ORIGINAL ARTICLE

Performance of Graphene-based $CoFe_2O_4$ in Activation of peroxymonosulfate and Amoxicillin Removal from Aqueous Solutions

Elham Babayi Lashkariyani[1],
Roshanak Rezaei Kalantary[2],
Ahmad Jonidi Jafari[2],
Mitra Gholami[2]

[1] MSc Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
[2] 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 $CoFe_2O_4$ was successfully synthesized. Optimum condition for removal of pollutants was achieved in 3 mM peroxymonosulfate, 0.5 g/L G/$CoFe_2O_4$, 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 $CoFe_2O_4$ with effective activation of peroxymonosulfate had high efficiency in removal of amoxicillin. According to current study, G/$CoFe_2O_4$/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)

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-07]

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و هشتم شماره ۱۶۷ آذر سال ۱۳۹۷ (۱۰۹-۹۴)

بررسی کارایی $CoFe_2O_4$ با پایه گرافن در فعال سازی پراکسی مونوسولفات و حذف آموکسی سیلین از محیط های آبی

الهام بابایی لشکریانی[۱]
روشنک رضایی کلانتری[۲]
احمد جنیدی جعفری[۲]
میترا غلامی[۲]

چکیده

سابقه و هدف: امروزه آموکسی‌سیلین به عنوان مهم ترین و پرمصرف‌ترین آنتی‌بیوتیکی محسوب می شود که به‌دلیل ایجاد مقاومت در باکتری‌ها مورد توجه خاصی قرار گرفته است. این ترکیب از مسیرهای مختلفی مانند دفع مستقیم فاضلاب، زائدات پزشکی و دام‌پزشکی و صنعت و غیره وارد محیط‌های آبی می‌شود. هدف از این مطالعه، ارزیابی کارایی نانوکاتالیست گرافن- کبالت مغناطیسی شده در فعال‌سازی پراکسی مونوسولفات برای حذف آموکسی‌سیلین از محیط‌های آبی بوده است.

مواد و روش‌ها: 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 روش‌های 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.

یافته‌ها: در این مطالعه نانوکاتالیست $G/CoFe_2O_4$ به طور موفقیت آمیزی سنتز شد. براساس نتایج به دست آمده، شرایط بهینه برای غلظت پراکسی مونوسولفات ۳ Mm ، دوز کاتالیست $G/CoFe_2O_4$ ۰/۵ گرم بر لیتر، ۶ pH ، 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 $CoFe_2O_4$ با فعال‌سازی موثر پراکسی مونوسولفات راندمان بالایی در حذف آموکسی سیلین داشت. بنابراین نتایج، فرآیند $G/CoFe_2O_4/PMS$ می تواند به عنوان یک فرآیند موثر و با راندمان بالا در تصفیه محلول های صنایع مرتبط استفاده گردد.

واژه های کلیدی: آموکسی‌سیلین، گرافن-کبالت، نانوکاتالیست، پراکسی مونوسولفات، محلول‌های آبی

مقدمه

امروزه آموکسی‌سیلین یکی از پر مصرف‌ترین آنتی‌بیوتیک‌ها در سراسر دنیا می‌باشد که انتشار آن به محیط زیست اثرات بهداشتی و زیست محیطی متعددی در پی دارد. آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از این ترکیبات به طور قابل توجهی طی سال‌های اخیر افزایش یافته است، به طوری که میزان استفاده از داروها در

مولف مسئول: روشنک رضایی- تهران: دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران E-mail: iums.ac.ir@rezaei.r
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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-07]

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 وآلودگی 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(۴،۳). به‌طوری 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 β–لاکتام می‌باشد که آموکسی‌سیلین نیز متعلق به همین دسته است(۷). آموکسی‌سیلین آنتی‌بیوتیک وسیع الطیف β–لاکتام، متعلق به گروه پنی‌سیلین‌ها می‌باشد که در پزشکی و دام‌پزشکی برای درمان عفونت‌های باکتریایی معده‌ای- روده‌ای و سیستماتیک 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(۱۳،۱۲) و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته اشاره کرد(۱۴). برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها تصفیه بیولوژیکی چندان مؤثر نمی‌باشد زیرا آنتی‌بیوتیک‌ها باعث حذف میکروارگانیسم‌های موثر 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 کاربردی‌تر 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(۱۶،۱۵). فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مجموعه گسترده‌ای از فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی بوده که با استفاده از گونه‌های رادیکال گذار هم چون رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل (OH°) و سولفات (SO_4°) 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 نانوکاتالیست‌های بر پایه گرافن شده است(۱۹،۱۸). گرافن یک لایه تک اتمی از آلوتروپ کربن با یک ساختار کریستالی دو بعدی است و دارای ناحیه سطحی ویژه بالایی حدود ۲۶۰۰ m^2/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 نانوذرات فلزی و کاربردهای کاتالیست مورد توجه قرار گرفته است و می‌تواند برای تجزیه ترکیبات مقاوم زیست محیطی کاربردهای فراوانی داشته باشد(۲۱،۲۰). 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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-07]

آب و فاضلاب پراکسی‌مونوسولفات 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 و۲ بر اساس تولید رادیکال‌های اکسید کننده قوی سولفات و هیدروکسیل می‌باشد(۲۵).

معادله ۱ $Co^{2+} + HSO_5^- \rightarrow Co^{3+} + SO_4^{-\cdot} + OH^-$

معادله ۲ $SO_4^{-\cdot} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + OH^{\cdot} + H^+$

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 pH ، به ویژه 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 pH طبیعی می‌باشند و هم‌چنین فرآیندی که بتواند در pH طبیعی قابلیت کاربرد داشته باشد از نظر کاربردی مناسب‌تر است زیرا نیاز به تعدیل pH پساب برای دفع در محیط زیست ندارد(۲۷). به هرحال معضل اصلی استفاده از فلزات برای کاربردهای زیست محیطی بازیابی کاتالیزورها از آب می‌باشد. یکی از راه‌حل‌های این مشکل مغناطیسی‌کردن کبالت می‌باشد که با آهن و تولید ترکیب $CoFe_2O_4$ می‌توان این کار را انجام داد(۲۹،۲۸).

Deng و همکاران در سال ۲۰۱۷ به سنتز و بررسی نانوکامپوزیت‌های مزوپور (ordered mesoporous carbon) $CoFeO_4$/OMC در فعال‌سازی PMS با هدف حذف رودامین B از محلول‌های آبی با فرآیند شبه فنتون پرداختند. آن‌ها در این مطالعه به این نتیجه رسیدند که نانوکامپوزیت‌های $CoFeO_4$/OMC فعالیت کاتالیتیکی 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).

Wan و همکاران در سال ۲۰۱۶ فرآیند Ce-Fe-Graphene را در تجزیه آنتی‌بیوتیک سولفامتازین مورد بررسی قرار دادند. نتایج مطالعه نشان دهنده ۹۹درصد حذف آنتی‌بیوتیک سولفامتازین و ۷۳درصد حذف TOC در شرایط بهینه pH =۷، دمای ۲۵ درجه سلسیوس، مقدار ۸ میلی مول H_2O_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 دی‌متیل‌فتالات پرداختند. نتایج نشان‌دهنده راندمان بالای فرآیند در تجزیه دی متیل فتالات بود(۳۲).

Yan و همکاران نیز در سال ۲۰۱۶ مطالعه‌ای را با عنوان تجزیه تری‌کلرواتیلن توسط پرسولفات فعال شده با اکسید گرافن احیا شده که با نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده بود، انجام دادند. راندمان تجزیه‌تری کلرواتیلن (۰/۱۵ میلی مول در لیتر) در این تحقیق در مدت زمان ۵ دقیقه در حضور ۶/۹۴ g/L از ترکیب nFe_3O_4/rGO و غلظت پرسولفات ۳ میلی‌مول در لیتر معادل ۹۸/۶ درصد بود(۳۳).

Guo و همکاران در سال ۲۰۱۳ به بررسی تجزیه آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین با استفاده از فرآیند هموژن Co_3O_4/PMS پرداختند. متغیرهای مورد بررسی در این تحقیق شامل دوز کاتالیست، pH، دوز پراکسی مونوسولفات و دما بودند. نتایج این تحقیق نشان داد که تحت شرایط بهینه دوز پراکسی مونوسولفات ۰/۰۱ مول در لیتر، دوز کاتالیست ۰/۰۶ گرم، pH =۶ 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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-07]

حـذف و کنتـرل آلـودگی‌هـای محیطـی و تصـفیه و جلوگیری از انتشار آن ها می‌توان آن‌را بـه عنـوان یـک تکنولوژی و ابزاری موثر برای دستیابی به توسـعه پایـدار در نظر گرفت. تاکنون تحقیقـی در رابطـه بـا اسـتفاده از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته G-$CoFe_2O_4$/PMS در حـذف آنتی‌بیوتیک‌ها صورت نگرفته است. در این راستا هدف از انجام این مطالعه ارزیابی فرآیند پرسولفات فعال شـده با نانوکاتالیسـت گـرافن- کبالـت مغناطیسـی در حـذف ترکیب مقـاوم آموکسـی‌سـیلین از محلـول‌هـای آبـی بـا بررسی متغیرهایی هـم‌چـون دز پراکسـی مونوسـولفات، pH، مـدت زمـان واکـنش، غلظـت کاتـالیزور و غلظـت اولیه آلاینده بوده است.

مواد و روش ها

در ایـن مطالعـه تجربـی مـواد شـیمیایی مـورد نیـاز برای ساخت کاتالیست G-$CoFe_2O_4$ شامل نیترات آهـن ۹ آبـه ($Fe(NO_3)_3$-$9H_2O$)، نیتـرات کبالـت ۶ آبـه ($Co(NO_3)_2$-$6H_2O$) و هیـدرات هیـدرازین ۵۰ درصـد (H_2O–NH_2–H_2N) ازنمایندگی شرکت مرک (Merck) (کشـور آلمـان) در شـهر تهـران تهیـه شـد. پـودر آموکسی‌سـیلین (فرمـول شـیمیایی: $C_{16}H_{19}N_3O_5S_3$) بـا وزن ملکولی ۳۶۵/۴۱ گرم بر مول و بـا درجـه خلـوص ۹۹/۵ درصـد از شـرکت Sigma-Aldrich (آمریکـا) و متانول (HPLC grade) و دیگر مواد شیمیایی مصرفی با درجه خلوص آزمایشگاهی از نمایندگی شرکت مـرک (Merck) در شهر تهران تهیه شد. ورقه‌های گرافیت نیـز از شـرکت نانوبـازار در شـهر تهـران خریـداری شـد. بـه منظور ساخت کاتالیست گرافن- کبالت مغناطیسی ابتـدا اکسـید گـرافن (GO) از ورقـه‌هـای گرافیـت بـر اسـاس روش اصلاح شده HUMMER ساخته شد(۳۲). سپس از روش زیر برای سنتز نانوکاتالیست G-$CoFe_2O_4$ با تقریباً ۲۰ درصد گرافن (W/W) استفاده شد: ۰/۳ گرم اکسـید گرافن در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۴ ساعت توسط دسـتگاه اولتراسـونیک (مـدل Bandoelin DT 156) یکنواخـت گردیـد و سـپس بـه مـدت ۲ سـاعت جهـت دستیابی به یک مخلـوط پایـدار و همـوژن بـا اسـتفاده از یک هم زن مغناطیسی، اختلاط ادامه یافت. ایـن محلـول به یک بالن ژوژه mL ۵۰۰ انتقال داده شـد و سـپس mL ۵۰ آب مقطر به آن اضافه شد و در مرحلـه بعـد mL ۲۰ محلول حاوی ترکیـب هـای فلـزی نیتـرات آهـن ۹ آبـه (۰/۰۰۵ مول) و نیترات کبالت ۶ آبه (۰/۰۰۲۵ مـول) بـه صورت قطره ای طی ۱۰ دقیقه در دمای اتاق بـه محلـول 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 mL ۸ هیـدرات هیـدرازین بـه صـورت تـدریجی برای احیاء اکسید گرافن به گرافن، به محلول اضافه شد. در مرحله بعدی محلـول سیاه‌رنـگ بـه دسـت آمـده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ ساعت بـا اسـتفاده از یک هم زن مغناطیسی بـا ۳۰۰ دور در دقیقـه اخـتلاط یافت. بعد از فرآیند خنک‌سازی، فاز جامد با سانتریفیوژ از محلول جدا گردید و سپس با آب مقطر و اتانول مورد شستشـو قـرار گرفـت (۳× mL ۱۰۰). سـرانجام محصـول باقیمانده در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در کوره خلاء بـه مدت ۲۴ ساعت خشک شد(۳۲). پس از آماده شدن G-$CoFe_2O_4$جهـت تعیـین مشخصـات فیزیکوشـیمیایی و تعیـین فـاز، از دسـتگاه تفـرق اشـعه X (XRD) مـدل (Quantachrome NOVA, 2000) و دسـتگاه طیـف سنجی پراکنش انرژی (EDS) مدل (PHILIPS- 30XL) و جهـت تعیـین مورفولـوژی آن از میکروسـکوپ الکترونـی روبشی (SEM) مـدل S360,Mv2300 و میکروسـکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل EM 280 استفاده شد.

روش انجام آزمایش

مطالعه حاضر یـک مطالعـه تجربـی- آزمایشـگاهی بوده که در آزمایشگاه شیمی آب و فاضـلاب دانشـکده بهداشت دانشگاه علوم پزشـکی ایـران در یـک راکتـور ناپیوسته با حجم ۲۵۰ میلی لیتر از جنس پلکسـی گـلاس

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-07]

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 می‌باشد:

ابتدا مقادیر از پیش تعیین‌شده‌ای 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 آموکسی‌سیلین 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 رادیکال‌ها مخلوط شد (در اندازه‌گیری TOC از $Na_2S_2O_3$ برای نابود کردن رادیکال‌ها 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 اندازه‌گیری غلظت نمونه‌ها بعد از تجزیه آموکسی‌سیلین از دستگاه HPLC (CE4200-cecil, England) استفاده گردید. ستون C_{18} (۲۰۰ mm × ۴/۶ mm ×۵ µm) برای جداسازی آموکسی سیلین در دمای ۳۰ درجه سلسیوس مورد استفاده قرار گرفت. در این فرآیند حجم تزریقی نمونه ۲۰ µl بوده و یک دتکتور UV در طول موج ۲۳۵ nm جهت شناسایی پیک آموکسی‌سیلین مورد استفاده قرار گرفت. غلظت آموکسی‌سیلین 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 سنجش شد. مقدار آموکسی سیلین تجزیه شده توسط فرآیند الکتروفنتون به صورت بازدهی تخریب (درصد) از رابطه زیر محاسبه گردید:

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

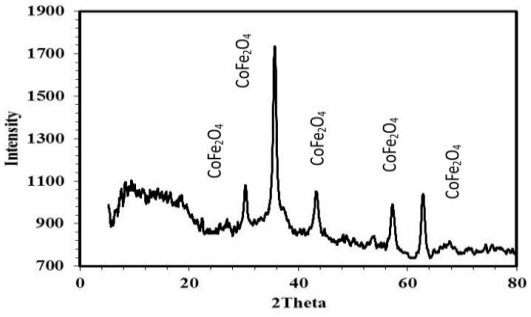
در این معادله X میزان تجزیه، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و نهایی دارو (mg/l) می‌باشد. به منظور تعیین میزان معدنی‌سازی ترکیب آموکسی‌سیلین توسط فرآیند مورد مطالعه مقدار کاهش COD و TOC محلول به عنوان دو شاخص مورد ارزیابی قرار گرفتند. غلظت CODبا استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 (HACH Langhe Company, USA)، با رنگ‌سنجی اندازه‌گیری شد. مقدار کل کربن آلی (TOC) با مولتی آنالایزر TOC/TN 3100 (Analytic Corporation Jena AG) اندازه‌گیری شد. تمام نمونه‌ها با استفاده از معرف‌های تمیزکننده آزمایشگاهی (۰/۱ M Na_2SO_3، ۰/۱ M $KHPO_4$، ۰/۱ M KI و ۰/۵ M NaOH) برای به دست آوردن مقدار دقیق TOC قبل از آنالیز TOC تصفیه شدند. به منظور آنالیز داده‌ها از نرم افزار SPSS 21 و برای رسم نمواردها از نرم افزار PRISM 7 استفاده شد. روش Repeated Measured ANOVA برای آنالیز داده‌ها مورد استفاده قرار گرفت. به منظور آنالیز دو به دوی داده ها و انتخاب بهترین بهینه متغیرها نیز از آزمون‌های تعقیبی (Posthoc) استفاده شد.

یافته ها

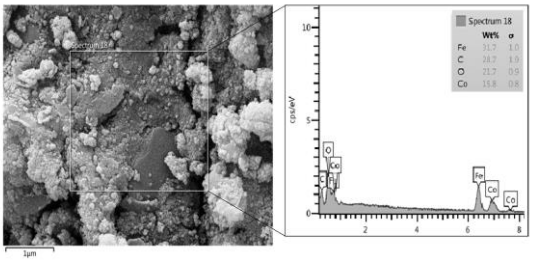
مشخصات نانوکاتالیست گرافن- کبالت مغناطیسی

مشخصات نانوذرات مغناطیسی مورد استفاده در این پژوهش توسط دستگاه‌های SEM، SEM-EDX و XRD، TEM 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 Fe_2O_4 به همراه کبالت تشکیل داده و نانوکاتالیست گرافن- کبالت مغناطیسی (G-$CoFe_2O_4$) دارای اندازه بین ۴۰nm-۲۰ می‌باشد.

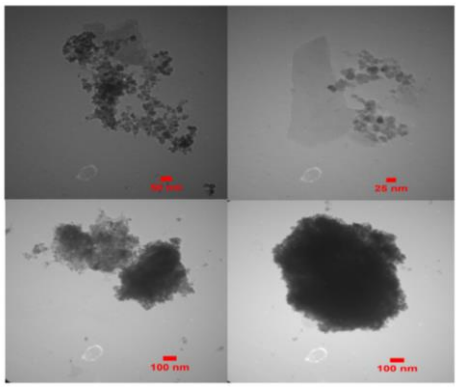
[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-07]



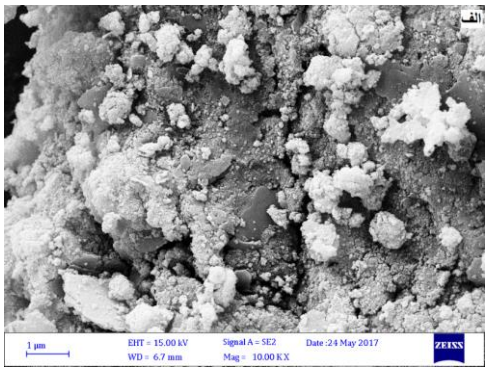
تصویر شماره ۱: تص‌ویر XRD مربوط به نانوکاتالیست گرافن- کبالت مغناطیسی شده ($G\text{-}CoFe_2O_4$)

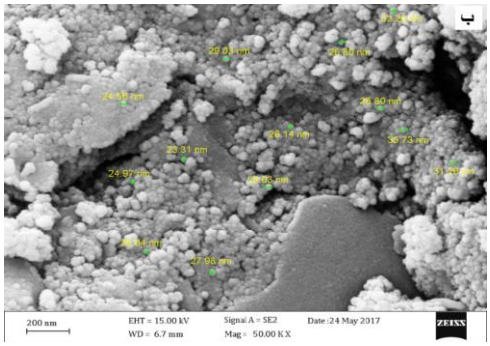


تصویر شماره ۲: تصاویر SEM-EDX مربوط به نانوکاتالیست گرافن- کبالت مغناطیسی شده ($G\text{-}CoFe_2O_4$)



تصویر شماره ۳: تصاویر TEM مربوط به نانوکاتالیست گرافن- کبالت مغناطیسی شده ($G\text{-}CoFe_2O_4$)





تصویر شماره ۴: تصاویر SEM مربوط به نانوکاتالیست گرافن- کبالت مغناطیسی شده ($G\text{-}CoFe_2O_4$)

تاثیر زمان واکنش بر کارایی فرآیند

در اولین مرحله تاثیر زمان واکنش بر میزان حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین 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 آموکسی‌سیلین 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 $G\text{-}CoFe_2O_4$ همان طور که در نمودار شماره ۳ پیداست مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان‌دهنده افزایش راندمان حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین 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. همان‌طور که در این نمودار نشان داده شده است راندمان حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین تا ۴ mM افزایش یافت و سپس روند کاهشی داشت.

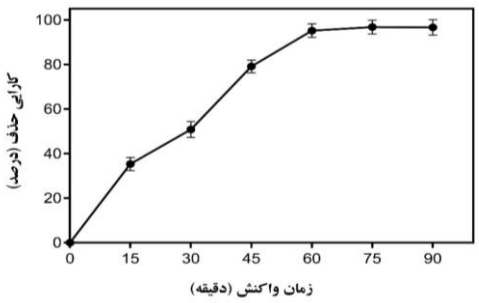
[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-07]

تاثیر غلظت اولیه بر کارایی فرآیند

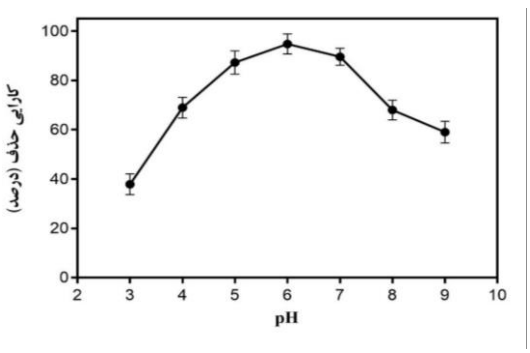
اثر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین در فرآیند در بازه‌های ۱۰ تا ۵۰ میلی گرم مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در نمودار شماره ۵ نیز نشان داده شده است با افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک راندمان حذف فرآیند کاهش می‌یابد.

اثر فرآیند G-CoFe$_2$O$_4$/PMS در حذف COD و TOC در شرایط بهینه

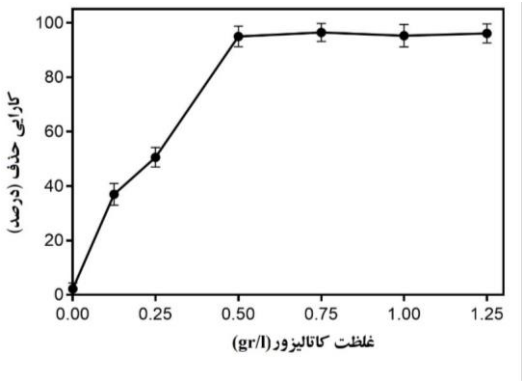
اثر فرآیند G-CoFe$_2$O$_4$/PMS روی حذف COD و TOC در شرایط بهینه به دست آمده از آزمایشات در هشت زمان ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۰۵ و ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت که در نمودار شماره ۶ نشان داده شده است.



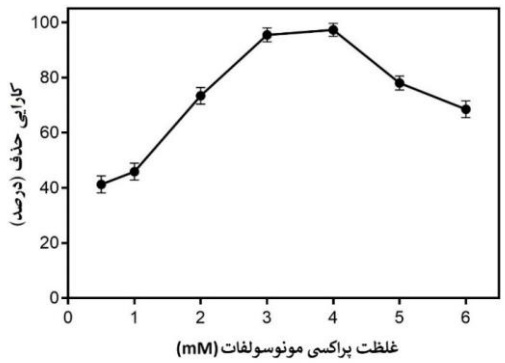
نمودار شماره ۱: تاثیر پارامتر زمان واکنش در فرآیند (غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین ۲۰ mg/L، pH= ۶، غلظت PMS= ۳ mM، G-CoFe$_2$O$_4$ = ۰/۵ g/L)



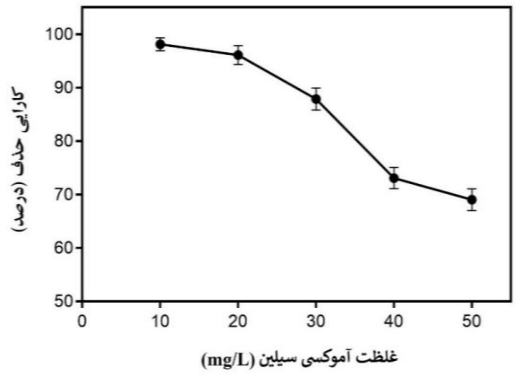
نمودار شماره ۲: تاثیر پارامتر pH در فرآیند (غلظت اولیه آنتی بیوتیک آموکسی سیلین ۲۰ mg/L، زمان واکنش ۶۰ دقیقه، غلظت PMS= ۳ mM، غلظت کاتالیزور G-CoFe$_2$O$_4$ = ۰/۵ g/L)



نمودار شماره ۳: تاثیر غلظت کاتالیزور G-CoFe$_2$O$_4$ در فرآیند (غلظت اولیه آنتی بیوتیک آموکسی سیلین ۲۰ mg/L، زمان واکنش ۶۰ دقیقه، غلظت PMS= ۳ mM، pH= ۶)

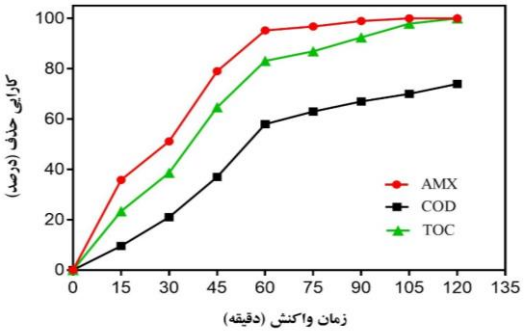


نمودار شماره ۴: تاثیر غلظت PMS در فرآیند (غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین ۲۰ mg/L، زمان واکنش ۶۰ دقیقه، غلظت کاتالیزور G-CoFe$_2$O$_4$ = ۰/۵ g/L، pH= ۶)



نمودار شماره ۵: تاثیر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین در فرآیند (غلظت PMS= ۳ mM، زمان واکنش ۶۰ دقیقه، غلظت کاتالیزور G-CoFe$_2$O$_4$ = ۰/۵ g/L، pH= ۶)

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-07]



نمودار شماره ۶: راندمان حذف TOC، COD و آموکسی‌سیلین در شرایط بهینه (غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین 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 G-$CoFe_2O_4$ =۰/۵ g/L، 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 سازگای و توانایی بالا در تصفیه محلول‌های آبی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. استفاده از فرآیند G-$CoFe_2O_4$/PMS به منظور حذف آلاینده‌های مقاوم نسبت به سایر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فرآیند جدیدی محسوب می‌شود(۳۵).

بررسی مشخصات نانوکاتالیست G-$CoFe_2O_4$

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-$CoFe_2O_4$) نشان می‌دهد که الگوی فازها بیش‌تر در 2Θ = ۶۲/۶۴° و ۴۳/۱۳°، ۳۰/۱۶°، ۳۵/۵۱°، ۵۷/۰۷° اتفاق افتاده و نشان‌دهنده وجود ساختار اسپینل مکعبی فریت کبالت می‌باشد(۳۶). با این حال، پیک‌های G-$CoFe_2O_4$ پهن‌تر بوده که این نشان‌دهنده ابعاد کوچک‌تر بلورهای G-$CoFe_2O_4$ سنتزشده است. علاوه بر این طبق تصویر XRD بیش‌ترین درصد این ترکیبات را Fe_2O_4 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 نموده 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 $CoFe_2O_4$ 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 $CoFe_2O_4$ در ورق‌های گرافن به طور مناسبی اندود شده است. این نتایج با نتایج مطالعات Xu و همکاران و Yao و همکاران مطابقت می‌کند(۳۷،۳۲).

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. همان طورکه در نمودار شماره ۱ نیز نشان داده شده است، مشاهده می‌شود که با افزایش زمان واکنش از ۱۵ تا ۹۰ دقیقه، بازده حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین نیز از ۳۵/۸۱ درصد به ۹۸/۹۷ درصد افزایش یافته است. رابطه بین زمان و راندمان حذف در سطح معنی‌داری $p<۰/۰۱$ 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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-07]

افزایش می‌یابد (p=۰/۸) به طوری‌که 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 ایده‌ال 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 Co_3O_4/PMS روی حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین 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 Co_3O_4 در محلول فرآیند باشد. در مطالعه حاضر کاتالیست روی گرافن کوت شده و فرآیند هتروژن می‌باشد. در سیستم‌های هتروژن میزان فعال‌سازی PMS کم‌تر از سیستم‌های هموژن می‌باشد چون میزان برخورد کاتالیست و پراکسی‌مونوسولفات 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 فنتون 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). همان طور که در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است، بهترین راندمان فرآیند در حذف آموکسی‌سیلین در pH =۶ (p=۰/۰۲) اتفاق افتاده است. با این وجود عملکرد بهینه 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).

$$Co^{2+} + HOOSO_3^- \leftrightarrow CoSO_5 + H^+$$ معادله ۴

علت کاهش راندمان حذف آموکسی‌سیلین در pH های قلیایی (< ۷) نیز واکنش رادیکال آزاد سولفات با یون هیدروکسیل و تولید یون سولفات و 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 دی متیل فتالات با استفاده از فرآیند گرافن- کبالت مغناطیسی با فعال سازی 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 وهمکاران 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 pH= ۷ به دست آمد(۴۲). علت تفاوت در مقادیر pH بهینه مطالعه حاضر (pH =۶) با مطالعات Xu و همکاران(۳۲) (۴ تا pH = ۸/۳۵) و Gong و همکاران(۴۲) (pH =۷) ممکن است در نوع آلاینده و نوع فرآیند مورد مطالعه باشد.

تاثیر دوز کاتالیست بر کارایی فرآیند

یکی دیگر از پارامترهای مهم در فرآیند G/$CoFe_2O_4$/PMS غلظت کاتالیست می‌باشد که نقش قابل توجهی در حذف آموکسی‌سیلین ایفا می‌کند. همانطورکه از نمودار شماره ۳ نیز پیداست، راندمان حذف آموکسی‌سیلین تا غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر از

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-07]

کاتالیست افزایش می‌یابد (p=۰/۰۳) و از ۰/۵تا ۱/۲۵ گرم بر لیتر تفاوت چشمگیری (p=۰/۷۷) نداشت. در تحقیقی که سنتز و بررسی نانوکامپوزیت‌های مزوپور $CoFeO_4$/OMC در فعال سازی پراکسی مونوسولفات با هدف حذف استامینوفن از محلول‌های 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 سایت‌های فعال در دسترس برای تجزیه PMS و تولید بیش تر رادیکال‌های آزاد سولفات می‌باشد(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 نشان‌دهنده تاثیر بسیار ناچیز پراکسی مونوسولفات به تنهایی در حذف آموکسی‌سیلین دارد و اهمیت کاتالیست در فعال سازی PMS و تولید رادیکال آزاد سولفات را نشان می‌دهد.

تاثیر غلظت PMS بر کارایی فرآیند

از دیگر فاکتورهای حائظ اهمیت در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته $G/CoFe_2O_4$/PMS ، تاثیر غلظت پراکسی مونوسولفات می‌باشد. همان‌طور که در نمودار شماره ۴ نیز مشاهده می‌شود، راندمان حذف آموکسی‌سیلین در این فرآیند تا غلظت ۴ میلی مول در لیتر از PMS در حال افزایش است (p=۰/۰۱) و سپس کاهش می‌یابد. از آن جا که راندمان حذف آموکسی‌سیلین در غلظت‌های 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=۰/۸۹)، غلظت ۳ میلی‌مول در لیتر PMS به عنوان دوز بهینه انتخاب شد. از آن‌جا که تجزیه آموکسی‌سیلین با غلظت رادیکال‌های آزاد سولفات ناشی از فعال‌سازی PMS رابطه مستقیمی دارد، این انتظار وجود دارد که با افزایش غلظت PMS، تجزیه آموکسی‌سیلین نیز افزایش یابد. علت افزایش راندمان حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین از غلظت‌های 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_3O_4/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 می‌یافت(۴۴). از طرفی بر اساس معادله ۵ مقادیر زیاد PMS نیز به عنوان یک عامل نابود کننده رادیکال‌های سولفات عمل می‌کنند(۲۴).

معادله ۵ $HSO_5^- + SO_4^{\cdot-} \leftrightarrow SO_4^{2-} + SO_5^{\cdot-} + H^+$

با این که در واکنش PMS با رادیکال آزاد سولفات (در غلظت‌های بالای PMS) رادیکال آزاد So_5 تولید می‌شود، باز هم راندمان به میزان زیادی کاهش می‌یابد که علت آن قدرت اکسید کنندگی پایین رادیکال So_5 نسبت به رادیکال سولفات (پتانسیل اکسیداسیون ۱/۱ در مقابل ۳/۱– ۲/۵) می‌باشد(۴۵). به عبارت دیگر استفاده از PMS در غلظت‌های بالا می‌تواند به عنوان یک عامل محدودکننده 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 آموکسی‌سیلین با استفاده از فرآیند گرافن– کبالت مغناطیسی به عنوان فعال‌ساز پراکسی مونو سولفات، غلظت آموکسی‌سیلین است. نتایج آزمایشات انجام گرفته تحت شرایط تجربی همان طور که در

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-07]

نمودار شماره ۵ نشان داده شده است، نشان می‌دهد که با افزایش غلظت آموکسی‌سیلین از ۱۰ تا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، راندمان فرآیند از۹۹/۰۷ تا ۶۹/۰۵ درصدکاهش می‌یابد(p=۰/۰۱۵). 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 آموکسی‌سیلین، محصولات واسطه بیش‌تری تولید می‌شود که در واکنش با رادیکال‌های آزاد تولید شده به رقابت با آموکسی‌سیلین می‌پردازند(۴۷). بنابراین می‌توان این طور نتیجه گرفت که برای غلظت‌های بالاتر آلاینده زمان واکنش بیش‌تری لازم است. درتحقیقیکه 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 بیش‌تری نیاز است(۴۴).

اثر فرآیند $G\text{-}CoFe_2O_4/PMS$ در حذف COD و TOC در شرایط بهینه

همان‌طورکه در نمودار شماره ۶ نشان داده شده است، فرآیند $G\text{-}CoFe_2O_4/PMS$ در شرایط بهینه و زمان ۶۰ دقیقه بازدهی بالایی در حذف آموکسی‌سیلین، COD و TOC به ترتیب ۹۹/۲۷، ۸۳/۱ و ۶۱/۱۱ درصد داشته است و نتایج قابل قبولی را برای استفاده از این فرآیند در حذف آموکسی‌سیلین از محلول های آبی به دست می‌دهد. با توجه به راندمان‌های حذف به دست آمده در حذف آموکسی‌سیلین، COD و TOC، هم‌چون سایر مطالعات مشابه که از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته برای حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی استفاده کرده‌اند، برای حذف بیش‌تر آلاینده، COD و TOC به زمان بیش‌تری نیاز است(۴۸،۳۴). 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).

نانوکاتالیست $G/CoFe_2O_4$ به‌طور موفقیت‌آمیزی طی چند مرحله سنتز شد و برای فعال سازی پراکسی مونوسولفات و تولید رادیکال‌های آزاد سولفات با هدف تجزیه آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین 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 نانوکاتالیست $G/CoFe_2O_4$ 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 = ۶ 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 آموکسی‌سیلین 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 ($G\text{-}CoFe_2O_4/PMS$) یک روش موثر در حذف آلاینده‌های آلی خصوصاً آنتی‌بیوتیک‌ها می‌باشد و نسبت به روش‌های هموژن از قبیل Co/PMS و $CoFe_2O_4/PMS$ یک روش دوستدار محیط زیست است، چون کبالت در محیط آزاد نمی‌شود.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-07]

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ایران و هم چنین از مسئولین آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت تشکر و قدردانی نمایند.

References

1. Richardson SD, Ternes TA. Water analysis: emerging contaminants and current issues. Anal Chem 2011; 83(12): 4614-4648.
2. 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.
3. Amraei B, Rezaei Kalantary R, Jonidi Jafari A, Gholami M. Efficiency of $CuFe_2O_4$ Bimetallic in Removing Amoxicillin from Aqueous Solutions. J Mazandaran Univ Med Sci 2017; 27(147): 259-275.
4. 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.
5. Elmolla ES, Chaudhuri M .Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. Desalination 2010; 256(1-3): 43-47.
6. 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.
7. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices–a review. J Environ Manage 2011; 92(10): 2304-2347.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Koyuncu I, Arikan OA, Wiesner MR, Rice C. Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. J Memb Sci 2008; 309(1): 94-101.
13. 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.
14. de Souza Santos LV, Meireles AM, Lange LC .Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/H_2O_2. J Environ Manage 2015; 154: 8-12.
15. Maghsoudi Z, Bazrafshan E, Kord Mostafapour F, Tavasoli P, Balarak D. Landfill Leachate Treatment by Combined Processes of

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-07]

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, Esrafili 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 $CoFe_2O_4$–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_2^+ 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_3O_4/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 $CoFe_2O_4$/ 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 $CoFe_2O_4$ as an

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-07]

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 Co_3O_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 $CoFe_2O_4$-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 $CoFe_2O_4$–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 Fe_3O_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 Co_3O_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 Co_2^+/H_2O_2 and Co 2+/peroxymonosulfate. J Hazard Mater 2010; 178(1): 385-389.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-07]

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_2 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_2 anode assessed by response surface methodology. Korean J Chem Eng 2016; 33(1): 189-196.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-07]