ORIGINAL ARTICLE

Photocatalytic Removal of Metronidazole Using Magnetic TiO2 Nanocatalyst (Fe3O4@SiO2@TiO2): Synthesis, Characterization, and Operational Parameters

Ali Esrafili[1],
Saeedeh Khosravi[2],
Mitra Gholami[3],
Mahdi Farzadkia[3],
Ghadir Abdorahimi[2]

[1] Associate Professor, Research Center for Environmental Health Technology, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
[2] MSc Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
[3] Professor, Research Center for Environmental Health Technology, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received June 20, 2017; Accepted October 16, 2017)

Abstract

Background and purpose: Photocatalysis process with TiO_2 is a well-known method for removal of pollutants from water. However, the small particle size of TiO_2, and therefore difficulty in its separation after treatment impede its commercialization. The aim of this study was to synthetize the $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ magnetic nanoparticles (NPs) and evaluation of its efficiency in removal of metronidazole (MNZ) from aqueous solutions.

Materials and methods: The NPs were synthetized via sol-gel method, and characterized using SEM, XRD, VSM, and BET analysis. Then, the effect of operational parameters, including catalyst dosage, pH, and initial concentration of MNZ on removal efficiency were examined. The order of reaction and kinetic model, as well as the reusability potential of the catalyst were all investigated in the optimum run. Finally, comparison was made between the adsorption, direct photolysis, application of commercial Degussa P25 TiO_2 (p25), and $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ NPs.

Results: The so-synthesized catalyst showed good superparamagnetic properties. The optimum conditions for the MNZ removal were pH=8, the catalyst dosage=1.5 g/L, and initial concentration of MNZ=40 mg/L under 180 min UV irradiation time. The kinetic study revealed that the photocatalytic degradation of MNZ followed the pseudo- first order (R^2= 0.9912) and the Langmuir-Hinshelwood model (R^2= 0.9976).

Conclusion: According to the results, the $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ NPs were almost as effective as commercial catalyst Degussa P25 TiO_2 in removal of MNZ (P> 0.05). Due to the simple separation with external magnetic field and reusability potential, $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ NPs can be considered as a suitable alternative for Degussa P25 TiO_2.

Keywords: photocatalysis, titanium dioxide, magnetic nanoparticles, Metronidazole

J Mazandaran Univ Med Sci 2018; 28 (159): 97-115 (Persian).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و هشتم شماره ۱۵۹ فروردین سال ۱۳۹۷ (۱۱۵-۹۷)

حذف فوتوکاتالیستی آنتی بیوتیک مترونیدازول، با استفاده از نانوکاتالیست مغناطیسی (Fe3O4@SiO2@TiO2) TiO2 : سنتز، تعیین مشخصات، و پارامتر های بهره برداری

علی اسرافیلی[۱]
سعیده خسروی[۲]
میترا غلامی[۳]
مهدی فرزادکیا[۳]
قدیر عبدالرحیمی[۲]

چکیده

سابقه و هدف: فرایند فوتوکاتالیستی با استفاده از TiO_2، یک روش شناخته شده برای حذف آلاینده‌های آب است. اما اندازه کوچک ذرات TiO_2 و در نتیجه مشکل جداسازی آن بعد از تصفیه، مانع تجاری سازی آن می‌گردد. هدف از این مطالعه سنتز نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ و بررسی کارایی آن در حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول (MNZ) از محلول های آبی می‌باشد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه کاربردی، پس از سنتز نانو ذرات به روش سل- ژل، ویژگی‌های آن از طریق آنالیزهای SEM، XRD، VSM و BET تعیین گردید. تأثیر پارامترهای بهره برداری شامل دوز کاتالیست، pH و غلظت اولیه مترونیدازول بر راندمان حذف،آزمایش و درجه واکنش و سینتیک حذف، به همراه قابلیت بازیابی کاتالیست در فاز بهینه مورد بررسی قرار گرفت. در انتها، مقایسه بین روش‌های جذب، فوتولیز مستقیم، کاربرد کاتالیست تجاری Degussa $P25TiO_2$ و کاتالیست $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ انجام گرفت و نتایج مورد مقایسه قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج آنالیزها نشان داد کاتالیست سنتز شده ویژگی های سوپر پارامغناطیسی خوبی از خود نشان می‌دهد. شرایط بهینه برای حذف مترونیدازول در دوز کاتالیست برابر با ۱/۵ g/L، pH=۸ و غلظت اولیه MNZ برابر با ۴۰ mg/L در زمان ۱۸۰ دقیقه تابش UV، به دست آمد. مطالعات سینتیکی نشان داد حذف فوتوکاتالیستی MNZ از واکنش شبه درجه اول (R^2=۰/۹۹۱۲) و مدل لانگمویر- هینشلوود (R^2= ۰/۹۹۹۷) پیروی می کند.

استنتاج: با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ به اندازه کاتالیست تجاری Degussa P25 TiO_2 در حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول مؤثر می‌باشد ($p > ۰/۰۵$) و با درنظر گرفتن سادگی جداسازی آن در یک میدان مغناطیسی خارجی و قابلیت استفاده مجدد از آن، نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ می‌تواند به عنوان جایگزین مناسبی برای Degussa P25 TiO_2 مورد توجه قرار گیرد.

واژه های کلیدی: فوتوکاتالیز، دی اکسید تیتانیوم، نانو ذرات مغناطیسی، مترونیدازول

مقدمه

در طول دهه‌ی گذشته توجه مطالعات زیست محیطی از آلاینده‌های متقدم متداول (بی‌فنیل‌های پلی‌کلرینه و هیدرو کربن‌های آروماتیک پلی‌سیکلیک) به آلاینده های نو ظهور مانند داروها و آنتی‌بیوتیک‌ها

مولف مسئول: سعیده خسروی – تهران: دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت E-mail: saeedeh.khosravi.9@gmail.com

۱. دانشیار، مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

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

۳. استاد، مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

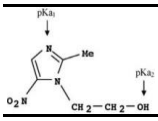
تاریخ دریافت : ۱۳۹۶/۳/۳۰ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات : ۱۳۹۶/۵/۱۵ تاریخ تصویب : ۱۳۹۶/۷/۲۴

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

معطوف شده است(۱). بر اساس گزارش منتشر شده توسط سازمان جهانی بهداشت در سال ۲۰۱۱ و ۲۰۱۲، آلاینده های نو ظهور در فاضلاب، آب‌های سطحی و زیرزمینی و در حد کم‌تری در آب آشامیدنی حضور دارند(۲). از آن‌جاکه سیستم‌های متداول تصفیه آب و فاضلاب برای حذف این دسته از ترکیبات طراحی نشده اند، بنابراین این ترکیبات به‌طور پیوسته و عمدتاً از طریق تخلیه فاضلاب و پساب‌های شهری و صنعتی در محیط زیست رها می‌شوند(۴،۳). حضور این ترکیبات در اجزاء مختلف محیط‌زیست، حتی در غلظت های پایین، باعث ایجاد سمیت مزمن، اختلال در سیستم اندوکرین و توسعه مقاومت به پاتوژن‌ها می‌شود(۶،۵). داروها و آنتی‌بیوتیک‌ها یکی از مهم‌ترین گروه‌های آلاینده های نو ظهور می باشند. این ترکیبات آلی نه تنها از طریق پساب خروجی از صنایع داروسازی، بلکه به دلیل ناقص بودن متابولیسم داروها در طی درمان، بخش قابل توجه‌ای از آن‌ها به شکل فعال دارویی دفع می‌گردد و به محیط‌های آبی راه می‌یابد(۷،۴). تماس مزمن با دوزهای پایین آنتی‌بیوتیک‌ها منجر به تکثیر انتخابی باکتری‌های مقاوم می‌شود، که می‌تواند ژن‌های مقاوم شده را به باکتری‌های نسل بعد و یا سایر باکتری‌های غیر مرتبط از طریق پدیده ایی به نام انتقال افقی ژن[1]، منتقل کند. حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط از جنبه‌های سم شناسی اکولوژیک نیز اهمیت دارد. به دلیل قابلیت این ترکیبات در تغییر اکوسیستم، به طوری‌که حضور آن‌ها می‌تواند دلیلی بر روند مشاهده شده در کاهش تنوع زیستی باشد، حذف این ترکیبات از محیط‌های آبی دارای اهمیت می‌باشد(۱۱-۸).

مترونیدازول یکی از آنتی بیوتیک‌های گروه نیترو ایمیدازول است که ویژگی‌های آنتی باکتریال و ضد التهابی دارد و به‌طور گسترده برای درمان عفونت‌های ناشی از باکتری های بی‌هوازی، پروتوزوآها، و باکتروئیدها به کار می‌رود. آنتی‌بیوتیک مترونیدازول یکی از پرکاربردترین آنتی‌بیوتیک‌های جهان است. و در لیست داروهای اساسی سازمان جهانی بهداشت قرار دارد(۱۳،۱۲). طبق گزارش منتشر شده توسط سازمان غذا و دارو ایران در سال ۱۳۹۰، مترونیدازول جزء ده داروی پر مصرف کشور بوده است و در این میان رده ی چهارم را به خود اختصاص داده است(۱۴). علاوه بر کاربردهای گسترده انسانی، نیترو ایمیدازول‌ها به عنوان مکمل غذایی در صنایع مرغداری، و ضد انگل در پرورش ماهی کاربرد دارند که منجر به تجمع آن در حیوانات و همچنین در فاضلاب ناشی از پرورش ماهی و صنایع گوشت می‌شود(۱۵). غلظت آنتی بیوتیک مترونیدازول در آب حدود ۰/۱-۹۰/۲ µg/L شناسایی شده است. با توجه به ویژگی‌های مترونیدازول انتظار نمی‌رود که این ترکیب در طول فرآیندهای متداول تصفیه به طور مؤثر حذف شود. به عنوان مثال در حذف مترونیدازول کارایی فرایند لجن فعال متعارف، تنها ۲۳ درصد می‌باشد. بنابراین فرآیندهای تصفیه پیشرفته برای حذف بیش‌تر این ترکیب لازم است. جدول شماره ۱ ساختار مترونیدازول به همراه ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی آن را نشان می‌دهد.

جدول شماره ۱: مشخصات مترونیدازول(۱۵)

ترکیب	فرمول مولکولی	وزن مولکولی (g/mol)	حلالیت در آب(g/L)	pK_a	ساختار ملکولی
Metronidazole (MNZ)	$C_6H_9N_3O_3$	۱۷۱/۱۵	۹/۵	Pk_{a1}=۲/۵ Pk_{a2}=۱۴/۴	

مترونیدازول، به همراه سایر دارو های آنتی‌باکتریال و آنتی کوکسیدیال که دارای ساختار حلقه‌ای نیترو ایمیدازول هستند مشکوک به سرطان‌زایی و جهش‌زایی می‌باشند. به دلیل عدم تجزیه‌پذیری بیولوژیکی، سمیت، پتانسیل جهش‌زایی و سرطان‌زایی مترونیدازول، فاضلاب حاوی آن منجر به بروز اثرات زیان بار بر انسان و محیط اکولوژیکی می‌شود. بنابراین حذف مترونیدازول دارای اهمیت زیست محیطی، تکنیکی و اقتصادی می‌باشد(۱۶،۳).

1. Horizontal gene transfer

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

تـــاکنون روش‌هـــای متعـــددی بـــرای حـــذف آنتی‌بیوتیک مترونیـدازول از محیط‌هـای آبـی پیشـنهاد شده است، که می‌تـوان از روش‌هـای، جـذب سـطحی، روش‌های بیولوژیکی، حـذف بـا نـانوذرات آهـن صـفر ظرفیتـی، ازناسـیون، فنتـون و فوتوفنتـون، فراینـد تـوأم فراصوت/ازن/پرسـولفات، و فراینـد سونوکاتالیسـتی بـا TiO_2 نام برد(۱۷،۱۳،۴). هر کدام از این روش ها علاوه بر مزایـا، معـایبی نیـز دارنـد کـه در حـذف آنتـی‌بیـوتیکی مترونیدازول از محیط آبی مشکلاتی را به وجود می‌آورنـد. به عنوان مثال فرایند ازن زنی با وجود این کـه مـی‌توانـد رانـدمان حـذف بـالای ۹۰ درصـد را نشـان دهـد، امـا، محصولات جـانبی بـه شـدت سـمی تولیـد مـی‌کنـد(۵). Carrales-Alvarado و همکـاران در سـال ۲۰۱۴، بیـان کردند که تابش UV، در حذف نیتـرو ایمیـدازول هـا از محلول های آبی مـؤثر نیسـت، زیـرا نیازمنـد دوز بـالای تابش یا مدت زمان مواجه زیـاد، مـی‌باشـد(۱۵). در چنـد سال اخیر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته[1] (AOPs)، بـه منظور حذف ترکیبات‌آلی به‌خصوص ترکیبات آلی مقاوم، مورد استفاده قرار گرفتـه اسـت(۱۷). در بـین فراینـدهای مختلف اکسیداسیون پیشـرفته، فراینـد فوتوکاتالیسـتی بـا استفاده از TiO_2 توجـه زیـادی را بـه عنـوان یـک روش کارآمد و غیرسمی برای تصفیه آب به خود جلب نموده است. این کاتالیست فعالیـت فوتوکاتـالیتیکی بـالایی در شرایط آزاد (دما و فشار) از خود نشان می‌دهد، به علاوه پایداری خوبی داشته و نسبتاً ارزان می‌باشد(۱۸،۱۹). قـرار دادن ذرات TiO_2 تحت تابش فوتون هایی با تراز انرژی بـالاتر از گـاف انـرژی آن (حـدود ۳/۲ev)، مـی توانـد باعـث تولیـد جفـت الکتـرون–حفـره (e^-/h^+) شـود. کـه متعاقب آن رادیکـال‌هـای آزادی تولیـد مـی گـردد کـه اکسیدکننده‌های قوی بـرای آلاینـده هـای جـذب شـده می‌باشند. به دلیل گاف انـرژی بـالای TiO_2، تـابش UV ($\lambda < 395$ nm) به عنوان منبع نوری ضـروری اسـت(۲۰). مطالعات نشان می‌دهند بـا کـاربرد سـاده پـودر TiO_2 در یک راکتور دوغـابی مـی‌تـوان بـه نتـایج مـؤثری دسـت یافت. مطالعـه Giraldo و همکـاران نشـان مـی‌دهـد کـه فوتوکاتالیز با استفاده از TiO_2 یک روش سـریع و مـؤثر برای حذف آنتی‌بیوتیک اکسولونیک اسید می‌باشد، بـه طوری که آلاینـده اولیـه بـه محصـولات جـانبی تبـدیل می‌شود که فعالیت ضد میکروبی نداشته و دارای سمیت پایین‌تری نیـز مـی‌باشـند. بنـابراین مـی‌تواننـد در مراحـل بعدی تحت تصفیه بیولوژیکی تجزیه شوند(۲۱).

در هر حال، ایـن تکنولـوژی دارای موانـع تکنیکـی است که مانع تجاری‌سازی آن می‌شـود و مهـم‌تـرین آن بازیابی ذرات TiO_2 بعد از تصفیه و در خروجی راکتـور است(۲۲،۲۰). برای حل این مشکل مـی‌تـوان از دو رویکـرد جداسازی به وسیله ته نشینی و تثبیت کاتالیست اسـتفاده کرد(۲۳). یکی از روش‌های متداول بـرای جداسـازی بـه وسـیله تـه نشـینی ذرات TiO_2، تنظـیم pH و فراینـد کواگولاسیون- فلوکولاسـیون مـی باشـد. در ایـن روش معمولاً بخشی از ذرات TiO_2 در آب تصـفیه شـده بـاقی می‌ماند. بنابراین برای پاکسازی نهایی، یک مرحله اضافه تر میکرو فیلتراسیون لازم است(۲۴). جداسازی به وسـیله تثبیت ذرات TiO_2 بر روی حامل هایی مانند کوارتز، ژل سیلیکا، آلومینا، زئولیت و کربن فعـال مـی‌باشـد. بـا ایـن روش علاوه بر مشکلات ناشـی از انتقـال جـرم، کـاهش قابـل ملاحظـه فعالیـت فوتوکاتـالیتیکی نیـز مشـاهده می‌گردد. در سال‌های اخیر، یک رویکرد متفاوت بـرای جداسازی ذرات TiO_2 از طریق سنتز نانوذرات (NPs) با هسته مغناطیسی (Fe_3O_4) و پوسته TiO_2 مورد توجه قرار گرفته اسـت کـه ایـن نـانو ذرات دارای سـاختار هسـته- پوسـته بـوده و بـه‌طـور همزمـان دارای ویژگـی‌هـای مغناطیسی و فوتوکاتالیستی می‌باشند. بنابراین بـه راحتـی می توان آن را بـا بـه کـار بـردن یـک میـدان مغناطیسـی خارجی از آب تصفیه شده جدا نمود(۲۶،۲۵،۲۲).

تاکنون، بیش‌تر فوتوکاتالیست‌های مغناطیسی سـنتز شده دارای هسته مگنتیـت (Fe_3O_4)، مگامایـت (γ-Fe_2O_3)

1. Asvanced Oxidation processes (AOPs)

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

و یا فریت (مانند $NiFe_2O_4$، $CoFe_2O_4$) و پوسته‌ایی از TiO_2 بوده‌اند(۲۶). از بین این ترکیبات، Fe_3O_4 به دلیل ویژگی‌های مغناطیسی قابل توجه و سمیت پایین توجه بیش‌تری را به خود جلب نموده است(۲۰). از آن‌جاکه گاف انرژی در Fe_3O_4 باریک‌تر از TiO_2 است، بنابراین با تابش UV، حامل‌های بار تولید شده در TiO_2 به لایه Fe_3O_4 منتقل می‌شوند که این امر باعث افزایش بازیابی الکترون- حفره، و درنتیجه کاهش فعالیت فوتوکاتالیتیکی می‌شود. قرار دادن یک لایه میانی از SiO_2 بین هسته مغناطیسی و پوسته TiO_2، باعث جلوگیری از انحلال آهن تحت تابش UV، پوشش‌دهی بهتر TiO_2 و مانع‌ای برای آن که هسته مغناطیسی به عنوان یک مرکز بازیابی الکترون- حفره عمل نماید، می‌گردد(۲۷،۲۶،۲۲). در مطالعه Xu و همکاران، قرار دادن لایه SiO_2 بین Fe_3O_4 و TiO_2 باعث بهبود قابل توجه در راندمان حذف فنل از آب نسبت به عدم حضور لایه SiO_2 گردید(۱۹).

براساس بررسی‌های صورت گرفته، تاکنون مطالعه ایی در خصوص کاربرد نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ به منظور حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول انجام نگرفته است. بنابراین با توجه به ضرورت توسعه روش‌هایی برای حذف آنتی‌بوتیک‌ها و نیاز به مطالعات بیش‌تر در زمینه کاربرد نانوذرات مغناطیسی، این مطالعه به بررسی سنتز نانوذرات مغناطیسی دی‌اکسید تیتانیوم به روش سل-ژل و کاربرد آن در حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محلول‌های آبی پرداخته است.

مواد و روش ها

در این مطالعه‌ی کاربردی، برای تهیه مواد شیمیایی مورد نیاز، از محلول استوک مترونیدازول با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، ازطریق انحلال ۰/۱ g پودر خالص مترونیدازول در 100cc متانول (مرک، HPLC grad) استفاده گردید و در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری شد. در کلیه مراحل آزمایش، از آب دیونیزه، ترکیبات شیمیایی بدون خالص‌سازی و تصفیه اضافی استفاده گردید. جدول شماره ۲ خصوصیات مواد مورد استفاده در این مطالعه را نشان می‌دهد.

جدول شماره ۲: خصوصیات مواد مورد استفاده در مطالعه

نام ماده	فرمول مولکولی	Abbr.	تأمین کننده	کاربرد
مترونیدازول	$C_6H_9N_3O_3$	MNZ	Darmesdat, Merk Germany	تهیه محلول استوک
کلرید آهن III شش آبه	$FeCl_3.6H_2O$	-	Sigma-Aldrich	سنتز هسته مگنتیت
کلرید آهن II چهار آبه	$FeCl_2.4H_2O$	-	Sigma-Aldrich	سنتز هسته مگنتیت
ترا اتیل اورتوسیلیکات	$Si(OC_2HS)_4$	TEOS	Sigma-Aldrich	سنتز کاتالیست (پیش ماده)
ترا بوتوکسی تیتانیوم	$C_{16}H_{36}O_4Ti$		Sigma-Aldrich	سنتز کاتالیست (پیش ماده)
Ethanol	C_2H_6O		Merk	سنتز کاتالیست (حلال)
آمونیاک			Merk	سنتز کاتالیست (کاتالیزور)
کپسول گاز نیتروژن	N_2			سنتز کاتالیست
Hydrochloric acid	HCl		Merk	pH تنظیم
سود	NaOH		Merk	pHتنظیم
Degussa P25 TiO_2	TiO2	P 25	Degussa Corp	کاتالیست
نمک طعام	NaCl	-	-	اندازه گیری pH_{zpc}

سنتز نانوذرات مغناطیسی

بعد از یک سری مطالعات مقدماتی، روش ساده سل- ژل برای سنتز نانوذرات مغناطیسی دی اکسید تیتانیوم که دارای ساختار هسته-پوسته می‌باشد انتخاب گردید(۱۹،۲۸-۳۳). برای سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$، سه مرحله متوالی شامل، سنتز هسته مگنتیت، پوشش‌گذاری سیلیکا بر روی هسته و در آخر پوسته‌گذاری مستقیم TiO_2 انجام شد.

در مرحله اول، هسته مگنتیت به روش هم رسوبی و با استفاده از ماده اولیه Fe^{2+} و Fe^{3+} در محیط بازی سنتز شد. برای این کار، ابتدا ۱۱/۶۸ g از $FeCl_3.6H_2O$ و ۴/۳۱ گرم $FeCl2.4H_2O$ در ۲۰۰ mL آب دیونیزه حل کرده و به مدت ۱ ساعت در دمای ۸۵ درجه سلسیوس به شدت هم‌زده (۶۰۰ دور در دقیقه) شد و برای جلوگیری از اکسیداسیون با گاز نیتروژن حباب‌دهی شد. از آن‌جاکه رسوب یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} در حضور OH^- انجام می‌شود ضمن هم زدن، ۷۰ میلی‌لیتر محلول آمونیاک ۳۰ درصد (W/V) به صورت قطره‌ای به راکتور اضافه شد. همان طور که انتظار می‌رفت در این مرحله رنگ محلول از نارنجی به قهوه‌ایی تغییر کرد که نشان‌دهنده تشکیل اکسیدهای آهن مگنتیت (Fe_3O_4)

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

می‌باشد. در انتهای این مرحله سوپرناتانت به طور مغناطیسی و با کمک آهن ربا (۱ تسلا) جدا شد.

در مرحله دوم به منظور پوشش‌دهی لایه SiO_2 از روش سل-ژل استفاده شد. بدین ترتیب که محصول مگنتیت مرحله اول در ۲۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه، ۸۰ میلی لیتر اتانل (۶۵ درصد) به عنوان حلال و ۶ میلی‌لیتر آمونیاک (۲۸ درصد) به‌عنوان کاتالیزور پراکنده شد و سپس ۱۸ میلی‌لیتر تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) به عنوان پیش‌ساز، قطره قطره و به‌آرامی اضافه گردید و سپس محلول به مدت ۵ ساعت با استفاده از یک همزن، ۶۰۰ دور در دقیقه هم زده شد. سوپرناتانت به کمک آهن ربا جدا گردید و سه بار با اتانل و آب مقطر شستشو داده شد و در یک آون در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک گردید.

در مرحله بعد، $Fe_3O_4@SiO_2$ به عنوان هسته، و دی اکسید تیتانیوم برای پوشش دهی استفاده شد. برای این کار، ۰/۳ g از این نانوذرات در ۶۰ میلی لیتر اتانول بدون آب ۹۹ درصد (V/V) پراکنده شد و سپس ۱۴ میلی لیتر تیتانیوم تترا بوتوکساید به آرامی به آن اضافه شد. این مخلوط با شدت زیاد (۶۰۰ دور در دقیقه) به مدت ۳ ساعت هم زده شد. سپس سوپرناتانت به‌طور مغناطیسی جدا شده و سه بار با آب و اتانل شسته شد و به این علت که فاز آناتاز دی اکسید تیتانیوم که بالاترین فعالیت فوتوکاتالیتیکی را دارد با حرارت ذرات TiO_2 بین $^{\circ}C$ ۶۰۰-۴۰۰ تولید می شود، در آخر به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس کلسینه گردید(۲۸).

تعیین مشخصات نانو ذرات سنتز شده

مورفولوژی کاتالیست سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (S360,MV2300) تعیین گردید. جهت تعیین کیفی ترکیبات کاتالیست و ساختار کریستالی آن، آنالیز الگوی انکسار اشعه ایکس X'pert pro MPD-PANalytical (XRD) در kv ۴۰ و mA ۳۰ با تابش Cu Kα (λ = ۰/۱۵۴nm) انجام شد. داده‌ها در اسکن مرحله‌ایی ۰/۰۲ و زمان s ۳ در محدوده ۸۰-۲۰ = 2θ بدست آمد. مساحت سطحی نانوذرات از طریق ایزوترم‌های جذب نیتروژن (BET) (Brunauer-Emmett-Teller) محاسبه گردید. برای تعیین ویژگی‌های مغناطیسی از دستگاه مغناطیس سنج لرزشی (VSM) (Prinston-Applied Research,155/magnet:Varian,V-7300) در دمای اتاق استفاده شد.

برای تعیین pH_{zpc}، از روش pH-drift، از محلول نمک طعام ۰/۰۱ مولار به عنوان الکترولیت، و از محلول‌های سود و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار به عنوان عوامل کنترل‌کننده pH استفاده گردید(۳۴). در این آزمایش ۵۰ میلی‌لیتر از محلول الکترولیت در یک فلاسک ارلن مایر ریخته شد. سپس pH فلاکس‌های ارلن مایر در بازه بین ۲ تا ۱۲ از طریق اضافه کردن اسید کلریدریک ۰/۱ مولار و محلول‌های سود تنظیم گردید و بعد ۰/۱۵ گرم نمونه کاتالیست، به هر فلاکس ارلن مایر اضافه گردید. درب آن بسته شد و pH نهایی بعد از ۲۴ ساعت چرخش مداوم بر روی شیکر با ۲۰۰ دور در دقیقه در دمای اتاق سنجش گردید(۲،۴،۶،۸،۱۰،۱۲). نقطه‌ای که pH منحنی خط pHfinal=pHinitial را قطع می‌کند به عنوان pH نقطه بار صفر ثبت گردید.

آزمایشات فوتوکاتالیستی

در این مطالعه کاربردی، آزمایشات در راکتور ناپیوسته و با حجم کاری ۱ لیتر در مقیاس آزمایشگاهی انجام گردید. منبع تابش از طریق یک لامپ UV مستغرق در محلول که دارای لایه ایی از کوارتز، که به‌طور عمودی در مرکز راکتور قرار داشته است، تأمین شد. شدت لامپ $\mu w/s/cm^2$ ۵۰۰۰۰، و طول موج تابشی در محدوده UV-C بوده است. اختلاط در راکتور از طریق قرار دادن آن بر روی شیکر تأمین گردید. تمامی آزمایشات به مدت ۱۸۰ دقیقه و در دمای ۳±۲۲ درجه سلسیوس انجام شد. برای ثابت نگه داشتن دما، راکتور

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

درون محفظه آب خنک‌کننده با چرخش مدوام قرار گرفت. جهت تنظیم pH از سود و اسید کلریک ۰/۱ نرمال استفاده گردید. در شروع هر آزمایش، قبل از روشن کردن لامپ UV، ابتدا سوسپانسیون نانوذرات کاتالیست و آلاینده به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی قرار داده شد تا عمل جذب و وا جذب آنتی‌بیوتیک به تعادل برسد سپس لامپ UV روشن شده و جذب قرائت گردید. غلظت پس از دوره تاریکی، به عنوان غلظت در نقطه صفر در محاسبات استفاده شد. بعد از آن، برای برداشت نمونه در فواصل زمانی مشخص مقدار ۳ میلی‌لیتر از محلول برداشته و ذرات کاتالیست به صورت مغناطیسی و با آهن‌ربای ۱ تسلا جدا شد. باقیمانده غلظت مترونیدازول با اسپکتروفتومتر مرئی- فرابنفش (DR6000, HACH) در ماکزیمم پیک جذبی ۳۲۰ نانو متر اندازه‌گیری شد. جهت اندازه‌گیری غلظت باقیمانده مترونیدازول، در نمونه‌های پایین‌تر از حد تشخیص اسپکتروفتومتر، از کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC,CECIL,4100) استفاده گردید. این دستگاه مجهز به دتکتورUV/VIS مدل ۴۲۰۰ و ستون C18ec (۴/۶ × ۲۵۰ ۵ µm) بوده است و قرائت ها در طول موج ۳۱۸ nm انجام گردید. فاز متحرک ترکیبی با درصد حجمی ۲۰ به ۸۰ از استونیتریل، آب با دبی ۱ میلی‌متر در دقیقه و حجم تزریق ۲۰ میکرو لیتر بوده است. تأثیر پارامترهای بهره‌برداری شامل دوز کاتالیست ۳-۰/۵ گرم در لیتر، pH =۲-۱۰، غلظت اولیه آلاینده ۷۵-۴۰ میلی‌گرم در لیتر بوده است که با متد one factor at the time بر راندمان حذف آزمایش شد، و سینتیک تجزیه مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین میزان استفاده مجدد از کاتالیست مورد آزمایش قرار گرفت بدین نحو که بعد از هر آزمایش، اختلاط راکتور متوقف شده و به نانوذرات اجازه داده شد تا به صورت مغناطیسی جدا شوند، سپس محلول آبی از راکتور خارج شده و با محلول جدید مترونیدازول جایگزین شد. در نهایت مقایسه بین روش‌های جذب، فوتولیز مستقیم و فرایندهای فوتوکاتالیست با استفاده از نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ و کاتالیست تجاری P25 انجام شد و نتایج از نظر راندمان حذف مورد مقایسه قرار گرفتند. یافته‌های حاصل از مقایسه توسط نرم‌افزار Excell و با استفاده از آنالیز آماری Independent sample t-Test تجزیه و تحلیل شد.

یافته ها

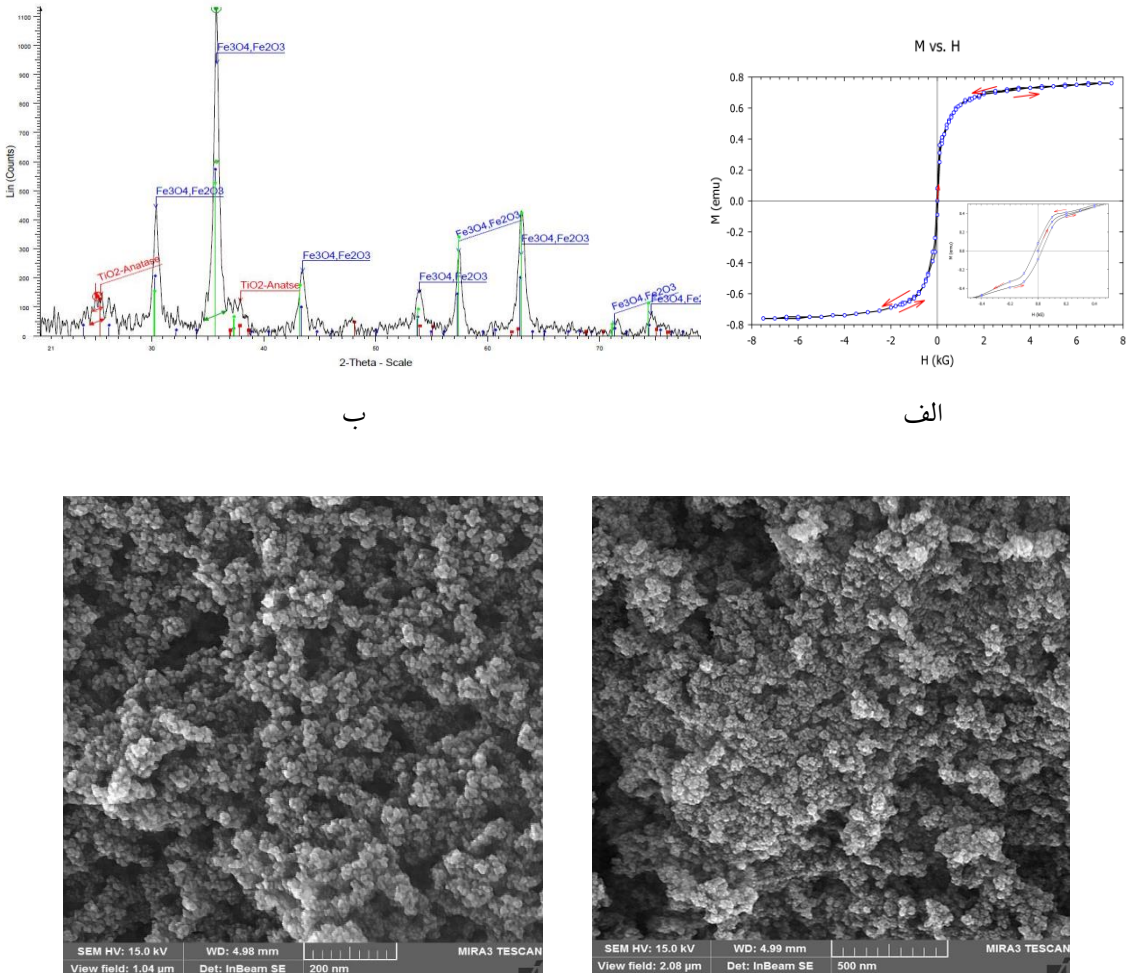
ویژگی فوتوکاتالیست سنتز شده، بیشترین مغناطیس اشباع (M_s)، وادارندگی (H_c) و مغناطیس پسماند (M_r) به ترتیب برابر با ۴۴/۷۰ emu/g، ۳۰ Oe و ۴/۷۰ emu/g می‌باشد. مقادیر پایین H_c و M_r نشان می‌دهد که نمونه سنتز شده رفتار سوپر پارامغناطیسی خوبی در دمای اتاق نشان می دهد. همچنین مقادیر بسیار پایین M_r نشان می‌دهد که ذرات کاتالیست بعد از جداسازی مغناطیسی کلوخه و متراکم نشده است و جهت استفاده مجدد از کاتالیست، به راحتی در محلول پراکنده می شوند. مقادیر بالای M_s نیز نشان می‌دهد فرایند لایه گذاری در مراحل سنتز، ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات را خیلی تحت تأثیر قرار نداده است و کاتالیست سنتز شده از خاصیت مغناطیسی بسیار خوبی به منظور جداسازی برخوردار است. تصویر شماره ۱(الف) آنالیز VSM را برای کاتالیست سنتز شده در دمای اتاق (۲۵° C) نشان می‌دهد.

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نانوذرات $Fe_3O_4@TiO_2@SiO_2$ در محدوده زاویه $2\Theta=20-80^\circ$ در تصویر شماره ۱ (ب) نشان داده شده است. پیک‌های حاصل از این آنالیز با الگو های استاندارد موجود برای Fe_3O_4 (JCPDS File no.19-0629) و JCPDS TiO_2 (File no.21-1272) مورد مقایسه قرار گرفت که نتایج حضور این دو ترکیب را نشان می‌دهد. همچنین عدم مشاهده پیک‌های مربوط به SiO_2 (JCPDS File no.20-1050) نشان دهنده تشکیل یک لایه آمورف SiO_2 بر روی هسته مغناطیسی می‌باشد. نکته قابل توجه دیگر آن است که پیک های مربوط به

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

هماتیت (JCPDS File no.33-0664) در طیف به دست آمده رؤیت نشده است که عدم تغییر رنگ از قهوه‌ایی به نارنجی در طول مرحله کلسینه کردن نیز تاییدکننده عدم تشکیل هماتیت (αFe_2O_3) است. اندازه نانوذرات با استفاده از رابطه شرر در مورد هسته مگنتیت بر اساس پهنای پیک (۳ ۱ ۱) و کریستال‌های دی اکسید تیتانیوم بر اساس پهنای پیک (۱ ۰ ۱) به ترتیب برابر با ۱۷/۱۳ و ۹ نانو متر بدست آمده است. همان‌طور که در تصویر شماره ۱ (ج)، در دو بزرگنمایی ۲۰۰ و ۵۰۰ نانومتر نشان داده شده است نانوذرات دارای ساختار نسبتاً کروی هستند که ماتریکس TiO_2 به صورت لایه‌ی سفید رنگ در تصویر مشخص است. مقدار S_{BET} برای نانوذرات سنتز شده برابر با ۲۲ m^2/g بدست آمده است که به دلیل افزایش کلی اندازه ذرات ناشی از فرایند لایه‌گذاری، از مقدار S_{BET} مربوط به P25 ($۵۰ m^2/g$) کوچک تر است و مقدار pH_{zpc} برای کاتالیست سنتز شده برابر با ۶/۲ بدست آمده است. در دیگر مطالعات نیز pH_{pzc} کاتالیست TiO_2 در محدوده ۷-۴/۵ قرار دارد(۱۸). در جدول شماره ۳ خلاصه‌ای از ویژگی‌های کاتالیست‌های مورد استفاده در این مطالعه شامل نانوذرات سنتز شده و کاتالیست تجاری P25 آمده است.

در این مطالعه، به منظور بررسی تأثیر دوز کاتالیست بر راندمان حذف مترونیدازول و تعیین مقدار بهینه آن، غلظت‌های مختلفی از کاتالیست سنتز شده (۳-۰/۵ گرم



الف ب ج

تصویر شماره ۱: الف: آنالیز VSM، ب: الگوی XRD، ج: تصویر SEM

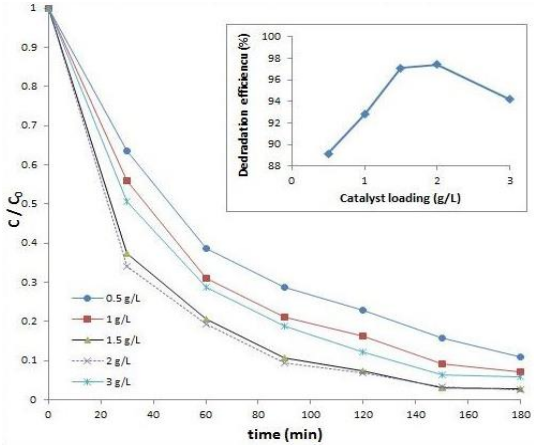
[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

جدول شماره ۳: مشخصات نانوذرات مورد استفاده در این مطالعه

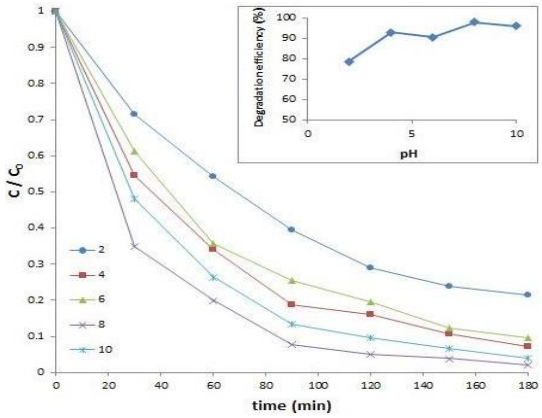
NP sample	Composition (wt.%)	Crystallite size (nm)	S_{BET} (m^2/g)	M_s (emu/g)	M_R (emu/g)	H_c (Oe)
Degussa P25 TiO_2	۸۰ anatase ۲۰ rutile	۲۱	۵۰	-	-	-
Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2	Fe_3O_4 (۵۶/۸۶) SiO_2 (۲۱/۴۷) TiO_2 (۲۱/۶۵)	M(۱۷/۱۳) A(۹)	۲۲	۴۴/۷۰	۴/۷۰	۳۰

در لیتر) در شرایط ثابتی از سایر متغیرها (pH=۷، غلظت اولیه مترونیدازول برابر با ۶۰ mg/L) مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در نمودار شماره ۱ آمده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود با افزایش دوز کاتالیست از ۰/۵ به ۲ گرم در لیتر، راندمان تجزیه فوتوکاتالیستی مترونیدازول از ۸۹/۱۵ درصد به ۹۷/۴ درصد افزایش یافته است، اما افزایش بیش‌تر دوز کاتالیست منجر به کاهش راندمان حذف تا ۹۴/۱۸ درصد می‌شود. راندمان تجزیه در دوز کاتالیست ۱/۵ گرم در لیتر به مقدار تقریباً ثابتی می‌رسد (۹۷/۱ درصد) که تفاوت قابل توجه ای با حداکثر راندمان ندارد و به منظور مدیریت مصرف مواد مورد استفاده در مطالعه، دوز ۱/۵ g/L به عنوان دوز بهینه کاتالیست در نظر گرفته شد و سایر آزمایشات با این مقدار از کاتالیست انجام گردید.

به منظور بررسی تأثیر pH بر حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول، غلظت ۶۰ mg/ L از محلول مذکور در pH های ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰، در دوز بهینه کاتالیست و مدت زمان تابش ۱۸۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت همان طور که در نمودار شماره ۲ مشخص گردید راندمان حذف مترونیدازول با افزایش pH، افزایش یافته است و در pH = ۸ به بالا ترین راندمان حذف، برابر با ۹۷/۸۵ درصد می رسد. به طور کلی راندمان حذف در محدوده قلیایی و خنثی بهتر از حالت اسیدی بوده است و pH بهینه در حالت قلیایی قرار دارد و راندمان حذف در قلیایی ترین حالت، بیشتر از حالت اسیدی می باشد. بنابراین pH برابر با ۸ به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شده است و سایر آزمایشات در این مقدار عددی pH انجام گردید.



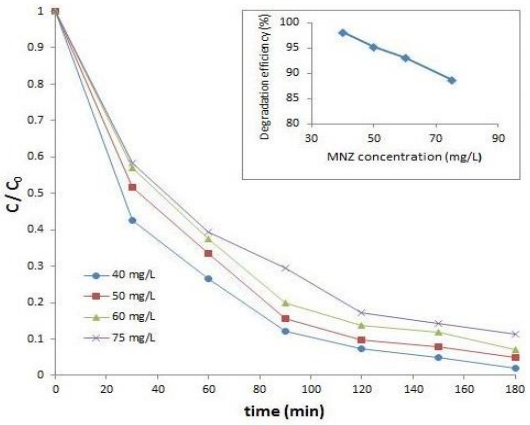
نمودار شماره ۱: تأثیر دوز کاتالیست بر راندمان حذف فوتوکاتالیستی مترونیدازول (pH=۸، غلظت مترونیدازول= ۶۰mg/L)



نمودار شماره ۲: تأثیر pH اولیه بر راندمان حذف فوتوکاتالیستی مترونیدازول (دوز کاتالیست ۱/۵ g/L، غلظت مترونیدازول= ۶۰mg/L)

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول (۷۵-۴۰ میلی‌گرم در لیتر) در فرایند حذف فوتوکاتالیستی تحت شرایط ثابتی از سایر متغیرها مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در نمودار شماره ۳ آمده است. همان‌طورکه مشخص است با افزایش غلظت اولیه آلاینده، راندمان حذف کاهش می‌یابد، به‌طوری‌که حداقل راندمان برابر با ۸۸/۶۵ درصد در غلظت ۷۵ میلی‌گرم در لیتر و حداکثر راندمان ۹۸/۰۵ درصد در غلظت ۴۰ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد.



نمودار شماره ۳: تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول بر راندمان حذف (pH ۸=، دوز کاتالیست 1 /5 g/L)

به منظور بررسی درجه واکنش، داده‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده در غلظت‌های مختلف مترونیدازول، در معادلات واکنش درجه صفر، درجه اول و درجه دوم قرار گرفته و نتایج آن مورد بررسی قرار گرفت. در مورد واکنش درجه صفر، درجه اول و درجه دوم به ترتیب فرم‌های خطی C_t، $\ln C_t$ و $1/C_t$ در برابر زمان برای هر یک از غلظت‌ها ترسیم شد و ملاک انتخاب، ضریب رگرسیون خطی قرار گرفت. این فرایند با ضریب رگرسیون ۰/۹۹ از واکنش درجه اول پیروی می‌کند. نتایج این بررسی در جدول شماره ۴ آمده است.

بررسی سینتیک فرایند

سینتیک اکسیداسیون فوتوکاتالیستی بسیاری از ترکیبات آلی با استفاده از معادله لانگمویر- هینشلوود آنالیز می‌شود(۳۶،۳۵). فرم اصلاح شده معادلات برای واکنش‌های انجام شده در سطح تبادلی جامد- مایع، به ترتیب معادله ۱، ۲ و ۳ می‌باشد.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_{LH} \times k_c \times C_{MNZ}}{1 + K_{LH} \times C_{MNZ}} \quad \text{معادله 1}$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{LH} \times k_c \times t \quad \text{معادله 2}$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{obs} \times t \quad \text{معادله 3}$$

معادله ۴ فرم خطی معادله ۱ به منظور محاسبه ضرایب k_c و K_{LH} می‌باشد.

$$\frac{1}{K_{obs}} = \frac{1}{k_c K_{LH}} + \frac{[MNZ]_0}{k_c} \quad \text{معادله 4}$$

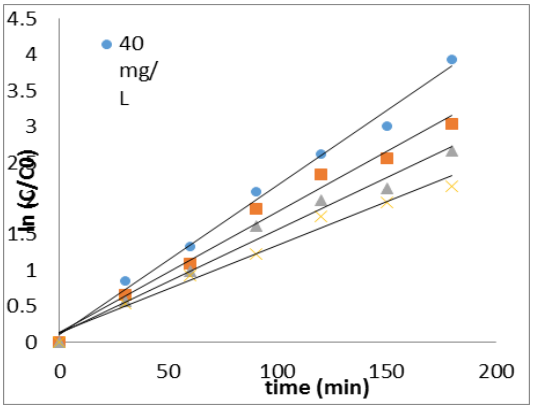
در این معادلات، $[MNZ_0]$ غلظت اولیه مترونیدازول (mg/L)، K_{obs} ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول است که متأثر از غلظت اولیه مترونیدازول می‌باشد، K_{LH} ثابت جذب اکسیداسیون فوتوکاتالیستی یا ثابت جذب لانگمویر (L/mg) و k_c ثابت سرعت واکنش در سطح ($mg\ L^{-1}\ min^{-1}$) می‌باشد.

جدول شماره ۳: مشخصات نانوذرات مورد استفاده در این مطالعه

درجه واکنش	فرمول	فرم خطی	R^2C (mg/L)			
			۴۰	۵۰	۶۰	۷۵
درجه صفر	$r = -\frac{d[C]}{dt} = -k$	$[C]_t = [C]_0 - kt$	۰/۷۴۱۳	۰/۷۴۱۳	۰/۸۲۱۶	۰/۸۳۷۷
درجه اول	$r = -\frac{d[C]}{dt} = -kC$	$ln[C]_t = ln[C]_0 - kt$	۰/۹۹۱۲	۰/۹۸۳۲	۰/۹۸۲۳	۰/۹۸۰۸
درجه دوم	$r = -\frac{d[C]}{dt} = -kC^2$	$\frac{1}{[C]_t} = \frac{1}{[C]_0} + kt$	۰/۷۳۸	۰/۹۱۳۹	۰/۹۰۹۸	۰/۹۶۵۵

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

در این مطالعه ابتدا با توجه به معادله ۳ مقدار K_{obs} محاسبه گردید. برای این منظور، تغییرات خطی $\ln(C_0/C)$ در t برای داده‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده برای هر یک از غلظت‌های مختلف مترونیدازول، ترسیم شد که نتایج آن در نمودار شماره ۴ مشخص گردیده است. مقادیر K_{obs} به طور مستقیم از آنالیز رگرسیون فرم خطی این نمودارها به دست می‌آید که مقادیر مربوط به هر غلظت در جدول شماره ۵ آمده است. همان‌گونه که از نتایج استنباط می‌شود، غلظت‌های پایین‌تر مترونیدازول مطابقت بیش‌تری با واکنش شبه درجه اول (ضریب R^2 بالاتر) دارند.

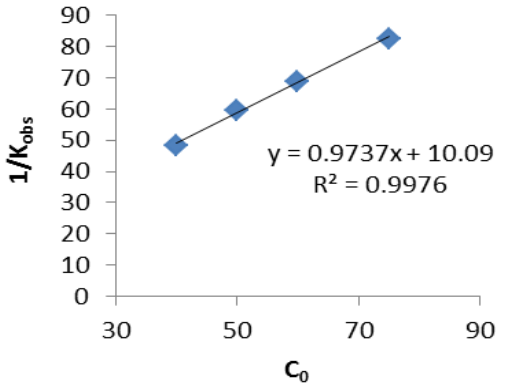


نمودار شماره ۴: تغییرات خطی $\ln(C0/C)$ در برابر زمان در تجزیه فوتوکاتالیستی مترونیدازول در غلظت های مختلف

جدول شماره ۵: ثابت سرعت شبه درجه اول برای غلظت های مختلف مترونیدازول

C_0	K_{obs} * 100 (min^{-1})	R^2
۴۰	۲	۰/۹۹۱۲
۵۰	۱/۷	۰/۹۸۳۲
۶۰	۱/۴	۰/۹۸۲۳
۷۵	۱/۲	۰/۹۸۰۸

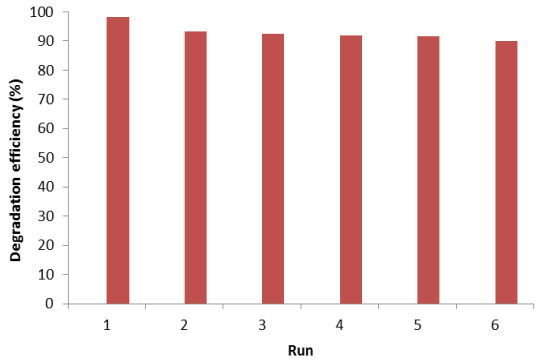
به منظور محاسبه مقادیر k_c و K_{LH} با توجه به معادله ۴، نمودار $1/K_{obs}$ در غلظت c_0 ترسیم شد (نمودار شماره ۵). فرم خطی نمودار نشان می‌دهد که سرعت تجزیه، از مدل لانگمویر– هینشلوود پیروی می‌کند (R^2=۰/۹۹۷۶). مقادیر k_c و K_{LH} از نقطه تلاقی و شیب خط فوق به ترتیب برابر با ۱/۰۲۷ $mg\ L^{-1}\ min^{-1}$ و ۰/۰۹۶ $L\ mg^{-1}$ به دست آمده است.



نمودار شماره ۵: تغییرات عکس ثابت سرعت واکنش در غلظت های مختلف مترونیدازول

استفاده مجدد از کاتالیست

یکی از فاکتورهای مهم کاربرد یک کاتالیست در صنعت، حفظ قابلیت کاتالیستی بعد از استفاده در چرخه‌های پی در پی است. بدین‌منظور، آزمایش بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست در شرایط فاز بهینه انجام گردید و کاتالیست در طول ۶ دوره بهره‌برداری مورد استفاده قرارگرفت. نتایج این آزمایش در نمودار شماره ۶ مشخص شده است. راندمان تجزیه بعد از ۶ چرخه استفاده تنها ۸/۴۵ درصد کاهش نشان داده است و راندمان در چرخه ی ۶ همچنان بالای ۹۰ درصد است.

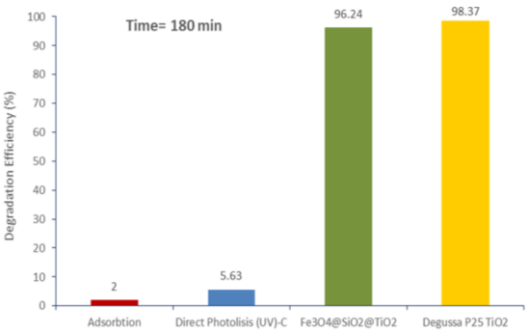


نمودار شماره ۶: تأثیر بازیابی کاتالیست بر راندمان حذف مترونیدازول (pH=۸، غلظت مترونیدازول=۴۰mg/L، دوز کاتالیست ۱/۵ g/L، زمان=۱۸۰ دقیقه)

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

آزمایشات جذب و مقایسه فرایند فوتولیز مستقیم با فرایند فوتوکاتالیست

این آزمایشات به منظور تعیین میزان جذب آلاینده بر روی کاتالیست و تأثیر جذب بر راندمان حذف و همچنین برای تعیین تأثیر تابش UV بر تجزیه مولکول مترونیدازول انجام گردید. همچنین در آزمایشات دیگر، نانو کامپوزیت سنتز شده با کاتالیست تجاری P25 مورد مقایسه قرار گرفت(۳۷). از آن‌جا که دی اکسید تیتانیوم تنها جزء فعال نوری در نانوکامپوزیت سنتز شده می باشد، بنابراین به منظور مقایسه $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ با پودر p25 از میزان بارگذاری یکسان TiO_2 استفاده شد (۰/۵ g/L). نمودار شماره ۷ نتایج این آزمایشات را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج راندمان حذف مترونیدازول با استفاده از نانوکاتالیست سنتز شده $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ (میانگین= ۹۶/۲۴ و انحراف معیار= ۱/۹) در مقایسه با کاتالیست تجاری P25 (میانگین= ۹۸/۳۶ و انحراف معیار = ۱/۳) از لحاظ آماری تفاوت معنا داری وجود ندارد (p=۰/۱۸).



نمودار شماره ۷: راندمان حذف مترونیدازول از محلول های آبی در فرایند های جذب، فوتولیز مستقیم و فوتوکاتالیستی (pH =۷، غلظت مترونیدازول= ۴۰mg/L، غلظت p 25 برابر با ۰/۵ g/L، غلظت Fe3O4@SiO2@TiO2 برابر با ۲/۳ g/L)

بحث

بعد از افزودن کاتالیست به راکتور، سرعت اکسیداسیون و راندمان به تعدادی از فاکتورهای بهره برداری بستگی دارد، بنابراین در این مطالعه به منظور فهم بیشتر راندمان تجزیه فوتوکاتالیستی مترونیدازول توسط کاتالیست دی اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده، به تأثیر برخی از متغیرهای اصلی شامل دوز کاتالیست، pH و غلظت اولیه آلاینده پرداخته ایم.

از پارامترهای مهم و ضروری، دوز کاتالیست است که مقدار بهینه آن بهترین عملکرد را به همراه خواهد داشت و نیز منجر به پایین‌نگه داشتن هزینه‌ها می‌گردد. نمودار شماره ۱ نشان می دهد با افزایش دوز کاتالیست، راندمان حذف افزایش می‌یابد. افزایش فعالیت فوتوکاتالیتیکی با افزایش میزان بارگذاری کاتالیست نشان‌دهنده رژیم کاتالیستی هتروژن می‌باشد، به‌گونه‌ای که سرعت واکنش با افزایش غلظت کاتالیست افزایش می‌یابد تا زمانی که به نقطه خاصی برسد و بعد از آن مستقل از غلظت کاتالیست عمل می‌کند(۱۸،۳). در این مطالعه با افزایش دوز کاتالیست از ۰/۵ به ۲ گرم در لیتر، راندمان حذف افزایش یافته و از ۸۹/۱۵ به ۹۷/۴ درصد می‌رسد اما با بالاتر بردن غلظت کاتالیست راندمان تا ۹۴/۱۸ درصد کاهش می‌یابد. در هر حال، فعالیت کاتالیتیکی در دوز ۱/۵ g/L تقریباً به مقدار ثابتی می‌رسد. در توضیح این پدیده می‌توان گفت که راندمان تجزیه فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی به تعداد سایت‌های فعال و قابلیت جذب فوتون در کاتالیست مورد نظر بستگی دارد. با افزایش دوز نانوذرات TiO_2، مساحت سطح کلی کاتالیست افزایش یافته و جذب نوری افزایش می یابد، در نتیجه تعداد سایت‌های فعال و جفت‌های الکترون- حفره تولید شده، افزایش می‌یابد که نتیجه آن افزایش راندمان تجزیه فوتوکاتالیستی است. وقتی غلظت TiO_2 به بالاتر از سطح اشباع برسد کدورت بالایی در راکتور ایجاد شده و باعث افزایش پراکنش نور و در نتیجه کاهش نفوذ نور می‌شود که نتیجه آن کاهش راندمان تجزیه است. ذرات اضافی TiO_2 مانند یک غربال نوری عمل می‌کند و مساحت سطحی TiO_2 را که با منبع تابش مواجه است را کاهش می‌دهد و باعث کاهش نفوذ نور می شود. به علاوه، در

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

غلظت‌های بالای کاتالیست، تراکم و تجمع ذرات کاتالیست (به دلیل بر هم‌کنش ذره-ذره) می‌تواند باعث کاهش سطح در دسترس برای جذب نور شود(۱۸،۳۸،۳۹). مطالعات زیادی تأثیر میزان بارگذاری کاتالیست را در تجزیه نوری آلاینده‌های آلی بررسی کرده‌اند، ولی نتایج به گونه‌ای است که نمی‌توان مستقیماً آن‌ها را با هم مقایسه کرد، زیرا میزان بارگذاری کاتالیست و اثر پراکندگی نور تابعی از طول مسیر نوری در راکتور است و به ابعاد فتو راکتور بستگی دارد(۱۸). اما در این مطالعات روند یکسانی مشاهده شده است. در مطالعه شکوهی و همکاران درباره‌ی حذف بیسفنول A، با افزایش دوز کاتالیست از ۰/۵ تا ۵ گرم در لیتر، بازده فرایند افزایش می‌یابد. سپس با افزایش میزان کاتالیست از ۵ به ۲۰ گرم در لیتر، افزایشی در کارایی فرایند مشاهده نمی‌شود(۴۰). Xekoukoulotakis و همکاران نیز به نتایج مشابه‌ای در مطالعه خود دست یافتند(۳). در مطالعه سمرقندی و همکاران بر روی کارایی فرایند فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم در حذف رنگ Reactive Black 5، با افزایش مقدار اولیه نانوذرات TiO2 از ۰/۲۵ تا ۱ گرم در لیتر، راندمان حذف از حدود ۵۳ درصد به حدود ۸۹ درصد افزایش یافت، و سپس با افزایش تا ۳ گرم در لیتر، راندمان تا ۸۲ درصد کاهش نشان داده است(۴۱).

pH اولیه محلول نقش مهمی در راندمان حذف فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی دارد. pH بر ویژگی‌های کاتالیست (از طریق pH_{pzc})، و ویژگی‌های آلاینده (از نقطه نظر pK_a) تأثیر می‌گذارد(۳۱،۴۲). همچنین می‌تواند بر تعادل آب (و در نتیجه تولید رادیکال هیدروکسیل) نیز مؤثر باشد(۳). بسیاری از مطالعات از نقطه صفر بار الکترونی (pH_{pzc}) برای مطالعه تأثیر pH استفاده کرده‌اند(۱۸). در مطالعه کنونی، این مقدار برای دی اکسید تیتانیوم مغناطیسی برابر با ۶/۲ به دست آمد. بنابراین سطح کاتالیست در pH< ۶/۲ دارای بار مثبت و در pH> ۶/۲ دارای بار منفی است.

$$TiOH + H^+ \leftrightarrow TiOH_2^+ \qquad pH < pH_{pzc}$$

$$TiOH + OH^- \leftrightarrow TiO^- + H_2O \qquad pH > pH_{pzc}$$

مترونیدازول نیز دارای دو گروه عملکردی قابل یونیزه شدن[1] است که در جدول شماره ۱ نشان داده شده است ثابت تفکیک اسید و باز آن در دو نقطه pK_{a1} = ۲/۵۵ و pK_{a2} = ۱۴/۴۴ قرار دارد. بنابراین مترونیدازول در مقادیر pH پایین‌تر از pK_{a1} بار مثبت، در pH بالاتر از pK_{a2} بار منفی و در بین این دو نقطه خنثی می‌باشد.

$$pK_{a1} = 2.55 \qquad [MNZ - H^+] \rightarrow [MNZ] + [H^+]$$

$$pK_{a2} = 14.44 \qquad [MNZ] \rightarrow [MNZ^-] + [H^+]$$

با توجه به موارد ذکر شده می توان گفت که در pH = ۲ برهم کنش‌های الکترواستاتیک باعث ایجاد دافعه بین مترونیدازول و سطح کاتالیست می‌شود بنابراین کم‌ترین راندمان برابر با ۷۸/۴۵ درصد مشاهده شد. در محدوده ۴ تا ۱۰، سطح مترونیدازول خنثی است، بنابراین دافعه ای وجود ندارد و با افزایش pH، روند افزایشی در راندمان حذف مشاهده گردید، به طوری که حداکثر راندمان در pH = ۸ برابر با ۹۷/۸۵ درصد به‌دست آمد. باید به این نکته نیز اشاره کرد که تولید رادیکال‌های هیدروکسیل نیز در شرایط قلیایی بهتر صورت می‌پذیرد به طوری که توزیع TiOH در ۱۰ >pH> ۳ تقریباً کوچک‌تر یا برابر با ۸۰ درصد است(۱۸،۳۸،۴۲). بنابراین به دلیل وجود یون‌های هیدروکسید در سطح TiO_2، این یون‌ها به راحتی می‌توانند به رادیکال‌های هیدروکسیل، اکسید شوند و اساس کار فرایند اکسیداسیون پیشرفته نیز بر مبنای تولید رادیکال هیدروکسیل می‌باشد(۴۲). در pH=۶ راندمان حذف اندکی کاهش یافت. کاهش راندمان در این نقطه به دلیل تأثیر متقابل بین ذرات کاتالیست و آلاینده، برهم کنش بین ذرات کاتالیست که به pH بهره برداری بستگی دارد می باشد.

1. Ionizable functional group

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

در pH = PZC بار سطحی خنثی در ذرات کاتالیست و نبود نیروی دافعه باعث تجمع ذرات کاتالیست و بزرگ‌تر شدن آن‌ها می‌شود که ته نشینی آن‌ها را به همراه خواهد داشت به گونه‌ایی که از این ویژگی فیزیکی برای بازیابی ذرات کاتالیست در راکتورهای غشایی فوتوکاتالیستی[1] (PMR) استفاده می‌شود(۱۸). کاهش تقریبی راندمان در محدوده pH = ۱۰ می‌تواند به دلیل تشکیل ترکیبات واسطه‌ای باشد که pH محلول را تحت تأثیر قرار می‌دهد. با این حال، کمانی و همکاران در مطالعه حذف سونوکاتالیستی مترونیدازول به این نتیجه رسیدند که کاهش pH سبب افزایش میزان حذف مترونیدازول می‌شود(۱۷). به طور کلی توضیح تأثیر pH بر راندمان حذف فوتوکاتالیستی پیچیده است(۳). در مطالعه Elmolla وهمکاران بر روی تجزیه آنتی‌بیوتیک‌های آموکسی‌سیلین، آمپی‌سیلین، و کلوکساسیلین با استفاده از UV/TiO_2، در تأثیر pH بر راندمان تجزیه با در نظر گرفتن ویژگی‌های کاتالیست و همچنین آنتی‌بیوتیک، افزایش راندمان در pH های ۵، ۸، ۳، و ۱۱ را نشان دادند(۴۲). در مطالعه آقاجریی و همکاران بر روی حذف فوتوکاتالیستی رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸، و توضیح pH بر اساس پتانسیل نقطه صفر (pzc) انجام گرفت، pH_{pzc} برای ذرات TiO_2 در محدوده ۶/۸ قرار داشته است، بنابراین رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ که از رنگ‌های آنیونی است در pH اسیدی بهتر جذب سطح ذرات فوتوکاتالیست با بار مثبت شده است و در نتیجه راندمان حذف در pH اسیدی بالاتر بوده است(۴۳).

همان طور که در نمودار شماره ۳ مشخص گردید با افزایش غلظت آلاینده، رانمان حذف کاهش می‌یابد. دلیل این روند را به ماهیت فوتونی واکنش‌های فوتوکاتالیز نسبت می‌دهند(۴۴،۱۸). در غلظت‌های بالای سوبسترای آلی، به طور همزمان هم سطح TiO_2 اشباع می‌شود و هم راندمان فوتونی کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر با افزایش غلظت مترونیدازول، مولکول‌های مترونیدازول مانند فیلتراسیون داخلی عمل کرده و باعث کاهش فوتون‌های نوری می‌شود که به ذرات TiO_2 می‌رسد. از طرفی، تشکیل گونه‌های فعال در سطح کاتالیست در یک مقدار ثابت از شدت نور، میزان کاتالیست و زمان تابش، مقداری ثابت می‌باشد، بنابراین با افزایش غلظت آلاینده مقدار گونه‌های فعال کافی نخواهد بود و راندمان حذف کاهش می‌یابد که در سایر مطالعات نیز گزارش شده است(۴۵،۴۴). در مطالعه کرمانی و همکاران بر روی حذف کتکول با روش ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از کاتالیست نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم، راندمان حذف با افزایش غلظت کتکول کاهش یافت(۴۶). در مطالعه فرزاد کیا و همکاران بر روی حذف فوتوکاتالیستی مترونیدازول، غلظت اولیه مترونیدازول در دامنه ۴۰ تا ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر انتخاب شد و نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، راندمان حذف کاهش می‌یابد(۴۷). لازم است به این نکته اشاره شود که از دیدگاه مهندسی، مقدار آلاینده‌ای که تجزیه می‌شود نسبت به صرفاً راندمان تجزیه اهمیت بیش‌تری دارد. به عنوان مثال بعد از ۱۸۰ دقیقه تابش، مقدار مترونیدازول حذف شده به ترتیب در غلظت‌های ۷۵، ۶۰، ۵۰ و ۴۰ میلی‌گرم در لیتر برابر با ۶۶، ۵۶، ۴۷ و ۳۹ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد. بر اساس این دیدگاه با افزایش غلظت، کل مقدار مترونیدازولی که تجزیه شده افزایش می‌یابد بنابراین عملکرد سیستم با افزایش غلظت، افزایش داشته است.

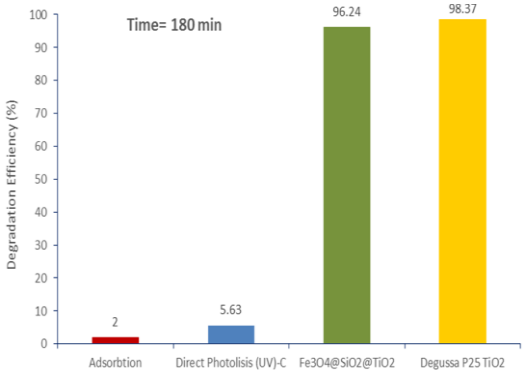
پارامترهای ذکر شده در جدول شماره ۴ و مقدار بالای ضریب رگرسیون مؤید این مطلب است که حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول توسط دی اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده از واکنش شبه درجه اول پیروی می‌کند. و واکنش حذف مترونیدازول با استفاده از کاتالیست دی اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده یک فرآیند فوتوکاتالیست هتروژن است، باید ضرایب مربوط به جذب سوبسترای آلی بر سطح TiO_2 و همچنین ضرایبی

1. Photocatalytic Membrane Reactor

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

که نشان دهنده سرعت واکنش سوبسترای آلی با سطح فعال شده نوری می باشد نیز محاسبه شوند. به عبارت دیگر ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول (K_{obs}) در فرایند فوتوکاتالیز هتروژن دو عبارت ثابت جذب (K_{LH} بر حسب $L\ mg^{-1}$) و ثابت سرعت واکنش در سطح کاتالیست (k_c بر حسب $mg\ L^{-1}\ min^{-1}$) را در بر می گیرد (معادله ۲). بنابراین به منظور پیدا کردن این ضرایب از مدل لانگمویر- هینشلوود استفاده شد. مطالعات زیادی نشان می‌دهند که سرعت تجزیه فوتوکاتالیستی بسیاری از ترکیبات آلی از این مدل پیروی می کند(۳۸،۳۵). مقدار ثابت سرعت واکنش در شرایط بهینه $۰/۰۲\ min^{-1}$ بدست آمده است.

همان‌طورکه در نمودار شماره ۷ مشاهده می‌شود جذب MNZ بر روی کاتالیست سنتز شده قابل توجه نمی‌باشد، به‌طوری که بعد از ۱۸۰ دقیقه آزمایش راندمان حذف حدود ۲ درصد به دست آمده است. همچنین تابش UV تأثیر قابل ملاحظه‌ای در حذف مترونیدازول ندارد و راندمان حذف بعد از ۱۸۰ دقیقه برابر با ۵/۶۳ درصد شده است که این نتیجه توسط محققان دیگر نیز مشاهده شد(۱۵). Shemer و همکاران نیز راندمان حذف مترونیدازول را با تابش UV حدود ۱۲-۶ درصد مشاهده کردند(۴۸). همچنین در نمودار شماره ۷، نتایج آزمایش مقایسه نانو کامپوزیت سنتز شده با کاتالیست تجاری P25، میزان بارگذاری یکسان TiO_2 استفاده شد، به این صورت که دوز پودر P25 برابر با ۰/۵ g/L و $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ برابر با g/L ۲/۳۰ در نظر گرفته شد (جدول شماره ۳). راندمان حذف توسط P25 بالاتر اما بسیار نزدیک به راندمان حذف کاتالیست سنتز شده می باشد ($p>۰/۰۵$) به طوری که می توان گفت کاتالیست سنتز شده $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ از نظر فعالیت کاتالیستی مشابه Degussa P25 TiO_2 می باشد. با در نظر گرفتن بازیابی راحت کاتالیست مگنت شده در یک میدان مغناطیسی و قابلیت استفاده مجدد از این کاتالیست، نانوکاتالیست $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ می‌تواند به عنوان یک جایگزین مناسب برای Degussa P25 TiO_2 مورد توجه قرار گیرد.



نمودار شماره ۷: راندمان حذف مترونیدازل از محلول‌های آبی در فرایندهای جذب، فوتولیز مستقیم و فوتوکاتالیستی (غلظت =pH، غلظت مترونیدازل= ۴۰mg/L، غلظت p 25 برابر با ۰/۵ g/L، غلظت Fe3O4@SiO2@TiO2 برابر با ۲/۳ g/L)

در پایان می‌توان بیان نمود Degussa P25 TiO_2 پر کاربردترین کاتالیست مورد استفاده در تصفیه آب است، اما مشکل جداسازی آن به دلیل اندازه کوچک ذرات زمینه ساز پژوهش برای یافتن مواد جایگزین شده است. در این مطالعه نانو کامپوزیت های مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ به روش ساده سل-ژل سنتز شد و کاربرد آن در تجزیه فوتوکاتالیستی آنتی بیوتیک مترونیدازول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که روش سل-ژل روش مناسبی برای سنتز کامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ می باشد، به طوری که کاتالیست سنتز شده ویژگی‌های مغناطیسی خوبی از خود نشان داده است. همچنین عملکرد فوتوکاتالیتیکی بسیار خوبی داشته است و در شرایط بهینه (pH برابر با ۸ دوز کاتالیست ۱/۵g/L، غلظت آلاینده برابر با ۴۰ mg/L و زمان تابش ۱۸۰ دقیقه) راندمان حذف ۹۸ درصد بدست آمده است بنابراین می‌تواند به اندازه Degussa P25 در حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول مؤثر باشد و با توجه به سادگی جداسازی آن توسط یک میدان مغناطیسی خارجی و ویژگی‌های خوب بازیابی (حفظ راندمان

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

بالای ۹۰ درصد در ۶ ران متوالی)، می توانـد جـایگزین مناسبی برای p25 محسوب شود. مطالعه درجه واکنش و سینتیک فرایند نشان داد کـه فراینـد از مـدل لانگمـویر- هینشلوود پیروی کرده است (R^2 =۰/۹۹۷۶) و مقـدار ثابـت سرعت در شرایط بهینه برابر با min^{-1} ۰/۰۲ بدست آمد.

سپاسگزاری

ایـن مقالـه حاصـل بخشـی از پایـان نامـه بـا عنـوان "بررسی کارایی فرآیند حذف فوتوکاتالیستی مترونیـدازول به وسیله اکسید تیتانیوم مغناطیسـی شـده از محلـول‌هـای آبی" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۹۵ است کـه بـا حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشـتی درمـانی ایران اجرا شده است. بدین منظور از کلیه کسانی که در دانشگاه علوم پزشـکی و خـدمات بهداشـتی درمـانی در اجرا این مطالعـه همکـاری داشـته‌انـد صـمیمانه تقـدیر و تشکر می‌گردد.

References

1. Bu Q, Wang B, Huang J, Deng S, Yu G. Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review. J Hazard Mater 2013; 262: 189-211.
2. de Jongh CM, Kooij PJ, de Voogt P, ter Laak TL. Screening and human health risk assessment of pharmaceuticals and their transformation products in Dutch surface waters and drinking water. Sci Total Environ 2012: 427-428: 70-77.
3. Xekoukoulotakis NP, Xinidis N, Chroni M, Mantzavinos D, Venieri D, Hapeshi E, et al. UV-A/TiO2 photocatalytic decomposition of erythromycin in water: Factors affecting mineralization and antibiotic activity. Catalysis Today 2010; 151(1): 29-33.
4. Abdolmotalleb Seidmohammadi GA, Torabi L. Removal of Metronidazole Using Ozone Activated Persulfate from Aqua Solutions in Presence of Ultrasound. J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(143): 160-173 (Persian).
5. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-A review. J Environ Manage 2011; 92(10): 2304-2347.
6. Rivera-Utrilla J, Prados-Joya G, Sánchez-Polo M, Ferro-García MA, Bautista-Toledo I. Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon. J Hazard Mater 2009; 170(1): 298-305.
7. Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafili A, Salahshur Arian S, Arfaeinia H, et al. Degradation efficiency and kinetic study of metronidazole by catalytic ozonation process in presence of mgo nanoparticles. J Urmia Univ Med Sci 2013; 24(10): 839-850.
8. Panditi VR. Assessment of the Occurrence and Potential Risks of Antibiotics and their Metabolites in South Florida Waters Using Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry. Dissertation. Florida; Florida Int Univ; 2013.
9. Monteiro SC, Boxall ABA. Occurrence and Fate of Human Pharmaceuticals in the Environment. Rev Environ Contam Toxicol 2010: 54-143.
10. Babaei A, Lima EC, Takdastan A, Alavi N, Goudarzi Gh, Vosoughi M, et al. Removal of tetracycline antibiotic from contaminated water media by multi-walled carbon nanotubes: operational variables, kinetics, and equilibrium studies. Water Science & Technology 2016; 74(5): 1202-1216.
11. Zazouli M. Ulbricht M, Nasseri S , Susanto H. Effect Of Hydrophilic And Hydrophobic

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

Organic Matter On Amoxicillin And Cephalexin Residuals Rejection From Water By Nanofiltration. Iran J Environ Health Sci Eng 2010; 7(1): 15-24.

12. Cheng W, Yang M, Xie Y, Liang B, Fang Z, Tsang EP. Enhancement of mineralization of metronidazole by the electro-Fenton process with a Ce/SnO2–Sb coated titanium anode. Chemical Engineering Journal 2013; 220: 214-220.
13. Saidi I, Soutrel I, Floner D, Fourcade F, Bellakhal N, Amrane A, et al. Indirect electroreduction as pretreatment to enhance biodegradability of metronidazole. J Hazard Mater 2014; 278: 172-179.
14. Davary N, Farhadian M, Soleimani A. Removal of antibiotics from contaminated water with the help of advanced oxidation process. The 1st Conference on Enviroment; 2014 May 22; Esfahan, Iran. Payam Noor Univ.
15. Carrales-Alvarado DH, Ocampo-Pérez R, Leyva-Ramos R, Rivera-Utrilla J. Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase. J Colloid Interface Sci 2014; 436: 276-285.
16. Yang J, Wang X, Zhu M, Liu H, Ma J. Investigation of PAA/PVDF–NZVI hybrids for metronidazole removal: Synthesis, characterization, and reactivity characteristics. J Hazard Mater. 2014; 264: 269-277.
17. Kamani H, Ashrafi D, Sancholi F. Efficiency of Sono-nano-catalytic Process of Tio2 Nano-particle in Removal of Erythromycin and Metronidazole from Aqueous Solution. J Mazandaran Univ Med Sci 2017; 27 (151): 140-154 (Persian).
18. Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. Water Research 2010; 44(10): 2997-3027.
19. Xu J, Ao Y, Fu D, Yuan C. Low-temperature preparation of anatase titania-coated magnetite. J Phys Chem Solids 2008; 69(8): 1980-1984.
20. Dong H, Zeng G, Tang L, Fan C, Zhang C, He X, et al. An overview on limitations of TiO2-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. Water Res 2015; 79: 128-146.
21. Giraldo AL, Peñuela GA, Torres-Palma RA, Pino NJ, Palominos RA, Mansilla HD. Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO2 in suspension. Water Res 2010; 44(18): 5158-5167.
22. Makarova OV RT, Thurnauer MC, Martin A, Kemme PA, Cropek D. Surface modification of TiO2 nanoparticles for photochemical reduction of nitrobenzene. Environ Sci Technol 2000; 34(22): 4797-4803.
23. Beydoun D AR, Low GK-C, McEvoy S. Novel photocatalyst: titania-coated magnetite. Activity and photodissolution. Chemistry B. 2000; 104(18): 4387-4396.
24. Fernández-Ibáñez P BJ, Malato S, De Las Nieves F. Application of the colloidal stability of TiO 2 particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. Water Res 2003; 37(13): 3180-3188.
25. Belessi V LD, Konstantinou I, Zboril R, Tucek J, Jancik D, et al. Structure and photocatalytic performance of magnetically separable titania photocatalysts for the degradation of propachlor. Appl Catal B 2009; 87(3): 181-189.
26. Gómez-Pastora J, Dominguez S, Bringas E, Rivero MJ, Ortiz I, Dionysiou DD. Review and perspectives on the use of magnetic nanophotocatalysts (MNPCs) in water treatment. Chem Engin J 2017; 310: 407-427.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

27. Enayati Ahangara L, Movassaghi K, Emadi M, Yaghoobia F. Photocatalytic application of TiO2/SiO2-based magnetic nanocomposite (Fe3O4@SiO2/TiO2) for reusing of textile wastewater. Nano Chem Res 2014; 1(1): 33-39.
28. Beydoun D, Amal R. Implications of heat treatment on the properties of a magnetic iron oxide–titanium dioxide photocatalyst. Materials Science and Engineering: B 2002; 94(1): 71-81.
29. Greene D, Serrano-Garcia R, Govan J, Gun'ko YK. Synthesis Characterization and Photocatalytic Studies of Cobalt Ferrite-Silica-Titania Nanocomposites. Nanomaterials 2014; 4(2): 331-343.
30. Fan Y, Ma C, Li W, Yin Y. Synthesis and properties of Fe3O4/SiO2/TiO2 nanocomposites by hydrothermal synthetic method. Mater Sci Semicond Process 2012; 15(5): 582-585.
31. Gad-Allah TA, Kato S, Satokawa S, Kojima T. Treatment of synthetic dyes wastewater utilizing a magnetically separable photocatalyst (TiO2/SiO2/Fe3O4): Parametric and kinetic studies. Desalination 2009; 244(1-3): 1-11.
32. Watson S, Beydoun D, Amal R. Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized TiO2 crystals onto a magnetic core. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2002; 148(1-3): 303-313.
33. Xu S, Shangguan W, Yuan J, Shi J, Chen M. Preparations and photocatalytic degradation of methyl orange in water on magnetically separable Bi12TiO20 supported on nickel ferrite. Sci Technol Adv Mater 2007; 8(1-2): 40-46.
34. What is the exact procedure for measuring pHzpc using the pH drift method?: Research Gate. Available from: https://www.researchgate.net/post/What_is_the_exact_procedure_for_measuring_pHzpc_using_the_pH_drift_method.
35. Saien J, Khezrianjoo S. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO2 process: Optimization, kinetics and toxicity studies. J Hazard Mater 2008; 157(2): 269-276.
36. Vasanth Kumar K, Porkodi K, Selvaganapathi A. Constrain in solving Langmuir–Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst. Dyes and Pigments 2007; 75(1): 246-249.
37. Ohtani B. Preparing Articles on Photocatalysis—Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation. Chemistry Letters 2008; 37(3): 216-229.
38. Michael I, Hapeshi E, Michael C, Fatta-Kassinos D. Solar Fenton and solar TiO2 catalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluents: Evaluation of operational and kinetic parameters. Water Res 2010; 44(18): 5450-5462.
39. Zazouli MA, Ebrahimzadeh MA, Yazdani Charati J, Shiralizadeh Dezfoli A, Rostamali E, Veisi F. Effect of Sunlight and Ultraviolet Radiation in the Titanium Dioxide (TiO2) Nanoparticles for Removal of Furfural from Water. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 23(107): 126-138 (Persian).
40. Shokoohi R, MollaMahmoudi M, Aazami Ghilan R. Efficiency of Magnetic Nanoparticles Modified with Sodium Alginate for Removal of Bisphenol A from Aqueous Solutions Using heterogeneous Fenton Process. J Mazandaran Univ Med Sci 2017; 27(148): 88-99 (Persian).
41. Samarghandi MR, Siboni M, Maleki A, Jafari SJ, Nazemi F. Kinetic Determination and Efficiency of Titanium Dioxide

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

Photocatalytic Process in Removal of Reactive Black 5 (RB5) Dye and Cyanide from Aquatic Solution. J Mazandaran Univ Med Sci 2011; 21(81): 44-52 (Persian).

42. Elmolla ES, Chaudhuri M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO2 and UV/H2O2/TiO2 photocatalysis. Desalination 2010; 252(1-3): 46-52.
43. Aghajari N, Yonesi H, Bahramifar N, Ghasemi Z. Photocatalytic removal of Reactive Red 198 from Aqueous Solution using titanium dioxide photocatalyst supported on Fe-ZSM-5 zeolite. J Mazandaran Univ Med Sci 2017; 27(150): 137-157 (Persian).
44. Yang L, Yu LE, Ray MB. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO2 photocatalysis. Water Research 2008; 42(13): 3480-3488.
45. Wang W-L, Wu Q-Y, Wang Z-M, Hu H-Y, Negishi N, Torimura M. Photocatalytic degradation of the antiviral drug Tamiflu by UV-A/TiO2: Kinetics and mechanisms. Chemosphere 2015; 131: 41-47.
46. Kermani M, Farzadkia, Esrafili A, Fallah Jokandan S, Yeganeh Badi M. Removal of Catechol from Aqueous Solutions Using Catalytic Ozonation by Magnetic Nanoparticles of Iron Oxide Doped with Silica and Titanium Dioxide: A Kinetic Study. J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(142): 139-154 (Persian).
47. Mahdi Farzadkia EB, Ali Esrafili, Jae-Kyu Yang and Mehdi Shirzad-Siboni1*. Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO2 nanoparticles. Journal of Environmental Health Science and Engineering 2015; 13: 35.
48. Shemer H, Kunukcu YK, Linden KG. Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. Chemosphere 2006; 63(2): 269-276.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]