



فصلنامه علوم محیطی، دوره بیستم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۱

۱-۲۰

مقاله پژوهشی

کارایی فتوکاتالیست TiO_2 آاناتاز مغناطیسی لود شده توسط گرافن کوانتوم دات در حذف داروی ایمی پرامین از محیط آبی

راحله هاتفی^۱، حبیب الله یونسی^{۲*}، علی ماشین چیان مرادی^۳ و سعید نوجوان^۴

^۱ گروه زمین شناسی محیطی، پژوهشکده علوم پایه کاربردی، جهاد دانشگاهی، تهران، ایران

^۲ گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران

^۳ گروه علوم محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

^۴ گروه شیمی تجزیه و آلاینده‌ها، دانشکده علوم شیمی و نفت، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۱/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۰۱

هاتفی، ر.، ح. یونسی، ع. ماشین چیان مرادی و س. نوجوان. ۱۴۰۱. کارایی فتوکاتالیست TiO_2 آاناتاز مغناطیسی لود شده توسط گرافن کوانتوم دات در حذف داروی ایمی پرامین از محیط آبی. فصلنامه علوم محیطی. ۲۰(۱): ۱-۲۰.

سابقه و هدف: صنایع داروسازی در رده چهارم تولید فاضلاب قرار دارد و حاوی مقادیر قابل توجهی از داروها و پیش ماده‌های مورد نیاز در داروسازی هستند که سمی بوده و با روش‌های سنتی به راحتی حذف نمی‌شوند و استفاده از روش‌های پیشرفته جهت پاکسازی مورد نیاز است. هدف از این پژوهش، سنتز Fe_3O_4 سنتز فتوکاتالیست TiO_2 آاناتاز، نشاندن TiO_2 روی Fe_3O_4 ، سنتز GQD از مالتوز برای اولین بار، نشاندن GQD روی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ و تولید نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GQD}$ و بررسی میزان کارایی فتوکاتالیست سنتزی در تخریب فتوکاتالیستی ایمی پرامین از محیط آبی است.

مواد و روش‌ها: فتوکاتالیست سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GQDs}$ شامل سه جزء است که در چهار مرحله سنتز گردیده است. در ابتدا، اکسید آهن به فرم مگنتیت و به روش هم‌رسوبی تهیه شد. سپس $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ با استفاده از روش سل - ژل و از تیتانیوم ایزوپروپوکساید (IV) به‌عنوان منبع تیتانیوم و در فرم بلوری آاناتاز سنتز گردید. در مرحله سوم، از مالتوز به‌عنوان منبع کربن برای تولید GQD به روش هیدروترومال استفاده شد. در پایان، فتوکاتالیست به روش هیدروترومال از نشاندن GQD در ساختار $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ حاصل شد. ویژگی‌های ساختاری و کیفیت فتوکاتالیست با استفاده از روش‌های FT-IR، ایزوترم جذب/واجذب نیتروژن، FESEM و HRTEM بررسی شد. در پایان، کارایی تخریب فتوکاتالیستی تحت تأثیر متغیرهای مختلف بررسی شد.

نتایج و بحث: نتایج طیف‌سنجی FT-IR نانو پودرها و فتوکاتالیست سنتزی بیان کننده وجود پیک‌های جذبی $\text{C}=\text{C}$ ، $\text{C}-\text{H}$ ، $\text{C}-\text{O}$ ، $\text{Fe}-\text{O}$ و $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ است. همچنین پیک‌های جدید در 1400 cm^{-1} و 1170 cm^{-1} چه‌بسا مربوط به تشکیل پیوند $\text{Fe}-\text{O}$ بین آهن Fe_3O_4 و گروه

* Corresponding Author: Email Address :hunesi@modares.ac.ir

<http://dx.doi.org/10.52547/envs.2021.1021>

<http://dorl.net/dor/20.1001.1.17351324.1401.20.1.1.0>

کربوکسیل GQDs است که گویای تشکیل موفقیت‌آمیز $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GQD}$ است. مساحت سطح ویژه فتوکاتالیست بر پایه ایزوترم جذب/واجذب $38 \text{ m}^2/\text{g}$ است. همچنین براساس طبقه‌بندی آیوپاک، این ایزوترم‌ها از نوع IV و مربوط به ساختارهای متخلخل مزوپور و حلقه هیستریس H_2 است. تصویرهای FESEM بیان‌کننده ریخت‌شناسی کمابیش کروی فتوکاتالیست سنتزی و توزیع یکنواخت نانوذرات TiO_2 در سطح مگنتیت است که بدون تغییر در مورفولوژی و فقط با تغییر اندازه ذرات پس از نشستن TiO_2 روی سطح نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی همراه بوده است. تصویرهای HRTEM گویای شکل کروی ذرات با قطر عمدتاً کمتر از 50 nm و فاصله مشبک مربوط به آناتاز (TiO_2) و GQDs است. همچنین عملکرد فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت سنتزی و دست‌یابی به بیشینه درصد حذف ایمی‌پرامین متأثر از متغیرهای مختلف دوز فتوکاتالیست، pH، دمای محیط، مدت زمان تابش مورد سنجش قرار داده شد. شرایط بهینه حذف شامل دوز فتوکاتالیست 0.5 گرم بر لیتر، pH برابر با ۳، دما برابر با 40°C در مدت زمان تابش ۱۲۰ دقیقه با راندمان بالغ بر ۹۰٪ در پساب آزمایشگاهی و کمابیش ۷۰٪ برای پساب واقعی به‌دست آمد. آزمایش‌های بازیابی فتوکاتالیست بیان‌کننده پایداری فتوکاتالیست سنتزی است که می‌تواند بدون از دست دادن فعالیت اولیه قابل استفاده دوباره برای فرایند تصفیه باشد.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان می‌دهد که مکانیسم تخریب ایمی‌پرامین از نوع تخریب اکسیداسیونی از طریق حفره‌های نوری تولید شده است و از سینتیک درجه اول تحت تابش نور UVA پیروی می‌نماید. همچنین یافته‌ها گویای قابلیت کاربرد صنعتی فتوکاتالیست سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GQDs}$ در تصفیه پساب حاوی آلاینده‌های آلی پایدار تحت شرایط بهینه است.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت TiO_2/GQDs مغناطیسی، معدنی شدن فتوکاتالیستی، مکانیسم تخریب نوری.

مقدمه

است و براساس مطالعه ملی بیماری‌ها و آسیب‌ها در ایران، افسردگی سومین مشکل سلامتی کشور است که معمول‌ترین درمان آن استفاده از داروهای ضدافسردگی است. ایمی‌پرامین یک داروی ضدافسردگی از نسل اول داروهای ضدافسردگی است. ضدافسردگی‌های تری‌سیکلیک سبب بروز اثرهای سمیت و مرگ‌ومیر در غلظت بالای 1000 ng/ml شوند (Dawson, 2004). همچنین، بنابر تحقیق Calza et al. (2008) ایمی‌پرامین می‌تواند محصولات جانبی بسیار خطرناک‌تر از ماده اولیه در طی تجزیه تولید کند. حضور ضدافسردگی‌ها در فاضلاب (Rúa-Gómez and Püttmann, 2012) و لجن فاضلاب (Hörsing et al., 2011) ثابت شده است و مطالعات پیشین نشان داده‌اند که ضدافسردگی‌ها پس از تصفیه اولیه در پساب باقی می‌مانند (Lajeunesse et al., 2008) و حتی پس از فرایندهای تصفیه ثانویه (مانند لجن فعال) راندمان حذف $30\% \leq$ است (Lajeunesse et al., 2012). بنابراین تکنولوژی تصفیه جایگزین مانند اکسیداسیون پیشرفته برای حذف با کارایی بالا لازم است (Oller et al., 2011). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) با تولید

به‌تازگی، آلاینده‌های نوظهور^۱ در محیط آبی به یک دغدغه بزرگ در سراسر جهان تبدیل شده است. آلاینده‌های نوظهور شامل داروها، محصولات مراقبت‌های شخصی، مواد شیمیایی مورد استفاده در کشاورزی، هورمون‌های استروئیدی و مواد مخدر تشکیل شده است (Luo et al., 2014; Ribeiro et al., 2015). هرچند که باقیمانده‌های دارویی در توده‌های آب در غلظت‌های کم از جمله نانوگرم تا میکروگرم در لیتر وجود دارند (Luo et al., 2014) ولی در محیط فعال و پایدار هستند (Lee et al., 2017b). افزون بر این، ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی مواد دارویی مانند چربی‌دوستی، قطبیت، بخارپذیری، جذب و پایداری (Farré et al., 2011; Geissen et al., 2015; Lee et al., 2017b) سبب شده به‌طور کامل و به‌راحتی توسط فرایندهای سنتی تصفیه آب و فاضلاب حذف نشوند که می‌تواند سبب تجمع بیولوژیکی این ترکیب‌ها در آبزیان گردد و اثرهای منفی بر موجودات زنده، محیط‌زیست و بهداشت عمومی بگذارد (Boxall, 2017; Ebele et al., 2017). بنابر مطالعه Montazari et al. (2013) افسردگی در ایران از $5/69$ تا 73 درصد متغیر گزارش شده

هدف از این کار، سنتز آاناتاز TiO_2 پوشش داده شده روی Fe_3O_4 بود که در نهایت توسط GQDs در یک رویکرد جدید تزئین شد و فعالیت فتوکاتالیستی و مکانیسم نانوکامپوزیت برای اکسیداسیون و تخریب داروی ایمی پرامین آزمایش و بحث شد.

مواد و روش‌ها

سنتز نانوکامپوزیت

مگنتیت به روش هم‌رسوبی تهیه شد (Mashkani *et al.*, 2018). مقدار 0.73 گرم کلرید آهن (III) در 150 cc آب مقطر دیونیزه تحت جریان گاز نیتروژن در دمای محیط و هم زدن شدید حل شد و دما افزایش داده شد. پس از رسیدن دما به 80°C ، 0.68 گرم سولفات آهن (II) هیدراته به آرامی به محلول اضافه گردید و به مدت 30 دقیقه بشدت هم‌زده شد. در نهایت آمونیاک به صورت قطره‌قطره تا رسیدن pH محلول به 10 برای تولید مگنتیت افزوده گردید و 30 دقیقه هم زده شد. سپس رسوب سیاه‌رنگ توسط آهن‌ریبا جدا و چندین بار توسط آب مقطر دیونیزه شستشو شد و در دمای محیط خشک گردید.

نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ با استفاده از روش سل - ژل (با تغییراتی از Li *et al.*, 2009; Ghasemi *et al.*, 2016) تهیه شد. ابتدا 1 ml هیدرو کلرید اسید 0.1 مولار به 44 ml، 2 - پروپانول اضافه شد. سپس 5 cc تیتانیوم ایزوپروپوکساید (IV) 0.5 مولار به آن در حمام آب با دمای 40°C اضافه گردید و سل تهیه شد. سپس مخلوط به مدت 30 دقیقه اولتراسونیک شد تا به صورت ژل درآمد. در این مرحله، ژل به صورت قطره قطره به مخلوط حاوی Fe_3O_4 به میزان 0.8 درصد وزنی TiO_2 و آب- 2 پروپانول با نسبت 1 به 20 اضافه گردید. در پایان به مدت 30 دقیقه اولتراسونیک شد. مخلوط توسط دستگاه روتاری، حلال پراکنی شده و در دمای 60°C خشک شد و در نهایت در دمای 450°C به مدت 3 ساعت کلسینه گردید.

نانوذره GQD به روش هیدروترمال تهیه شد (با تغییراتی

رادیکال‌های هیدروکسیل (OH)، هیدروژن پراکساید (H_2O_2)، O_3 و رادیکال‌های آنیون سوپراکساید (O^{2-}) می‌توانند آلاینده‌های نوظهور را به طور کامل مینرالیزه کرده و سبب تولید H_2O ، CO_2 ، یون‌های آلی یا اسیدها گردند (Kanakaraju *et al.*, 2018). TiO_2 فتوکاتالیستی است که به دلیل بی‌اثر بودن بیولوژیکی و شیمیایی، عدم سمیت، ارزان بودن، واکنش‌پذیری بالا، پایداری خوب در محیط آبی و کاربرد ایمن و بی‌خطر نسبت به سایر فتوکاتالیست‌ها، کاربرد محیط زیستی بسیار گسترده‌ای دارد (Akpan and Hameed, 2009). بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی تأثیر بسزایی روی کارایی فتوکاتالیست TiO_2 برای حذف آلاینده‌های دارویی دارد که به دلیل وابستگی تخریب دارویی به پارامترهای سیستم مانند pH اولیه، غلظت اولیه آلاینده، بارگذاری کاتالیزور و زمان تابش است (Lee *et al.*, 2017b). دو محدودیت برای TiO_2 شامل انرژی باند گپ بالا و پراکنش و سخت بودن بازیابی در کاربردهای صنعتی وجود دارد. مغناطیسی کردن به جمع‌آوری آن از محیط آبی کمک می‌کند. همچنین، کاتالیزورهای نانوکامپوزیت مبتنی بر TiO_2 بسیاری برای تخریب فتوکاتالیستی ترکیب‌های دارویی برای کاهش باند گپ وسیع آن توسعه داده شده‌اند (Nasr *et al.*, 2019) که می‌توان به اصلاح TiO_2 با نقاط کوانتومی مبتنی بر کربن اشاره کرد (Martins *et al.*, 2016). گرافن کوانتوم دات که هم از قطعات تک لایه و هم چند لایه کوچک گرافن تشکیل شده به‌عنوان یک ماده جایگزین برای بهبود شیمی سطح فتوکاتالیست آاناتاز TiO_2 استفاده می‌شود. اصلاح ساختار آاناتاز TiO_2 برای کاهش باز ترکیبی الکترون - حفره مرتبط با تحرک کم الکترون، نقص‌های نبود اکسیژن در سطح TiO_2 و پایداری ضعیف ساختاری در مقابل نور UV است. پژوهش‌های اخیر گویای فعالیت بهتر فتوکاتالیست ترکیبی GQD/ TiO_2 در حذف آلاینده‌ها بوده است (Shen *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2013).

به منظور توزیع یکنواخت فتوکاتالیست از یک همزن الکتریکی و برای تنظیم دمای فتوراکتور از حمام آب چرخشی استفاده گردید. در این مرحله اثر پارامترهای pH، دما، زمان تابش نور UV، و غلظت فتوکاتالیست بر کارایی حذف آلاینده‌های آلی بررسی گردید. در پایان هر آزمایش، میزان کارایی سیستم با سنجش غلظت ایمی‌پرامین موجود در محیط آبی پس از جدا کردن فتوکاتالیست با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. به منظور کاهش خطا و افزایش دقت از کلومی‌پرامین به عنوان استاندارد داخلی استفاده شد. بدین منظور پس از آنالیز GC، درصد حذف ایمی‌پرامین در آزمایش‌های مختلف با استفاده از فرمول ۱ محاسبه شد. در این فرمول (C_0) و (C_t) به ترتیب مقدار غلظت اولیه دارو (C) قبل و بعد از انجام آزمایش تصفیه هستند.

$$C_{removal} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

نتایج و بحث

ویژگی‌های نانوکامپوزیت سنتز شده

شکل ۱-الف نتایج طیف‌سنجی FT-IR نانو پودرها و فتوکاتالیست سنتزی را نشان می‌دهد. در این شکل نتیجه GQDS با چند پیک دیده می‌شود. قوی‌ترین پیک در cm^{-1} ۱۵۸۵^۱ رخنمون یافته است که با حالت کششی C=C مطابقت دارد. سایر پیک‌های جذبی حضور (cm^{-1}) ۱۳۷۶، (cm^{-1}) ۲۹۷۶ (and cm^{-1}) ۱۲۰۶، C-O، و (cm^{-1}) ۳۴۰۰ و ۶۵۰ نشان می‌دهد که به ترتیب O-H^۱ آب را نشان می‌دهند. نتیجه آنالیز FT-IR نمونه Fe_3O_4 پیک جذبی را در cm^{-1} ۶۳۲ مرتبط با پیوند Fe-O نشان می‌دهد.

پیک‌های IR نمونه TiO_2 خالص سه مد در طول موج‌های cm^{-1} ۳۳۷۰، ۱۶۳۰ و ۶۵۰ نشان می‌دهد که به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوند هیدروژنی مولکول‌های آب و گروه‌های هیدروکسیل، ارتعاشات خمشی گروه O-H و ارتعاش کششی پیوندی Ti-O-Ti هستند (Wang et

از Yang et al., 2014). در این راستا 0.008 mol مالتوز در 10 ml آب مقطر دیونیزه حل شد و سپس HCl به میزان 10 ml به مخلوط اضافه گردید. محلول نهایی در اتوکلاو تفلونی به مدت ۳ ساعت در دمای 200°C قرار داده شد. محصول خنثی، شسته و در دمای محیط خشک گردید. نانوکامپوزیت آاناتاز/مگنتیت/گرافن کوانتوم دات $(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GQD})$ با تغییراتی در روش Martins et al. (2016) تهیه شد. به طور خلاصه، 1 g نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ در 40 ml آب مقطر دیونیزه و 20 ml اتانول به مدت ۱۵ دقیقه سونیکیت شد. سپس 0.1 درصد وزنی GQD معلق شده در 1 ml آب مقطر دیونیزه اضافه گردید و به مدت ۲ ساعت هم زده شد. سرانجام مخلوط نهایی در اتوکلاو تفلونی به مدت ۴ ساعت در دمای 130°C قرار داده شد. در پایان $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GQD}$ با آهن‌ریا جدا، شسته و در دمای محیط خشک گردید.

تعیین ویژگی‌های محصولات تولیدشده

از طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (Shimadzo, FTIR1650 spectrophotometer, Japan) برای بررسی ساختار، ترکیب‌ها و حصول اطمینان از نوع فتوکاتالیست سنتز شده استفاده گردید. سطح خارجی حفره‌ها، قطر آن‌ها و حجم کل حفره‌های نمونه با روش‌های منحنی هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن، آنالیزهای BJH و BET بررسی شد. بررسی مورفولوژی فتوکاتالیست سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM, ZEISS, SIGMA VP) با ولتاژ 30 KV و میکروسکوپ الکترونی عبوری با رزولوشن بالا (Zeiss-EM10C-100) با ولتاژ 200 kV صورت پذیرفت.

روش انجام آزمایش و بررسی کارایی فرایند حذف

فتوراکتور مورد استفاده در این تحقیق، متشکل از یک بشر به ارتفاع 20 cm و قطر داخلی 10 cm بود. از لامپ UV شرکت فیلیپس ۸ وات با طول موج 365 nm ، داخل یک غلاف کوارتز و در مرکز فتوراکتور برای پخش یکنواخت پرتوهای نور استفاده شد. از طرف دیگر،

با شیب کمی در ارتباط با جذب چند لایه روی ساختار منافذ نشان می‌دهند که با تراکم منافذ در ناحیه مزوپور در بازه فشار نسبی (P/P_0) بین ۰/۷۵ تا ۰/۹۵ دنبال می‌شود و با ویژگی‌های حلقه هیستریس H_1 مشخص می‌شود و با ناحیه مسطح در فشار نسبی (P/P_0) ۰/۹۹ پایان می‌یابد که نشان دهنده مزوپورهای پر شده است. بنابراین، انطباق خوب بین داده‌های جذب/واجذب Fe_3O_4 و $Fe_3O_4/TiO_2/GQDs$ ، $GQDs$ ، TiO_2 و $Fe_3O_4/TiO_2/GQDs$ نتایج بیان شده، موفقیت آمیز بودن سنتز را تأیید می‌کند. همچنین، مساحت سطح ویژه نانو ذرات و نانوکامپوزیت‌ها (جدول ۱) نشان‌دهنده موفقیت در سنتز فتوکاتالیست کامپوزیتی $Fe_3O_4/TiO_2/GQDs$ است چراکه با افزایش اندازه ذره، سطح ویژه آن کاهش می‌یابد (Hosseini *et al.*, 2019). این نتیجه ثابت می‌کند که لود کردن نانوذرات Fe_3O_4 و $GQDs$ روی TiO_2 بر سطح ویژه آن اثر می‌گذارد و تخلخل فتوکاتالیست را کاهش می‌دهد. ویژگی‌های فیزیکی بافت نانوذرات و نانوکامپوزیت‌های سنتزی در جدول ۱ خلاصه شده است.

تصویرهای FESEM و HRTEM فتوکاتالیست $Fe_3O_4/TiO_2/GQDs$ سنتزی در شکل ۲ نشان داده شده است. براساس نتایج آنالیز مورفولوژی FESEM، بلورهای TiO_2 مغناطیسی با پوشش $GQDs$ ، ذرات کروی و ورقه‌های با مورفولوژی نامنظم و اندازه حدود ۱۰۰ نانومتر توسط FESEM مشاهده شد (شکل ۲- الف). افزون بر این، تصویر HRTEM در شکل ۲- ب تشکیل نانو کامپوزیت کروی با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر را تأیید می‌کند. باین‌حال، براساس مشاهدات مورفولوژیکی آنالیز HRTEM (شکل ۲- ج)، نانوکامپوزیت‌های $Fe_3O_4/TiO_2/GQDs$ دارای یک لایه خارجی متخلخل و شبکه‌ای واضح متشکل از TiO_2 مغناطیسی با پوشش $GQDs$ است که با مورفولوژی شبکه‌ای گرافن به‌طور کامل مطابقت دارد. شکل ۲- د تصویر شبکه را نشان می‌دهد که فاصله مشبک ۰/۳۵۰ نانومتر مربوط به جداشدگی بین

(*al.*, 2012) آنالیز نانوکامپوزیت Fe_3O_4/TiO_2 گویای هم‌پوشانی پیک‌های Fe_3O_4 با ارتعاش کششی گروه Ti-O-Ti در لایه TiO_2 است. همچنین پیک‌های cm^{-1} ۷۰۳ و ۷۸۴ ارتعاش کششی Ti-O-Ti فاز آناز را تأیید می‌کنند. نتیجه IR محصول نهایی تعداد زیادی پیک ارتعاشی مرتبط با $C=C$ (1585 cm^{-1})، $C-H$ (2976 cm^{-1})، $C-O$ (1206 cm^{-1})، $O-H$ (3400 cm^{-1})، $Fe-O$ (592 cm^{-1}) و $Ti-O-C$ (650 cm^{-1}) را نشان می‌دهد که ثابت می‌کند نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/TiO_2/GQD$ به‌خوبی تشکیل شده است. پیک‌های جدید در cm^{-1} ۱۴۰۰ و cm^{-1} ۱۱۷۰ چه‌بسا مربوط به تشکیل پیوند Fe-O بین Fe_3O_4 و گروه کربوکسیل در $GQDs$ است (Mashkani *et al.*, 2018).

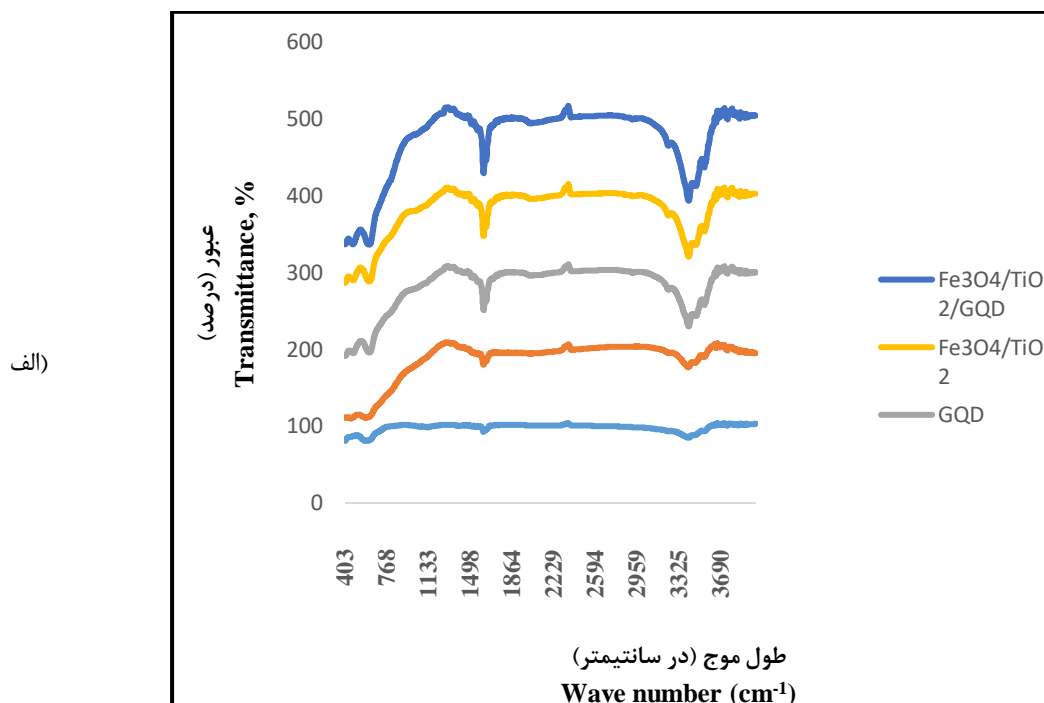
شکل ۱-ب ایزوترم جذب/واجذب و منحنی توزیع ذرات (نمودار BJH) Fe_3O_4 ، TiO_2 ، $GQDs$ ، Fe_3O_4/TiO_2 و $Fe_3O_4/TiO_2/GQDs$ را نشان می‌دهد. براساس طبقه‌بندی آیوپاک شکل این ایزوترم‌ها از نوع IV و مربوط به ساختارهای متخلخل با اندازه حفره‌های مزوپور است (Kruk and Jaroniec, 2001) و حلقه هیستریس در آن از نوع H_2 است. نمودار BJH جهت تشخیص اندازه حفره-های نانوذرات و کامپوزیت‌های سنتز شده استفاده گردید که به ترتیب مقادیر ۴/۶، ۱/۲۲، ۱۰/۶، ۶/۹ و ۶/۹ نانومتر برای Fe_3O_4 ، TiO_2 ، $GQDs$ ، Fe_3O_4/TiO_2 و $Fe_3O_4/TiO_2/GQDs$ به‌دست آمد. همچنین ایزوترم‌های جذب و واجذب نشان‌دهنده اندازه نانوذرات و کامپوزیت‌های سنتز شده در بازه ۲-۵۰ nm هستند که بنابر طبقه‌بندی آیوپاک در گروه مزوپورها واقع می‌شوند (Polarz and Smarsly, 2002; Yao *et al.*, 2012). بنابراین فتوکاتالیست سنتزی دارای ساختار مزوپور می‌باشد. همانطور که در شکل دیده می‌شود، ایزوترم جذب GQD کاملاً برگشت‌پذیر است و به نظر می‌رسد کل شاخه جذب حلقه H_3 از نوع ایزوترم III باشد. ایزوترم‌های Fe_3O_4 ، TiO_2 ، Fe_3O_4/TiO_2 و $Fe_3O_4/TiO_2/GQDs$ ناحیه

صفحه (۱۰۱) شبکه مشبکی آناتاز TiO_2 است در حالیکه فاصله صفحه‌ای ۰/۲۹۹ نانومتر مربوط به جداشدگی بین صفحه‌ای GQDs است (Ramachandran *et al.*, 2020). بنابراین، نتایج حاصل از آنالیزهای FESEM و HRTEM بیانگر سنتز موفقیت آمیز فتوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GQDs}$ است.

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی بافت نانوذرات و فتوکاتالیست سنتزی

Table 1. BET analysis of nanoparticle and synthesized photocatalyst

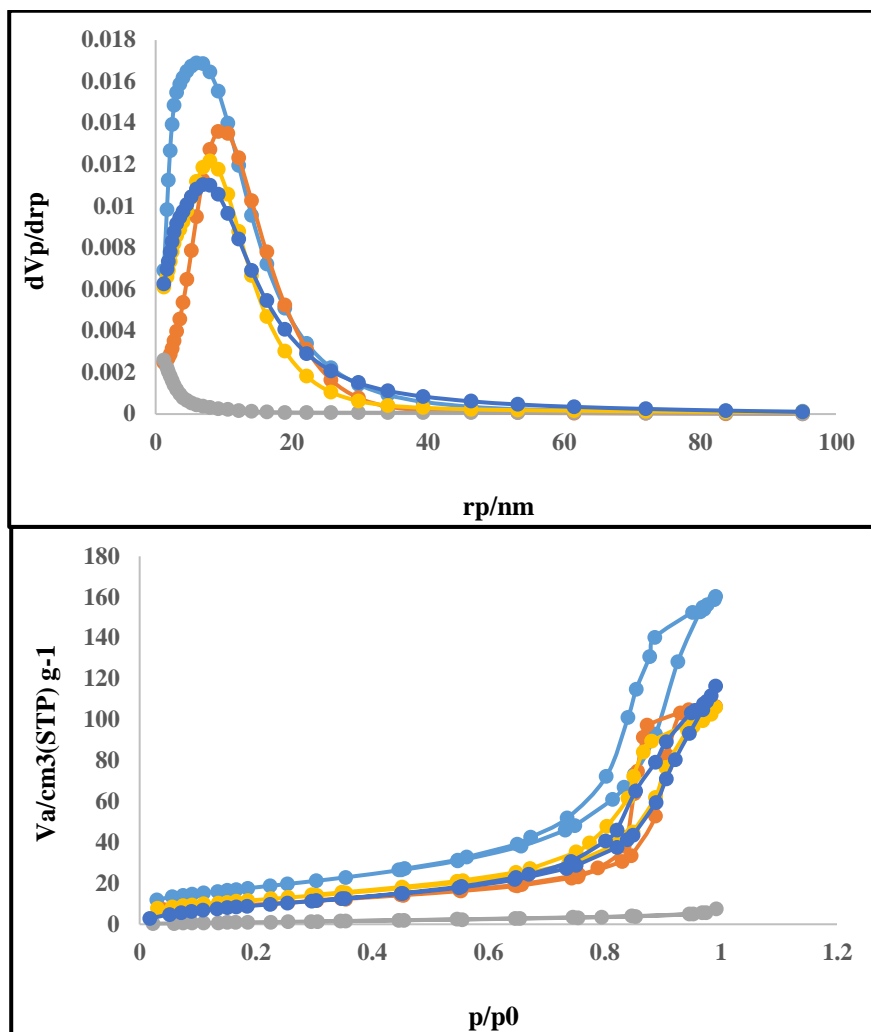
حجم مزوپور (درصد) $V_{mes} (\%)$	حجم کل سانتیمتر مکعب در گرم) $V_{total} (\text{cm}^3/\text{g})$	حجم مزوپور (سانتیمتر مکعب در گرم) $V_{mes} (\text{cm}^3/\text{g})$	میانگین قطر (نانومتر) D_{av}, nm	سطح ویژه (متر مربع در گرم) $S_{BET} (\text{m}^2/\text{g})$	نمونه Sample
98.8	0.250	0.247	15.03	65.78	مگنتیت Fe_3O_4
99.40	0.166	0.165	8.43	35.07	آناتاز TiO_2
91.67	0.012	0.011	9.84	4.52	گرافن کوانتوم دات GQD
98.79	0.165	0.163	14.97	43.68	مگنتیت/آناتاز $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$
96.24	0.186	0.179	18.89	38	مگنتیت/آناتاز/گرافن کوانتوم دات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GQD}$



شکل ۱- الف) طیف مادون قرمز و ب) ایزوترم جذب/اجذب نیتروژن و منحنی توزیع اندازه حفره‌های نانوذرات خالص و

سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GQDs}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ، Fe_3O_4 ، TiO_2 ، GQDs ، $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ نانوکامپوزیت

Fig. 1- (a) FT-IR pattern, and (b) The N_2 adsorption/desorption isotherm and the pore size distribution curve of Fe_3O_4 , TiO_2 , GQD, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GQD}$ samples

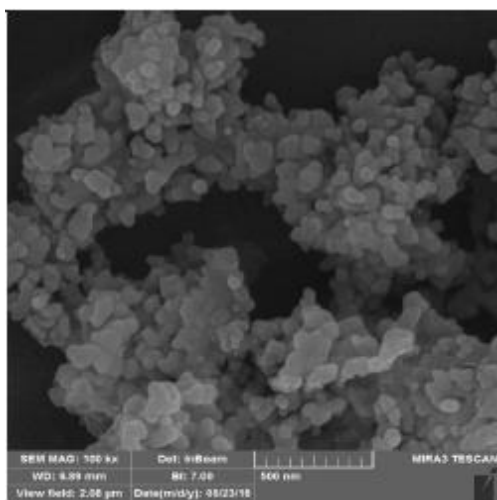


ب)

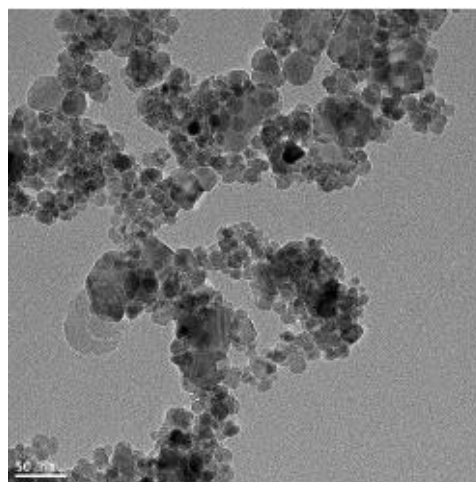
شکل ۱- الف) طیف مادون قرمز و ب) ایزوترم جذب/وا جذب نیتروژن و منحنی توزیع اندازه حفره‌های نانوذرات خالص و سنتزی Fe_3O_4 , TiO_2 , GQDs, Fe_3O_4/TiO_2 و $Fe_3O_4/TiO_2/GQDs$ نانوکامپوزیت

Fig. 1- (a) FT-IR pattern, and (b) The N_2 adsorption/desorption isotherm and the pore size distribution curve of Fe_3O_4 , TiO_2 , GQD, Fe_3O_4/TiO_2 and $Fe_3O_4/TiO_2/GQD$ samples

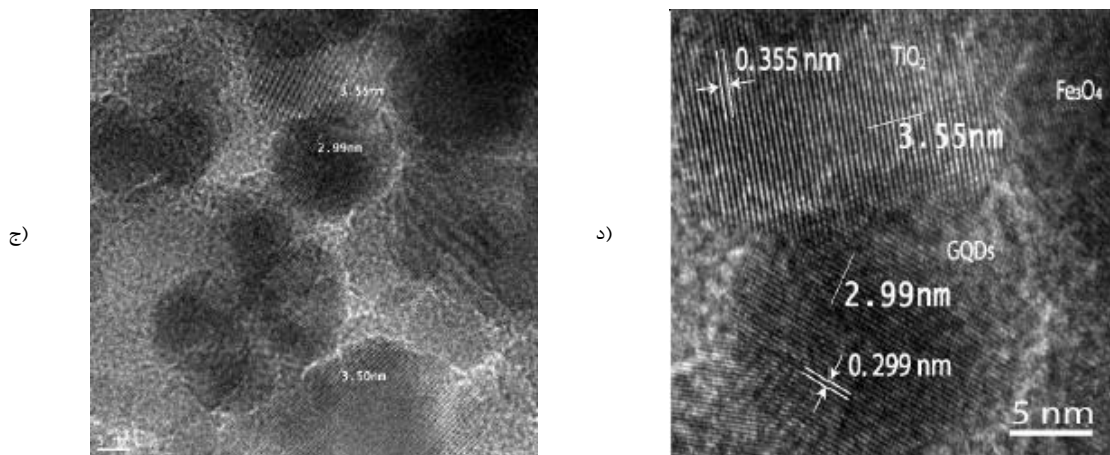
الف)



ب)



شکل ۲- تصویرهای FESEM و HRTEM نمونه نانوکامپوزیت سنتزی $Fe_3O_4/TiO_2/GQDs$ photocatalyst
Fig. 2- FESEM, and HRTEM images of $Fe_3O_4/TiO_2/GQD$ synthesized photocatalyst



شکل ۲- تصویرهای FESEM و HRTEM نمونه نانوکامپوزیت سنتزی $Fe_3O_4/TiO_2/GQDs$
 Fig. 2- FESEM, and HRTEM images of $Fe_3O_4/TiO_2/GQD$ synthesized photocatalyst

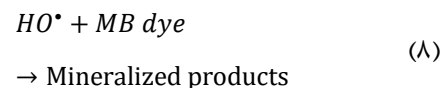
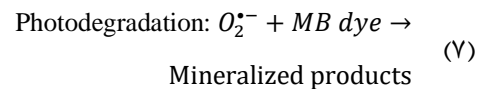
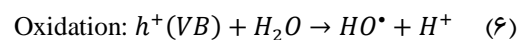
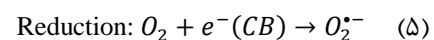
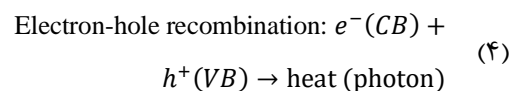
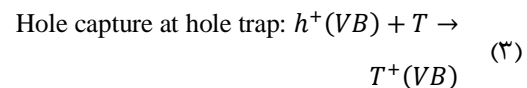
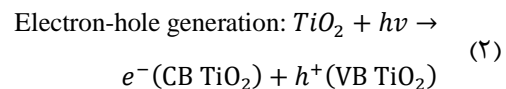
اثر دوز فتوکاتالیست بر حذف ایمی پرامین

اثر دوز فتوکاتالیست بر درصد حذف ایمی پرامین در شکل ۳ نشان داده شده است. در این مطالعه غلظت دارو در محیط آبی ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر (برای افزایش دقت و قابلیت تشخیص دستگاه GC غلظت دارو زیاد در نظر گرفته شد)، مقادیر دوز فتوکاتالیست بین ۰/۱ تا ۲/۵ گرم بر لیتر، زمان تابش نور UV، ۶۰ دقیقه، pH=۵ و دما ۳۰ درجه سانتی گراد بوده است. با توجه به این شکل، میزان حذف با افزایش دوز فتوکاتالیست تا حدود ۰/۵ گرم بر لیتر افزایش یافته و از ۳۸٪ به ۶۷٪ می رسد. سپس با افزایش بیشتر دوز فتوکاتالیست کاهش یافته و کمابیش ۴۰٪ ثابت می شود ولی با افزایش دوز فتوکاتالیست به ۵ g/L مقدار حذف کاهش چشم گیری نشان می دهد.

با توجه به شکل ۳، افزایش دوز فتوکاتالیست سبب افزایش راندمان و سپس کاهش آن می شود. افزایش دوز فتوکاتالیست منجر به افزایش تعداد سایت های فعال فتوکاتالیست در محلول می شود. از طرف دیگر، تمایل به آگلومره و کلوخه شدن با افزایش دوز فتوکاتالیست افزایش می یابد و سبب کاهش سطح ویژه و سایت های فعال در دسترس برای جذب نور و در نتیجه کاهش نرخ تخریب فتوکاتالیستی می گردد (Huang and Shu, 1995; Ghasemi et al., 2016). همچنین افزایش دوز فتوکاتالیست بیشتر از مقدار بهینه، سبب افزایش کدورت محلول، کاهش

فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت سنتزی

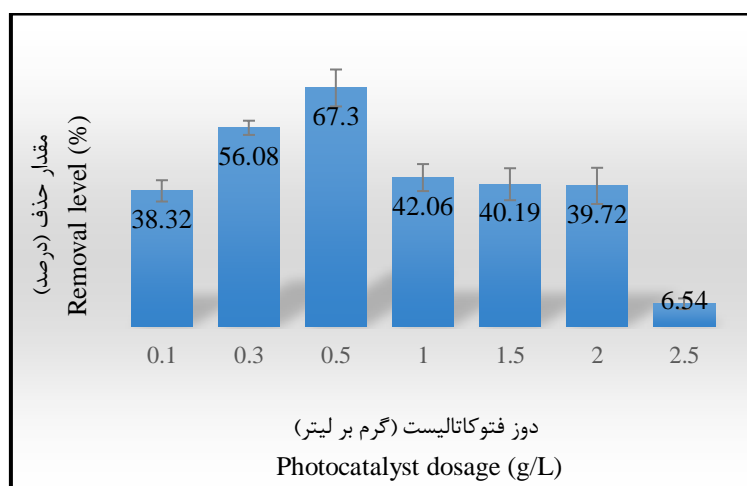
براساس نتایج، حذف ناچیزی تحت شرایط تاریکی مشاهده شد که به دلیل ویژگی های جذبی نانوکامپوزیت بود. بنابراین، تخریب اصلی فتوکاتالیستی ایمی پرامین توسط TiO_2 را می توان با مکانیسم واکنشی زیر خلاصه کرد (Guo et al., 2019):



در مکانیسم های بیان شده، ترکیبی از الکترون - حفره گام محدود کننده سرعت در فرایند اکسیداسیون ایمی پرامین توسط فتوکاتالیست آنا تاز TiO_2 است. تحت این شرایط، مصرف آنیون رادیکال سوپراکسید ($O_2^{\bullet -}$) و رادیکال های هیدروکسیل می تواند ایمی پرامین را تجزیه و معدنی کند.

فتوکاتالیستی نمی‌گردد (Alhakimi *et al.*, 2003). از طرف دیگر، وقتی که مقدار دوز فتوکاتالیست از مقدار بهینه کمتر باشد، مساحت سطح فتوکاتالیست و میزان جذب نور و در نتیجه نرخ کارایی تخریب فتوکاتالیستی محدود می‌گردد (Kabir *et al.*, 2006).

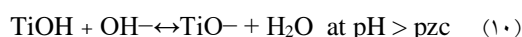
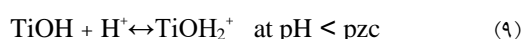
نفوذ نور و پراکنده شدن نور می‌گردد (Salamat *et al.*, 2017) و به‌نوبه خود موجب کاهش سایت‌های فعال در دسترس و جلوگیری از تشکیل جفت الکترون - حفره می‌گردد. بنابراین افزایش دوز فتوکاتالیست بیشتر از حد مشخصی منجر به تغییر معنی‌داری بر راندمان تصفیه



شکل ۳- نمودار اثر دوز فتوکاتالیست بر درصد حذف ایمپرامین (pH=5، غلظت دارو= 200 ppm و T=30 °C)

Fig. 3- Effect of photocatalyst dosage on imipramine removal (pH=5, imipramine concentration= 200 ppm and T= 30 °C)

افزایش pH پلی‌میرزاسیون افزایش و راندمان کاهش می‌یابد (Song *et al.*, 2010). مطالعات دیگر نشان داده‌اند که تخریب مواد آلی در حضور فتوکاتالیست TiO₂ در pH اسیدی بهتر از pH های خنثی و قلیایی قابل انجام است (Godini *et al.*, 2013; Rahmani *et al.*, 2015) که با pH نقطه بار صفر آن قابل توضیح است. pH نقطه بار صفر TiO₂ برابر 6/2 می‌باشد که در این pH خاصیت آمفوتری دارد (Saien *et al.*, 2010). در pH < p_{zc}، بار سطحی TiO₂ مثبت و در pH > p_{zc} بار سطحی TiO₂ منفی است (روابط 9 و 10) (Fernández *et al.*, 2002). بنابراین تشکیل الکترون - حفره برای جذب آنیون‌ها در شرایط اسیدی مطلوب می‌باشد.



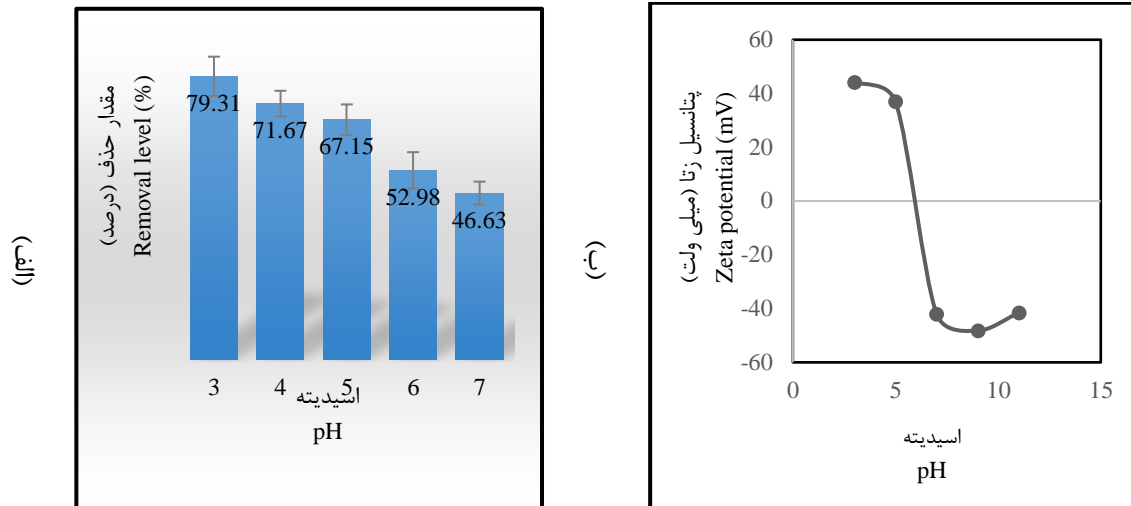
با توجه به اینکه پتانسیل بار صفر فتوکاتالیست سنتزی، برابر با 5/8 است (شکل 4-ب)، تولید رادیکال‌های OH حاصل از تأثیر نور UV بر TiO₂ موجود در فتوکاتالیست

اثر pH بر حذف ایمپرامین

آزمایش‌های حذف ایمپرامین از محلول آبی در pH های 3-7، غلظت 150 میلی‌گرم بر لیتر، دوز فتوکاتالیست 0/5 گرم بر لیتر، زمان تابش نور UV 60 دقیقه و دما 30 درجه سانتی‌گراد انجام شد. با توجه به شکل 4، افزایش pH اثر بازدارنده قوی بر درصد حذف ایمپرامین داشت و حداکثر راندمان حذف، در pH برابر 3 به میزان 79/3٪ مشاهده شد. pH یکی از مهمترین پارامترهای تأثیرگذار بر نرخ تخریب ترکیب‌های آلی است (Akpan and Hameed, 2009; Jain and Shrivastava, 2008) چراکه pH محیط بر بار مولکول‌های آلاینده، بار سطحی کاتالیست و نرخ و مکانیسم تولید رادیکال‌های هیدروکسیل تأثیرگذار است (Saien *et al.*, 2010). با توجه به شکل 4 - الف، pH اثر بازدارنده قوی بر درصد حذف ایمپرامین داشت و حداکثر راندمان حذف، در pH اسیدی به‌دست آمد به‌طوری‌که با کاهش pH از 7 به 3، درصد حذف افزایش یافت. دلیل این امر، احتمالاً عملکرد بهتر رادیکال‌های OH در محیط‌های اسیدی است که با

براساس pH با نتایج سایر محققان که pH بهینه را برای حذف فتوکاتالیستی با TiO_2 حدود ۳ و ۴ تعیین کردند، مطابقت دارد (Saien and Nejati, 2007; Shahrezaei *et al.*, 2012; Salamat *et al.*, 2017)

فاکتور مؤثر در افزایش نرخ حذف در شرایط اسیدی می‌باشد (Chen *et al.*, 2001) چراکه در شرایط بسیار قلیایی ($\text{pH} > 8$) چنین رادیکال‌هایی به سرعت به دام افتاده و بنابراین نرخ حذف کاهش می‌یابد. بیشترین درصد حذف



شکل ۴- الف) نمودار اثر pH بر درصد حذف ایمپرامین (دوز فتوکاتالیست = 0.5 g/l ، غلظت دارو = 150 ppm و $T=30^\circ\text{C}$) و ب) نمودار پتانسیل زتا و نقطه بار صفر فتوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GQDs}$

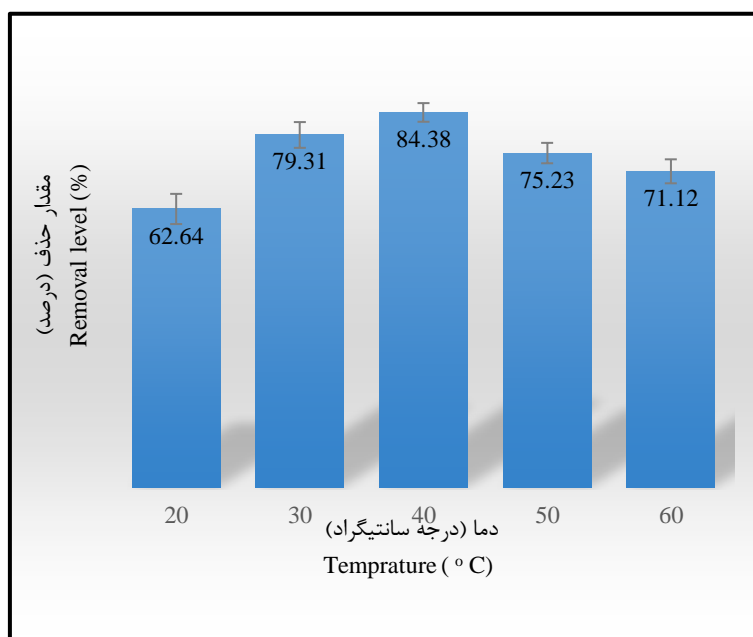
Fig. 4- (a) Effect of pH solution on imipramine removal (photocatalyst dosage = 0.5 g/L , imipramine concentration = 150 ppm and $T=30^\circ\text{C}$), (b) Zeta potential and pH_{pzc} of synthesized photocatalyst

پارامتر دما معنی‌دار نیست چراکه فعال‌سازی فوتونی فرایند فتوکاتالیستی در بازه دمایی 15°C تا 80°C اتفاق می‌افتد (Herrmann, 1999). به عبارت دیگر، افزایش دما سبب افزایش انتقال الکترون باند والانس TiO_2 به سطوح انرژی بالاتر و تسهیل تولید الکترون - حفره می‌گردد که برای واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء اولیه مصرف شده (Gaya and Abdullah, 2008) و موجب تجزیه آلاینده - های آلی به CO_2 و H_2O می‌شوند. Anderson *et al.* (1993) نشان دادند که افزایش دمای واکنش مانع از تشکیل الکترون - حفره در سیستم می‌گردد چراکه افزایش دمای واکنش حلالیت اکسیژن در پساب را کاهش می‌دهد. نتیجه این مطالعه با نتایج به دست آمده با سایرین از جمله Chatzitakis *et al.* (2008) مطابقت دارد و می‌توان نتیجه گرفت که بهترین دما جهت انجام واکنش‌های فتوکاتالیستی دمای محیط است (Sarkar *et al.*, 2014; Twesme *et al.*, 2006)

اثر دما بر حذف ترکیب‌های آلی

پارامتر دما یک عامل مهم در اکسیداسیون فتوکاتالیستی ترکیب‌های آلی محسوب می‌شود (Habibi *et al.*, 2005). در این راستا تأثیر دما بر فرایند فتوکاتالیستی حذف ایمپرامین توسط نانوکامپوزیت سنتز شده $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GQDs}$ در بازه بین 20°C تا 50°C در دوز فتوکاتالیست برابر با 0.5 g/L در لیترا، pH برابر با ۳ و زمان تابش نور UV برابر با ۶۰ دقیقه بررسی شد. (شکل ۵). براساس این شکل درصد حذف ایمپرامین با افزایش دما از 20°C به 40°C افزایش نشان داد ولی از 40°C به 50°C کاهش یافت. دمای بهینه برای فرایند حذف 40°C به دست آمد.

دمای محیط آبی، می‌تواند بر فتوکاتالیست، ویژگی‌های مولکول‌های ترکیب‌های آلی بر فرایند جذب و واجذب مولکول‌های آلی روی سطح فتوکاتالیست TiO_2 تأثیر گذارد. از طرف دیگر، سایر محققان معتقدند که تأثیر



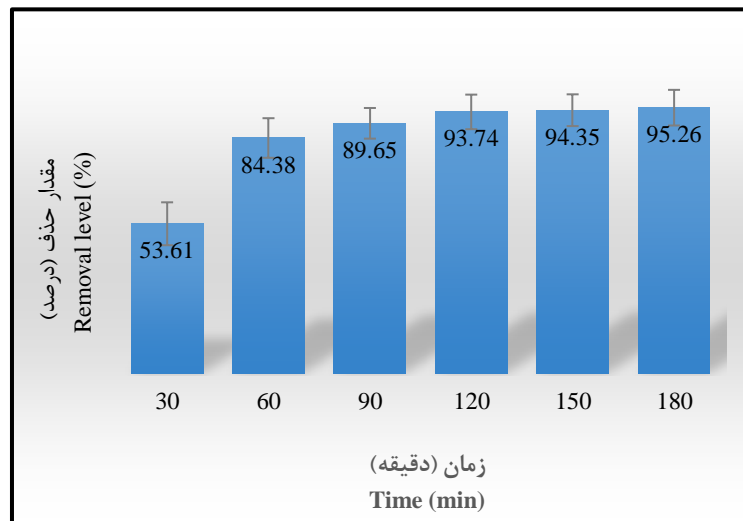
شکل ۵- نمودار اثر دما بر درصد حذف ایمی پرامین (دوز فتوکاتالیست = ۰/۵ g/l، غلظت دارو = ۱۵۰ ppm و pH=۳)
 Fig. 5- (a) Effect of temperature on imipramine removal (photocatalyst dosage = 0.5 g/L, imipramine concentration = 150 ppm and pH = 3)

میلی گرم بر لیتر در ۱۸۰ دقیقه رسیده است که چه بسا به دلیل افزایش زمان کافی برای تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل و فعالیت رادیکال‌های فعال هیدروکسیل جهت انجام واکنش و حمله به آلاینده است. با توجه به اینکه درصد حذف در ۱۲۰ دقیقه ۹۳/۷۴٪ بوده و این راندمان تفاوت چندانی با راندمان کاهش حذف در ۱۸۰ دقیقه ۹۵/۲۶٪ ندارد و از آنجاکه کوتاه بودن زمان تأثیر بسزایی در کاهش هزینه و انرژی فرایند دارد، بنابراین زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه معقول به نظر می‌رسد. بنابراین شرایط فرایندی بهینه با افزایش دما و زمان تابش نور UV؛ دوز متوسط فتوکاتالیست در حدود ۰/۵ گرم بر لیتر و کاهش pH در حدود ۳ افزایش می‌یابد که شرایط مناسب برای حذف فتوکاتالیستی ترکیب‌های آلی با کارایی بالا باشد. از طرف دیگر، به منظور بررسی تکرار پذیری کارایی نانوکامپوزیت سنتزی، ۴ بیج مختلف تحت شرایط بهینه برای حذف ایمی پرامین آزمایش شد که نتایج گویای خطای کمتر از ۰/۵٪ و RSD~۸٪ بودند. بنابراین تکرارپذیری حذف قابل قبول به نظر می‌رسد.

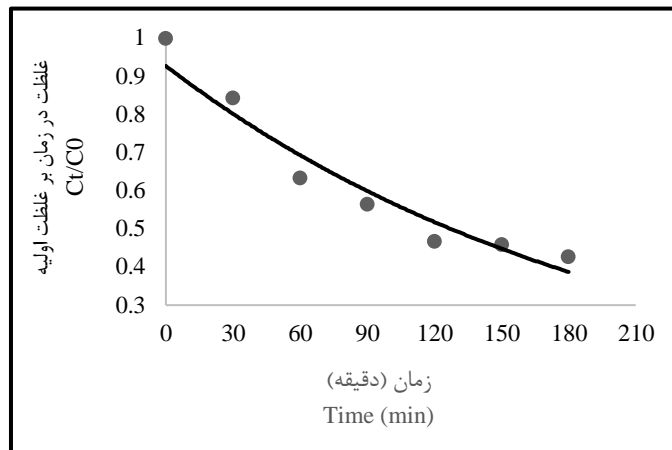
اثر زمان بر حذف ایمی پرامین

تأثیر زمان بر میزان کارایی حذف با انجام آزمایش در زمان‌های ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه بررسی شد. بر این اساس، مشاهده شد درصد حذف ایمی پرامین با افزایش زمان تماس افزایش یافت (شکل ۶- الف) به- طوریکه راندمان حذف از ۵۳٪ در زمان تماس ۳۰ دقیقه، به ۹۵٪ در ۱۸۰ دقیقه رسید. با توجه به اینکه درصد حذف در ۱۲۰ دقیقه ۹۳/۷۴٪ بوده و این راندمان تفاوت چندانی با راندمان کاهش حذف در ۱۸۰ دقیقه ۹۵/۲۶٪ ندارد و از آنجاکه کوتاه بودن زمان، تأثیر بسزایی در کاهش هزینه و انرژی فرایند دارد، بنابراین زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه معقول به نظر می‌رسد. با توجه به شکل ۶- ب حذف ایمی پرامین از محیط آبی با استفاده از فتوکاتالیست $Fe_3O_4/TiO_2/GQDs$ تابع سینتیک شبه درجه اول است که مبین وابستگی آهنگ واکنش به غلظت آلاینده است. همچنین مطابق با، درصد حذف ایمی پرامین با افزایش زمان تماس افزایش یافته است (شکل ۶- الف) به طوریکه راندمان حذف از ۵۳٪ در زمان تماس ۳۰ دقیقه، به ۹۵٪ یا به عبارتی کمابیش ۷

(الف)



(ب)



شکل ۶- الف) منحنی سینتیک و ب) اثر زمان بر کارایی حذف ایمی پرامین توسط فتوکاتالیست سنتزی (دوز فتوکاتالیست = ۰/۵ g/l، غلظت دارو = ۱۵۰ ppm، pH = ۳ و $T = 40^\circ\text{C}$)

Fig. 6- (a) Kinetic diagram, and (b) Effect of time on imipramine removal (photocatalyst dosage = 0.5 g/L, imipramine concentration = 150 ppm, pH=3 and $T = 30^\circ\text{C}$)

استاندارد داخلی بعد از فرایند حذف به نمونه تیمار شده برای کاهش خطا اضافه گردید و درصد حذف توسط دستگاه کروماتوگرافی اندازه‌گیری شد. شکل ۷ کروماتوگرام‌های GC قبل و بعد از تابش در شرایط بهینه را نشان می‌دهد که بیان‌کننده کارایی به نسبت بالای تیمارهای تحت تابش اشعه ماوراءبنفش است. بنابراین نتیجه گرفته می‌شود که نانوکامپوزیت سنتز شده $(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GQD})$ قادر به تجزیه ایمی پرامین به‌عنوان یک آلاینده دارویی تحت تابش اشعه UV از فاضلاب صنعتی واقعی تا ۷۰٪ است که معادل با ۴۴ میلی‌گرم بر لیتر در نمونه پساب تحت آزمایش می‌باشد.

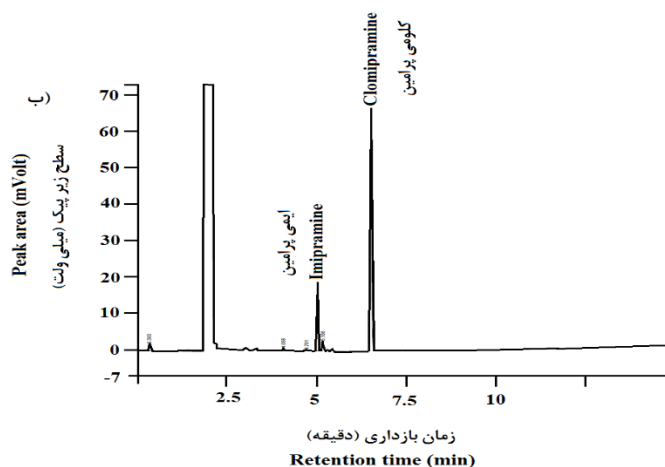
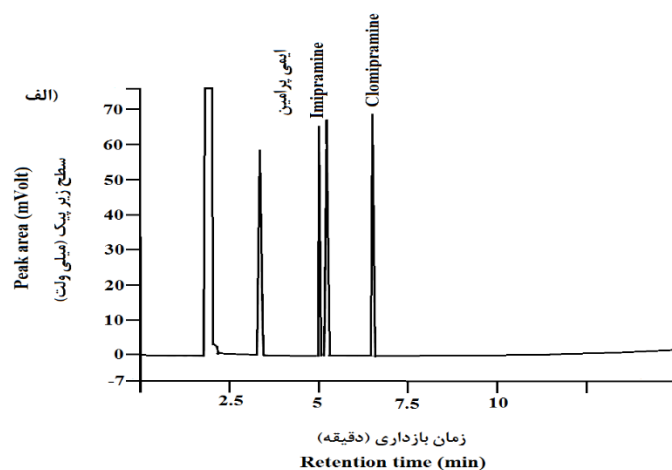
تجزیه و تحلیل نمونه واقعی

نمونه واقعی فاضلاب دارویی برای ارزیابی کاربرد فتوکاتالیست سنتز شده در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. نمونه فاضلاب از پساب شرکت دارویی پارسین تهیه شد که جدول ۵ ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی این فاضلاب را نشان می‌دهد. نمونه پس از برداشت، به محفظه یخ منتقل شد و در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری گردید. سپس مقدار ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر ایمی پرامین به آن در طی ۷۲ ساعت از زمان جمع‌آوری اضافه شد. چراکه در پساب واقعی آنالیت هدف وجود نداشت و سپس مورد آزمایش قرار گرفت. سپس کلومیپرامین به‌عنوان

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه پساب شرکت دارویی پارسیان
Table 2. Physicochemical properties of wastewater sample of Parsian Pharmaceutical Co

مقدار Level	پارامتر Parameter
7.36	pH ^a
850	COD محلول ^b Soluble COD ^b
640	BOD کل ^b Total BOD (TBOD) ^b
1570	کل جامدات محلول ^b Total dissolved Solids (TDS) ^b
2019	هدایت الکتریکی ^c EC ^c
1010	شوری ^b Salt ^b
84.93	کدورت ^d Turbidity ^d

^a = none dimension, ^b = (mg per liter), ^c = $\mu\text{S/cm}$, ^d = NTU, 25 °C



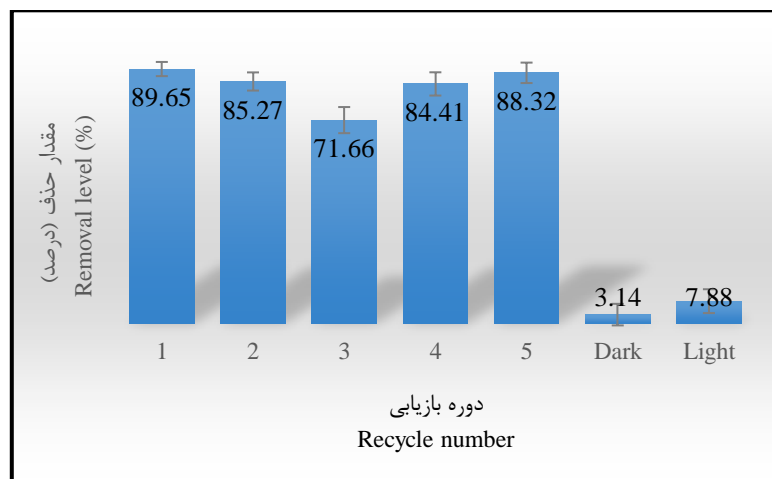
شکل ۷- آنالیز کروماتوگرافی گازی نمونه پساب واقعی در شرایط بهینه (الف) قبل از تصفیه فتوکاتالیتیکی (ب) بعد از فرایند تصفیه فتوکاتالیتیکی تحت تابش نور UVA

Fig. 7- The GC chromatograms of the experimental sample; (a) before, and (b) after the photocatalytic treatment under optimum conditions and UV light

پایداری و بازیابی فتوکاتالیست

آزمایش‌های بازیابی فتوکاتالیست به منظور بررسی پایداری فتوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GQDs}$ انجام شد. در این راستا، پس از پایان آزمایش حذف فتوکاتالیستی ایمپیرامین ذرات فتوکاتالیست با استفاده از آهن‌ربا از محلول جدا گردید و دوباره برای فرایند حذف استفاده گردید (شکل ۸). مقدار کمی کاهش در کارایی حذف در پایان دور دوم و سوم مشاهده گردید که می‌تواند ناشی از تجمع ترکیب‌های آلی حدواسط تولیدشده در طی فرایند فتوکاتالیستی در منافذ و روی سطح فتوکاتالیست باشد که منجر به کاهش فعالیت فتوکاتالیست شده است (Gomez et al., 2013). بعد از دور سوم، فتوکاتالیست جمع‌آوری شده و در دمای 200°C به مدت ۳ ساعت کلسینه گردید و سپس دوباره برای دور چهارم تصفیه استفاده شد. دلیل دمای پایین برای

کلسینه دوباره عدم پایداری حرارتی گرافن کوانتوم دات در دمای بالا می‌باشد. در دور چهارم راندمان به شرایط اولیه رسید ولی دوباره در دور پنجم، کاهش اندکی نشان داد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فعالیت اولیه فتوکاتالیست بعد از کلسینه شدن دوباره قابل احیاء است. براساس این یافته‌ها، فتوکاتالیست سنتز شده پایدار است و می‌تواند بدون از دست دادن فعالیت اولیه قابل استفاده مجدد برای فرایند تصفیه باشد. از طرف دیگر، همانطور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، مقدار حذف تحت شرایط تاریکی کمابیش $3/14\%$ است که به دلیل ویژگی‌های جذبی نانوکامپوزیت است. در حالیکه میزان حذف در حضور نور و نبود نانوکامپوزیت حدود $7/88\%$ است. این نتایج نشان می‌دهند که مقادیر حذف ناچیز است و لزوم استفاده از فتوکاتالیست را تأیید می‌نمایند.



شکل ۸- حذف ایمپیرامین به‌عنوان تابعی از تعداد دوره‌های تصفیه توسط فتوکاتالیست سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GQDs}$ و شرایط حضور نانوذره بدون نور و حضور نور بدون وجود نانوذره (دوز فتوکاتالیست = 0.5 g/L ، غلظت دارو = 150 ppm ، $\text{pH}=3$ ، $T=40^\circ\text{C}$ و $t=90\text{ min}$)

Fig. 8- Imipramine removal recycling by as-synthesized photocatalyst $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GQDs}$ in optimum condition (photocatalyst dosage = 0.5 g/L , $\text{pH}=3$, $T=40^\circ\text{C}$ and $t=90\text{ min}$) and dark and light conditions

نتیجه‌گیری

سنتز فتوکاتالیست نهایی از روی هم نشاندن $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ و GQDs به روش هیدروترمال انجام شد. پس از تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و تأیید ویژگی‌های نمونه-های تولیدشده با استفاده از تکنیک‌های مختلف، از فتوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GQDs}$ سنتز شده در فتوراکتور طراحی شده در راستای حذف ایمپیرامین از محیط آبی استفاده گردید. پس از دست‌یابی به نقاط بهینه

در این تحقیق، ابتدا Fe_3O_4 به روش هم رسوبی سنتز شد. در مرحله دوم TiO_2 به صورت خالص و هم به صورت کامپوزیت با Fe_3O_4 به روش سل - ژل سنتز گردید. GQDs براساس دانش محققان برای اولین بار از پیش ماده مالتوز به جهت افزایش تولید راندمان محصول و کارایی فتوکاتالیستی بالا به روش هیدروترمال تهیه شد. در پایان،

سپاسگزاری

نویسندگان از دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران و پژوهشکده علوم پایه کاربردی به سبب حمایت از این تحقیق قدردانی می‌نمایند.

پی‌نوشت

¹ Emerging Contaminant

Akpan, U.G. and Hameed, B.H., 2009. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *Journal of Hazardous Materials*. 170, 520-529.

Alhakimi, G., Studnicki, L.H. and Al-Ghazali, M., 2003. Photocatalytic destruction of potassium hydrogen phthalate using TiO₂ and sunlight: application for the treatment of industrial wastewater. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 154(2-3), 219-228.

Boxall, A.B., 2017. Pharmaceuticals in the Environment and Human Health. In: Boxall, B.A. and Kookana, S. (Eds.), *Health Care and Environmental Contamination*. Elsevier, pp. 123-136.

Calza, P., Sakkas, V.A., Villioti, A., Massolino, C., Boti, V., Pelizzetti, E. and Albanis, T., 2008. Multivariate experimental design for the photocatalytic degradation of imipramine: determination of the reaction pathway and identification of intermediate products. *Applied Catalysis B: Environmental*. 84, 379-388.

Chatzitakis, A., Berberidou, C., Paspaltsis, I., Kyriakou, G., Sklaviadis T. and Poulis, I., 2008. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol. *Water Resources*. 42, 386-394.

کلیه متغیرهای مستقل، بررسی کارایی حذف روی پساب واقعی داروسازی در شرایط بهینه شامل ۰/۵ g/l دوز فتوکاتالیست Fe₃O₄/TiO₂/GQDs سنتزی تحت دمای ۴۰ °C، pH برابر ۳ و زمان تابش ۱۲۰ دقیقه انجام گرفت که کارایی حذف بیشتر از ۷۰ درصد آلاینده ایمپرامین به دست آمد. این نتایج بیان کننده قابلیت کاربرد صنعتی فتوکاتالیست Fe₃O₄/TiO₂/GQDs سنتزی در تصفیه پساب حاوی آلاینده‌های آلی پایدار است.

منابع

Chen, Y., Sun, Z., Yang, Y. and Ke, Q., 2001. Heterogeneous photocatalytic oxidation of polyvinyl alcohol in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 142(1), 85-89.

Dawson, A.H., 2004. Cyclic antidepressant drugs. In: Dart, R.C. (Eds), *Medical Toxicology*. Baltimore: Lippincott Williams & Wilkins. 834 – 843.

Ebele, A.J., Abdallah, M.A.E. and Harrad, S., 2017. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*. 3, 1-16.

Fernández, J., Kiwi, J., Lizama, C., Freer, J., Baeza, J. and Mansilla, H.D., 2002. Factorial experimental design of Orange II photocatalytic discoloration. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 151(1-3), 213-219.

Gaya, U.I. and Abdullah, A.H., 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 9, 1-12.

Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., Ploeg, M., Zee, S.E. and Ritsema, C.J., 2015. Emerging pollutants in the environment: a

- challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*. 3, 57-65.
- Ghasemi, Z., Younesi, H. and Zinatizadeh, A.A., 2016. Preparation, characterization and photocatalytic application of $\text{TiO}_2/\text{Fe-ZSM-5}$ nanocomposite for the treatment of petroleum refinery wastewater: Optimization of process parameters by response surface methodology. *Chemosphere*. 159, 552-64.
- Godini, K., Azarian, G., Rahmani, A.R. and Zolghadrnasab, H., 2013. Treatment of waste sludge: a comparison between anodic oxidation and electro-Fenton processes. *Journal of research in health sciences*. 13, 188-193.
- Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z. and Yang, X., 2019. Fundamentals of TiO_2 photocatalysis: Concepts, mechanisms, and challenges. *Advance Materials*. 31(50), 1901-1907.
- Habibi, M.H., Hassanzadeh, A. and Mahdavi, S., 2005. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 172, 89-96.
- Herrmann, J.M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*. 53(1), 115-129.
- Hörsing, M., Ledin, A., Grabic, R., Fick, J., Tysklind, M., la Cour Jansen, J. and Andersen, H.R., 2011. Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge. *Water Resources*. 45, 4470-4482.
- Hosseini, A. and Faghihian, H., 2019. Photocatalytic degradation of benzothiophene by a novel photocatalyst, removal of decomposition fragments by MCM-41 sorbent. *Research on Chemical Intermediates*. 45(4), 2383-2401.
- Huang, C.R. and Shu, H.Y., 1995. The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/O_3 and $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ processes. *Journal of Hazardous Materials*. 41(1), 47-64.
- Jain, R. and Shrivastava, M., 2008. Photocatalytic removal of hazardous dye cyanosine from industrial waste using titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials*. 152(1), 216-220.
- Kabir, M.F., Vaisman, E., Langford, C.H. and Kantzas, A., 2006. Effects of hydrogen peroxide in a fluidized bed photocatalytic reactor for wastewater purification. *Chemical Engineering Journal*. 118(3), 207-212.
- Kanakaraju, D., Glass, B.D. and Oelgemöller, M., 2018. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of environmental management*. 219, 189-207.
- Kruk, M. and Jaroniec, M., 2001. Characterization of modified mesoporous silicas using argon and nitrogen adsorption. *Microporous and Mesoporous Material*. 44, 725-32.
- Lajeunesse, A., Gagnon, C. and Sauvé, S., 2008. Determination of basic antidepressants and their N-desmethyl metabolites in raw sewage and wastewater using solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry*. 80, 5325-5333.
- Lajeunesse, A., Smyth, S.A., Barclay, K., Sauvé, S. and Gagnon, C., 2012. Distribution of antidepressant residues in wastewater and biosolids following different treatment processes by municipal wastewater treatment plants in Canada. *Water Resources*. 46, 5600-5612.

- Lee, C.M., Palaniandy, P. and Dahlan, I., 2017b. Pharmaceutical residues in aquatic environment and water remediation by TiO₂ heterogeneous photocatalysis: a review. *Environmental Earth Sciences*. 76(17), 611-619.
- Li, Y., Zhang, M., Guo, M. and Wang, X., 2009. Preparation and properties of a nano TiO₂/Fe₃O₄ composite superparamagnetic photocatalyst. *Rare Metals*. 28(5), 423-427.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S. and Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*. 473, 619-641.
- Martins, N.C.T., Ângelo, J., Violeta Girão, A., Trindadeb, T., Andrade, L. and Mendes, A., 2016. N-doped carbon quantum dots/TiO₂ composite with improved photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 193, 67-74
- Mashkani, M., Mehdinia, A., Jabbari, A., Bide, Y. and Nabid, M.R., 2018. Preconcentration and extraction of lead ions in vegetable and water samples by N-doped carbon quantum dot conjugated with Fe₃O₄ as a green and facial adsorbent. *Food Chemistry*. 239, 1019-26.
- Montazari, A., Omidvari, S., Tavousi, M., Hashemi, A. and Rostami, T., 2013. Depression in Iran: a systematic review of the literature (2000-2010). *Payesh*. 12, 567-594 (In Persian with English abstract).
- Nasr, O., Mohamed, O., Al-Shirbini, A.S. and Abdel-Wahab, A.M., 2019. Photocatalytic degradation of acetaminophen over Ag, Au and Pt loaded TiO₂ using solar light. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*. 374, 185-193
- Oller, I., Malato, S. and Sánchez-Pérez, J.A., 2011. Combination of advanced oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination – A review. *Science Total Environment Journal*. 409, 4141-4166.
- Polarz, S. and Smarsly, B., 2002. Nanoporous materials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2, 581-612.
- Rahmani, A.R., Godini, K., Nematollahi, D. and Azarian, G., 2015. Electrochemical oxidation of activated sludge by using direct and indirect anodic oxidation. *Desalination and Water Treatment*. 56, 2234-2245.
- Ramachandran, P., Lee, C.Y., Doong, R-A., Oon, C.E., Kim Thanh, N.T. and Lee, H.L., 2020. A titanium dioxide/nitrogen-doped graphene quantum dot nanocomposite to mitigate cytotoxicity: synthesis, characterisation, and cell viability evaluation. *RSC Advances*. 10(37), 21795-21805.
- Ribeiro, A.R., Maia, A., Santos, M., Tiritan, M.E. and Ribeiro, C.M., 2016. Occurrence of Natural Contaminants of Emerging Concern in the Douro River Estuary, Portugal. *Archives of Environmental Contaminant and Toxicology*. 70(2), 361- 371.
- Rúa-Gómez, P. and Püttmann, W., 2012. Impact of wastewater treatment plant discharge of lidocaine, tramadol, venlafaxine and their metabolites on the quality of surface waters and groundwater. *Journal of Environmental Monitoring*. 14, 1391-1399.
- Saien, J. and Nejati, H., 2007. Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions. *Journal of Hazardous Materials*. 148(1-2), 491-495.
- Salamat, S., Younesi, H. and Bahramifar, N., 2017.

- Synthesis of magnetic core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ nanoparticles from electric arc furnace dust for photocatalytic degradation of steel mill wastewater. *RSC Advance*. 7, 19391–19405
- Sarkar, S., Das, R., Choi, H. and Bhattacharjee, C., 2014. Involvement of process parameters and various modes of application of TiO_2 nanoparticles in heterogeneous photocatalysis of pharmaceutical wastes – a short review. *RSC Advance*. 4(100), 57250-57266.
- Shahrezaei, F., Mansouri, Y., Zinatizadeh, A.A.L. and Akhbari, A., 2012. Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO_2 nanoparticles. *Powder Technology*. 221, 203-212.
- Shen, K., Xue, X., Wang, X., Hu, X., Tian, H. and Zheng, W., 2017. One-step synthesis of bandtunable N, S co-doped commercial TiO_2 /graphene quantum dots composites with enhanced photocatalytic activity. *RSC Advance*. 7, 23319–23327.
- Song, S., Fan, J., He, Z., Zhan, L. Liu, Z., Chen, J. and Xu, X., 2010. Electrochemical degradation of azo dye CI Reactive Red 195 by anodic oxidation on $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{PbO}_2$ electrodes. *Electrochimistry Acta*. 55, 3606-3613.
- Twesme, T.M., Tompkins, D.T., Anderson, M.A. and Root, T.W., 2006. Photocatalytic oxidation of low molecular weight alkanes: Observations with $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ supported thin films. *Applied Catalysis B: Environmental*. 64(3-4), 153-160.
- Wang, S., Yi, L., Halpert, J.E., Lai, X., Liu, Y. and Cao, H., 2012. A novel and highly efficient photocatalyst based on P25-graphdiyne nanocomposite. *Small*. 8(2), 265-271.
- Yang, P., Zhang, S., Wan, N., Pan, W. and Shen, W., 2014. Facile synthesis and photoluminescence mechanism of graphene quantum dots. *Journal of Applied Physics*. 116, 2443061-2443067.
- Yao, N., Wu, C., Jia, L., Han, S., Chi, B. and Pu, J., 2012. Simple synthesis and characterization of mesoporous (N, S)-codoped TiO_2 with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Ceramics International*. 38(2), 1671-1675.
- Zhang, Y.Q., Ma, D.K., Zhang, Y.G., Chen, W. and Huang, S.M., 2013. N-doped carbon quantum dots for TiO_2 -based photocatalysts and dye-sensitized solar cells. *Nano Energy*. 2, 545–552.





Environmental Sciences Vol.20 / No.1 / Spring 2022

1-20

Original Article

The efficiency of magnetic TiO₂ anatase loaded by graphene quantum dots for photocatalytic degradation of imipramine from aquatic media

Raheleh Hatefi,¹ Habibollah Younesi,^{2*} Ali Mashinchian Moradi³ and Saeed Nojavan⁴

¹ Department of Environmental Geology, Research Institute of Applied Sciences, ACECR, Tehran, Iran

² Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, Mazandaran, Iran

³ Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University (IAU), Tehran, Iran

⁴ Department of Analytical Chemistry and Contamination, Faculty of Chemistry Science and Petroleum, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Received: 2021.04.05 Accepted: 2021.06.22

Hatefi, R., Younesi, H., Mashinchian Moradi, A. and Nojavan, S., 2022. The efficiency of magnetic TiO₂ anatase loaded by graphene quantum dots for photocatalytic degradation of imipramine from aquatic media. *Environmental Sciences*. 20(1): 1-20.

Introduction: The pharmaceutical industry is occurred in the fourth wastewater production with significant amounts of drugs and precursors required in pharmacy that are toxic and are not removed by traditional methods, so have to be used advanced technology for treatment. The purpose of this study was synthesis of Fe₃O₄, anatase TiO₂, loading of TiO₂ on the Fe₃O₄ surface, synthesis of GQD based on maltose for the first time, loading of GQD on the Fe₃O₄/TiO₂ and investigating the efficiency of as-synthesized photocatalyst Fe₃O₄/TiO₂/GQDs for imipramine photodegradation from aquatic media.

Material and methods: Firstly, prepared photocatalyst Fe₃O₄/TiO₂/GQDs included three components, which produced in four steps. Firstly, iron oxide was prepared in the form of magnetite by co-precipitation method. Then, Fe₃O₄/TiO₂ was synthesized by sol-gel manner and titanium iso propoxide (IV) as a titanium source in anatase crystalline form. In the third step, maltose was used as procedure for GQD production in hydrothermal method. So, as-synthesized photocatalyst was obtained by loading GQD on the Fe₃O₄/TiO₂. Then, the structural properties and quality of the nanocomposite were investigated using FT-IR, Nitrogen

* Corresponding Author: *Email Address* :hunesi@modares.ac.ir

adsorption/desorption isotherm, FESEM and HRTEM technique. Finally, the efficiency of photocatalytic decomposition was examined affected by different independent variables.

Results and discussion: FT-IR results of naopowders and prepared photocatalyst indicated absorbance peaks of C=C, C-H, C-O, Fe-O and Ti-O-Ti bonds. Also, new peaks were appeared in 1400 and 1170 cm^{-1} which is related to forming the Fe-O bond between Fe in Fe_3O_4 and the carboxyl group in GQDs, showing the successful preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GQD}$. The specific surface area was $38 \text{ m}^2/\text{g}$ in Nitrogen adsorption/desorption isotherm. According to IUPAC classification, the isotherm curve of photocatalyst was the type IV and hysteresis loop of types due to mesoporous structure. FESEM images determined the almost spherical morphology of as-synthesized photocatalyst and homogenous distribution of TiO_2 nanoparticles on the magnetite surface that was utilized without any changes in morphology but particle size changing after loading TiO_2 on the magnetite particles. HRTEM results confirmed the spherical spherical shape with less than 50 nm diameter and the lattice spacing related to anatase (TiO_2) and GQDs. Also, the photocatalytic efficiency of the as-synthesized nanocomposite were measured for achieving the maximum removal of imipramine related to different variables including photocatalyst dose, pH, ambient temperature, and irradiation time. The best yield gained exceed 90% in experimental sample and about 70% in real wastewater under the optimum condition comprising photocatalyst dose of 0.5 g/L , $\text{pH} \approx 3$, temperature $\approx 40^\circ \text{C}$ for 120 minutes. The reusability of the synthesized photocatalytic material investigated which was stable and active similar to primary sample and suitable for many times.

Conclusion: The results showed, the dominant mechanism of imipramine degradation was oxidative decomposition via the photogenerated holes and followed by the first-order models under the UVA light irradiation. Therefore, results proved as-prepared photocatalyst $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GQDs}$ could be developed for treatment of persistence organic pollutants in industrial wastewater under optimized conditions.

Keywords: Magnetic TiO_2 anatase/GQDs, Photocatalytic mineralization, Photogeneration mechanism.