



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

مقاله پژوهشی

## بررسی کارایی حذف فتوکاتالیستی آموکسی سیلین از محلول‌های آبی با استفاده از ساختار ساندویچی پلیمرهای کوئوردیناسیونی نانومتخلخل / اکسید فلزی

آناشه ماردیروسی<sup>۱</sup>، هانیه فخری<sup>۲</sup>، علی اسرافیلی<sup>۳</sup>، معصومه حشم فیروز<sup>۴</sup>، مهدی فرزادکیا<sup>۳،۴\*</sup>

- ۱- گروه شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
- ۲- مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
- ۳- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
- ۴- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

### اطلاعات مقاله: چکیده

**زمینه و هدف:** ترکیبات دارویی می‌توانند سبب ایجاد خطرات بالقوه برای ارگانسیم‌های آبی و خاکی شوند. تاکنون روش‌های متفاوتی برای حذف این آلاینده‌ها بکار گرفته شده است، فرآیندهای فتوکاتالیستی یکی از موثرترین فرآیندها در حذف ترکیبات دارویی هستند. در مطالعه حاضر، کارایی نانوکامپوزیت جدید مبتنی بر MOF، PMo/Uio-66، به عنوان فتوکاتالیست برای تخریب آموکسی سیلین تحت تابش نور مرئی ارزیابی شد.

**روش بررسی:** بررسی تجزیه شیمیایی آموکسی سیلین با استفاده از سیستم PMo/Uio-66 طی مراحل مختلفی صورت گرفته است. در مرحله اول نانوکامپوزیت MOF، PMo/Uio-66، با روش سولوترمال (solvothermal) سنتز و به دنبال آن خصوصیات نانوکامپوزیت سنتز شده با تکنیک‌های XRD، FTIR و SEM بررسی شد. تأثیر پارامترهای عملیاتی مختلف مانند pH (۳، ۶ و ۹)، غلظت کاتالیست (۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰)، غلظت اولیه آموکسی سیلین (۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ mg/L) در زمان‌های مختلف بر راندمان حذف بررسی شد. میزان قابلیت استفاده مجدد کاتالیست مذکور برای چهار چرخه استفاده مجدد بررسی شد.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد نانوکامپوزیت PMo/Uio-66 در pH ۶، غلظت نانوکامپوزیت ۲۵ w/w% و غلظت ۲۰ mg/L آموکسی سیلین موجب تجزیه کامل آموکسی سیلین پس از ۱۲۰ min شده است. بررسی سینتیک واکنش نشان داد، سینتیک حذف آموکسی سیلین توسط PMo/Uio-66 از مدل درجه اول پیروی می‌کند. نتایج آزمایشات استفاده مجدد از کاتالیست نشان داد که کاتالیست مذکور کارایی خوبی پس از چهار چرخه استفاده مجدد داشته است.

**نتیجه‌گیری:** مطالعه حاضر نشان داد که فتوکاتالیست PMo/Uio-66 کارایی مناسبی در حذف آموکسی سیلین در شرایط بهینه دارد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۱۵  
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۱/۱۱/۲۶  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۰۱  
تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۱۲/۲۴

**واژگان کلیدی:** آموکسی سیلین، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، فتوکاتالیست، پلیمرهای کوئوردیناسیونی نانومتخلخل / اکسید فلزی

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

farzadkia.m@iums.ac.ir

Please cite this article as: Mardiroosi A, Fakhri H, Esrafilii A, Hasham Firooz M, Farzadkia M. Efficiency of photocatalytic removal of amoxicillin from aqueous solutions using the sandwich structure of nanoporous coordination polymer-metal oxide. Iranian Journal of Health and Environment. 2023;15(4):671-90.

## مقدمه

داروها و محصولات مراقبت شخصی به عنوان آلاینده‌های بالقوه منابع آبی شناخته می‌شوند، تنوع وسیع محصولات دارویی مورد استفاده برای اهداف پزشکی باعث شده است تا غلظت‌های بسیار بالایی از این ترکیبات در فاضلاب‌های داروسازی و بیمارستانی وجود داشته باشد. در سال‌های اخیر، حضور ترکیبات دارویی در منابع آبی توجه بسیاری از محققین را به خود جلب نموده است، اهمیت حضور این ترکیبات به دلیل تاثیر قرار دادن کیفیت آب، سلامت عمومی و اکوسیستم حتی در غلظت‌های بسیار پایین است (۱).

آنتی‌بیوتیک‌ها به علت مصرف بسیار زیاد در پزشکی و دامپزشکی جایگاه مهمی در آلودگی محیط‌زیست دارند و ممکن است حتی در غلظت‌های کم باعث ایجاد مقاومت‌های دارویی باکتریایی شود (۲). تولید و استفاده روز افزون این ترکیبات منجر به راه یافتن آنها به محیط‌زیست و آلودگی منابع آبی سطحی، زیرزمینی و خاک شده است. این مواد باعث اختلال در فرآیند تصفیه فاضلاب و اکولوژی میکروبی آب‌های سطحی می‌شوند. در اثر حضور این ترکیبات در سیستم‌های تصفیه، فعالیت میکروبی فاضلاب مهار گردیده و در نهایت راندمان تجزیه مواد آلی کاهش می‌یابد. به علاوه، مطالعات نشان داده است که این ترکیبات پس از مصرف به‌ندرت در بدن به‌طور کامل متابولیزه می‌شوند و حدود ۳۰-۹۰ درصد از آنها در بدن انسان و حیوانات متابولیزه نمی‌شوند و در نهایت از طریق ادرار و مدفوع به شکل ترکیبات فعال وارد محیط‌زیست می‌شوند. از طرفی دیگر مطالعات انجام شده نیز نشان می‌دهد اغلب آنتی‌بیوتیک‌ها غیرقابل تجزیه بیولوژیکی بوده، در نتیجه می‌توانند برای مدت طولانی در محیط زیست باقی بمانند و منجر به مقاومت باکتری‌ها در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها شوند (۲).

از میان طیف وسیع آنتی‌بیوتیک‌ها، آموکسی سیلین به عنوان آنتی‌بیوتیکی با فعالیت بالا در واحدهای تصفیه فاضلاب و در مقادیر کم در منابع آب سطحی تشخیص داده شده است (۳). از آنجایی که این ترکیبات به دلیل داشتن خاصیت ضد

میکروبی مانع فعالیت باکتری در سیستم‌های تصفیه بیولوژیکی می‌شوند، بنابراین تصفیه بیولوژیکی فاضلاب کارایی چندانی در حذف این ترکیبات ندارد و این امر به عنوان مسئله‌ای مهم در سیستم‌های تصفیه فاضلاب مطرح است (۴، ۵).

تاکنون تکنولوژی‌های متنوعی بر پایه فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی جهت حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفته است، با این حال اغلب این فرآیندها نیاز به صرف هزینه بالا دارند و کارایی مناسبی در حذف کامل آلاینده‌ها نشان نداده‌اند (۶-۹). از بین فرآیندهای مؤثر در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته یکی از موثرترین فرآیندها برای تجزیه ترکیبات آلی به ویژه ترکیبات دارویی به شمار می‌روند که با تولید گونه‌های اکسیدان قوی می‌تواند منجر به تجزیه آلاینده‌ها به مواد واسطه با وزن مولکولی پایین یا معدنی سازی کامل آنها گردد. در میان طیف وسیعی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، اکسیداسیون فتوکاتالیستی به دلیل کارایی بالا، سادگی، سرعت واکنش سریع‌تر و سمیت کم، یکی از امیدوارکننده‌ترین فناوری‌ها برای کاهش آلاینده‌ها است که توسط ترکیبات نیمه هادی تحت تابش نور انجام می‌شود (۱۰، ۱۱).

در سال‌های اخیر اکسیدهای فلزی مانند  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  و غیره، به دلیل داشتن خواص اسیدی و اکسایشی-کاهشی قابل توجه، پایداری دمایی بالا، سهولت دسترسی و روش‌های سنتز نسبتاً آسان توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۱۲-۱۷).  $\text{Aljeboree}$  و همکاران در مطالعه خود نشان دادند از  $\text{TiO}_2$  می‌توان به عنوان یک ماده جاذب برای حذف داروها در فاضلاب‌های صنعتی و آب آشامیدنی استفاده کرد (۱۸). در مطالعه‌ای دیگر  $\text{Wu}$  و همکاران در سال ۲۰۲۰ نشان دادند  $\text{TiO}_2$  به عنوان یک کاتالیست برای تخریب باقیمانده‌های آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین در آب تحت تابش اشعه ماوراء بنفش می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد، اما به دلیل انرژی باند گپ بالا برای فتوکاتالیز تحت نور مرئی ناکارآمد است (۱۹). با این حال، استفاده گسترده از این ترکیبات در صنعت به دلیل حلالیت در محیط‌های قطبی، باند انرژی گسترده و نیز مساحت

مواد شیمیایی مورد استفاده شامل دی‌سدیم فسفات، سدیم مولیبدات، دی اتیل اتر، زیرکونیوم کلراید، دی متیل فرم آمید (DMF)، لیگاند ۲- آمینو ترفتالیک اسید، سولفوریک اسید، متانول و اتانول بودند.

#### سنتر کاتالیست

سنتر پلی اکسومتالات بر پایه مولیبدن (PMo)، چارچوب آلی فلزی بر پایه زیرکونیوم (UiO-66) و نانوکامپوزیت PMo/UiO-66

جهت سنتز پلی اکسومتالات بر پایه مولیبدن از روش رفلکس استفاده شد، بدین منظور ابتدا ۲/۲ g (۰/۱۵ mol) از  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  در ۱۲/۵ mL آب مقطر حل و با ۲۵ mL از محلول آبی سدیم مولیبدات (۲ mM) مخلوط شد. محلول حاصل به مدت ۳۰ min در دمای  $90^\circ\text{C}$  هم‌زده شد. پس از خنک شدن با استفاده از سولفوریک اسید غلیظ تا pH حدود ۱/۵ الی ۲ اسیدی شد. برای کامل شدن واکنش، مخلوط به مدت ۸ h تحت رفلکس قرار گرفت. هتروپلی اسید حاصل با استفاده از دی اتیل اتر استخراج و کریستال گردید (۲۲، ۲۳). در مرحله بعد، چارچوب آلی فلزی بر پایه زیرکونیوم با استفاده از روش سولوترمال تهیه شد. ابتدا مقدار ۰/۳۸۴ g نمک زیرکونیوم کلراید در ۵۰ mL DMF حل و به مدت ۳۰ min هم‌زده شد. سپس ۰/۲۷۴ g از لیگاند ۲- آمینو ترفتالیک اسید به آن اضافه و محلول حاصل در دمای  $120^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ h قرار گرفت. عملیات شستشو با بکارگیری DMF و متانول انجام گرفت، سپس جهت اکتیو کردن چارچوب فلزی تهیه شده، نمونه به مدت ۲۴ h در دمای  $130^\circ\text{C}$  قرار گرفت (۲۴-۲۶). در ادامه به منظور تهیه نانوکامپوزیت PMo/UiO-66 با استفاده از روش هم رسوبی و سولوترمال، ابتدا ۱۰۰ mg از UiO-66 به مخلوطی از حلال شامل ۲۰ mL اتانول و ۴۰ mL آب اضافه و به مدت ۲۰ min در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. سپس ۱۰ mL از PMo به مخلوط فوق اضافه و به مدت ۲ h هم‌زده شد. در ادامه این مخلوط در داخل ظرف تفلونی مخصوص هیدروترمال ریخته و در آون در دمای

سطح کم محدود شده است. در مطالعات پیشین تثبیت ضعیف گونه‌های اکسید فلزی بر بسترهای کوئوردیناسیونی با کاهش زیاد جزءهای فعال کاتالیستی همراه بود که منجر به کاهش کارایی نهایی می‌گردید. بنابراین، فراهم نمودن شرایط لازم برای تثبیت مقاوم اکسید فلزی به منظور کاهش میزان شسته شدن اکسید فلزی یکی از موارد مطرح در کارایی نانوکاتالیست در جهت پیشبرد فرآیندهای فتوکاتالیستی است.

یکی از مهمترین راه‌های اصلاح خواص فیزیکی و شیمیایی بسترها، پیوند دادن گروه‌های آلی با سطح داخلی یا خارجی این ترکیبات است. عامل‌دار شدن بستر منجر به بهبود خواص نوری، خواص سطحی (مانند آب دوستی و آب‌گریزی)، افزایش قدرت پیوند با مولکول‌های تثبیت شونده و غیره می‌شود. بسترهای آلی فلزی مساحت سطح بالایی دارند و از آنها می‌توان به عنوان بسترهای جاذب بسیار مؤثر جهت تثبیت فلزات، اکسیدهای فلزی، آنیون‌ها، کمپلکس‌ها، نیمه‌هادی‌ها و سایر گونه‌های فعال استفاده نمود (۲۰). HE و همکاران برای اولین بار از کاتالیست MIL-101(Fe)/TiO<sub>2</sub> جهت حذف تتراسایکلین استفاده نمودند. نتایج نشان داد که کامپوزیت سنتز شده بر پایه چارچوب آلی فلزی راندمان بالاتری در حذف این آنتی‌بیوتیک نسبت به MIL-101 (Fe) خالص یا TiO<sub>2</sub> را نشان داد (۲۱). با توجه به موارد ذکر شده، هدف از مطالعه حاضر سنتز نانوکامپوزیتی بر پایه مولیبدن تثبیت شده بر بستر پلیمر کوئوردیناسیونی بر پایه لیگاندهای اسیدی است تا با فراهم نمودن گروه‌های عاملی مناسب بر بستر کوئوردیناسیونی شرایط لازم برای تثبیت مقاوم اکسید فلزی فراهم شود و میزان کاهش اکسید فلزی به حداقل رسانده شود. همچنین کارایی نانوکامپوزیت سنتز شده در تخریب فتوکاتالیستی آموکسی سیلین تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت.

## مواد و روش‌ها

مواد

پودر آموکسی سیلین با درجه خلوص ۹۵ درصد تهیه شد. سایر

جذب و واجذب تعادلی در محیط واکنش ایجاد و آلاینده بر روی سطح فتوکاتالیست جذب سطحی شود، سپس لامپ جیوه روشن گردید و در ساعات اولیه فرایند فتوکاتالیستی مرتباً بعد از هر ۱۰ min به مقدار ۳ mL از محلول آلاینده با کمک سرنگ از داخل محیط واکنش استخراج گردید و نمونه‌ها به مدت ۱۰ min با سرعت ۳۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شدند. به منظور بررسی اثر تغییرات pH بر فرآیند، pH محلول‌های حاوی آلاینده با افزودن HCl و ۰/۰۱ M NaOH در محدوده ۲ تا ۹ تنظیم گردید. در هر مرحله از آزمایش پس از یافتن مقدار بهینه متغیر مورد بررسی، اثر سایر متغیرهای مورد مطالعه بر تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده بررسی گردید. جهت آنالیز غلظت آلاینده‌ها از دستگاه HPLC در محدوده طول موج ۲۰۰-۸۰۰ nm استفاده شد.

### یافته‌ها

– تعیین مشخصات *PMo*، *UiO-66* و نانوکامپوزیت *PMo/UiO-66*

#### آنالیز FT-IR

شکل ۱- الف نتایج آنالیز FT-IR نمونه *PMo* را نشان می‌دهد. حضور پیک پهن در محدوده  $3450-3200\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیلی مربوط است که ناشی از آب جذب شده توسط نمونه است. چهار پیک مشخصه در شکل مربوط به *PMo* در ناحیه ارتعاش‌های کششی  $1068\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{P-O}}$ )،  $969\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{M=O}}$ )،  $872\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Mo-O-Mo}}$ ) و  $784\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Mo-O-Mo}}$ ) نشان داده شده است (۲۷). پیک‌های مشاهده شده در طیف نمونه *UiO-66* (شکل ۱- ب) در  $1370\text{ cm}^{-1}$  و  $1568\text{ cm}^{-1}$  به  $\text{C=C}$  مربوط به حلقه آروماتیک و  $\text{OCO}$  است. پیک مشاهده شده در ناحیه  $437-750\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند به ادغام مدهای ارتعاشی  $\text{Zr-O}$  و  $\text{OH}$  و  $\text{CH}$  خمشی مربوط باشد (۲۶). طیف FT-IR نمونه کامپوزیتی در شکل ۱- ج نشان می‌دهد که ساختار کگین پلی اکسومتالات در نمونه کامپوزیتی کاملاً حفظ

۱۲۰ °C به مدت زمان ۱۲ h قرار داده شد. محصول بدست آمده با آب و اتانول شستشو داده شد و سپس رسوب سیاه رنگ حاصل در آن تحت خلا خشک گردید.

#### – بررسی خصوصیات نانوکامپوزیت *PMo/UiO-66*

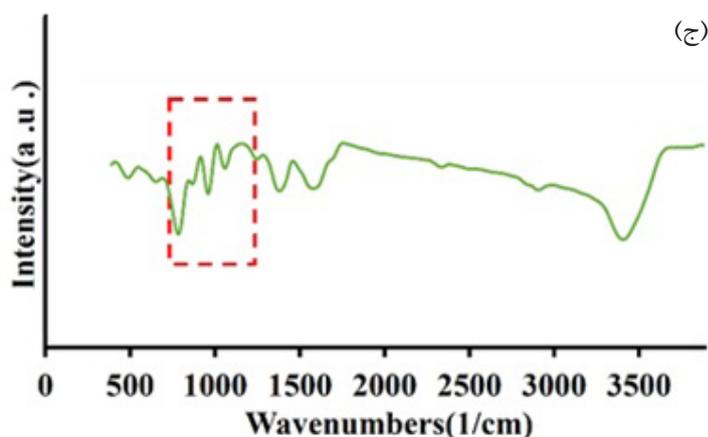
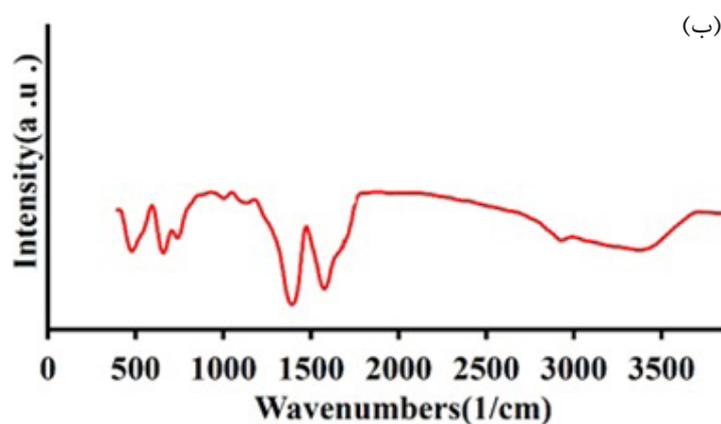
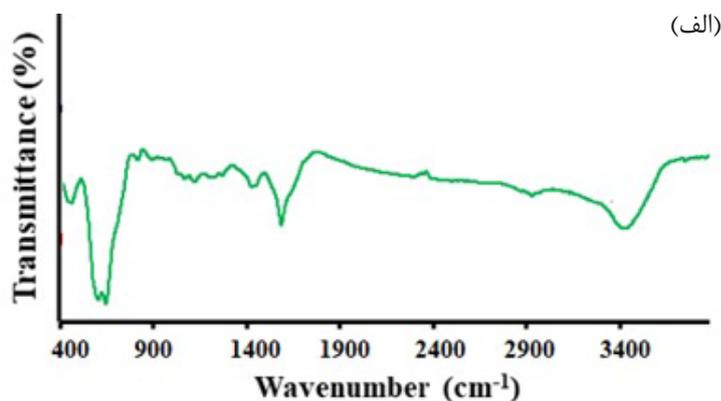
جهت تعیین خصوصیات ساختاری، کریستالی و مورفولوژی پلی اکسومتالات بر پایه مولیبدن (*PMo*)، چارچوب آلی فلزی (*UiO-66*) و نانوکامپوزیت تهیه شده (*PMo/UiO-66*) توسط آنالیزهای طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز طیف سنجی مرئی - فرابنفش (UV-Vis) تعیین شد. – واکنش تخریب فتوکاتالیستی آلاینده

در مطالعه حاضر تاثیر مقادیر مختلف pH در (۳، ۶ و ۹)، غلظت کاتالیست (۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ w/w%)، غلظت اولیه آموکسی سیلین (۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ mg/L) در طول زمان بر کارایی فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر این پارامترها بر مبنای روش یک فاکتور در زمان (one factor at a time) مورد بررسی قرار گرفت، به این معنی که در هر مرحله از آزمایشات با ثابت نگهداشتن سایر متغیرها و تغییر تنها یک متغیر در زمان‌های مختلف، تاثیر آن بر کارایی فرآیند بررسی شد. تمام آزمایشات مربوط به اکسیداسیون شیمیایی آموکسی سیلین در یک راکتور مکعبی شکل از جنس پلاکسی گلس با حجم ۵۰۰ mL مجهز به لامپ جیوه ( $400\text{ nm} < \lambda < 500\text{ W}$ ) انجام گرفت.

ابتدا جهت بررسی اثربخشی فرآیند فتوکاتالیستی در مقایسه با فرآیندهای فتولیز و جذب در حذف آلاینده‌ها، آزمایشات کنترل تحت شرایط ثابت pH و غلظت آلاینده انجام شد و در ادامه نتایج آن با فرآیند فتوکاتالیستی مقایسه گردید. در ادامه به منظور بررسی کارایی نانوکامپوزیت *PMo/UiO-66* در تخریب فتوکاتالیستی آموکسی سیلین، در هر مرحله از آزمایش مقدار ۵۰ mL از محلول آلاینده تهیه شده به همراه ۵۰ mg از نانو ذرات تهیه شده داخل ظرف واکنش ریخته شد و محلول به همراه فتوکاتالیست تحت شرایط تاریکی هم‌زده شد تا شرایط

ضعیفی دارند اما در مواجهه با PMo (با خاصیت اسیدیتیه بالاتر) شبیه به یک باز ضعیف عمل می‌کند و بنابراین یک برهم کنش الکتروستاتیکی بین گروه کربوکسیل با بار مثبت و آنیون‌های PMo با بار منفی ایجاد می‌شود.

شده است (مستطیل قرمز رنگ) و حضور UiO-66 و PMo در کنار یکدیگر کاملاً تایید می‌شود. PMo با گروه‌های عاملی موجود بر سطح UiO-66 مانند آمین، کربوکسیل برهم‌کنش دارد. در محلول‌های آبی، گروه‌های کربوکسیل خاصیت اسیدی

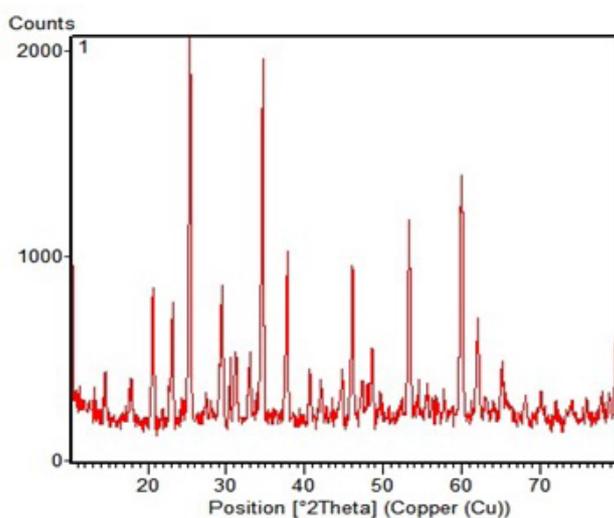


شکل ۱- طیف FT-IR نمونه‌های (الف) PMo، (ب) UiO-66 و (ج) PMo/UiO-66

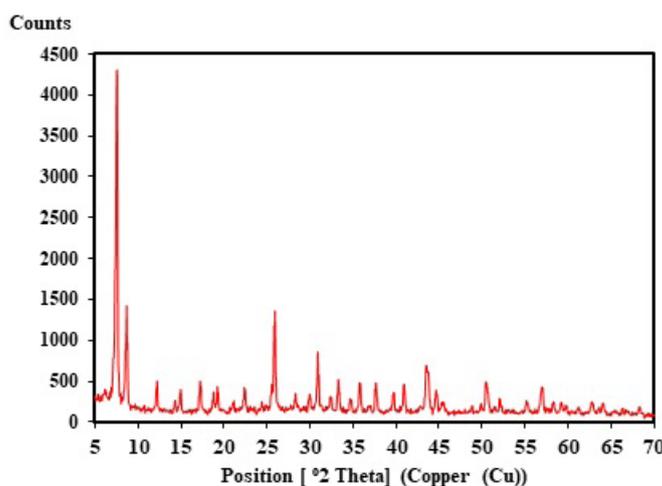
آنالیز XRD

که نشان از سنتز موفقیت آمیز چارچوب آلی فلزی است (۲۶). در الگوی XRD نانوکامپوزیت (شکل ۲-ج) وجود تمامی پیک‌های مربوط به PMo و UiO-66 کاملاً دیده شده، هرچند که در بعضی زوایا با یکدیگر هم‌پوشانی دارند. نتایج این آنالیز تشکیل موفقیت آمیز نانوکامپوزیت را تایید می‌نماید.

شکل ۲-الف الگوی XRD نمونه PMo را نشان می‌دهد. الگوی پراش مشاهده شده تشکیل نمونه خالص مولیبدوفسفریک اسید را نشان می‌دهد که با نتایج مطالعات پیشین در توافق است (۲۸). الگوی پراش XRD مربوط به نمونه UiO-66 (شکل ۲-ب) نیز با نمونه‌های گزارش شده کاملاً تطابق دارد.

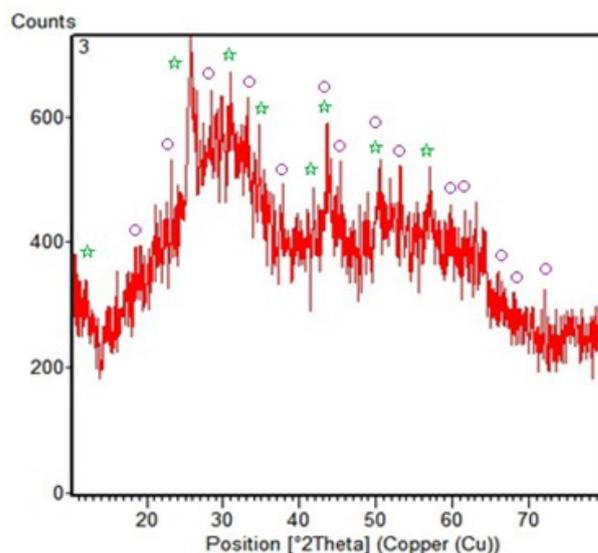


(الف)



(ب)

شکل ۲- نتایج آنالیز XRD نمونه‌های (الف) PMo، (ب) UiO-66 و (ج) PMo/UiO-66



(ج)

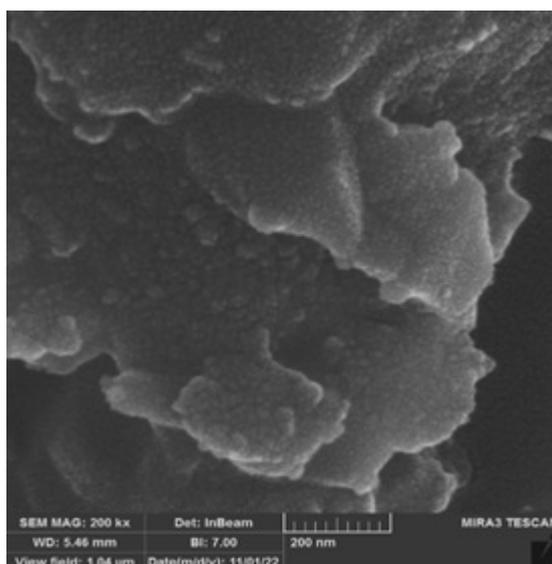
ادامه شکل ۲- نتایج آنالیز XRD نمونه‌های (الف) PMo، (ب) UiO-66 و (ج) PMo/UiO-66

کاملاً منظم چارچوب آلی فلزی سنتز شده است. محدوده اندازه برای نمونه چارچوب آلی فلزی UiO-66 بین ۲۵۰-۴۰۰ nm است. همانطور که در شکل ۳-ج مشاهده می‌شود، نمونه اکسید فلزی PMo دارای مورفولوژی ذره‌ای است که بر بستر اشکال اکتاهدراالی چسبیده شده است. همچنین حضور همزمان اکسید فلزی PMo و چارچوب آلی فلزی UiO-66 به خوبی در شکل قابل شناسایی است.

#### آنالیز SEM

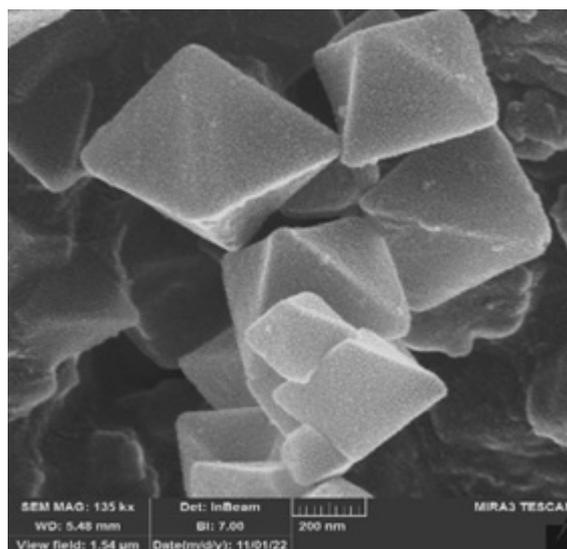
نتایج آنالیز SEM نمونه‌های سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج آنالیز نمونه PMo (شکل ۳-الف) نشان می‌دهد که پلی‌اکسومتالات سنتز شده دارای مورفولوژی ذره‌ای در محدوده اندازه بین ۵۰-۷۰ nm هستند. نتایج بررسی مورفولوژی نمونه چارچوب آلی فلزی UiO-66 (شکل ۳-ب) نیز بیانگر ساختار اکتاهدراالی و مورفولوژی

(الف)

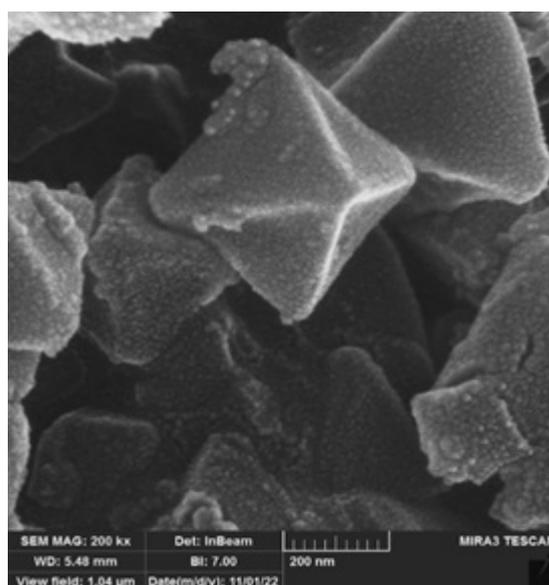


شکل ۳- تصاویر SEM نمونه‌های (الف) PMo، (ب) UiO-66 و (ج) PMo/UiO-66

(ب)



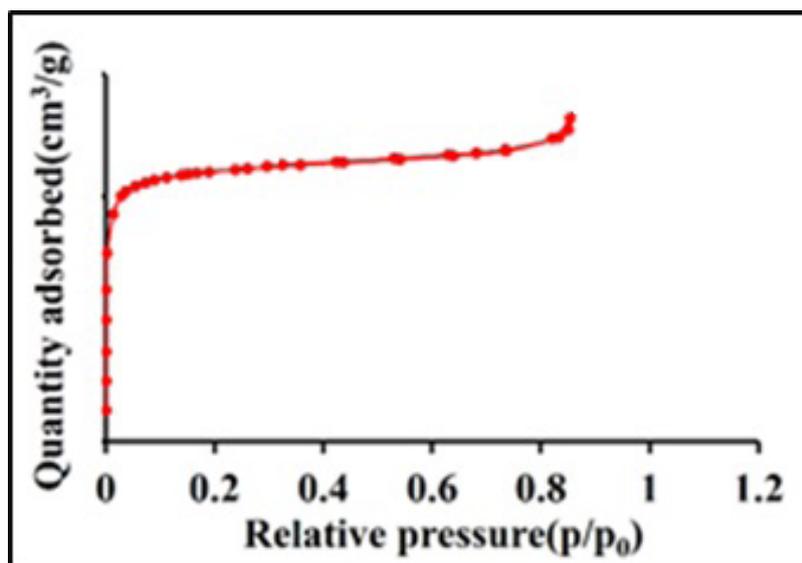
(ج)



ادامه شکل ۳- تصاویر SEM نمونه‌های (الف) PMo، (ب) UiO-66 و (ج) PMo/UiO-66

به ترتیب  $527/5 \text{ g/m}^2$  و  $9/4 \text{ g/cm}^3$  است. مساحت سطح بالای نانوکامپوزیت می‌تواند کارایی بالای فرایند فتوکاتالیستی را تقویت کند (۲۶).

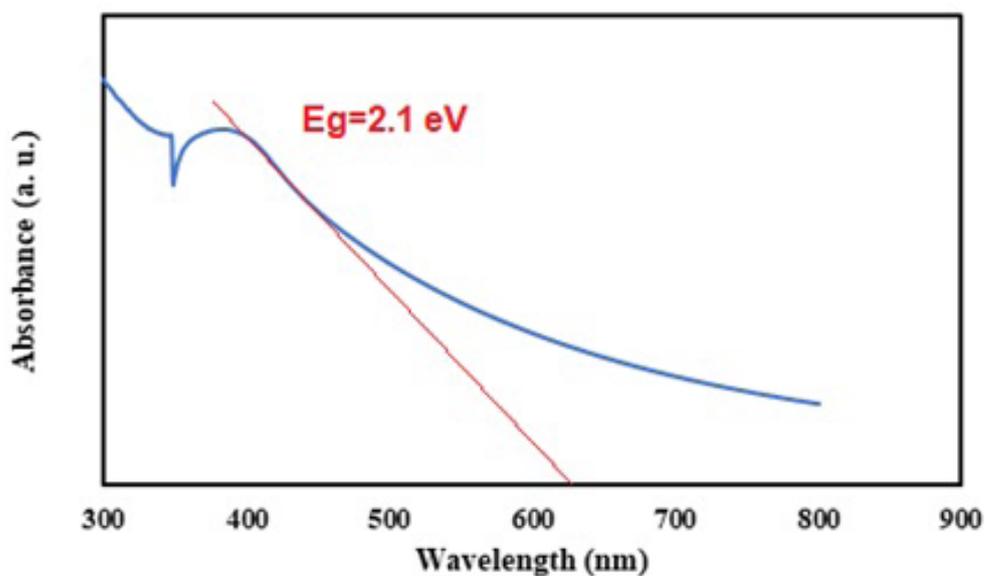
نتایج آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن شکل ۴ نتایج آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن را نشان می‌دهد. مساحت سطح و حجم حفرات کامپوزیت سنتز شده



شکل ۴- نمودار جذب و واجذب نمونه UiO-66

می‌آید. نتایج نشان می‌دهند (شکل ۵) که نانوساختارهای کامپوزیتی قابلیت جذب نور در ناحیه مرئی را دارند. این عامل تاثیر قابل توجهی در راندمان نهایی فتوکاتالیستی تحت نور مرئی دارد.

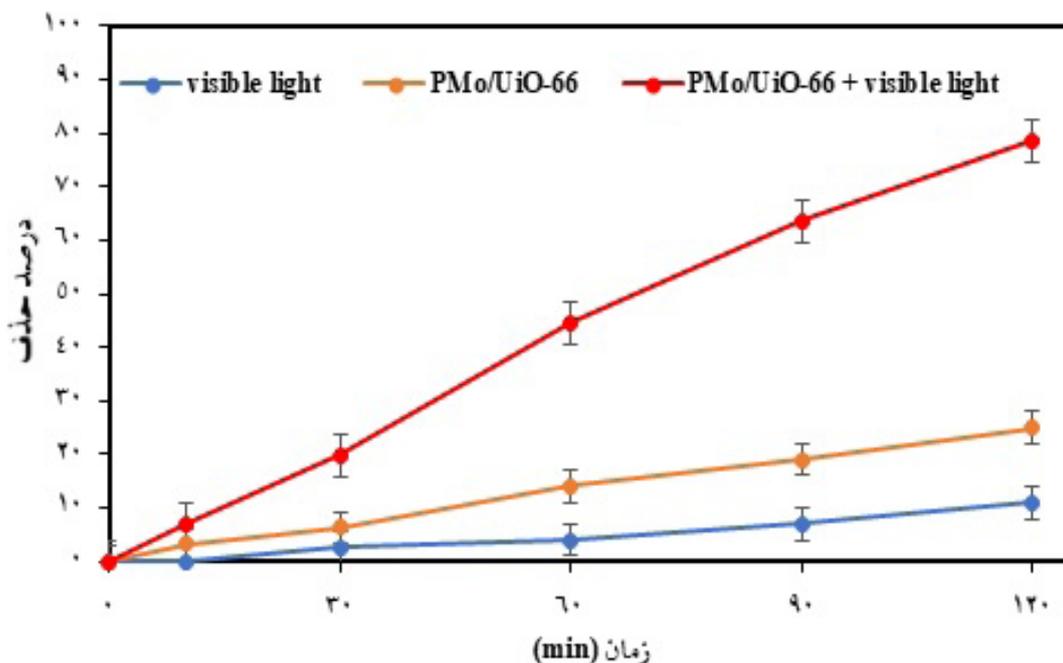
نتایج آنالیز طیف سنجی مرئی-فرابنفش (*UV-Vis*) نمونه *PMo/UiO-66* با استفاده از طیف *UV-Vis* و تعیین برون یابی این نمودار، گاف نواری برای نانو ذرات سنتز شده  $2.1\text{ eV}$  به دست



شکل ۵- طیف *UV-Vis* نانوکامپوزیت *PMo/UiO-66*

محلول ۲۰ mg/L آموکسی سیلین در حضور نور مرئی و بدون کاتالیست هیچ گونه تخریب قابل ملاحظه‌ای ندارند. این واکنش در حضور کاتالیست و در شرایط تاریکی نشان می‌دهد که بعد از گذشت مدت زمان ۱۲۰ min، ۲۵ درصد از آموکسی سیلین جذب سطح کاتالیست می‌گردد که به دلیل برهم کنش‌های بین آلاینده و کاتالیست است (۲۹).

بررسی فرآیندهای مختلف در حذف آموکسی سیلین از آنجایی که تعدادی از آلاینده‌ها در حضور نور و بدون کاتالیست تخریب می‌شوند، انجام واکنش‌های کنترل به منظور مقایسه اثربخشی فرآیند فتوکاتالیستی با فرآیندهای فتولیز و جذب در حذف آلاینده‌ها ضروری است. نتایج بررسی فرآیندهای فتولیز و جذب در حذف آموکسی سیلین (نمودار ۱) نشان داد که



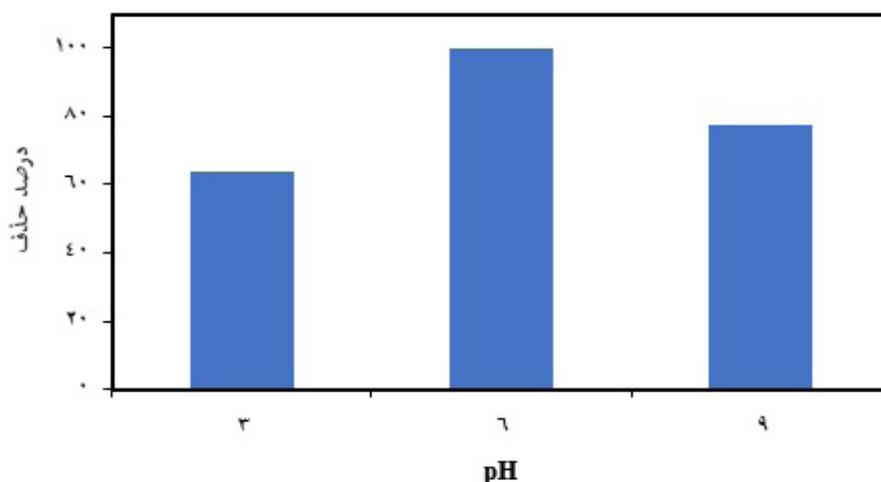
نمودار ۱- کارایی فرآیند جذب و فتولیز در تجزیه آموکسی سیلین (pH=۶، غلظت آموکسی سیلین ۲۰ mg/L)

است و در مقدار pH برابر با ۹ راندمان حذف به ۷۷/۴۳ درصد کاهش یافت. به طور کلی، تغییر در کارایی فرآیند اکسیداسیون شیمیایی در حذف آلاینده‌ها را می‌توان به علت تغییرات نقطه بار ایزوالکتریک (pHzpc) فتوکاتالیست و تغییر در خصوصیات آلاینده‌ها در pH های مختلف دانست (۳۰، ۳۱).

بررسی اثر تغییرات پارامترها

اثر pH

بررسی تغییرات pH در مطالعه حاضر، نشان داد (نمودار ۲) که افزایش pH از ۳ به ۶ موجب حذف کامل آموکسی سیلین شده است، با این حال، افزایش pH موجب کاهش کارایی فرآیند فتوکاتالیستی در حذف آموکسی سیلین شده

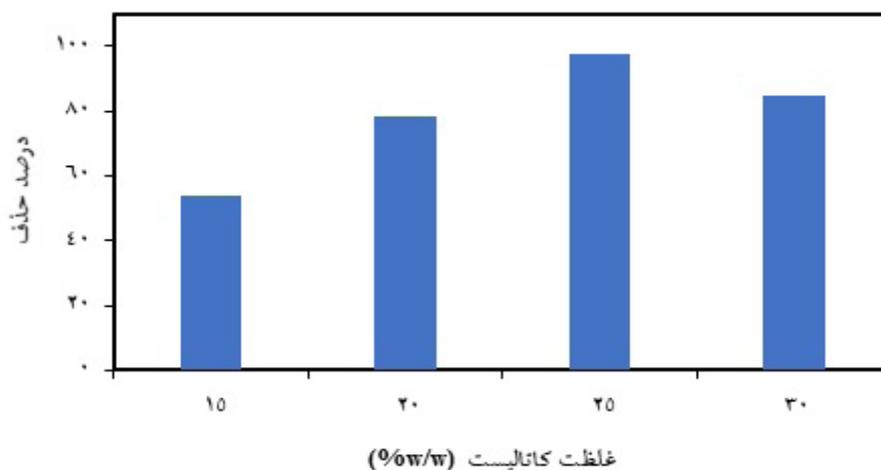


نمودار ۲- بررسی کارآیی PMo/UiO-66 در تجزیه آموکسی سیلین در pH های مختلف (غلظت آموکسی سیلین ۲۰ mg/L، مدت زمان ۱۲۰ min)

درصد شده است. با این حال، افزایش غلظت کاتالیست به ۳۰ w/w% تاثیر چندانی در افزایش کارایی فرآیند نداشته و حتی سبب کاهش فرآیند حذف شده است، به طوری که راندمان حذف به ۸۴/۳۹ درصد کاهش یافت. یکی از دلایل کاهش در کارایی فرآیند با افزایش بارگذاری PMo را می توان به آگلومره شدن ذرات در نتیجه افزایش مقدار PMo و کاهش مساحت سطح در دسترس کاتالیست اشاره کرد.

#### اثر تغییرات غلظت PMo

جهت تعیین درصد بارگذاری بهینه اکسید فلزی، واکنش تخریب فتوکاتالیستی آموکسی سیلین در حضور ۰/۰۵ g از PMo/UiO-66 با درصدهای جرمی متنوع از PMo به UiO-66 بررسی شد. همانطور که در نمودار ۳ مشاهده می شود، افزایش مقدار PMo از ۱۵ w/w% به ۲۵ سبب افزایش راندمان فرآیند فتوکاتالیستی از ۵۳/۷۳ به ۹۷/۶۷

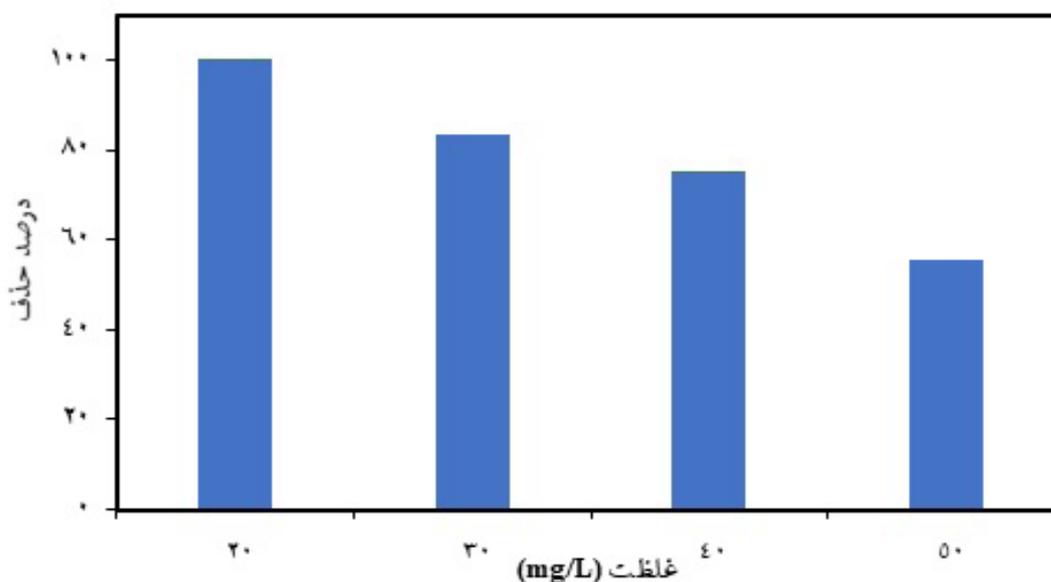


نمودار ۳- بررسی کارآیی PMo/UiO-66 در تجزیه آموکسی سیلین در حضور غلظت های مختلف از PMo (pH=۶، غلظت آموکسی سیلین ۲۰ mg/L، مدت زمان ۱۲۰ min)

اثر غلظت آموکسی سیلین

پس از یافتن مقادیر بهینه pH و غلظت کاتالیست، تاثیر تغییرات غلظت ورودی آلاینده بر کارایی فرآیند فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که

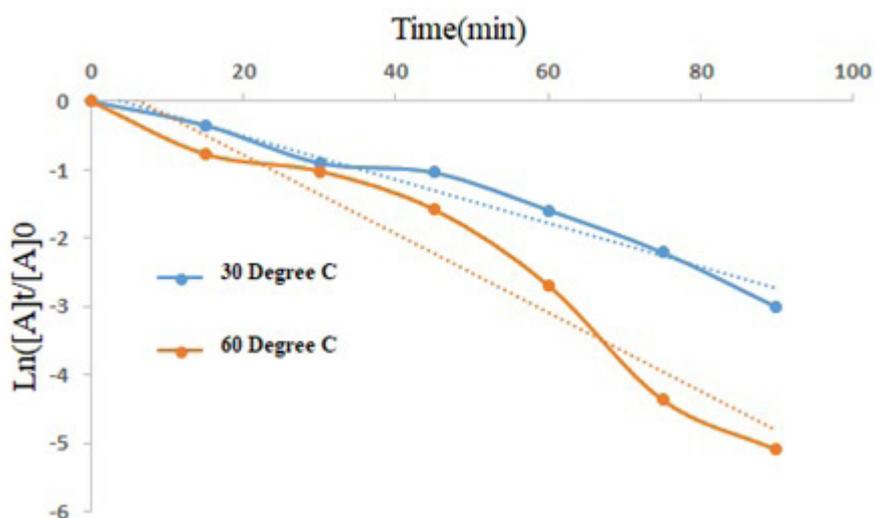
نتایج (نمودار ۴) نشان می‌دهند، افزایش غلظت ورودی آموکسی سیلین از ۲۰ mg/L به ۵۰ تحت شرایط ثابت سایر پارامترها سبب کاهش راندمان حذف از ۱۰۰ به ۵۵/۳۷ درصد شده است.



نمودار ۴- بررسی کارایی PMo/UiO-66 در تجزیه آموکسی سیلین در غلظت‌های مختلف آلاینده (pH=۶، غلظت PMo برابر با ۲۵ w/w%، مدت زمان ۱۲۰ min)

نمودار  $\ln([A]_t/[A]_0)$  برحسب زمان است. ثابت سرعت‌های ظاهری تبدیل آموکسی سیلین در دو دمای ۳۰ و ۶۰ °C به ترتیب ۰/۰۳۵۹ و ۰/۰۴۷۶ بدست آمد. زمان نیمه عمر واکنش برای وقتی که  $[A] = [A]_0/2$  است در دو دمای ۳۰ و ۶۰ °C به ترتیب ۲۲/۳۴ و ۱۳/۳۲ min به دست آمد.

– بررسی سینتیک فرآیند حذف آموکسی سیلین در حضور کاتالیست PMo/UiO-66  
نتایج به دست آمده از مطالعات سینتیکی (نمودار ۵) نشان داد که فرآیند از مدل سینتیکی شبه درجه اول تبعیت می‌کند. برای یک واکنش شبه درجه اول ثابت سرعت واکنش شیب

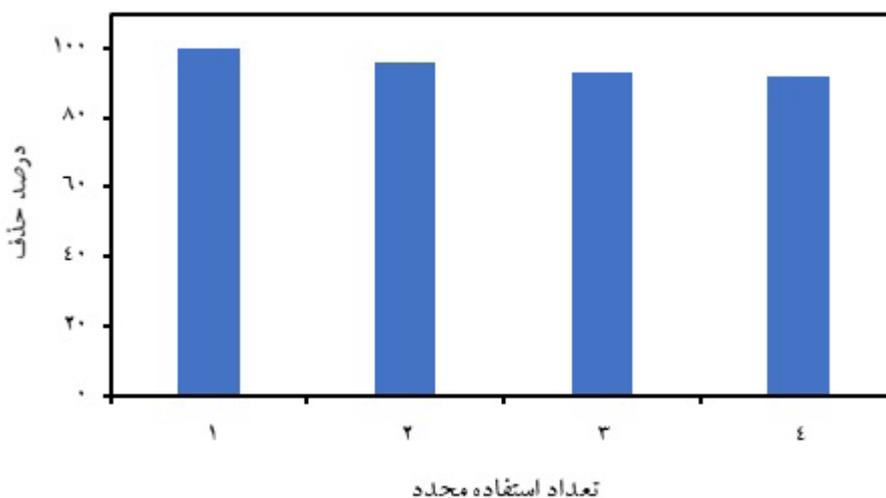


نمودار ۵- سینتیک درجه اول برای واکنش اکسایش در حضور کاتالیست PMo/Uio-66 در دماهای مختلف

بعدی تقریباً ثابت ماند و پس از ۴ چرخه استفاده از کاتالیست در فرآیند فتوکاتالیستی تنها درصد کاهش در راندمان تجزیه آموکسی سیلین مشاهده شده است. بنابراین نتایج حاکی از قابلیت تکرارپذیری بالای نانوکامپوزیت مورد استفاده به علت پایداری بالای آن در حین فرآیند حذف است.

– تعیین توانایی استفاده مجدد کاتالیست

تست‌های چرخه‌ای تجزیه برای تعیین قابلیت استفاده مجدد کاتالیست انجام شد. نتایج (نمودار ۶) بیانگر این مطلب است که در استفاده مجدد از کاتالیست برای بار دوم درصد حذف اندکی کاهش یافته است، هرچند فعالیت کاتالیست در استفاده‌های



نمودار ۶- توانایی استفاده مجدد PMo/Uio-66 در تجزیه آموکسی سیلین در شرایط بهینه

## بحث

pH پارامتر بسیار مهمی است که بر ویژگی‌های بار سطح کاتالیست و بنابراین میزان واکنش بر سطح کاتالیست تاثیر می‌گذارد. بررسی تغییرات pH در مطالعه حاضر، نشان داد (نمودار ۱) که با افزایش pH از ۳ به ۶ کارایی فرایند فتوکاتالیستی در حذف آموکسی‌سیلین افزایش یافته است. در مطالعه‌ای که توسط Li و همکاران به منظور حذف آموکسی‌سیلین توسط فرآیند فتوکاتالیستی در حضور  $TiO_2$  انجام گردید، نتایج بررسی تغییرات pH بر کارایی فرآیند نیز نشان داد که مقادیر pH کمتر ۲/۷ یا بالاتر از ۹ منجر به راندمان پایین تجزیه آموکسی‌سیلین گردید. افزایش pH تا مقدار ۶/۵ سبب افزایش راندمان (۸۳/۳ درصد) شد و سپس با افزایش مقدار pH به ۱۱ راندمان حذف به ۳۱/۶ درصد کاهش یافت (۱۲). به طور کلی، تاثیر pH در حذف آلاینده‌ها را می‌توان به تغییرات نقطه بار ایزوالکتریک (pHzpc) فتوکاتالیست و تغییر در خصوصیات آلاینده‌ها در مقادیر مختلف pH اشاره کرد (۳۰، ۳۱). طبق مطالعات پیشین pHzpc کاتالیست UiO66 در محدوده ۵/۸-۵ است (۳۲). بنابراین، در مقادیر pH بالاتر از pHzpc بار سطحی کاتالیست منفی است و در pH پایین‌تر از pHzpc بار سطحی کاتالیست مثبت است. در شرایط اسیدی نیروی دافعه بین سطح و آلاینده پروتونه شده سبب کاهش فرآیند جذب می‌شود و در pH بالاتر نیز نیروی دافعه بین بار سطحی منفی جاذب و آلاینده دیپروتونه شده بازده جذب را کاهش می‌دهد. از سوی دیگر، آموکسی‌سیلین به صورت یک یون دو قطبی در محلول وجود دارد، بدین معنی که یک مولکول از این آنتی‌بیوتیک دارای هر دو گروه بازی و اسیدی است و دارای ثابت‌های حلالیت متفاوتی در شرایط مختلف اسیدی، خنثی و قلیایی است (۶). در حذف آموکسی‌سیلین علاوه بر مشخصات کاتالیست مورد استفاده، مشخصات این آلاینده در شرایط مختلف از نظر pH نیز مهم است. حلقه بتالاتام آموکسی‌سیلین در pH خیلی اسیدی دارای ثبات بیشتری است و بنابراین با نزدیک شدن pH به

حالت خنثی پایداری حلقه کاهش می‌یابد و کارایی فرآیند حذف افزایش می‌یابد (۳۳). Dou و همکاران در بررسی اثر تغییرات pH بر کارایی فرآیند فتوکاتالیستی در حضور ساختار مزوپور g-C3N4 نیز نشان دادند که آموکسی‌سیلین در pH اسیدی برابر با ۵ بیشترین پایداری را دارد و در این مقدار، کمترین راندمان حذف آلاینده مشاهده شده است. با این حال، هنگامی که pH به ۳ تغییر داده شد نتایج نشان داد حداکثر راندمان تجزیه آموکسی‌سیلین در این pH به میزان ۸۰ درصد رسیده است (۶). Rashtchi و همکاران نیز در مطالعه خود نشان دادند که با افزایش pH کارایی فرآیند فتوکاتالیستی در حضور  $Go@Fe_3O_4@CeO_2$  افزایش یافته، به طوری که حداکثر راندمان حذف در pH برابر ۱۰ گزارش شد. علت افزایش کارایی حذف در مقادیر بالاتر pH در این مطالعه نیز به تغییر بار سطحی دی‌اکسیدسیریم و همچنین تغییر در ثابت تفکیک اسید ( $pK_a$ ) آموکسی‌سیلین در مقادیر مختلف pH بیان شد که این امر سبب افزایش میزان جذب آموکسی‌سیلین بر سطح فتوکاتالیست و در نهایت افزایش حذف آن در مقادیر pH بالاتر از ۶ گردید. به علاوه، محققان در این مطالعه به یکی دیگر از دلایل کارایی بالای حذف آموکسی‌سیلین در شرایط قلیایی از جمله تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل ( $^{\bullet}OH$ ) که یک اکسنده قوی است اشاره داشتند (۳۴).

افزایش کارایی فرآیند فتوکاتالیستی با افزایش بارگذاری نانوذرات می‌تواند به دلیل افزایش مساحت سطح کلی نانوذرات و تعداد سایت‌های فعال بر سطح کاتالیست باشد (۶). همچنین زمانی که بارگذاری کاتالیست بیشتر می‌شود، مقدار کاتالیست در دسترس برای جذب مولکول‌های آلاینده بر سطح کاتالیست افزایش می‌یابد (۱۳، ۳۵). از طرفی برخی مطالعات به کاهش کارایی فرآیند فتوکاتالیستی با افزایش میزان بارگذاری کاتالیست اشاره نموده‌اند، زیرا زمانی که بارگذاری کاتالیست بسیار بیشتر شود موجب افزایش ضخامت کاتالیست بارگذاری شده بر سطح می‌شود و مانع از دستیابی کاتالیست‌های قرار گرفته در لایه‌های زیرین به نور برای انجام واکنش فتوکاتالیستی را می‌شود و در

به عمل می‌آورد، در نتیجه گونه‌های فعال موجود برای تجزیه آلاینده با غلظت‌های بالا کافی نیست و کمبود آنها با افزایش غلظت آلاینده، بسیار بیشتر هم می‌شود و بسیاری از ترکیبات آلی بدون آنکه تجزیه شوند، از راکتور خارج می‌شوند (۳۸). از طرفی دیگر، فوتون‌های نوری ممکن است قبل از آنکه به سطح فتوکاتالیست برسند توسط خود ترکیبات آلی جذب شده بر سطح کاتالیست جذب شوند و از دسترسی آنها به سطح فتوکاتالیست باز هم ممانعت کنند. علاوه بر این، در طی فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیستی ترکیبات جانبی و واسطه تولید می‌شوند که نرخ معدنی‌سازی را کاهش داده و یا آنکه بر سایت‌های فعال سطح کاتالیست قرار گرفته و مانع پیشرفت فرآیند فتوکاتالیستی می‌شوند (۳۷، ۳۹).

Moradi و همکاران در بررسی اثر غلظت اولیه آموکسی سیلین (۱۰۰-۴۰ mg/L) بر راندمان حذف آن توسط نانوکامپوزیت CZ@T-GCN نیز به این نتیجه رسیدند که پس از گذشت ۹۰ و ۱۲۰ min حذف کامل آموکسی سیلین در محلول‌های حاوی آلاینده با غلظت ۴۰ و ۶۰ mg/L حاصل شد. در حالی که راندمان تجزیه در محلول‌هایی با غلظت ۸۰ و ۱۰۰ mg/L به ترتیب به ۹۰ و ۷۷ درصد کاهش یافت (۴۰). در یک مقدار ثابت دوز کاتالیست تعداد محل‌های فعال بر سطح کاتالیست ثابت است، زمانی که غلظت آلاینده افزایش می‌یابد مولکول‌های بیشتری از آلاینده به سرعت به محل‌های فعال بر سطح کاتالیست حمله می‌کنند، در نتیجه تعداد محل‌های فعال در دسترس برای این تعداد بالای مولکول‌های آلاینده کمتر خواهد بود و از طرفی تولید گونه‌های اکسیداتیو کاهش می‌یابد. همچنین حضور بیش از حد مولکول‌های آلاینده سبب کاهش جذب مولکول‌های آب بر سطح مکان‌های فعال بر سطح کاتالیست و در نتیجه کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شود. همچنین، تعداد رادیکال‌های آزاد تولید شده در مخلوط واکنش عامل محدودکننده سرعت در غلظت‌های بالاتر آموکسی سیلین است. در غلظت‌های بالاتر، مولکول‌های آموکسی سیلین با جذب نور بخشی از فوتون‌ها را که می‌توانستند توسط فتوکاتالیست

نتیجه کارایی حذف زیاد افزایش نمی‌یابد (۶، ۳۶). عامل محدود کننده سرعت در مقادیر بیش از حد کاتالیزور می‌تواند به علت کاهش تعداد مکان‌های فعال در کاتالیزور رخ دهد. در مطالعه‌ای که توسط Rezaei و همکاران به منظور بررسی کارایی  $TiO_2$  همراه با اکسیدهای فرفوریک و کربن فعال (TFOC) جهت حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین انجام شد، تاثیر دوزهای مختلف نانوکامپوزیت TFOC در دوزاژ  $0.5 \text{ g/L}$  مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی‌ها نشان داد با افزایش غلظت نانوکامپوزیت از  $0.3 \text{ g/L}$  به  $0.5 \text{ g/L}$  راندمان تجزیه تتراسایکلین از ۶۵ به ۱۰۰ درصد رسید، با این حال با افزایش دوزاژ به  $0.5 \text{ g/L}$  راندمان حذف ثابت باقی ماند و حذف کامل تتراسایکلین پس از مدت ۶۰ min مشاهده شد (۱۴).

Balarak و همکاران در مطالعه خود تاثیر غلظت‌های مختلف کاتالیست  $GO/TiO_2$  در حذف آموکسی سیلین را بررسی کردند. نتایج این مطالعه نیز نشان داد که افزایش غلظت کاتالیست از  $0.1 \text{ g/L}$  به  $0.6 \text{ g/L}$  سبب افزایش کارایی فرآیند تجزیه آموکسی سیلین از  $85/12$  به  $99/84$  درصد گردید. با این حال، با افزایش غلظت کاتالیست به  $1 \text{ g/L}$  راندمان تجزیه به  $78/11$  درصد کاهش یافت. هر چه مقدار کاتالیزور افزایش یابد، مقدار بیش از حد کاتالیزور مانع از رسیدن فوتون‌های نوری به سطح مکان‌های فعال بر سطح کاتالیست می‌شود و بدین ترتیب راندمان جذب و تجزیه در غلظت‌های بالاتر کاتالیست کاهش می‌یابد (۳۳).

علت کاهش ایجاد شده در کارایی فرآیند با افزایش غلظت آلاینده را می‌توان بلوکه شدن سایت‌های فعال بر سطح کاتالیست توسط مولکول‌های آلاینده دانست. زمانی که غلظت آلاینده افزایش می‌یابد، مولکول‌های بیشتری بر سطح فتوکاتالیست جذب می‌شوند، بنابراین نیاز به گونه‌های فعال اکسیدان مثل رادیکال هیدروکسیل و سوپراکسید به منظور تجزیه این غلظت بالای آلاینده جذب شده بر سطح فتوکاتالیست افزایش پیدا می‌کند (۵، ۳۷). همچنین غلظت اضافی جذب شده بر سطح کاتالیست از جذب فوتون‌های نوری بر سطح کاتالیست ممانعت

سیلین با افزایش غلظت آلاینده از ۲۰ به ۵۰ mg/L بود. به طور کلی فرآیند فتوکاتالیستی مذکور در شرایط بهینه (pH برابر با ۶، غلظت ۲۰ mg/L آموکسی سیلین، درصد بارگذاری PMo برابر با ۲۵ w/w%) سبب تجزیه کامل آموکسی سیلین پس از ۱۲۰ min شده است. نتایج آزمایشات استفاده مجدد از کاتالیست مورد بررسی نشان داد که کاتالیست مذکور می تواند کارایی خوبی پس از چهار چرخه استفاده مجدد داشته باشد، به طوری که در پایان چرخه چهارم تنها حدود ۸ درصد از کارایی کاتالیست PMo/UiO-66 کاهش یافته است. به طور کلی می توان گفت، فرآیند فتوکاتالیستی مذکور تحت شرایط کنترل شده آزمایشگاهی کارایی خوبی در حذف آموکسی سیلین داشته است.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده ها و داده سازی را در این مقاله رعایت کرده اند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی با عنوان "حذف موثر آلاینده های خطرناک آنتی بیوتیکی (آموکسی سیلین و تتراسایکلین) از محلول آبی با استفاده از ساختارهای ساندویچی پلیمرهای کوئوردیناسیونی نانومتخلخل/اکسید فلزی"، مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی ایران در سال ۱۳۹۸ با کد طرح: ۹۸-۴-۲-۱۶۵۲۷ است که در مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط اجرا شده است. بدینوسیله از حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی ایران در اجرای این طرح و از دانشگاه تربیت مدرس-دانشکده شیمی به منظور اجازه استفاده از آزمایشگاه های تخصصی تشکر و قدردانی می گردد.

جذب شوند، هدر می دهند. بنابراین، افزایش غلظت آموکسی سیلین باعث کاهش شفافیت محلول می شود و مانع از جذب نور توسط کاتالیزور و در نتیجه کاهش تولید رادیکال های آزاد می شود (۳۸، ۴۰). Wang و همکاران در مطالعه خود نشان دادند که در محلول هایی با غلظت های بالاتر تتراسایکلین، مقداری از نور ممکن است توسط مولکول های آلاینده جذب شود. همچنین تولید محصولات جانبی در طی فرآیند فتوکاتالیستی ممکن است با مولکول های تتراسایکلین برای رسیدن و جذب به سطح مکان های فعال بر سطح کاتالیست رقابت کنند و موجب کاهش تجزیه مولکول های تتراسایکلین شود (۴۱).

علت کاهش ناچیز راندمان حذف پس از ۴ چرخه استفاده مجدد از کاتالیست می تواند به علت تولید محصولات واسطه حین فرآیند حذف و باقی ماندن آنها بر روی سطح نانوکامپوزیت باشد که منجر به کاهش راندمان می شود. همچنین می تواند به علت کاهش وزن مواد معدنی در طی مراحل استفاده مجدد از نانوکامپوزیت باشد (۳۳).

### نتیجه گیری

مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی نانوذرات پلی اکسومتالاتی تثبیت شده بر چارچوب آلی فلزی جهت حذف آموکسی سیلین انجام شد. تاثیر پارامترهای مختلف نظیر pH، دز کاتالیست، غلظت آموکسی سیلین، مدت زمان تابش در حذف آلاینده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی ها نشان داد با افزایش درصد بارگذاری PMo از w/w% ۱۵ به ۲۵، پس از مدت زمان ۱۲۰ min کارایی سیستم در تجزیه آموکسی سیلین از ۵۴ به ۹۸ درصد افزایش یافته است و افزایش درصد بارگذاری بیش از ۲۵ درصد سبب کاهش کارایی فرآیند حذف شده است. نتایج بررسی تاثیر غلظت آلاینده بر کارایی فرآیند حاکی از کاهش راندمان تجزیه آموکسی

## References

1. Pan X, Deng C, Zhang D, Wang J, Mu G, Chen Y. Toxic effects of amoxicillin on the photosystem II of *Synechocystis* sp. characterized by a variety of in vivo chlorophyll fluorescence tests. *Aquatic Toxicology*. 2008;89(4):207-13.
2. Yamal-Turbay E, Jaén E, Graells M, Pérez-Moya M. Enhanced photo-Fenton process for tetracycline degradation using efficient hydrogen peroxide dosage. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2013;267:11-6.
3. Zhang Q-Q, Ying G-G, Pan C-G, Liu Y-S, Zhao J-L. Comprehensive Evaluation of Antibiotics Emission and Fate in the River Basins of China: Source Analysis, Multimedia Modeling, and Linkage to Bacterial Resistance. *Environmental Science & Technology*. 2015;49(11):6772-82.
4. Wang F, Feng Y, Chen P, Wang Y, Su Y, Zhang Q, et al. Photocatalytic degradation of fluoroquinolone antibiotics using ordered mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under simulated sunlight irradiation: kinetics, mechanism, and antibacterial activity elimination. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018;227:114-22.
5. Verma M, Haritash AK. Photocatalytic degradation of Amoxicillin in pharmaceutical wastewater: A potential tool to manage residual antibiotics. *Environmental Technology & Innovation*. 2020;20:101072.
6. Dou M, Wang J, Gao B, Xu C, Yang F. Photocatalytic difference of amoxicillin and cefotaxime under visible light by mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Mechanism, degradation pathway and DFT calculation. *Chemical Engineering Journal*. 2020;383:123134.
7. Qutob M, Shakeel F, Alam P, Alshehri S, Ghoneim MM, Rafatullah M. A review of radical and non-radical degradation of amoxicillin by using different oxidation process systems. *Environmental Research*. 2022;113833.
8. Karim AV, Shriwastav A. Degradation of amoxicillin with sono, photo, and sonophotocatalytic oxidation under low-frequency ultrasound and visible light. *Environmental Research*. 2021;200:111515.
9. Qin K, Chen Y, Li J, Xue C, Wei L, Song X, et al. Removal trends of sulfonamides and their ARGs during soil aquifer treatment and subsequent chlorination: effect of aerobic and anaerobic biodegradation. *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2020;6(9):2331-40.
10. Chen Q, Chen L, Qi J, Tong Y, Lv Y, Xu C, et al. Photocatalytic degradation of amoxicillin by carbon quantum dots modified K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> nanotubes: Effect of light wavelength. *Chinese Chemical Letters*. 2019;30(6):1214-8.
11. Le S, Ma Y, He D, Wang X, Guo Y. CdS/NH<sub>4</sub>V<sub>4</sub>O<sub>10</sub> S-scheme photocatalyst for sustainable photo-decomposition of amoxicillin. *Chemical Engineering Journal*. 2021;426:130354.
12. Li Q, Jia R, Shao J, He Y. Photocatalytic degradation of amoxicillin via TiO<sub>2</sub> nanoparticle coupling with a novel submerged porous ceramic membrane reactor. *Journal of Cleaner Production*. 2019;209:755-61.
13. Qian S, Pu S, Zhang Y, Wang P, Bai Y, Lai B. New insights on the enhanced non-hydroxyl radical contribution under copper promoted TiO<sub>2</sub>/GO for the photodegradation of tetracycline hydrochloride. *Journal of Environmental Sciences*. 2021;100:99-109.
14. Rezaei SS, Kakavandi B, Noorisepehr M, Isari AA, Zabih S, Bashardoust P. Photocatalytic oxidation of tetracycline by magnetic carbon-supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles catalyzed peroxydisulfate:

- Performance, synergy and reaction mechanism studies. *Separation and Purification Technology*. 2021;258:117936.
15. Senasu T, Chankhanittha T, Hemavibool K, Nanan S. Visible-light-responsive photocatalyst based on ZnO/CdS nanocomposite for photodegradation of reactive red azo dye and ofloxacin antibiotic. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2021;123:105558.
16. Das S, Ahn Y-H. Synthesis and application of CdS nanorods for LED-based photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic. *Chemosphere*. 2022;291:132870.
17. Jeevitha G, Abhinayaa R, Mangalaraj D, Ponpandian N. Tungsten oxide-graphene oxide (WO<sub>3</sub>-GO) nanocomposite as an efficient photocatalyst, antibacterial and anticancer agent. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2018;116:137-47.
18. Aljeboree AM, Alkaim AF, editors. Removal of Antibiotic Tetracycline (TCs) from aqueous solutions by using Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles as an alternative material. *Journal of Physics: Conference Series*; 2019: IOP Publishing.
19. Wu S, Hu H, Lin Y, Zhang J, Hu YH. Visible light photocatalytic degradation of tetracycline over TiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*. 2020; 382:122842.
20. Ding J, Yang Z, He C, Tong X, Li Y, Niu X, et al. UiO-66 (Zr) coupled with Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> as photocatalyst for visible-light promoted dye degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017;497:126-33.
21. He L, Zhang Y, Zheng Y, Jia Q, Shan S, Dong Y. Degradation of tetracycline by a novel MIL-101 (Fe)/TiO<sub>2</sub> composite with persulfate. *Journal of Porous Materials*. 2019;26(6):1839-50.
22. Amos TG, Sleight AW. Negative Thermal Expansion in Orthorhombic NbOPO<sub>4</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*. 2001;160(1):230-8.
23. Huixiong W, Mei Z, Yixin Q, Haixia L, Hengbo Y. Preparation and characterization of tungsten-substituted molybdophosphoric acids and catalytic cyclodehydration of 1, 4-butanediol to tetrahydrofuran. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2009;17(2):200-6.
24. Fakhri H, Bagheri H. Highly efficient Zr-MOF@WO<sub>3</sub>/graphene oxide photocatalyst: Synthesis, characterization and photodegradation of tetracycline and malathion. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2020;107:104815.
25. Ding J, Yang Z, He C, Tong X, Li Y, Niu X, et al. UiO-66(Zr) coupled with Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> as photocatalyst for visible-light promoted dye degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017;497:126-33.
26. Karimian N, Fakhri H, Amidi S, Hajian A, Arduini F, Bagheri H. A novel sensing layer based on metal-organic framework UiO-66 modified with TiO<sub>2</sub>-graphene oxide: application to rapid, sensitive and simultaneous determination of paraoxon and chlorpyrifos. *New Journal of Chemistry*. 2019;43(6):2600-9.
27. Fakhri H, Mahjoub AR, Aghayan H. Effective removal of methylene blue and cerium by a novel pair set of heteropoly acids based functionalized graphene oxide: Adsorption and photocatalytic study. *Chemical Engineering Research and Design*. 2017;120:303-15.
28. Tao M, Zhang D, Guan H, Huang G, Wang X. Designation of highly efficient catalysts for one pot conversion of glycerol to lactic acid. *Scientific Reports*. 2016;6(1):1-13.
29. 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.
30. Yang C, You X, Cheng J, Zheng H, Chen Y. A novel visible-light-driven In-based MOF/graphene oxide composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity toward the degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017;200:673-80.
31. Safari GH, Hoseini M, Seyedsalehi M, Kamani H, Jaafari J, Mahvi AH. Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2015;12(2):603-16.
32. Xie H, Wan Y, Chen H, Xiong G, Wang L, Xu Q, et al. Cr (VI) Adsorption from Aqueous Solution by UiO-66 Modified Corncob. *Sustainability*. 2021;13(23):12962.
33. Balarak D, Mengelizadeh N, Rajiv P, Chandrika K. Photocatalytic degradation of amoxicillin from aqueous solutions by titanium dioxide nanoparticles loaded on graphene oxide. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021;28(36):49743-54.
34. 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*. 307-20. (in Persian)
35. Hoseini M, Safari GH, Kamani H, Jaafari J, Mahvi A. Survey on removal of tetracycline antibiotic from aqueous solutions by nano-sonochemical process and evaluation of the influencing parameters. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2015. (in Persian)
36. Ahmadi M, Motlagh HR, Jaafarzadeh N, Mostoufi A, Saeedi R, Barzegar G, et al. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO<sub>2</sub> nano-composite. *Journal of Environmental Management*. 2017;186:55-63.
37. Hassani A, Khataee A, Karaca S, Karaca C, Gholami P. Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on montmorillonite. *Ultrasonics sonochemistry*. 2017;35:251-62.
38. Galedari M, Ghazi MM, Mirmasoomi SR. Photocatalytic process for the tetracycline removal under visible light: Presenting a degradation model and optimization using response surface methodology (RSM). *Chemical Engineering Research and Design*. 2019;145:323-33.
39. Deng Y, Tang L, Feng C, Zeng G, Wang J, Zhou Y, et al. Construction of plasmonic Ag modified phosphorous-doped ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets/BiVO<sub>4</sub> photocatalyst with enhanced visible-near-infrared response ability for ciprofloxacin degradation. *Journal of Hazardous Materials*. 2018;344:758-69.
40. Moradi M, Hasanvandian F, Isari AA, Hayati F, Kakavandi B, Setayesh SR. CuO and ZnO co-anchored on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets as an affordable double Z-scheme nanocomposite for photocatalytic decontamination of amoxicillin. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021;285:119838.
41. Wang X, Qiao G, Zhu G, Li J, Guo X, Liang Y, et al. Preparation of 2D supramolecular material doping with TiO<sub>2</sub> for degradation of tetracycline. *Environmental Research*. 2021;202:111689.



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

Original Article



## Efficiency of photocatalytic removal of amoxicillin from aqueous solutions using the sandwich structure of nanoporous coordination polymer-metal oxide

Anasheh Mardiroosi<sup>1</sup>, Hanieh Fakhri<sup>2</sup>, Ali Esrafil<sup>2,3</sup>, Masoumeh Hasham Firooz<sup>4</sup>, Mahdi Farzadkia<sup>2,3,\*</sup>

1- Department of Chemistry, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2- Research Center for Environmental Health Technology (RCEHT), Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

4- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 06 December 2022

**Revised:** 15 February 2023

**Accepted:** 20 February 2023

**Published:** 15 March 2023

**Keywords:** Amoxicillin, Advanced oxidation process, Photocatalyst, Nanoporous coordination polymer-metal oxide

### \*Corresponding Author:

farzadkia.m@iums.ac.ir

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Pharmaceutical compounds can cause potential risks to aquatic and terrestrial organisms. So far, different methods have been used to eliminate these pollutants, photocatalytic processes are one of the most efficient processes to eliminate pharmaceutical compounds. In this study, the efficiency of a novel MOF-based nanocomposite, PMo/UiO-66 as a photocatalyst for amoxicillin degradation under visible light irradiation was evaluated.

**Materials and Methods:** The study of the chemical decomposition of amoxicillin using the PMo/UiO-66 system was conducted at different stages. First, the PMo/UiO-66 MOF nanocomposite was synthesized using the solvothermal method, then the properties of the synthesized nanocomposite were investigated using XRD, FTIR, and SEM techniques. The effect of different operational parameters such as pH (3, 6, and 9), catalyst concentration (15, 20, 25, and 30 %w/w), initial concentrations of amoxicillin (20, 30, 40, and 50 mg/L) at different times on the removal efficiency was investigated. The reusability of the catalyst for four cycles was assessed.

**Results:** The results showed that PMo/UiO-66 nanocomposite at pH 6, 25 %w/w nanocomposite concentration, and the amoxicillin concentration of 20 mg/L led to complete decomposition of amoxicillin after 120 min. The kinetic of amoxicillin removal followed the first-order model. Reusability tests showed that the photocatalytic efficiency of the synthesized catalyst was not substantially reduced after four cycles.

**Conclusion:** The current study confirmed that the PMo/UiO-66 system has an appropriate efficiency for photocatalytic removal of amoxicillin under optimized test conditions.

Please cite this article as: Mardiroosi A, Fakhri H, Esrafil A, Hasham Firooz M, Farzadkia M. Efficiency of photocatalytic removal of amoxicillin from aqueous solutions using the sandwich structure of nanoporous coordination polymer-metal oxide. Iranian Journal of Health and Environment. 2023;15(4):671-90.

