



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## حذف فوتوکاتالیستی آموکسی سیلین از محیط‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با دی اکسید سریم

ناهید رشتچی<sup>۱</sup>، سهیل سبحان اردکانی<sup>۲\*</sup>، مهرداد چراغی<sup>۲</sup>، امیررضا گودرزی<sup>۲</sup>، بهاره لرستانی<sup>۲</sup>

- ۱- گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده فنی و مهندسی، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران
- ۲- گروه علوم و مهندسی محیط‌زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران
- ۳- گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

**زمینه و هدف:** آموکسی سیلین یک آنتی‌بیوتیک تجاری رایج است که به دلیل مقاومت بالا در برابر باکتری‌ها و طیف گسترده‌ای از میکروارگانیسم‌ها استفاده می‌شود و حضور باقیمانده آن در فاضلاب صنایع دارویی و پساب بیمارستانی با ایجاد بوی نامطبوع، اختلالات پوستی و مقاومت میکروبی در موجودات بیماری‌زا، می‌تواند منجر به مرگ میکروارگانیسم‌های موثر در تصفیه فاضلاب شود. از این‌رو، این مطالعه با هدف بررسی کارایی حذف فوتوکاتالیستی آموکسی سیلین توسط نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی اکسید سریم از محلول آبی انجام شد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۳/۳۰  
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۱/۰۵/۱۵  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۵/۱۹  
تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۰۶/۲۱

**روش بررسی:** در این پژوهش توصیفی، نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی اکسید سریم سنتز و به‌عنوان فوتوکاتالیست برای حذف آموکسی سیلین استفاده شد. خصوصیات ظاهری نانوکامپوزیت با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، آنالیز طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDX)، طیف‌سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR) و آنالیز خاصیت مغناطیسی (VSM) بررسی شد. همچنین، اثر متغیرهای pH (۳-۱۱)، دوز فوتوکاتالیست (۰/۰۴-۰/۰۶ g)، زمان تماس (۱۵-۹۰ min) و دما (۲۵-۵۵ °C) بر کارایی حذف آموکسی سیلین بررسی شد.

**واژگان کلیدی:** آلودگی محیط، آموکسی سیلین، دی اکسید سریم، فوتوکاتالیست، گرافن اکساید

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که بیشینه کارایی حذف آموکسی سیلین در pH برابر با ۱۰، دوز فوتوکاتالیست برابر با ۰/۰۲ g، زمان تماس برابر با ۹۰ min و دمای واکنش برابر با ۲۵ °C حاصل شد.

**نتیجه‌گیری:** نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی اکسید سریم می‌تواند به‌عنوان یک فوتوکاتالیست موثر و در دسترس برای حذف آموکسی سیلین از پساب‌های صنعتی تحت نور UV مورد استفاده قرار گیرد.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:  
s\_sobhan@iauh.ac.ir

Please cite this article as: Rashtchi N, Sobhanardakani S, Cheraghi M, Goodarzi A, Lorestani B. Photocatalytic removal of amoxicillin from aqueous solution using magnetic graphene oxide functionalized with cerium dioxide nanocomposite. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;15(2):307-20.

## مقدمه

منابع آبی به دلیل اینکه عمدتاً از مراکز پرجمعیت و صنعتی دنیا عبور می‌کنند، میزان بالایی از انواع پساب‌ها را دریافت می‌کنند. از این‌رو، آلودگی این منابع حیاتی به پساب‌های صنعتی نگرانی‌های زیادی را به خود معطوف کرده است (۱). (۲). در سه دهه گذشته، ترکیبات دارویی به دلیل تنوع زیاد، مصرف بالا و پایداری در محیط، جزء مهمترین آلاینده‌های آب در نظر گرفته شده‌اند. این مواد گروه خاصی از میکروآلاینده‌ها هستند که از منابع نقطه‌ای مانند فاضلاب صنایع داروسازی، بیمارستان‌ها و خانگی و تخلیه زیاله و منابع غیرنقطه‌ای مانند رواناب‌های کشاورزی به محیط‌زیست وارد می‌شوند (۳). در بین ترکیبات دارویی مختلف، سالیانه حدود ۲۰۰-۱۰۰ ton از انواع آنتی‌بیوتیک‌ها در جهان به‌طور گسترده در درمان عفونت‌های پزشکی، دامپزشکی، و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند که پایداری باقیمانده آنها در منابع آب سطحی و همچنین پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب، نگرانی‌های محیط‌زیستی را منجر شده است (۴-۶). گرچه ممکن است میزان ورود باقیمانده آنتی‌بیوتیک‌ها به محیط‌های آبی کم باشد (در مقادیر نانوگرم تا میکروگرم در لیتر)، اما راهیایی مستمر آنها به دلیل برخورداری از اثر تجمعی می‌تواند خطر بالقوه‌ای برای بوم‌سازگان‌های آبی و میکرواورگانیزم‌های ساکن در آن محسوب شود (۷، ۸).

از میان انواع مختلف آنتی‌بیوتیک، آموکسی سیلین رایج‌ترین ترکیب از نظر نرخ تولید و مصرف در سراسر جهان است که امروزه به‌طور بی‌رویه و مکرر برای درمان انواع بیماری‌های عفونی مورد استفاده قرار می‌گیرد و در نتیجه آن، ضمن ایجاد مقاومت دارویی در افراد، باقیمانده آن در بوم‌سازگان‌های آبی و به‌ویژه منابع آب آشامیدنی ردیابی شده است (۹-۱۱).

تاکنون، به‌منظور حذف آلاینده‌های دارویی از فاضلاب‌ها روش‌های مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است که این روش‌ها شامل: انعقاد شیمیایی، اسمز معکوس، فرایندهای الکتروشیمیایی، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، روش‌های زیستی و تکنیک‌های جذب سطحی هستند (۵). این روش‌ها معایب و مزایایی دارند که برای مثال در روش انعقاد و لخته‌سازی با منعقد کننده‌ها، حجم زیادی از لجن تولید می‌شود. روش

اسمز معکوس به فشار بالا و هزینه اولیه بسیار زیاد نیاز دارد که مصرف انرژی را افزایش می‌دهد. در فرایند جذب نیز آلاینده‌ها به‌طور کامل حذف نمی‌شوند و فقط از فازی به فاز دیگر منتقل می‌شوند (۱۲، ۱۳). در روش اکسیداسیون پیشرفته، آلاینده‌های آلی در حضور عوامل اکسنده مانند کاتالیزورها و پراکسیدها تخریب می‌شوند. این روش مبتنی بر تولید گونه‌های بسیار فعال مانند رادیکال‌های هیدروکسیل هستند که قادر است گستره وسیعی از آلاینده‌های آلی را به‌سرعت اکسید کند. از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌توان به اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن، فرایند فنتون، فوتوفنتون، ازن‌زنی و استفاده از فوتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی اشاره کرد (۱۴).

واکنش‌های فوتوکاتالیستی از طریق تابش نوری با انرژی بزرگ‌تر یا مساوی با انرژی باند گپ (E<sub>bg</sub>)، به یک نیمه رسانا انجام می‌شود که باعث برانگیخته شدن الکترون‌های نوار ظرفیت و انتقال آنها به نوار رسانش می‌شود (۱۵). الکترون برانگیخته شده می‌تواند مولکول‌های آلاینده را احیا کند یا با الکترون گیرنده نظیر O<sub>2</sub> جذب شده روی سطح کاتالیست یا حل شده در آب واکنش داده و آنیون رادیکالی سوپراکسید (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) را تولید کند. حفره ایجاد شده در نوار رسانش نیز می‌تواند مستقیماً مولکول‌های آلاینده را اکسید کرده یا با آب یا هیدروکسید واکنش داده و آنها را به رادیکال‌های هیدروکسیل تبدیل کند. فوتوکاتالیست‌ها شامل موادی نظیر دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید روی، اکسید سریم، دی‌اکسید زیرکونیوم، تری‌اکسید تنگستن، اکسید وانادیوم، اکسید آهن، سولفید کادمیوم، سولفید روی و غیره هستند (۱۶). اکسید سریم (CeO<sub>2</sub>)، اکسید فلزی نیمه رسانایی است که برای فعال‌سازی باید تابشی با انرژی بیشتر از ۳/۲ eV (طول موج کمتر از ۳۹۰ nm) به آن تابانده شود و تحت تابش نور ماورای بنفش، تبدیل به یک کاتالیست برای انجام واکنش می‌شود (۱۷). گرافن نانوصفحه‌ای با ساختار دو بعدی شامل کربن‌های هیبریدی SP<sup>2</sup> و ضخامتی در حدود یک اتم کربن است که با توجه به خواص عالی مانند انعطاف‌پذیری مکانیکی، پایداری حرارتی و شیمیایی و سطح ویژه بالا برای انجام فرایند حذف فوتوکاتالیستی مناسب است. سریم عنصر فلزی است که به گروه لانتانیدها تعلق دارد. این

دوبار تقطیر و اسید کلریدریک شسته و سانتریفیوژ شد. به منظور مغناطیسی کردن اکسید گرافن،  $1/34$  g دی کلرید آهن و  $0/11$  g تری کلرید آهن در  $30$  mL آب دوبار تقطیر حل و با  $30$  mL سوسپانسیون اکسید گرافن به مدت  $2$  h هم‌زده شد (۱۹).

– آماده کردن گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی اکسید سربیم ( $GO@Fe_3O_4@CeO_2$ )

به منظور آماده‌سازی گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی اکسید سربیم،  $0/5$  g از نیترات سربیم در  $30$  mL محلول متانول حل شده و به  $30$  mL از سوسپانسیون گرافن اکساید مغناطیسی اضافه و به مدت  $2$  h اولتراسونیک شد.

سپس، ساختار نمونه تهیه شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR)، آنالیز خاصیت مغناطیسی (VSM) بررسی شد. همچنین، مشخصات ساختاری نانوکامپوزیت مغناطیسی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد سنجش قرار گرفت.

– تعیین  $pH$  نقطه بار سطح صفر ( $pH_{pzc}$ )

$pH_{pzc}$  نقطه‌ای است که در آن بار سطحی جاذب خنثی است. به این منظور،  $100$  mL کلرید سدیم ( $0/01$  M) در ظروف آزمایشگاه جداگانه ریخته شد و محلول‌هایی در هفت  $pH$  متفاوت (۳ تا ۹) تنظیم شد. از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ( $0/1$  M) برای تنظیم  $pH$  محلول‌ها استفاده شد. سپس،  $0/3$  g از فتوکاتالیست به محلول‌ها افزوده شد و نمونه‌ها در شیکر با سرعت  $180$  rpm قرار داده شدند. پس از طی  $24$  h، نمونه‌ها از محلول جدا شده و مجدداً  $pH$  محلول‌ها اندازه‌گیری شد.

– طراحی آزمایش‌های حذف فتوکاتالیستی

برای انجام آزمایشات حذف از یک بشر  $450$  mL حاوی مخلوط  $100$  mL محلول آموکسی‌سیلین ( $50$  mg/L) و فتوکاتالیست ( $GO@Fe_3O_4@CeO_2$ )، لامپ فرابنفش با بیک طول موج نشی  $247$  nm از نوع UV/C با توان  $8$  W و طول  $30$  و لوله کوارتز با قطر  $5/7$  cm به‌عنوان راکتور استفاده شد. در طی فرایند تخریب فتوکاتالیستی داروی آموکسی‌سیلین،

عنصر در صنعت شیشه مورد استفاده قرار می‌گیرد و دارای حالت اکسیداسیون  $+3$  و  $+4$  است. اکسید سربیم به‌عنوان کاتالیزور برای حذف گازهای سمی از آگزوز خودرو استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر نیز این عنصر به‌دلیل خصوصیات ماند غیرسمی بودن و نداشتن نقش زیستی به‌عنوان فتوکاتالیست توجه محققین را برای تخریب آلاینده‌های آلی به‌خود جلب کرده است (۱۷، ۱۸). از این‌رو، این پژوهش با هدف سنتز گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی اکسید سربیم و ارزیابی کارایی آن در حذف فتوکاتالیستی باقیمانده داروی آموکسی‌سیلین از محلول آبی انجام شد.

## مواد و روش‌ها

– مواد و تجهیزات مورد استفاده

این پژوهش کاربردی در مقیاس آزمایشگاهی و در شرایط بسته انجام یافت. مواد مورد استفاده در این مطالعه شامل پودر گرافیت، اسید سولفوریک، پتاسیم پرسولفاید، پنتاکسید فسفر، نیترات سربیم، دی کلرید آهن، تری کلرید آهن، اسید کلریدریک، هیدروکسید سدیم و آموکسی‌سیلین بودند که همگی از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. استوک آموکسی‌سیلین به‌وسیله انحلال  $1$  g از پودر جامد در  $1$  L آب دوبار تقطیر تهیه شد. همچنین، در اجرای این پژوهش از دستگاه‌های اسپکتروفتومتر، دستگاه  $pH$  متر و لامپ فرابنفش UV-C استفاده شد.

– آماده کردن گرافن اکساید مغناطیسی ( $GO@Fe_3O_4$ )

در این مطالعه گرافن اکساید به‌روش هامر تولید شد. بدین‌صورت که،  $4$  g پودر گرافیت به  $24$  mL اسید سولفوریک،  $8$  g پتاسیم پرسولفات و  $8$  g پنتاکسید فسفر اضافه و به مدت  $6$  h در دمای  $80^\circ C$  هم‌زده شد. سپس، محلول به آرامی در دمای اتاق سرد و با  $300$  mL آب دوبار تقطیر رقیق و در نهایت توسط کاغذ صافی واتمن ( $22 \mu m$ ) فیلتر شد. در ادامه،  $2$  g پودر گرافن به  $92$  mL محلول اسید سولفوریک و  $12$  g پرمنگنات پتاسیم اضافه شد و در حمام یخ قرار گرفت. پس از  $15$  min،  $2$  g نیترات سدیم به محلول حاصل افزوده و با هم‌زدن آن به مدت  $2$  h در دمای  $35^\circ C$ ،  $560$  mL آب دوبار تقطیر و  $10$  mL آب اکسیژنه به آن اضافه شد. در پایان، محصول با آب

تعیین مقدار بهینه pH، محلول‌هایی با غلظت ۵۰ mg/L از آموکسی سیلین و مقادیر بهینه از فوتوکاتالیست (g) در دامنه زمانی ۰ تا ۱۵۰ min تهیه شد.

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

در معادله ۱، R بیانگر نرخ حذف آموکسی سیلین،  $C_0$  نشان‌دهنده غلظت اولیه آموکسی سیلین (mg/L)،  $C_e$  نیز بیانگر غلظت تعادلی آموکسی سیلین (mg/L) است.

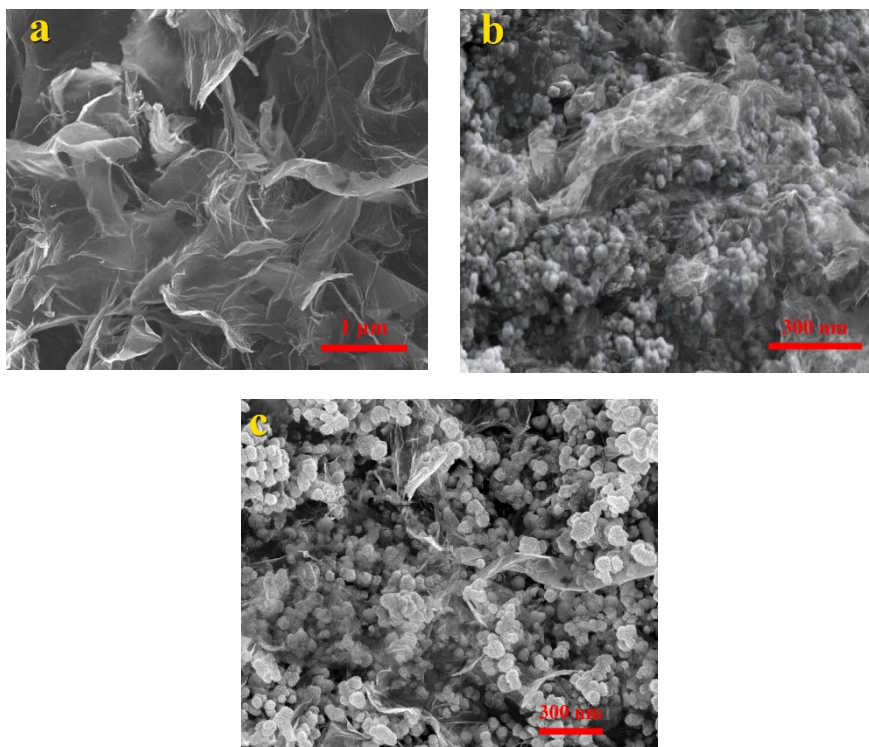
### یافته‌ها

تصویر SEM از گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی اکسید سریم در شکل ۱ ارائه شده است. همچنین، نتایج آنالیزهای XRD، EDX، FTIR، منحنی VSM و طیف جذب UV-Vis که بر روی نانوکامپوزیت سنتز شده انجام یافته نیز به ترتیب در شکل‌های ۲ تا ۶ آورده شده است.

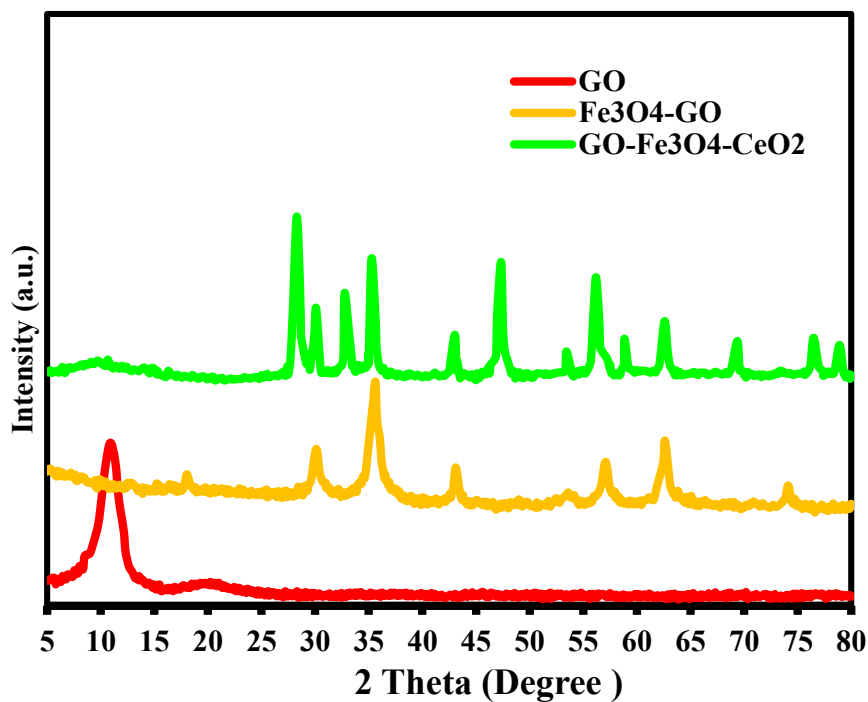
محتویات راکتور توسط هم‌زن مغناطیسی مخلوط شد و پس از طی ۱۵۰ min با جدا کردن فوتوکاتالیست از سطح محلول توسط آهنربای مغناطیسی، طیف جذبی از محلول توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۲۲۸ nm خوانده و در نهایت کارایی حذف دارو توسط فوتوکاتالیست با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد. لازم به ذکر است که به منظور افزایش دقت مطالعه، آزمایش‌ها برای هر متغیر سه بار تکرار و میانگین حاصل، در نظر گرفته شد.

به منظور بررسی اثر pH بر حذف داروی آموکسی سیلین توسط نانوکامپوزیت ( $Go@Fe_3O_4@CeO_2$ )، محلول‌های با غلظت اولیه ۵۰ mg/L از ماده آلاینده تهیه شد و pH آنها با استفاده از محلول‌های اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۰۱ M در دامنه ۳ تا ۱۱ تنظیم شد.

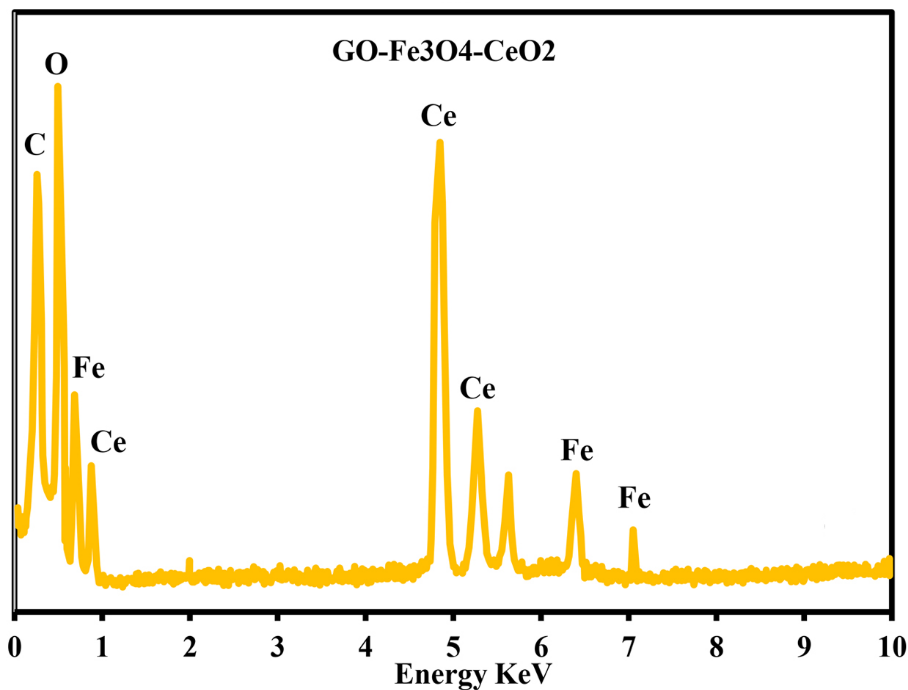
با تعیین مقدار بهینه pH، محلول‌هایی با غلظت ۵۰ mg/L از آموکسی سیلین و وزن‌های مختلف از فوتوکاتالیست در دامنه ۰/۰۴ g تا ۰/۰۰۶ g در دمای ۲۵-۵۰ °C تهیه شد. همچنین، با



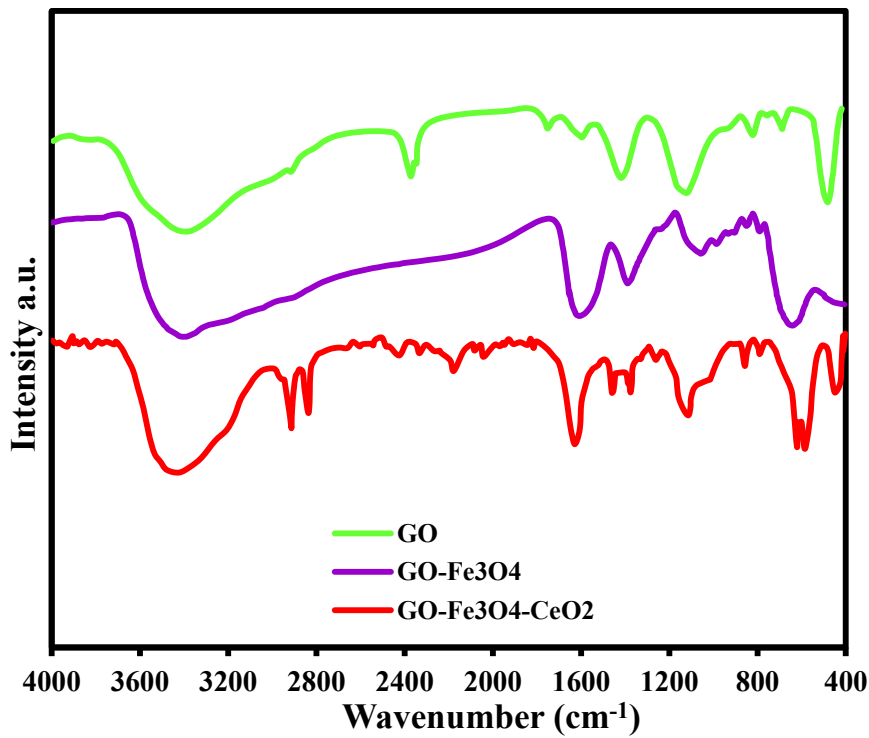
شکل ۱- تصویر SEM از گرافن اکساید (a)، گرافن اکساید مغناطیسی (b)، گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی اکسید سریم (c)



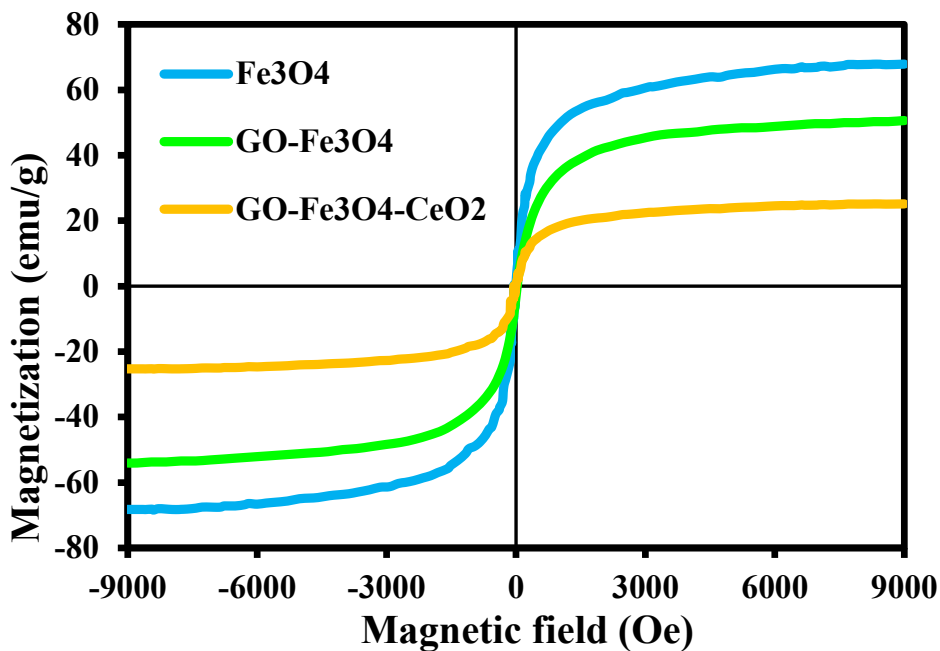
شکل ۲- تصویر XRD از گرافن اکساید، گرافن اکساید مغناطیسی، گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با دی اکسید سربیم



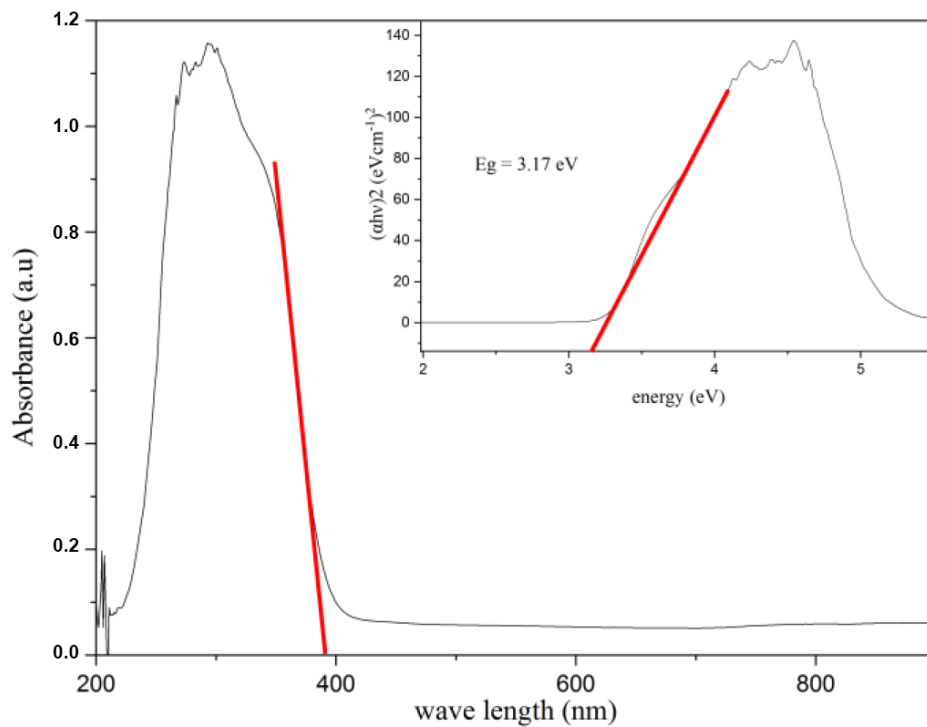
شکل ۳- تصویر EDX از گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با دی اکسید سربیم



شکل ۴- تصویر FTIR از گرافن اکساید، گرافن اکساید مغناطیسی، گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با دی اکسید سربیم



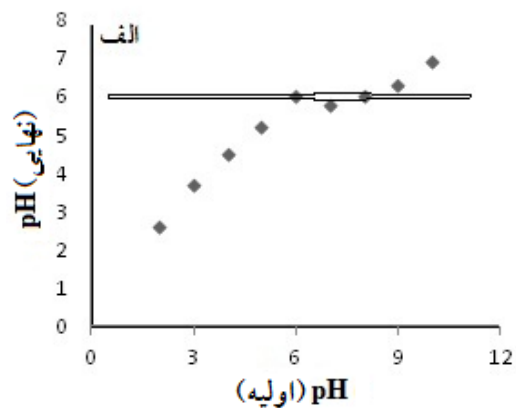
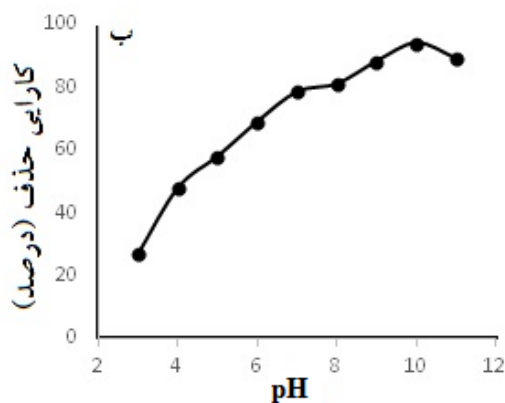
شکل ۵- تصویر VSM از گرافن اکساید، گرافن اکساید مغناطیسی، گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با دی اکسید سربیم



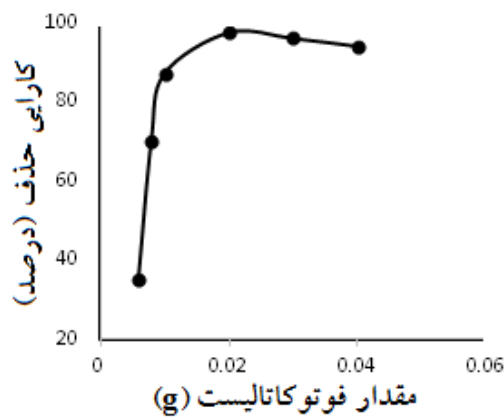
شکل ۶- طیف جذب UV-Vis و نمودار Tau فوتوکاتالیست گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با دی اکسید سریم

آموکسی سیلین توسط گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با دی اکسید سریم به ترتیب در نمودارهای ۲ تا ۴ نشان داده شده است. همان طور که مشخص است، بیشینه کارایی حذف آموکسی سیلین در pH برابر با ۱۰، دوز فوتوکاتالیست برابر با ۰/۰۲ g، زمان تماس برابر با ۹۰ min و دمای واکنش برابر با ۲۵ °C حاصل شد.

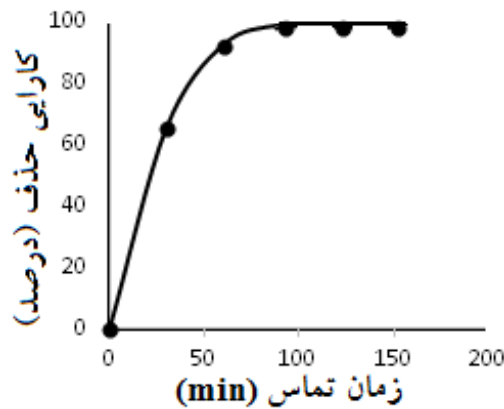
برای  $pH_{pzc}$  گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با دی اکسید سریم و تاثیر pH اولیه محلول بر میزان حذف آموکسی سیلین توسط گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با دی اکسید سریم به ترتیب در نمودارهای ۱-الف و ۱-ب آورده شده است. از طرفی، نتایج تاثیر پارامترهای دوز فوتوکاتالیست، مدت زمان تماس و همچنین دما بر میزان حذف



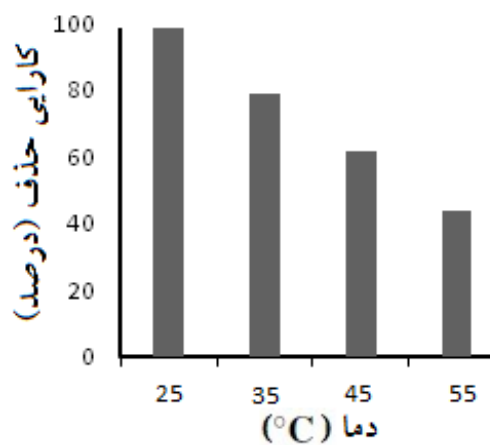
نمودار ۱- (الف) تعیین  $pH_{pzc}$  برای گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با دی اکسید سریم، (ب) تاثیر pH اولیه محلول بر میزان حذف آموکسی سیلین توسط گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با دی اکسید سریم



نمودار ۲- تاثیر دوز فوتوکاتالیست بر میزان حذف آموکسی سیلین توسط گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با دی اکسید سریم



نمودار ۳- تاثیر مدت زمان تماس فوتوکاتالیست بر میزان حذف آموکسی سیلین توسط گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با دی اکسید سریم



نمودار ۴- تاثیر دما بر میزان حذف آموکسی سیلین توسط گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با دی اکسید سریم



## بحث

نتایج طیف SEM (شکل ۱ (a)) نشان‌دهنده ساختار ورقه‌ای گرافن و گرافن اکساید است. شکل ۱ (b) نانوذرات کروی شکل  $Fe_3O_4$  را نشان می‌دهد که به خوبی بر روی سطح گرافن اکساید قرار گرفته‌اند. همچنین، شکل ۱ (c) بیانگر آن است که نانوذرات  $CeO_2$  به طور یکنواخت بر روی سطح  $GO@Fe_3O_4$  پراکنده شده‌اند.

بر اساس نتایج آنالیز XRD (شکل ۲)، ۶ پیک  $30/3^\circ$ ،  $35/7^\circ$ ،  $43/3^\circ$ ،  $53/6^\circ$  و  $57/2^\circ$  مربوط به نانوذرات مگنتایت بر روی صفحات اکسید گرافن قابل تشخیص است که به ترتیب نشان‌دهنده بازتاب از صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) هستند. همچنین، وجود پیک‌های شارپ  $28/5^\circ$ ،  $33/9^\circ$ ،  $47/8^\circ$ ،  $56/2^\circ$ ،  $58/5^\circ$ ،  $61/9^\circ$  و  $69/3^\circ$  که به ترتیب نشان‌دهنده بازتاب از صفحات (۴۰۰)، (۲۲۲)، (۳۱۱)، (۲۲۰)، (۲۰۰) و (۱۱۱) هستند، سنتز نانوذرات دی اکسید سرب را بر روی سطح  $GO@Fe_3O_4$  تایید می‌کنند. نتایج آنالیز EDX که به منظور تعیین ترکیبات موجود در ساختار فوتوکاتالیست سنتز شده انجام شد، نشان داد که فقط کربن ( $19/25$ )، اکسیژن ( $27$ )، آهن ( $7$ ) و سرب ( $46/75$ ) در نمونه‌های فوتوکاتالیست سنتز شده قابل مشاهده هستند (شکل ۳).

از بررسی طیف‌های مادون قرمز (IR) که توسط اسپکترومتر FTIR در ناحیه  $400-4000$  تهیه شدند (شکل ۴)، نتیجه گرفته می‌شود که پیک موجود در ناحیه  $377/cm$  ناشی از ارتعاشات کششی پیوند OH است و همچنین در ناحیه  $631/cm$  پیوند Fe-O شکل گرفته است. باند  $2383/cm$  را می‌توان به ارتعاش کششی C=O از گروه‌های کربونیل و کربوکسیل نسبت داد و باندهای  $1600/cm$  و  $481/cm$  نیز به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی C=C و پیوند C-O-C از گروه آلکوکسی هستند. در نهایت پیک‌های در ناحیه  $2177/cm$  و  $2913/cm$  را می‌توان با ارتعاش کششی Ce-O مرتبط دانست.

با توجه به شکل (۵)، قدرت مغناطیسی مگنتایت ( $Fe_3O_4$ )، گرافن اکساید مغناطیسی و نانوکامپوزیت گرافن اکساید

مغناطیسی عامل‌دار شده با دی اکسید سرب ( $GO@Fe_3O_4@CeO_2$ ) به ترتیب حدود  $45/5$  emu/g،  $68/6$  emu/g و  $23$  emu/g به دست آمد که کاهش مشاهده شده در خاصیت مغناطیسی را می‌توان با پوشانده شدن سطح نانوساختار  $GO@Fe_3O_4$  توسط لایه دی اکسید سرب مرتبط دانست.

برای سنجش شکافت انرژی و طول موج جذبی نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی اکسید سرب از آنالیز طیف بازتاب نفوذی (Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS)) استفاده شد. طیف جذب UV-Vis فوتوکاتالیست تولید شده در دامنه طول موج جذب نوری  $200-850$  nm در شکل ۶ نشان داده شده است. بر این اساس، لبه جذب پودر نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی اکسید سرب در طول موج  $390$  nm به دست آمد و انرژی باند گپ نیز بر اساس معادله  $1239/8/\lambda$  با لبه جذب  $390$  nm،  $3.17$  eV به دست آمد.

pH محلول نقش مهمی در فرایندهای حذف فوتوکاتالیستی و به ویژه ظرفیت حذف دارد که ناشی از بار سطحی فوتوکاتالیست، میزان یونیزاسیون مواد موجود در محلول و همچنین تفکیک گروه‌های عاملی موجود در جایگاه‌های فوتوکاتالیست است. نتایج بررسی تاثیر pH بر فرایند حذف فوتوکاتالیستی داروی آموکسی‌سیلین بیانگر این بود که با افزایش pH محلول، ظرفیت حذف افزایش می‌یابد، به طوری که بیشینه کارایی حذف در pH برابر ۱۰ حاصل شد (نمودار ۱ (ب)). با توجه به نمودار ۱ (الف)، مشخص شد که  $pH_{pzc}$  نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی اکسید سرب برابر با ۶ است. در نتیجه در  $pH > 6$  سطح فوتوکاتالیست دارای بار منفی و در  $pH < 6$  سطح فوتوکاتالیست با بار مثبت پوشیده می‌شود. در این خصوص، می‌توان اذعان داشت که آموکسی‌سیلین دارای سه ثابت تفکیک اسید ( $pK_a$ )،  $2/69$ ،  $7/49$  و  $9/63$  است. در  $pH < 6$ ، گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل موجود

افزایش یافته است، مطابقت دارد (۱۶). از طرفی، یافته‌های این پژوهش با دستاورد مطالعه Gao و همکاران (۲۰۱۹) که با هدف حذف آموکسی سیلین از محیط آبی انجام شد و نشان داد که حذف دارو با افزایش میزان فوتوکاتالیست رابطه مستقیم داشته است، مطابقت دارد (۲۱).

زمان تماس از دیگر متغیرهای بسیار مهم در فرایند حذف فوتوکاتالیستی است. نتایج بررسی تاثیر زمان تماس بر فرایند حذف داروی آموکسی سیلین توسط گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی اکسید سریم نشان داد که با افزایش زمان تماس تا ۹۰ min، با تابش پرتو فرابنفش، کارایی حذف دارو افزایش یافته و در زمان‌های بالاتر ثابت شده است (نمودار ۳). بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که عملیات حذف در دو مرحله انجام شده است. مرحله اول، مرحله جذب روی سطح فوتوکاتالیست و مرحله دوم، حذف آموکسی سیلین توسط رادیکال‌های آزاد تولید شده از جمله هیدروکسیل ناشی از برانگیختگی الکترونی نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی اکسید سریم در مدت زمان فرایند هستند. این نتایج با دستاورد مطالعه Mirzaei و همکاران (۲۰۱۹) که گزارش کردند با افزایش زمان تماس، کارایی حذف داروی آموکسی سیلین افزایش یافته است، مطابقت دارد (۲۲).

نتایج بررسی دما بر فرایند حذف فوتوکاتالیستی آموکسی سیلین توسط نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی اکسید سریم بیانگر آن بود که بیشینه کارایی حذف دارو در دمای ۲۵ °C برابر با ۹۸/۴ درصد بوده است، و با افزایش دما، توانایی حذف به دلیل کاهش اکسیژن محلول کاهش یافته است. به عبارت دیگر، با توجه به اینکه فرایند تخریب فوتوکاتالیستی جزء فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است، به شدت به غلظت اکسیژن محلول وابسته است. لذا، از آنجایی که میزان اکسیژن محلول تحت تاثیر مستقیم دما قرار دارد، پارامتر دما یکی از مهمترین پارامترها در این نوع فرایندها محسوب می‌شود. همچنین، پیشنهاد می‌شود، اثرات کاربرد نور مرئی بر کارایی حذف، مورد ارزیابی قرار گیرد.

بر سطح نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی اکسید سریم پروتونه شده و سطح فوتوکاتالیست دارای بار مثبت می‌شود، که این امر به افزایش میزان جذب آموکسی سیلین بر روی فوتوکاتالیست و در نهایت حذف آن منجر می‌شود. در  $\text{pH} > 6$ ، آموکسی سیلین و سطح فوتوکاتالیست دارای بار منفی هستند که سبب ظهور نیروی دافعه و در نتیجه کاهش فرایند فوتوکاتالیستی می‌شود. کارایی بالای حذف آموکسی سیلین در شرایط قلیایی به دلیل وجود یون‌های  $\text{OH}^-$  بر روی سطح فوتوکاتالیست است که به تشکیل رادیکال‌های  $\text{OH}^\circ$  توسط فوتوحفره‌ها منجر می‌شود. لازم به ذکر است که  $\text{OH}^\circ$  یک گونه اکسیدکننده قوی در فرایندهای فوتوکاتالیستی است. این نتایج با دستاورد پژوهش Ahmadpour و همکاران (۲۰۱۵)، که با حذف داروی ناپروکسن از محیط آبی گزارش کردند که حذف ناپروکسن با افزایش pH افزایش یافته است، مطابقت دارد (۱۵). به علاوه، نتایج پژوهش Elmolla و همکاران (۲۰۱۰) که با هدف حذف آموکسی سیلین از محلول آبی با استفاده از فوتوکاتالیست اکسید روی انجام شد، نشان داد که بیشینه کارایی حذف آموکسی سیلین مربوط به دامنه pH قلیایی بوده است (۲۰).

مقدار دوز فوتوکاتالیست، عامل مهمی در تعیین ظرفیت حذف فوتوکاتالیست برای غلظت اولیه مشخص آلاینده است. نتایج بررسی تاثیر مقدار دوز فوتوکاتالیست بر فرایند حذف داروی آموکسی سیلین توسط گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی اکسید سریم (نمودار ۲)، نشان داد که با افزایش مقدار دوز فوتوکاتالیست تا ۰/۰۲ g، کارایی حذف دارو به دلیل افزایش سطح و محل‌های جذب قابل دسترسی و همچنین تولید رادیکال‌های هیدروکسیل برای حذف آموکسی سیلین افزایش یافته است. از سوی دیگر، افزایش مقدار اولیه فوتوکاتالیست با ایجاد کدورت به نوبه خود باعث کاهش شدت نور UV و در نتیجه کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل شده است. این نتایج با دستاورد پژوهش Davari و همکاران (۲۰۱۷) که با حذف دارو از محیط آبی نتیجه گرفتند حذف دارو با افزایش مقادیر فوتوکاتالیست

برخوردار بوده و کاربرد آن در تصفیه پساب‌های حاوی این دارو پیشنهاد می‌شود.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از رساله دکتری تخصصی مهندسی محیط‌زیست مصوب دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان با کد ۱۷۱۴۸۰۰۶۲۶۵۶۲۲۸۱۴۰۰۱۶۲۴۴۲۰۳۵ است.

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه، کارایی نانو کامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی‌اکسید سرب سنتز در حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین ارزیابی شد. نتایج آنالیز EDX نمونه‌های تهیه شده نشان داد که فقط آهن، اکسیژن، کربن و سرب در ساختار کامپوزیت مشاهده می‌شود. نتایج مربوط به حذف دارو نشان داد که شرایط بهینه برای حذف آموکسی‌سیلین، pH برابر با ۱۰، دوز فتوکاتالیست برابر با ۰/۰۲ g، دمای برابر ۲۵ °C و زمان تماس برابر با ۹۰ min بود. در مجموع، نتایج بیانگر آن بود که نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی‌اکسید سرب از کارایی چشمگیری برای حذف داروی آموکسی‌سیلین

## References

1. Sobhanardakani S, Zandipak R. Removal of Methyl Orange dye from aqueous solutions using NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Equilibrium and kinetic studies. Iranian Journal of Health & Environment. 2016;9(2):247-58 (in Persian).
2. Li S, Wang Z, Xie X, Liang G, Cai X, Zhang X, et al. Fabrication of vessel-like biochar-based heterojunction photocatalyst Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/BiOBr/BC for diclofenac removal under visible LED light irradiation: Mechanistic investigation and intermediates analysis. Journal of Hazardous Materials. 2020;391:121407.
3. Choina J, Bagabas A, Fischer C, Flechsig GU, Kosslick H, Alshammari A, et al. The influence of the textural properties of ZnO nanoparticles on adsorption and photocatalytic remediation of water from pharmaceuticals. Catalysis Today. 2015;241:47-54.
4. Zandipak R, Sobhanardakani S. Novel mesoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/CTAB-SiO<sub>2</sub> as an effective adsorbent for the removal of amoxicillin and tetracycline from water. Clean Technologies and Environmental Policy. 2018;20(4):871-85.
5. Zandipak R, Sobhanardakani S, Shirzadi A. Synthesis and application of nanocomposite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CTAB-SiO<sub>2</sub> as a novel adsorbent for removal of cyclophosphamide from water samples. Separation Science and Technology. 2020;55(3):456-70.
6. Ghafoori M, Cheraghi M, Kiani Sadr M, Lorestani B, Sobhanardakani S. Magnetite graphene oxide modified with β-cyclodextrin as an effective adsorbent for the removal of methotrexate and doxorubicin hydrochloride from water. Environmental Science and Pollution Research. 2022;29(23): 35012-24.
7. Tang S, Yuan D, Rao Y, Li N, Qi J, Cheng T, et al. Persulfate activation in gas phase surface discharge plasma for synergetic removal of antibiotic in water. Chemical Engineering Journal.

- 2018;337:446-54.
8. Zhou Y, Yang Q, Zhang D, Gan N, Li Q, Cuan J. Detection and removal of antibiotic tetracycline in water with a highly stable luminescent MOF. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018;262:137-43.
  9. Yaghmaeian K, Moussavi G, Alahabadi A. Removal of amoxicillin from contaminated water using NH<sub>4</sub>Cl-activated carbon: Continuous flow fixed-bed adsorption and catalytic ozonation regeneration. *Chemical Engineering Journal*. 2014;236:538-44.
  10. Zhang T, Lv K, Lu Q, Wang L, Liu X. Removal of antibiotic-resistant genes during drinking water treatment: A review. *Journal of Environmental Sciences*. 2021;104:415-29.
  11. Zha Sx, Zhou Y, Jin X, Chen Z. The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite. *Journal of Environmental Management*. 2013;129:569-76.
  12. Sobhan Ardakani S, Cheraghi M, Jafari A, Zandipak R. PECVD synthesis of ZnO/Si thin film as a novel adsorbent for removal of azithromycin from water samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2020:1-18.
  13. Cheraghi M, Lorestani B, Zandipak R, Sobhanardakani S. GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO@CS nanocomposite as a novel adsorbent for removal of doxorubicin hydrochloride from aqueous solutions. *Toxin Reviews*. 2022;41(1):82-91.
  14. Suave J, Amorim SM, Moreira RFP. TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposite supported on floating autoclaved cellular concrete for photocatalytic removal of organic compounds. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017;5(4):3215-23.
  15. Ahmadpour N, Sayadi MH, Sobhani S, Hajiani M. A potential natural solar light active photocatalyst using magnetic ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>/Cu nanocomposite as a high performance and recyclable platform for degradation of naproxen from aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*. 2020;268:122023.
  16. Davari N, Farhadian M, Nazar ARS, Homayoonfal M. Degradation of diphenhydramine by the photocatalysts of ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based on clinoptilolite: Structural and operational comparison. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017;5(6):5707-20.
  17. Xiao Y, Ji Z, Zou C, Xu Y, Wang R, Wu J, et al. Construction of CeO<sub>2</sub>/BiOI S-scheme heterojunction for photocatalytic removal of elemental mercury. *Applied Surface Science*. 2021;556:149767.
  18. Kusmirek E. A CeO<sub>2</sub> semiconductor as a photocatalytic and photoelectrocatalytic material for the remediation of pollutants in industrial wastewater: a review. *Catalysts*. 2020;10(12):1435.
  19. Cheraghi M, Lorestani B, Zandipak R, Sobhanardakani S. GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO@CS nanocomposite as a novel adsorbent for removal of doxorubicin hydrochloride from aqueous solutions. *Toxin Reviews*. 2022;41(1):82-91.
  20. Elmolla ES, Chaudhuri M. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;173(1):445-49.
  21. Gao B, Wang J, Dou M, Xu C, Huang X. Enhanced photocatalytic removal of amoxicillin with Ag/TiO<sub>2</sub>/mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under visible light: property and mechanistic studies. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020;27(7):7025-39.
  22. Mirzaei A, Chen Z, Haghghat F, Yerushalmi

L. Magnetic fluorinated mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for photocatalytic degradation of amoxicillin: transformation mechanism and toxicity assessment. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019;242:337-48.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Photocatalytic removal of amoxicillin from aqueous solution using magnetic graphene oxide functionalized with cerium dioxide nanocomposite

Nahid Rashtchi<sup>1</sup>, Soheil Sobhanardakani<sup>2\*</sup>, Mehrdad Cheraghi<sup>2</sup>, Amirreza Goodarzi<sup>3</sup>, Bahareh Lorestani<sup>2</sup>

1- Department of the Environmental Engineering, College of Engineering, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

2- Department of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

3- Department of Civil Engineering, College of Engineering, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 20 June 2022

**Revised:** 06 August 2022

**Accepted:** 10 August 2022

**Published:** 12 September 2022

**Keywords:** Environmental pollution, Amoxicillin, Cerium dioxide, Photocatalyst, Graphene oxide

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Amoxicillin (AMX) is one of the commonly used commercial antibiotics due to its high resistance to bacteria and its large spectrum against a wide variety of microorganisms, which its existence in the wastewater from pharmaceutical industries and hospital effluents causes unpleasant odor, skin disorder, and microbial resistance among pathogen organisms, and it can lead to the death of microorganisms which are effective in wastewater treatment. Therefore, this study was conducted to investigate of removal efficacy of AMX from aqueous solutions using  $GO@Fe_3O_4@CeO_2$ .

**Materials and Methods:** In this descriptive study,  $GO@Fe_3O_4@CeO_2$  was synthesized and then used as a photocatalyst for the removal of AMX from aqueous solution.  $GO@Fe_3O_4@CeO_2$  was characterized using X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electronic Microscopy (SEM), SEM-EDX elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and vibrating sample magnetometry (VSM) methods. Additionally, the influence of variables including pH (3-11), amount of photocatalyst (0.006-0.04 g), contact time (0-150 min), and temperature (25-55 °C) was assessed on the efficacy of AMX removal.

**Results:** The results indicated that removal efficiency increased up to 90 min contact time, 0.02 g of photocatalyst, and at the temperature of 25 °C. The optimum pH for AMX removal was 10.

**Conclusion:**  $GO@Fe_3O_4@CeO_2$  could be an effective and available photocatalyst for the removal of AMX from industrial wastewater under UV light.

**\*Corresponding Author:**

s\_sobhan@iauh.ac.ir

Please cite this article as: Rashtchi N, Sobhanardakani S, Cheraghi M, Goodarzi A, Lorestani B. Photocatalytic removal of amoxicillin from aqueous solution using magnetic graphene oxide functionalized with cerium dioxide nanocomposite. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;15(2):307-20.

