ۳ نیز پیداست، راندمان حذف آموکسی سیلین تا غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر از

افزایش می‌یابد ( $p = 0/8$ ) به طوری که تفاوت بازده حذف از ۶۰ تا ۹۰ دقیقه تنها ۲/۲ درصد می‌باشد. در واقع برای هر فرآیند در حذف آلاینده، یک زمان واکنش بهینه و ایده‌آل وجود دارد که مرز اقتصادی بودن فرآیند را تعیین می‌کند، لذا در این مطالعه زمان واکنش ۶۰ دقیقه به‌عنوان بهینه‌ترین زمان واکنش انتخاب شد. در مطالعه‌ای که توسط Guo و همکاران توسط فرآیند اکسیداسیون پیشرفته  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  روی حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین صورت گرفت، نشان داد که با افزایش زمان واکنش، بازده حذف COD افزایش می‌یابد (۳۴).

در مطالعه Guo و همکاران (۳۴) زمان بهینه ۴۵ دقیقه به دست آمد که در مقایسه با مطالعه حاضر ۱۵ دقیقه کم‌تر است. علت این کاهش در زمان بهینه ممکن است به دلیل همگن بودن کاتالیست  $\text{Co}_3\text{O}_4$  در محلول فرآیند باشد. در مطالعه حاضر کاتالیست روی گرافن کوب شده و فرآیند هتروژن می‌باشد. در سیستم‌های هتروژن میزان فعال‌سازی PMS کم‌تر از سیستم‌های هموژن می‌باشد چون میزان برخورد کاتالیست و پراکسی مونوسولفات در سیستم‌های هموژن بیشتر است. اما از معایب عمده سیستم‌های هموژن که کاربرد آنها را در عمل محدود کرده است جداسازی کبالت از محلول و در نهایت اثرات مضر کبالت در محیط زیست می‌باشد (۳۸).

#### تاثیر pH بر کارایی فرآیند

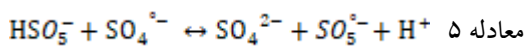
پارامتر pH یکی از مهم‌ترین پارامترهای اثرگذار در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد. برخلاف محدودیت‌های فرآیند فتون و الکتروفنتون که فقط در pH های اسیدی راندمان خوبی دارند، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته که بر پایه Co/PMS می‌باشند در pH های خنثی و قلیایی عملکرد بهتری دارد (۳۹). همان‌طور که در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است، بهترین راندمان فرآیند در حذف آموکسی سیلین در  $\text{pH} = 6$  ( $p = 0/02$ ) اتفاق افتاده است. با این وجود عملکرد بهینه

کاتالیست افزایش می یابد ( $p=0/03$ ) و از ۰/۵ تا ۱/۲۵ گرم بر لیتر تفاوت چشمگیری ( $p=0/77$ ) نداشت. در تحقیقی که سنتز و بررسی نانو کامپوزیت های مزوپور CoFeO<sub>4</sub>/OMC در فعال سازی پراکسی مونوسولفات با هدف حذف استامینوفن از محلول های آبی با فرآیند شبه فنتون، توسط Tan و همکاران صورت گرفت، نیز تقریباً نتایج مشابهی به دست آمد. بدین صورت که با افزایش دوزاژ کاتالیست، راندمان حذف استامینوفن نیز افزایش یافت که دلیل آن افزایش سایت های فعال در دسترس برای تجزیه PMS و تولید بیش تر رادیکال های آزاد سولفات می باشد (۴۳). علاوه بر این، هنگامی که غلظت کاتالیست صفر در نظر گرفته شد، راندمان حذف AMX بسیار پایین و در حدود ۰/۱ تا ۴/۵ درصد به دست آمد. این نتایج نشان دهنده تاثیر بسیار ناچیز پراکسی مونوسولفات به تنهایی در حذف آموکسی سیلین دارد و اهمیت کاتالیست در فعال سازی PMS و تولید رادیکال آزاد سولفات را نشان می دهد.

#### تاثیر غلظت PMS بر کارایی فرآیند

از دیگر فاکتورهای حائز اهمیت در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته G/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PMS، تاثیر غلظت پراکسی مونوسولفات می باشد. همان طور که در نمودار شماره ۴ نیز مشاهده می شود، راندمان حذف آموکسی سیلین در این فرآیند تا غلظت ۴ میلی مول در لیتر از PMS در حال افزایش است ( $p=0/01$ ) و سپس کاهش می یابد. از آن جا که راندمان حذف آموکسی سیلین در غلظت های ۳ و ۴ میلی مول در لیتر از PMS به ترتیب ۹۶/۰۲ و ۹۸/۱۸ درصد بود و تفاوت چشمگیری در راندمان حذف ایجاد نشد ( $p=0/89$ )، غلظت ۳ میلی مول در لیتر PMS به عنوان دوز بهینه انتخاب شد. از آن جا که تجزیه آموکسی سیلین با غلظت رادیکال های آزاد سولفات ناشی از فعال سازی PMS رابطه مستقیمی دارد، این انتظار وجود دارد که با افزایش غلظت PMS، تجزیه آموکسی سیلین نیز افزایش یابد. علت افزایش

راندمان حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین از غلظت های ۰/۵ تا ۴ میلی مول از PMS نیز همین است (۳۴). Yao و همکاران در تحقیق خود که بررسی تجزیه فنل با استفاده از فرآیند G/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PMS بود، به نتایج مشابهی دست یافتند به طوری که با افزایش دوز PMS از ۰/۰۵ به ۰/۳ گرم در لیتر راندمان حذف فنل افزایش می یافت (۴۴). از طرفی بر اساس معادله ۵ مقادیر زیاد PMS نیز به عنوان یک عامل نابود کننده رادیکال های سولفات عمل می کنند (۲۴).



با این که در واکنش PMS با رادیکال آزاد سولفات (در غلظت های بالای PMS) رادیکال آزاد SO<sub>5</sub> تولید می شود، باز هم راندمان به میزان زیادی کاهش می یابد که علت آن قدرت اکسید کنندگی پایین رادیکال SO<sub>5</sub> نسبت به رادیکال سولفات (پتانسیل اکسیداسیون ۱/۱ در مقابل ۲/۵-۳/۱) می باشد (۴۵). به عبارت دیگر استفاده از PMS در غلظت های بالا می تواند به عنوان یک عامل محدود کننده در فرآیندهای مبتنی بر تولید رادیکال سولفات باشد (۴۶). Gong و همکاران در تحقیقات خود به فعال سازی هتروژنی PMS با هیبرید کبالت/آهن با هدف تجزیه رنگ رودامین B پرداختند و به نتایج مشابهی دست یافتند، به طوری که با افزایش دوز PMS از ۰/۱۵ تا ۱ گرم بر لیتر راندمان حذف افزایش داشته، در دوزهای ۱ تا ۱/۵ گرم بر لیتر تغییر چندانی در راندمان حذف ایجاد نشده و در دوزهای بالاتر از ۱/۵ گرم بر لیتر از PMS راندمان حذف کاهش داشته است (۴۲).

#### تاثیر غلظت اولیه بر کارایی فرآیند

یکی دیگر از پارامترهای در نظر گرفته شده در حذف آموکسی سیلین با استفاده از فرآیند گرافن-کبالت مغناطیسی به عنوان فعال ساز پراکسی مونو سولفات، غلظت آموکسی سیلین است. نتایج آزمایشات انجام گرفته تحت شرایط تجربی همان طور که در

نمودار شماره ۵ نشان داده شده است، نشان می‌دهد که با افزایش غلظت آموکسی سیلین از ۱۰ تا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، راندمان فرآیند از ۹۹/۰۷ تا ۶۹/۰۵ درصد کاهش می‌یابد ( $p=0/15$ ). با افزایش غلظت آلاینده بازده حذف کاهش می‌یابد زیرا با ثابت بودن پارامترهایی مثل غلظت پراکسی مونوسولفات و کاتالیست  $G/CoFe_2O_4$ ، مقدار ثابتی رادیکال آزاد سولفات در محیط تولید می‌شود و این مقدار رادیکال آزاد سولفات تولیدی، قادر به حذف مقدار مشخصی از ملکول‌های آموکسی سیلین می‌باشند. علاوه بر این در غلظت‌های بالاتر آموکسی سیلین، محصولات واسطه بیش تری تولید می‌شود که در واکنش با رادیکال‌های آزاد تولید شده به رقابت با آموکسی سیلین می‌پردازند (۴۷). بنابراین می‌توان این طور نتیجه گرفت که برای غلظت‌های بالاتر آلاینده زمان واکنش بیش تری لازم است. در تحقیقی که Yao و همکاران به بررسی فعال‌سازی PMS با کاتالیست  $G/Co_3O_4$  در تجزیه فنل پرداخته بودند، به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت اولیه فنل راندمان حذف کاهش می‌یابد و برای تجزیه غلظت‌های بالاتر فنل با مقادیر ثابتی از ترکیبات  $G/Co_3O_4$  و PMS به زمان بیش تری نیاز است (۴۴).

#### اثر فرآیند $G-CoFe_2O_4/PMS$ در حذف $TOC$ و $COD$ در شرایط بهینه

همان طور که در نمودار شماره ۶ نشان داده شده است، فرآیند  $G-CoFe_2O_4/PMS$  در شرایط بهینه و زمان ۶۰ دقیقه بازدهی بالایی در حذف آموکسی سیلین،  $TOC$  و  $COD$  به ترتیب ۹۹/۲۷، ۸۳/۱ و ۶۱/۱۱ درصد داشته است و نتایج قابل قبولی را برای استفاده از این فرآیند در حذف آموکسی سیلین از محلول‌های آبی به دست می‌دهد. با توجه به راندمان‌های حذف به دست آمده در حذف آموکسی سیلین،  $COD$  و  $TOC$ ، هم چون سایر مطالعات مشابه که از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته برای حذف آلاینده‌ها از

محلول‌های آبی استفاده کرده‌اند، برای حذف بیش تر آلاینده،  $COD$  و  $TOC$  به زمان بیش تری نیاز است (۴۸، ۴۳). به عنوان مثال در مطالعه Bonyadi و همکاران که از فرآیند اکسیداسیون آندی برای حذف رنگ اسید نارنجی ۱۰ استفاده کرده بودند در مدت زمان ۵۰ دقیقه راندمان حذف  $COD$  و  $TOC$  به ترتیب ۴۰ و ۲۸ درصد به دست آمد در حالی که با گذشت زمان ۱۰۰ دقیقه این راندمان‌ها به ترتیب به ۶۳ و ۶۰ درصد افزایش یافت (۴۹).

نانو کاتالیست  $G/CoFe_2O_4$  به طور موفقیت آمیزی طی چند مرحله سنتز شد و برای فعال سازی پراکسی مونوسولفات و تولید رادیکال‌های آزاد سولفات با هدف تجزیه آنتی بیوتیک آموکسی سیلین مورد استفاده قرار گرفت. شرایط بهینه پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق با استفاده از آزمایشات صورت گرفته در یک سیستم بسته تعیین گردید. نتایج کلی تحقیق نشان داد که نانو کاتالیست  $G/CoFe_2O_4$  سنتز شده در این تحقیق پتانسیل بسیار بالایی در فعال سازی ترکیب PMS داشته و به راحتی با اعمال جریان مغناطیسی از جریان مایع قابل جداسازی می‌باشد. بر اساس نتایج به دست آمده، شرایط بهینه برای غلظت PMS (اکسون) ۳ Mm، غلظت کاتالیست  $G/CoFe_2O_4$  ۰/۵ گرم بر لیتر،  $pH = 6$  و زمان ۶۰ دقیقه به دست آمد. تحت این شرایط بهینه، درصد حذف AMX، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) و کل کربن آلی (TOC) برای غلظت ۲۰ mg/L آموکسی سیلین به ترتیب ۹۹/۲۷، ۸۳/۱ و ۶۱/۱۱ درصد به دست آمد. با توجه به نتایج حاصل از این تحقیق و مطالعات مشابه می‌توان به این نتیجه رسید که روش هتروژن گرافن-کبالت مغناطیسی با فعال سازی پراکسی مونوسولفات ( $G-CoFe_2O_4/PMS$ ) یک روش موثر در حذف آلاینده‌های آلی خصوصاً آنتی بیوتیک‌ها می‌باشد و نسبت به روش‌های هموزن از قبیل  $Co/PMS$  و  $CoFe_2O_4/PMS$  یک روش دوستدار محیط زیست است، چون کبالت در محیط آزاد نمی‌شود.

## سپاسگزاری

مسئولین آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت تشکر و قدردانی نمایند.

نویسندگان مقاله بر خود لازم می دانند از معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ایران و هم چنین از

## References

- Richardson SD, Ternes TA. Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Anal Chem* 2011; 83(12): 4614-4648.
- Tran N, Drogui P, Nguyen L, Brar SK. Optimization of sono-electrochemical oxidation of ibuprofen in wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2015; 3(4): 2637-2646.
- Amraei B, Rezaei Kalantary R, Jonidi Jafari A, Gholami M. Efficiency of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  Bimetallic in Removing Amoxicillin from Aqueous Solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017; 27(147): 259-275.
- Samadi MT, Shokoohi R, Araghchian M, Tarlani Azar M. Amoxicillin Removal from Aquatic Solutions Using Multi-Walled Carbon Nanotubes. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(117): 103-115.
- Elmolla ES, Chaudhuri M. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination* 2010; 256(1-3): 43-47.
- Meng L-W, Li X-k, Wang K, Ma K-L, Zhang J. Influence of the amoxicillin concentration on organics removal and microbial community structure in an anaerobic EGSB reactor treating with antibiotic wastewater. *Chem Eng J* 2015; 274: 94-101.
- Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *J Environ Manage* 2011; 92(10): 2304-2347.
- Mohammadi A, Kazemipour M, Ranjbar H, Walker RB, Ansari M. Amoxicillin removal from aqueous media using multi-walled carbon nanotubes. *Fuller Nanotub Car N Journal* 2015; 23(2): 165-169.
- Githinji LJ, Musey MK, Ankumah RO. Evaluation of the fate of ciprofloxacin and amoxicillin in domestic wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution* 2011; 219(1-4): 191-201.
- Choi K-J, Son H-J, Kim S-H. Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic. *Sci Total Environ* 2007; 387(1): 247-256.
- Martins AC, Pezoti O, Cazetta AL, Bedin KC, Yamazaki DA, Bandoch GF, et al. Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: kinetic and equilibrium studies. *Chem Eng J* 2015; 260: 291-299.
- Koyuncu I, Arikan OA, Wiesner MR, Rice C. Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. *J Memb Sci* 2008; 309(1): 94-101.
- Nguyen T-T, Bui X-T, Luu V-P, Nguyen P-D, Guo W, Ngo H-H. Removal of antibiotics in sponge membrane bioreactors treating hospital wastewater: Comparison between hollow fiber and flat sheet membrane systems. *Bioresour Technol* 2017; 240: 42-49.
- de Souza Santos LV, Meireles AM, Lange LC. Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . *J Environ Manage* 2015; 154: 8-12.
- Maghsoudi Z, Bazrafshan E, Kord Mostafapour F, Tavasoli P, Balarak D. Landfill Leachate Treatment by Combined Processes of

- Chemical Coagulation, Ozonation, and Advanced Oxidation Using UV-activated Oxone. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017; 27(147): 339-357.
16. Mirzaei S, Farzadkia M, Jonidi Jafari A, Esrafil A. Removal of paraquat from aqueous solution using fenton and fenton-like processes. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017; 27(149): 151-166.
  17. Munter R. Advanced oxidation processes—current status and prospects. *Proc Estonian Acad Sci Chem* 2001; 50(2): 59-80.
  18. Fu Y, Chen H, Sun X, Wang X. Combination of cobalt ferrite and graphene: high-performance and recyclable visible-light photocatalysis. *Appl Catal B* 2012; 111-112: 280-287.
  19. Yao Y, Yang Z, Zhang D, Peng W, Sun H, Wang S. Magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene hybrids: facile synthesis, characterization, and catalytic properties. *Ind Eng Chem Res.* 2012; 51(17): 6044-6051.
  20. Huang C, Li C, Shi G. Graphene based catalysts. *Energy Environ Sci* 2012; 5(10): 8848-8868.
  21. Zhang H, Lv X, Li Y, Wang Y, Li J. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS nano* 2009;4(1):380-386.
  22. Zhang Y, Zhang N, Tang Z-R, Xu Y-J. Graphene transforms wide band gap ZnS to a visible light photocatalyst. The new role of graphene as a macromolecular photosensitizer. *Acs Nano* 2012; 6(11): 9777-9789.
  23. Xu T, Zhang L, Cheng H, Zhu Y. Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study. *Appl Catal B* 2011; 101(3): 382-387.
  24. Sun J, Li X, Feng J, Tian X. Oxone/Co<sub>2</sub><sup>+</sup> oxidation as an advanced oxidation process: comparison with traditional Fenton oxidation for treatment of landfill leachate. *Water Res* 2009; 43(17): 4363-4369.
  25. Shi P, Su R, Zhu S, Zhu M, Li D, Xu S. Supported cobalt oxide on graphene oxide: Highly efficient catalysts for the removal of Orange II from water. *J Hazard Mater* 2012; 229: 331-339.
  26. Anipsitakis GP, Dionysiou DD. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt. *Environ Sci Technol* 2003; 37(20): 4790-4797.
  27. Chen X, Chen J, Qiao X, Wang D, Cai X. Performance of nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/peroxymonosulfate system: kinetics and mechanism study using Acid Orange 7 as a model compound. *Appl Catal B* 2008; 80(1): 116-121.
  28. Das B, Choudhury B, Gomathi A, Manna AK, Pati S, Rao C. Interaction of inorganic nanoparticles with graphene. *Chem Phys Chem* 2011; 12(5): 937-943.
  29. Yang Q, Choi H, Al-Abed SR, Dionysiou DD. Iron-cobalt mixed oxide nanocatalysts: heterogeneous peroxymonosulfate activation, cobalt leaching, and ferromagnetic properties for environmental applications. *Appl Catal B* 2009; 88(3): 462-469.
  30. Deng J, Chen YJ, Lu YA, Ma XY, Feng SF, Gao N, et al. Synthesis of magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ordered mesoporous carbon nanocomposites and application in Fenton-like oxidation of rhodamine B. *Environ Sci Pollut Res Int* 2017; 24(16): 14396-14408
  31. Wan Z, Hu J, Wang J. Removal of sulfamethazine antibiotics using Ce Fe-graphene nanocomposite as catalyst by Fenton-like process. *J Environ Manage* 2016; 182: 284-291.
  32. Xu L, Chu W, Gan L. Environmental application of graphene-based CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as an

- activator of peroxymonosulfate for the degradation of a plasticizer. *Chem Eng J* 2015; 263: 435-443.
33. Yan J, Gao W, Dong M, Han L, Qian L, Nathanail CP, et al. Degradation of trichloroethylene by activated persulfate using a reduced graphene oxide supported magnetite nanoparticle. *Chem Eng J* 2016; 295: 309-316.
34. Guo W, Su S, Yi C, Ma Z. Degradation of antibiotics amoxicillin by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalyzed peroxymonosulfate system. *Environ Prog Sustain Energy* 2013; 32(2): 193-197.
35. Hu P, Long M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: a review on heterogeneous catalysts and applications. *Appl Catal B* 2016; 181: 103-117.
36. Li N, Zheng M, Chang X, Ji G, Lu H, Xue L, et al. Preparation of magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -functionalized graphene sheets via a facile hydrothermal method and their adsorption properties. *J Solid State Chem* 2011; 184(4): 953-958.
37. Li Y, Wu X, Li Z, Zhong S, Wang W, Wang A, et al. Fabrication of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -graphene nanocomposite and its application in the magnetic solid phase extraction of sulfonamides from milk samples. *Talanta* 2015; 144: 1279-1286.
38. Ghanbari F, Moradi M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants. *Chem Eng J* 2017; 310: 41-62.
39. Chan K, Chu W. Degradation of atrazine by cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate: different cobalt counteranions in homogenous process and cobalt oxide catalysts in photolytic heterogeneous process. *Water Res* 2009; 43(9): 2513-2521.
40. Antoniou MG, Armah A, Dionysiou DD. Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and  $e^-$  transfer mechanisms. *Appl Catal B* 2010; 96(3-4): 290-298.
41. Babuponnusami A, Muthukumar K. Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chem Eng J* 2012; 183: 1-9.
42. Gong C, Chen F, Yang Q, Luo K, Yao F, Wang S, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Fe-Co layered doubled hydroxide for efficient catalytic degradation of Rhoadmine B. *Chem Eng J* 2017; 321: 222-232.
43. Tan C, Gao N, Deng Y, Deng J, Zhou S, Li J, et al. Radical induced degradation of acetaminophen with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of peroxymonosulfate. *J Hazard Mater* 2014; 276: 452-460.
44. Yao Y, Yang Z, Sun H, Wang S. Hydrothermal synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -graphene for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for decomposition of phenol. *Ind Eng Chem Res* 2012; 51(46): 14958-1465.
45. Madhavan J, Maruthamuthu P, Murugesan S, Anandan S. Kinetic studies on visible light-assisted degradation of acid red 88 in presence of metal-ion coupled oxone reagent. *Appl Catal B* 2008; 83(1-2): 8-14.
46. Ling SK, Wang S, Peng Y. Oxidative degradation of dyes in water using  $\text{Co}_2^+/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Co}^{2+}$ /peroxymonosulfate. *J Hazard Mater* 2010; 178(1): 385-389.



47. Eslami A, Asadi A, Meserghani M, Bahrami H. Optimization of sonochemical degradation of amoxicillin by sulfate radicals in aqueous solution using response surface methodology (RSM). *J Mol Liq* 2016; 222: 739-744.
48. Bonyadinejad G, Khosravi M, Ebrahimi A, Nateghi R, Taghavi-Shahri SM, Mohammadi H. Sonoelectrochemical mineralization of perfluorooctanoic acid using Ti/PbO<sub>2</sub> anode assessed by response surface methodology. *J Environ Health Sci Eng* 2015; 13(1): 77.
49. Bonyadinejad G, Sarafraz M, Khosravi M, Ebrahimi A, Taghavi-Shahri SM, Nateghi R, et al. Electrochemical degradation of the Acid Orange 10 dye on a Ti/PbO<sub>2</sub> anode assessed by response surface methodology. *Korean J Chem Eng* 2016; 33(1): 189-196.