

بهینه‌سازی عملکرد نانوکاتالیزگرهای $LaMO_3$ (M: Mn, Fe, Co & Ni) در اکسایش پیشرفتهی آلایندهی دارویی سیپروفلوکساسین با روش رویه پاسخ

محمد علی جلالی^۱، سید مهدی موسوی^{۲*}

۱ گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

۲ گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده



واژه‌های کلیدی:

فرایند اکسایش پیشرفته،
نانوکاتالیزگر، پروسکایت،
سیپروفلوکساسین، پتاسیم پرسولفات،
طراحی آزمایش

Keywords:

Advanced oxidation process,
Nanocatalyst, perovskite,
Ciprofloxacin,
Potassium persulfate,
Experimental design

دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۰۸

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۲/۲۲

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

در این پژوهش، نانوکاتالیزگرهای لاتان پروسکایت با برخی فلزات واسطه $LaMO_3$ (M: Mn, Fe, Co & Ni) با روش سل-ژل با دو عامل کمپلکس دهنده‌ی متفاوت سیتریک اسید و ستیل تری متیل آمونیوم کلرید تهیه شدند. مشخصه‌یابی نانو ساختارهای پروسکایت تهیه شده با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف بینی پراش انرژی پرتو X (EDS)، پراکندگی نور پویا (DLS)، جذب و واجذب نیتروژن با روش بلر-امت-تیلور (BET) انجام شد. نتایج XRD نشان داد که پروسکایت‌های تهیه شده در حضور سیتریک اسید، ساختار بلورینی کامل تری داشت. آنالیز SEM و EDS تایید کننده ساختار نانو و توزیع یکنواخت عناصر در پروسکایت بررسی شده بود و همچنین آنالیز DLS نشان داد که بیشترین توزیع اندازه ذرات پروسکایت بررسی شده در محیط سیال، بین ۵۰۰-۱۰۰ nm است. عملکرد نانو ساختارهای تهیه شده در تخریب آلاینده دارویی انتخابی سیپروفلوکساسین در حضور اکسند پتاسیم پرسولفات بررسی شد. نانوکاتالیزگر پروسکایتی $LaCoO_3$ تهیه شده در حضور سیتریک اسید (در دمای محیط با pH خنثی، جرم نانوکاتالیزگر ۰/۱ گرم و جرم پتاسیم پرسولفات ۰/۲۷ گرم) بیشترین درصد تخریب سیپروفلوکساسین (۷۱٪) را داشت. با هدف مدل‌سازی تاثیر برخی متغیرهای عملیاتی و بهینه‌سازی درصد تخریب بر روی کاتالیزگر بهینه‌ی $LaCoO_3$ طراحی آزمایش با روش سطح پاسخ (RSM) انجام شد. نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) و ضریب رگرسیون مدل بدست آمده (R^2) گویای معنادار بودن مدل‌سازی بود. بالاترین درصد تخریب آلاینده بر روی کاتالیزگر انتخابی ۹۷/۶۹٪ پیش‌بینی شد، که در دمای $47/77^\circ C$ ، pH برابر با ۷/۱۷، جرم نانوکاتالیزگر ۰/۱۲ گرم و جرم پتاسیم پرسولفات ۰/۲۸ گرم حاصل خواهد شد. نتیجه‌ی آزمایشگاهی انجام شده در این شرایط نیز بسیار نزدیک به نتیجه‌ی پیش‌بینی شده توسط مدل بود.

+E-mail: mousavi.smahdi@kashanu.ac.ir

*عهده‌دار مکاتبات

ارجاع: محمد علی جلالی، سید مهدی موسوی، بهینه‌سازی عملکرد نانوکاتالیزگرهای $LaMO_3$ (M: Mn, Fe, Co & Ni) در اکسایش پیشرفتهی آلایندهی دارویی سیپروفلوکساسین با روش رویه پاسخ، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۴۴: ۴۱ تا ۵۳ (۱۴۰۴).

مقدمه

تامین کافی آب شیرین و عاری از آلودگی‌ها، یکی از چالش‌های بزرگ در تضمین توسعه پایدار جامعه بشری در قرن حاضر است. آب‌های سطحی و زیرزمینی به‌طور مداوم توسط ترکیبات گوناگون مانند آفت‌کش‌ها و مواد دارویی آلوده می‌شوند. عمده‌ی این آفت‌کش‌ها و ترکیبات دارویی از نوع آلی و تخریب‌ناپذیر هستند و اثرات سم‌شناسی گوناگونی بر انسان و محیط‌زیست ایجاد می‌کنند [۱ و ۲]. فرآیند اکسایش پیشرفته (AOP's)، می‌تواند ترکیبات آلی گوناگون را از روش اکسایش غیرانتخابی با استفاده از رادیکال‌های آزاد تشکیل‌شده در محل، تخریب کند. این روش به‌عنوان یکی از مؤثرترین روش تخریب ترکیبات آلاینده‌ی آلی مقاوم زیستی شناخته می‌شود [۳-۵]. روش اکسایش پیشرفته درمان اقتصادی‌تری به‌عنوان تخریب زیستی برای حذف آلاینده‌های دارویی به‌شمار می‌رود. از پتانسیل‌های ارائه‌شده توسط اکسایش پیشرفته می‌توان برای تخریب‌های زیستی توسط یک اکسنده‌ی مناسب اشاره کرد. همچنین با این روش می‌توان مواد سمی یا نسوز را تخریب کرد [۶]. در فرآیند اکسایش پیشرفته، رادیکال‌های بسیار واکنش‌پذیر مانند رادیکال‌های هیدروکسیل و رادیکال‌های سولفات از روش فعال‌سازی کاتالیزگری اکسیدان‌های شیمیایی قوی مانند پروکسی مونوسولفات، پرسولفات، هیدروژن پروکساید و یا اوزون تشکیل می‌شوند و به سرعت آلاینده‌های آلی موجود در آب را تجزیه می‌کنند [۷ و ۸]. به‌عنوان مثال، واکنش فتون، با استفاده از کاتالیزگرهای ناهمگن حاوی Fe^{3+} برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل از هیدروژن پروکساید به‌طور گسترده در فرآیندهای گوناگون تصفیه فاضلاب استفاده شده است [۹ و ۱۰]. رادیکال‌های سولفات نسبت به رادیکال‌های هیدروکسیل برای تولید رادیکال‌های آزاد جذاب‌تر هستند و بازده اکسایش بالاتری ($E^0 = 2.5 - 3.1 V$) در نیمه عمر طولانی‌تر ($30-40 \mu s$) نسبت به رادیکال هیدروکسیل ($E^0 = 1.9-2.7 V$) با نیمه‌عمر $20 \mu s$ دارند [۱۱].

در حال حاضر، روش‌های فعال‌سازی متعددی برای تولید رادیکال‌های سولفات از پروکسی مونوسولفات در دسترس هستند، مانند ریزموج، فراصوت، تابش فرابنفش، کاتالیزگرها [۱۲ و ۱۳]. در این میان، کاتالیزگرهای ناهمگن به دلیل انرژی ورودی صفر و تمایل کم به شسته شدن فلزات به‌عنوان یکی از جذاب‌ترین روش‌ها در نظر گرفته می‌شود [۱۴]. علاوه بر این، کاتالیزگر را می‌توان برای استفاده‌های متعدد باز یافت و مجدد استفاده کرد. تا به امروز، اکسیدهای نانو ساختار گوناگون و مواد کربنی به‌عنوان کاتالیزگرهای ناهمگن برای فعال‌سازی پروکسی مونوسولفات ارزیابی شده‌اند [۱۵-۱۷]. برای اکسیدهای نانو ساختار، علیرغم واکنش‌پذیری بالا و تعداد زیاد جایگاه‌های فعال، قابلیت باز یافت آن‌ها همچنان یک مسئله است. در مواد کربنی، فعالیت‌های کاتالیزگری و پایداری آن‌ها به‌طور کلی کم است [۱۶]. اکسیدهای مبتنی بر کبالت به دلیل فعالیت برتر،

به یک کاتالیزگر مورد مطالعه برای فعال‌سازی پروکسی مونوسولفات تبدیل شده‌اند. تولید رادیکال‌های آزاد توسط فعال‌سازی پروکسی مونوسولفات بر روی کاتالیزگرهای کبالت اکسید شامل واکنش‌های اکسایش-کاهش $Co^{3+} \leftrightarrow Co^{2+}$ است [۱۸]. کاتالیزگری که توانایی اکسایش و کاهش آسان $Co^{3+} \leftrightarrow Co^{2+}$ را تامین می‌کند، فعالیت کاتالیزگری بالایی در اکسایش پیشرفته با پروکسی مونوسولفات را ارائه خواهد کرد. برای اکسیدهای تک فلزی، ایجاد خصلت اکسایش کاهش بالاتر از روش جایگزینی جزئی، کاملاً محدود است. اما در اکسیدهای مختلط، مانند اکسیدهای پروسکایت، آزادی بسیار بیشتری برای جایگزینی جزئی وجود دارد [۱۹].

پروسکایت‌ها، گروهی از کاتالیزگرهای اکسیدفلزی مختلط هستند که ساختاری شبیه ساختار ترکیب معدنی کلسیم تیتانات ($CaTiO_3$) دارند که اولین بار توسط گوستاو رز دانشمند روسی در سال ۱۸۳۹ و بعداً توسط کنت لو آلکسویچ فون پروکسی کشف شدند. ساختار بلوری قابل تنظیم و ترکیب شیمیایی متغیر، پروسکایت‌ها را به‌عنوان یک نامزد بالقوه برای کاربردهای کاتالیزگری تبدیل کرده است. اکسیدهای فلزی پروسکایت با فرمول ساختاری ABO_3 می‌باشند، که در آن کاتیون A می‌تواند توسط یک عنصر قلیایی کمیاب یا یک عنصر فلزی قلیایی خاکی اشغال شود، و B معمولاً یک فلز واسطه است [۲۰]. پژوهش‌های متعددی در کاربرد پروسکایت‌ها به‌عنوان کاتالیزگر فرآیند اکسایش پیشرفته انجام شده و نتایج نشان داده است که پروسکایت‌ها، فعال‌سازی کاتالیزگری بسیار خوبی نسبت به پتاسیم پرسولفات دارا هستند [۲۱-۲۲]. رائو و همکاران کاتالیزگر $LaFeO_3$ را سنتز کردند و دریافتند هنگامی که پروکسی مونوسولفات توسط $LaFeO_3$ فعال می‌شود، تجزیه داروی دیکلوفناک، که یک دارویی ضد التهابی است، نسبت به Fe_2O_3 بیش از ۱۷ برابر می‌شود [۲۳]. گائو و همکاران یک مکانیسم فعال‌سازی پتاسیم پرسولفات از روش برخی پروسکایت‌ها برای تخریب افلوکساسین طراحی کردند. ترتیب افزایش تخریب توسط پروسکایت‌های گوناگون به صورت $LaNiO_3 < LaMnO_3 < LaZnO_3 < LaFeO_3$ بود [۲۴]. در مطالعه‌ای دیگر، سنتز پروسکیت $LaMO_3$ که M: Co, Cu, Ni, Fe بود را با روش احتراق گلیسین برای فعال‌سازی پروکسی مونوسولفات و تخریب رنگ رودامین بررسی کردند. مشاهده آن‌ها در ترتیب فعالیت کاتالیزگرهای تهیه شده به صورت $LaFeO_3 > LaCuO_3 > LaNiO_3 > LaCoO_3$ بود [۲۵]. سیروفلوکساسین یک آنتی‌بیوتیک از خانواده فلوروکینولون‌ها است که برای عفونت‌هایی مانند عفونت‌های ریه‌ها، عفونت‌های ادراری، پروستات، عفونت‌های دستگاه گوارش، عفونت‌های استخوان و مفصلی تجویز می‌گردد و با کشتن میکروب‌های مسئول ایجاد عفونت، بیماری را درمان می‌کند. سیروفلوکساسین به دلیل فعالیت‌های ضد تکثیر و آپوپتوز آن در چندین رده سلولی سرطانی، مورد توجه جامعه علمی نیز قرار گرفته است. مزیت اصلی این آنتی‌بیوتیک غیر سمی بودن

آزمایش‌های اکسایش پیشرفته آلاینده دارویی سیروفلوکسازین

عملکرد نانوکاتالیزگرهای پروسکایتی تهیه شده در فرایند تخریب آلاینده دارویی سیروفلوکسازین با روش اکسایش پیشرفته در حضور اکسند پتاسیم پرسولفات مورد بررسی قرار گرفت. تمام آزمایش‌های اکسایش کاتالیزگری، بر روی محلول آبی سیروفلوکسازین هیدروکلراید با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر و در حضور ۰/۱ گرم کاتالیزگر مورد نظر انجام شد. برای هر آزمایش، ۱۰۰ میلی لیتر محلول دارو و کاتالیزگر به مدت ۲۰ دقیقه در دمای محیط بهم زده شد و سپس ۰/۲۷ گرم اکسند پتاسیم پرسولفات به سوسپانسیون آزمایش اضافه شد. با اضافه شدن اکسند، واکنش کاتالیزگری اکسایش پیشرفته آلاینده‌ی دارویی سیروفلوکسازین آغاز شد. برای اندازه‌گیری میزان تخریب آلاینده‌ی دارویی، در زمان‌های معین ۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه پس از افزودن اکسند، نمونه برداری از سوسپانسیون انجام شد (نمونه عاری از کاتالیزگر بود). برای متوقف کردن واکنش‌های اکسایش، ۲/۵ میلی لیتر متانول به نمونه‌ی برداشت شده اضافه شد. غلظت آلاینده‌ی دارویی سیروفلوکسازین موجود در هر نمونه، از روش اندازه‌گیری و مقایسه شدت جذب آن نمونه در طول موج بیشینه جذب سیروفلوکسازین (۲۷۵ نانومتر) با محلول‌های استاندارد محاسبه شد. در نهایت، راندمان تخریب آلاینده‌ی دارویی سیروفلوکسازین (%R) در زمان‌های گوناگون، مطابق رابطه ۱ محاسبه شد. در این رابطه، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه آلاینده‌ی دارویی و غلظت آن در زمان t می‌باشد.

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

طراحی آزمایش و مدل‌سازی عملکرد نانوکاتالیزگرهای پروسکایتی

با هدف مدل‌سازی و بهینه‌سازی عملکرد نانوکاتالیزگر پروسکایتی در فرایند اکسایش پیشرفته آلاینده‌ی دارویی سیروفلوکسازین و همچنین ارزیابی نحوه اثر متغیرهای گوناگون عملیاتی و برهم‌کنش بین آن‌ها، از طراحی آزمایش با روش سطح پاسخ با استفاده از الگوریتم طرح ترکیب مرکزی (CCD) در محیط نرم افزار Design-Expert (7.0.0) استفاده شد. طراحی آزمایش برای نانوکاتالیزگر انتخابی از بین پروسکایت‌های گوناگون تهیه شده LaMO_3 (M=Mn, Fe, Co, Ni) که بهترین عملکرد را داشت، انجام شد. متغیرهای عملیاتی مستقل انتخابی در این بررسی، دمای فرایند، pH محلول، جرم پتاسیم پرسولفات و جرم نانوکاتالیزگر پروسکایتی بودند. راندمان تخریب آلاینده‌ی دارویی سیروفلوکسازین به عنوان متغیر پاسخ در نظر گرفته شد. در این طراحی، α در محدوده ± 2 در نظر گرفته شد و سطوح انتخابی متغیرها در جدول ۱ نشان داده شده است. ماتریس طراحی آزمایش، شامل ۲۵ آزمایش در شرایط عملیاتی مشخص و ۵ تکرار، در جدول ۲ ارائه شده است. آزمایش‌های طراحی شده در شرایط عملیاتی پیشنهادی،

نسبی آن در مقایسه با شیمی درمانی فعلی است که برای درمان سرطان مقاوم به هورمون پیشرفته بسیار موثر نیست. پس سیروفلوکسازین ممکن است نقش مهمی به عنوان یک عامل حساس‌کننده شیمیایی در درمان سرطان ایفا کند [۲۸-۲۶].

در این تحقیق، به منظور بهبود کارایی فرآیندهای تصفیه آب و کاهش آلودگی دارویی، نانوکاتالیزگرهای پروسکایتی با روش سل-ژل در حضور دو عامل کمپلکس‌ساز متفاوت تهیه و شناسایی شده‌اند. سپس، کارایی کاتالیزگرهای تهیه شده در تخریب سیروفلوکسازین با روش اکسایش پیشرفته در حضور پرسولفات پتاسیم ارزیابی شد. مدل‌سازی و شرایط بهینه واکنش به‌منظور حداکثر کردن کارایی تخریب بهترین کاتالیزگر پروسکایتی با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) تعیین گردید.

بخش تجربی

تهیه و شناسایی نانوکاتالیزگرهای پروسکایتی

نانوکاتالیزگرهای پروسکایتی LaMO_3 (M: Mn, Fe, Co & Ni) از روش سل-ژل (با دو عامل کمپلکس دهنده سیتریک اسید و ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم کلرید) تهیه شدند [۲۴]. در این روش، ابتدا مقدار استیوکیومتری مشخصی از پیش‌ماده‌های نیترات فلزی در مقدار معین آب عاری از یون حل شدند. مقدار حلال آبی بر اساس غلظت کل کاتیون‌های فلزی که ۰/۱ مول بر لیتر در نظر گرفته شده بود شد، تعیین می‌شود. پس از اختلاط و اطمینان از انحلال کامل نمک‌های فلزی، جرم مشخصی از عامل کمپلکس دهنده سیتریک اسید (CA) و یا ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم کلرید (CTAC)، با احتساب نسبت مولی ۱ به ۱ عامل کمپلکس دهنده به مجموع کل کاتیون‌های فلزی، به محلول اضافه می‌شود. محلول به‌دست آمده در دمای 75°C با دور ۳۰۰ rpm تا تشکیل ژل پفکی بهم زده شد. ژل حاصل به مدت یک شبانه‌روز در دمای 110°C خشک شده و سپس در مرحله اول به مدت ۱ ساعت در دمای 300°C حرارت داده شد تا ترکیبات فرار سوخته و خارج شوند. در نهایت نمونه جامد حاصل به مدت ۵ ساعت در دمای 750°C کلسینه شد.

نانوکاتالیزگرهای پروسکایتی LaMO_3 (M: Mn, Fe, Co & Ni) به‌دست آمده، برای شناسایی و بررسی‌های اکسایش پیشرفته در محیط خشک نگهداری شدند. برای شناسایی و مشخصه‌یابی ساختار بلوری، ریخت شناسی، سطح ویژه و اندازه دانه‌های نانوکاتالیزگرهای پروسکایتی تهیه شده، از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه Rigaku-D-Max-CIII، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با دستگاه VP1455-LEO، پراکندگی نور پویا (DLS) با دستگاه Nano-flex 2 و جذب و واجذب نیتروژن با روش بلر-امت-تیلور (BET) با دستگاه BELSORP-Mini استفاده شد.

بحث و نتیجه گیری

نتایج آنالیزهای مشخصه یابی نانوکاتالیزگرها

نمونه پروسکایت‌های تهیه شده با استفاده از روش‌های پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراکندگی نور پویا و اندازه‌گیری جذب و واجذب نیتروژن شناسایی شدند. الگوهای XRD پروسکایت‌های LaMO_3 (M=Mn, Fe, Co, Ni) تهیه شده با روش سل-ژل در حضور هر دو عامل کمپلکس دهنده سیتریک اسید و ستیل‌تری‌متیل‌آمونوم کلرید در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱ (الف) مشاهده می‌شود، پیک‌های حاصل از پراش پرتو ایکس نمونه پروسکایت LaCoO_3 تهیه شده در حضور CA به خوبی با کارت استاندارد (۰۱-۰۸۴-۰۸۴۸) پروسکایت با ساختار بلورینی رومبوهدرال مطابقت داشته و پیک‌های تیز گویای درجه بلورینگی بالای این نمونه می‌باشد [۲۲]. کاملاً مشهود است که نمونه LaCoO_3 تهیه شده در حضور CTAC، درجه خلوص پایین‌تری داشته و در کنار ساختار پروسکایتی، پیک‌های مربوط به ناخالصی اکسیدهای کبالت و یا لانتانیم نیز ظاهر شده است.

شکل ۱ (ب) الگوی XRD نمونه پروسکایت‌های LaFeO_3 تهیه شده با دو عامل کمپلکس دهنده را نشان می‌دهد. مطابق این شکل، پیک‌های ظاهر شده در الگوی XRD هر دو نمونه، کاملاً با کارت استاندارد پروسکایتی (۰۱-۰۷۴-۲۲۰۳) مطابقت داشته و هیچگونه پیک مربوط به ناخالصی ظاهر نشده است. الگوی XRD نمونه پروسکایت‌های LaMnO_3 تهیه شده با هر دو عامل کمپلکس دهنده در شکل ۱ (ج) نشان داده شده است. نمونه LaMnO_3 تهیه شده در حضور CA به خوبی با کارت استاندارد (۰۱-۰۵۱-۱۵۱۵) کاملاً مطابقت داشته و ساختار پروسکایتی خالص با درجه بلورینگی بالا را دارا هست [۲۱]. پیک‌های ظاهر شده در زوایای 2θ ۲۵/۴۱۸، ۳۰/۹۶۵ و ۳۴/۰۹۶ الگوی XRD نمونه تهیه شده در حضور CTAC، مربوط به ناخالصی LaOCl تترائگونال می‌باشد.

همان‌طور که در شکل ۱ (د) مشاهده می‌شود، پیک‌های ظاهر شده در این الگوی XRD نمونه تهیه شده در حضور CA کاملاً با کارت استاندارد (۰۱-۰۳۳-۰۷۱۱) مربوط به ساختار پروسکایت LaNiO_3 مطابقت داشته و هیچگونه پیکی مربوط به ناخالصی در این نمونه ظاهر نشده است [۲۱]. درحالی‌که نمونه تهیه شده در حضور CTAC، در کنار پیک‌های مربوط به ساختار پروسکایتی LaNiO_3 ، پیک‌های ناخالصی‌های LaOCl و NiO نیز ظاهر شده است. نتایج آنالیز XRD نشان می‌دهد تمامی نمونه پروسکایت‌های LaMO_3 (M=Mn, Fe, Co, Ni) با روش سل-ژل در حضور عامل کمپلکس دهنده سیتریک اسید، ساختار بلورینی خالص با درجه بلورینگی بالایی را دارا می‌باشند

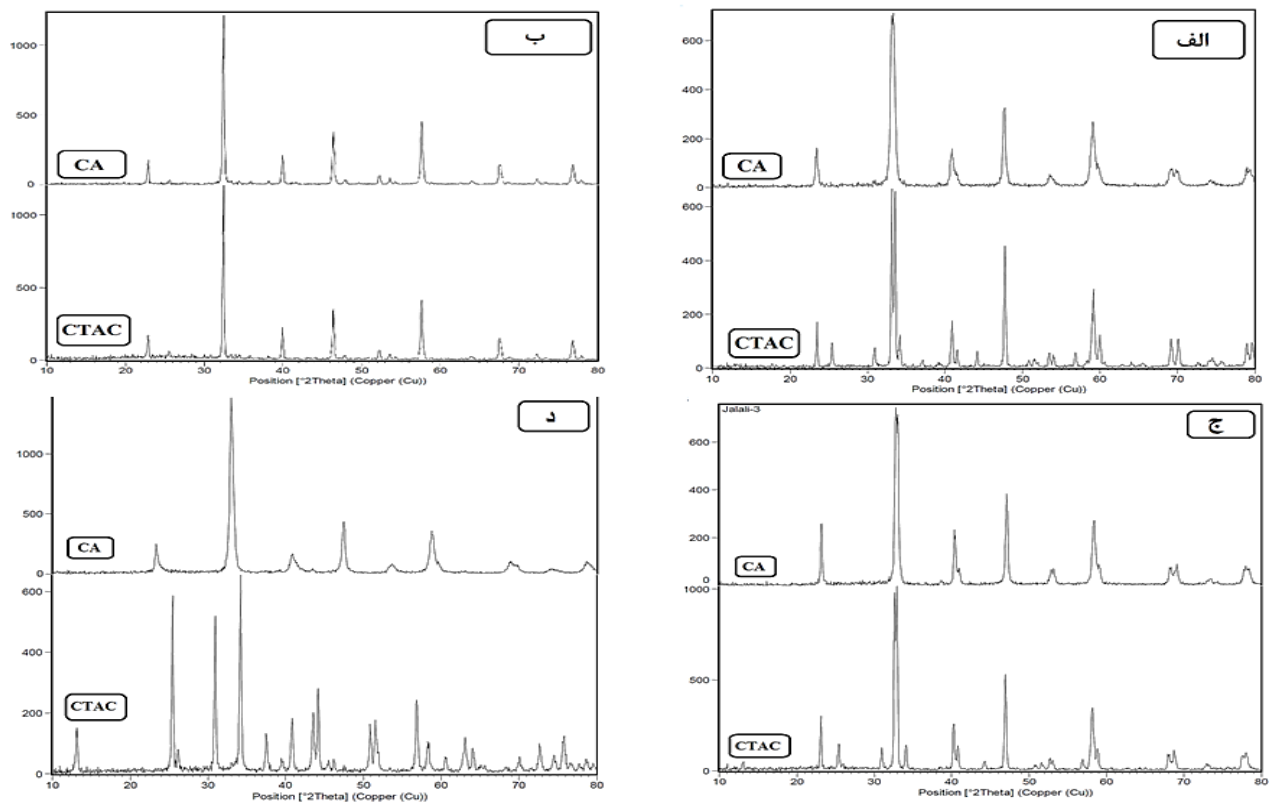
جدول ۱ - سطوح متغیرها در مقادیر کد بندی شده و واقعی برای مدل‌سازی عملکرد پروسکایت انتخابی

سطوح و محدوده متغیرها					متغیرهای مستقل	
$-\alpha$	-۱	۰	+۱	$+\alpha$	دما ($^{\circ}\text{C}$)	A
۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰	pH واکنش	B
۰/۰۵	۰/۸	۰/۱	۰/۱۳	۰/۱۵	جرم کاتالیزگر (g)	C
۰/۱۵	۰/۲۰	۰/۲۵	۰/۳۰	۰/۳۵	جرم پتاسیم پرسولفات (g)	D

جدول ۲ - ماتریس آزمایش‌های طراحی شده به همراه پاسخ آن‌ها برای مدل‌سازی عملکرد پروسکایت انتخابی

آزمایش	دما ($^{\circ}\text{C}$) (A)	pH (B)	کاتالیزگر (C)/g	پتاسیم پرسولفات (D)/g	R%
۱	۳۰	۵/۲۵	۰/۰۸	۰/۲۰	۴۵/۷۸
۲	۵۰	۵/۲۵	۰/۰۸	۰/۲۰	۷۸/۹۶
۳	۳۰	۹/۷۵	۰/۰۸	۰/۲۰	۳۶/۹۹
۴	۵۰	۹/۷۵	۰/۰۸	۰/۲۰	۵۵/۷۳
۵	۳۰	۵/۲۵	۰/۱۳	۰/۲۰	۴۸/۱۴
۶	۵۰	۵/۲۵	۰/۱۳	۰/۲۰	۷۹/۲۶
۷	۳۰	۹/۷۵	۰/۱۳	۰/۲۰	۳۸/۸۰
۸	۵۰	۹/۷۵	۰/۱۳	۰/۲۰	۶۴/۸۳
۹	۳۰	۵/۲۵	۰/۰۸	۰/۳۰	۵۳/۸۱
۱۰	۵۰	۵/۲۵	۰/۰۸	۰/۳۰	۹۱/۳۶
۱۱	۳۰	۹/۷۵	۰/۰۸	۰/۳۰	۳۹/۶۴
۱۲	۵۰	۷/۵	۰/۰۸	۰/۳۰	۵۳/۷۳
۱۳	۳۰	۵/۲۵	۰/۱۳	۰/۳۰	۷۲/۲۸
۱۴	۵۰	۵/۲۵	۰/۱۳	۰/۳۰	۹۵/۵۷
۱۵	۳۰	۹/۷۵	۰/۱۳	۰/۳۰	۴۴/۶۹
۱۶	۵۰	۹/۷۵	۰/۱۳	۰/۳۰	۶۷/۶۳
۱۷	۲۰	۷/۵	۰/۱	۰/۲۵	۳۰/۸۲
۱۸	۶۰	۷/۵	۰/۱	۰/۲۵	۹۲/۶۲
۱۹	۴۰	۳	۰/۱	۰/۲۵	۵۵/۶۸
۲۰	۴۰	۱۲	۰/۱	۰/۲۵	۲۷/۸۸
۲۱	۴۰	۷/۵	۰/۰۵	۰/۲۵	۶۷/۴۲
۲۲	۴۰	۷/۵	۰/۱۵	۰/۲۵	۸۷/۵۷
۲۳	۴۰	۷/۵	۰/۱	۰/۱۵	۴۴/۶۶
۲۴	۴۰	۷/۵	۰/۱	۰/۳۵	۷۱/۵۱
۲۵	۴۰	۷/۵	۰/۱	۰/۲۵	۸۳/۶۶
۲۶	۴۰	۷/۵	۰/۱	۰/۲۵	۸۲/۴۱
۲۷	۴۰	۷/۵	۰/۱	۰/۲۵	۸۲/۹۸
۲۸	۴۰	۷/۵	۰/۱	۰/۲۵	۸۳/۱۱
۲۹	۴۰	۷/۵	۰/۱	۰/۲۵	۸۲/۰۹
۳۰	۴۰	۷/۵	۰/۱۰	۰/۲۵	۸۳/۲۰

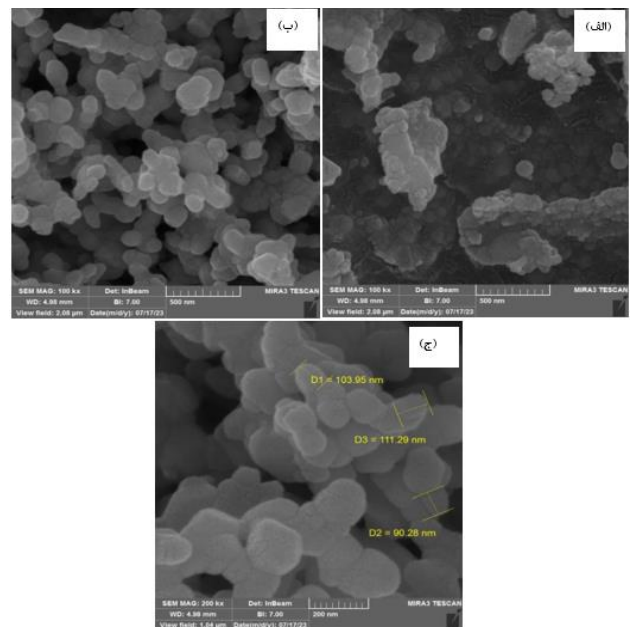
انجام شد و پاسخ مربوط به هر آزمایش به دست آمد. در نهایت مقادیر پاسخ‌های بدست آمده وارد نرم‌افزار شده و بررسی‌های مورد نظر انجام شد.



شکل ۱ - الگوی XRD پروسکایت‌های تهیه شده با دو عامل کمپلکس دهنده سیتریک‌اسید (CA) و ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم کلراید (CTAC):
 (الف) LaCoO_3 ، (ب) LaFeO_3 ، (ج) LaMnO_3 ، (د) LaNiO_3

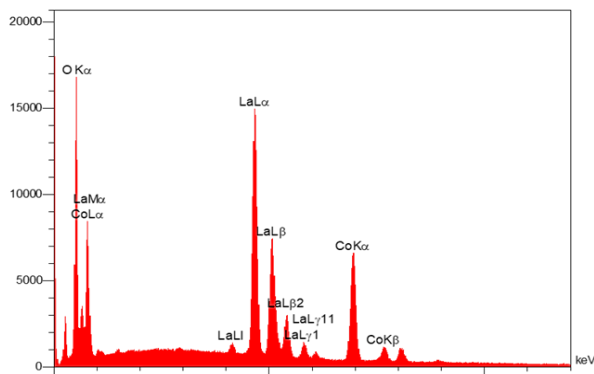
و ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم کلراید در شکل ۲ نشان داده شده است. مطابق شکل ۲ (الف)، نمونه تهیه شده در حضور CTAC به صورت کلوخه‌های با اندازه‌های بالای ۲۰۰ نانومتر تشکیل شده‌اند. در حالی که شکل ۲ (ب) و ۲ (ج) گویای ریخت‌شناسی همگن نانوذرات تهیه شده در حضور CA می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۲ (ج) مشاهده می‌شود، ذرات نیمه کروی پروسکایت LaCoO_3 با اندازه‌های حدود ۱۰۰ نانومتر و توزیع یکنواخت در کنار یکدیگر تجمع یافته‌اند و هیچ لبه تیزی در ذرات وجود ندارد. علاوه بر این، ماهیت بلورینی نانوذرات تهیه شده با اندازه‌های برابر در شکل ۲ (ج) نشان داده شده است. تصاویر آنالیز SEM-Map نمونه پروسکایت LaCoO_3 تهیه شده در حضور سیتریک‌اسید برای ارزیابی توزیع عناصر و ترکیب پروسکایت در نمونه تهیه شده در شکل ۳ نشان داده شده است. مطابق شکل ۳، توزیع کاملاً یکنواخت عناصر لاتانیم، کبالت، اکسیژن و ترکیب پروسکایت LaCoO_3 در سطح نمونه تهیه شده مشهود است.

آنالیز EDS (طیف بینی پراش انرژی پرتو X) یک افزونه در دستگاه SEM جهت شناسایی و تشخیص درصد عناصر در نمونه‌های جامد می‌باشد. این آنالیز می‌تواند با استفاده از انرژی پرتو X منحصر به فرد ساطع شده از نمونه، نوع عنصر و درصد وزنی یا اتمی آن را تشخیص بدهد. این روش می‌تواند عناصر سبک مانند

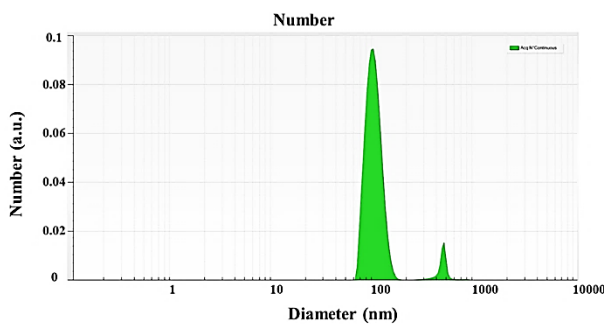


شکل ۲ - تصاویر SEM پروسکایت LaCoO_3 تهیه شده با روش سل-ژل در حضور: (الف) ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم کلراید، (ب) و (ج) سیتریک‌اسید

آنالیز SEM برای پروسکایت منتخب LaCoO_3 که بهترین عملکرد در فعالیت کاتالیزگری داشت، انجام شد. تصاویر SEM نمونه پروسکایت LaCoO_3 تهیه شده در حضور سیتریک‌اسید



شکل ۴ - نتایج آنالیز EDS پروسکایت LaCoO_3 تهیه شده در حضور سیتریک اسید

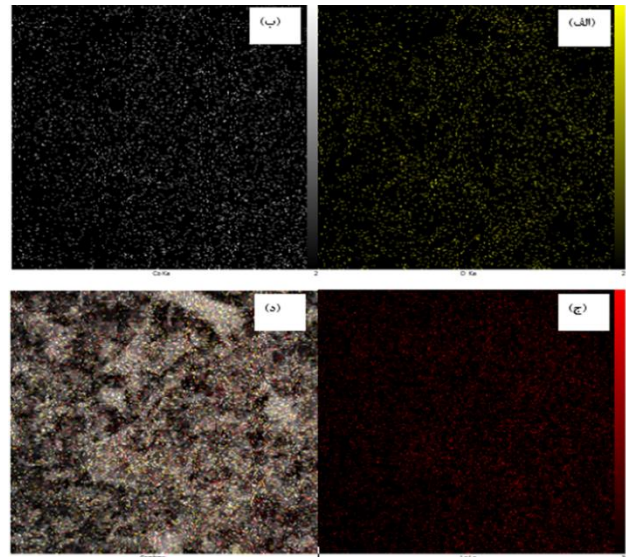


Distribution statistics
 Dn 10%: 74.39 nm Dn 50%: 93.73 nm Dn 90%: 129.55 nm
 Mean Number: 116.86 nm
 Peak 1 ; Mode: 93.73 nm Mean: 95.48 nm Dev.: 18.06 % Intensity: 94.22 %
 Peak 2 ; Mode: 472.82 nm Mean: 456.45 nm Dev.: 12.32 % Intensity: 5.78 %

شکل ۵ - نمودار DLS پروسکایت LaCoO_3 تهیه شده در حضور سیتریک اسید

نتایج عملکرد نانوکاتالیزرها در تخریب آلاندهی دارویی

عملکرد نانوکاتالیزرهای پروسکایت‌های LaMO_3 ($M=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$) تهیه شده در فرایند اکسایش پیشرفته آلانده دارویی سیپروفلوکساسین در حضور پتاسیم پرسولفات بررسی شد. در این بررسی‌ها، محلول آبی ۱۰ ppm داروی سیپروفلوکساسین، در pH خنثی و دمای محیط انجام شد. راندمان تخریب آلانده دارویی نسبت به زمان برای نمونه پروسکایت‌های تهیه شده در شکل ۷ نشان داده شده است. مطابق شکل ۷، سرعت تخریب نمونه نانوکاتالیزرهای به مراتب بیشتر از نمونه‌های تهیه شده در حضور CTAC است، به گونه‌ای که نمونه‌های تهیه شده در حضور CA در زمان کمتر از ۲۰ دقیقه، بیش از نصف عملکرد نهایی خود را حاصل کرده‌اند. عملکرد بهتر می‌تواند به دلیل ساختار بلورینی کامل‌تر (مطابق نتایج XRD) نمونه‌های تهیه شده در حضور CA باشد. می‌توان اینگونه نتیجه گرفت که حضور عامل کمپلکس‌کننده متفاوت، نقش موثری در ساختار و عملکرد پروسکایت تهیه شده دارا هست. در عین حال، وجود عناصر واسطه متفاوت در شبکه پروسکایت لانتانوم، نقش تعیین کننده و بسیار زیادی بر عملکرد کاتالیزگری آن داشته است.



شکل ۳ - تصاویر SEM-Map پروسکایت LaCoO_3 تهیه شده در حضور سیتریک اسید: الف) پراکندگی اکسیژن، ب) پراکندگی کبالت، ج) پراکندگی لانتانوم و د) پراکندگی ترکیب پروسکایت.

اکسیژن و کربن و یا هالوژن‌ها را تشخیص دهد. شکل ۴ الگو EDS نمونه پروسکایت LaCoO_3 را نشان می‌دهد. با استفاده از الگو حاصله، می‌توان به سازگاری عناصر در ساختار پروسکایت پی برد. تصویر EDS وجود عناصر لانتان و کبالت را در پودر کلسینه شده در دمای بالا نشان می‌دهد.

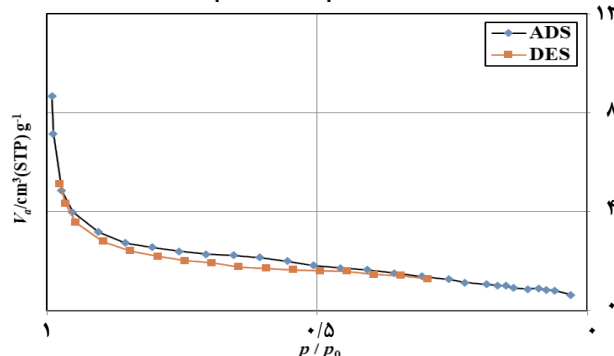
در آنالیز DLS روشی مناسب جهت تعیین اندازه نانوذرات، توزیع آن‌ها و همچنین بررسی پایداری ابعادی و شدت تجمع آن‌ها در سوسپانسیون مایع می‌باشد. آنالیز DLS برای نمونه پروسکایت LaCoO_3 تهیه شده در حضور سیتریک اسید که بهترین عملکرد کاتالیزگری را دارا بود، انجام شد و نتایج آن در شکل ۵ ارائه شده است. مطابق این شکل، دو پیک ظاهر شده در طول موج‌های ۸۲/۵-۱۱۷/۵ و ۵۰۰-۸۱۲/۵ گویای دو حالت توزیع اندازه ذرات نانوکاتالیزر در سوسپانسیون مایع می‌باشد. در عین حال، کاملاً مشهود است که تعداد ذرات با اندازه میانگین ۹۵/۴۸ نانومتر به مراتب بیشتر از ذرات پیک دوم با اندازه میانگین ۴۵۶/۴۵ نانومتر می‌باشد. مطابق نتایج آنالیز DLS، میانگین اندازه ذرات پروسکایت LaCoO_3 در سوسپانسیون مایع ۱۱۶/۸۶ نانومتر اندازه‌گیری و محاسبه شد.

سطح ویژه نمونه و حجم حفرات نمونه کاتالیزر LaCoO_3 از طریق بررسی ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن با روش BET محاسبه و در جدول ۳ گزارش شد. سطح ویژه ۴/۰۱۲ مترمربع بر گرم و حجم حفرات ۰/۱۲۸ سانتی مترمکعب بر گرم بود، که گویای سطح ویژه پایین و حجم تخلخل پایین نمونه تهیه شده است. مطابق شکل ۶، ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن نمونه بررسی شده از نوع ایزوترم نوع III الگوهای IUAPC است. این نوع ایزوترم مربوط به ساختارهایی با سطح ویژه پایین و جذب سطحی ضعیف گاز بر روی سطح است.

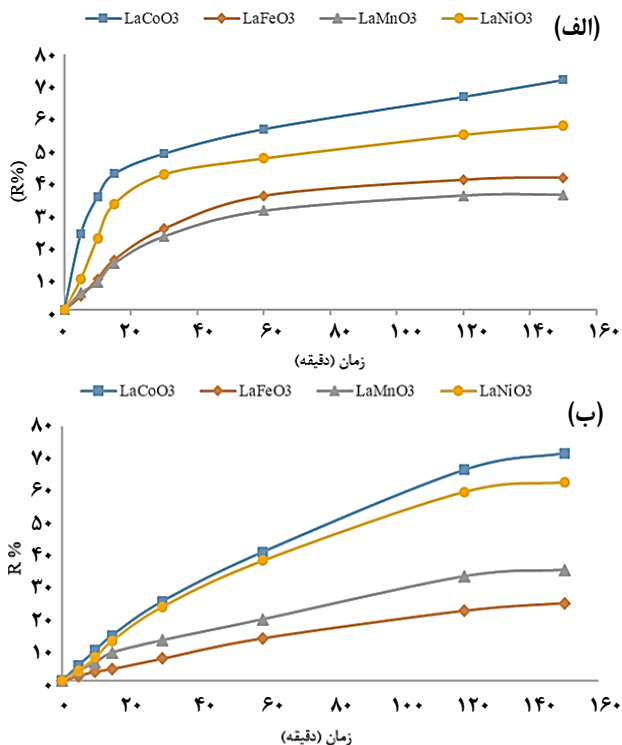
جدول ۳ - نتایج آنالیز BET پروسکایت LaCoO_3 تهیه شده

در حضور سیتریک اسید		
مساحت سطح	$4/012$ [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	
حجم حفره	$0/012841$ [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	
میانگین قطر حفره	$12/803$ [nm]	

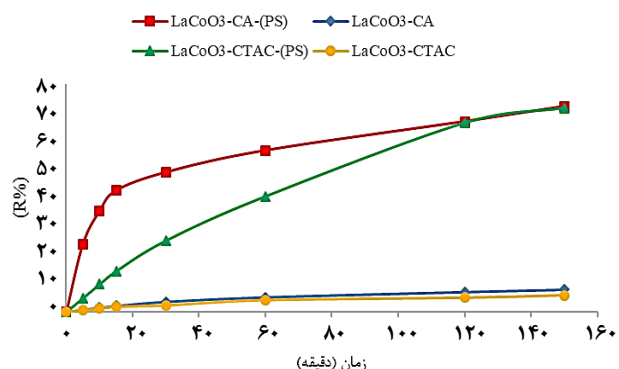
Adsorption / desorption isotherm



شکل ۶ - الگوی جذب و واجذب نیتروژن بر روی سطح پروسکایت LaCoO_3 تهیه شده در حضور سیتریک اسید



شکل ۷ - نتایج عملکرد ۰/۱ گرم از پروسکایت‌های تهیه شده با روش سل-ژل در حضور: الف) سیتریک اسید، ب) سستیل تری متیل آمونیوم کلرید در تخریب محلول آبی حاوی ۱۰۰ ppm سیپروفلوکساسین در دمای محیط و pH خنثی



شکل ۸ - مقایسه عملکرد کاتالیزگر LaCoO_3 تهیه شده در حضور و عدم حضور اکسند پروسولفات در حذف آلاینده سیپروفلوکساسین

در فرایند اکسایش پیشرفته نقش تسریع تولید رادیکال‌های سولفات و افزایش سرعت واکنش را بر عهده دارد [۲۹].

نتایج مدل‌سازی و بهینه‌سازی عملکرد نانوکاتالیزگر LaCoO_3

مطابق نتایج بررسی عملکرد نانو کاتالیزگرهای LaMO_3 (M=Mn, Fe, Co, Ni) تهیه شده، مشخص شد LaCoO_3 تهیه شده با روش سل-ژل در حضور سیتریک اسید، در شرایط عملیاتی مشخص ذکر شده، بهترین عملکرد در تخریب آلاینده‌ی دارویی سیپروفلوکساسین را داشت. به منظور مدل‌سازی و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی و یافتن بیشترین راندمان تخریب LaCoO_3

همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، از میان پروسکایت‌های تهیه شده، LaCoO_3 بهترین عملکرد در تخریب آلاینده دارویی را داشته و پروسکایت‌های LaNiO_3 ، LaFeO_3 و LaMnO_3 به ترتیب عملکرد پایین تری نسبت به LaCoO_3 داشتند. بیشینه حذف سیپروفلوکساسین در این شرایط عملیاتی برای نمونه پروسکایت LaCoO_3 تهیه شده در حضور CA به ۷۱٪ و نمونه‌ی LaCoO_3 تهیه شده در حضور CTAC به ۶۹٪ رسیده است.

به منظور اطمینان از تاثیر پروسکایت در فعال‌سازی پتاسیم پرسولفات و تولید رادیکال‌های سولفات، فرایند تخریب آلاینده دارویی سیپروفلوکساسین در محیطی عاری از اکسیدان پتاسیم پرسولفات و فقط با حضور پروسکایت LaCoO_3/CA و در بخش دیگری عاری از اکسیدان پتاسیم پرسولفات و حضور کاتالیزگر پروسکایت $\text{LaCoO}_3/\text{CTAC}$ انجام شد و نتایج آن در شکل ۸ نمایش داده شد. مطابق شکل هنگامی که محلول آزمایش عاری از اکسیدان پتاسیم پرسولفات فقط شامل کاتالیزگر LaCoO_3/CA باشد، ۷۱٪ از دارو سیپروفلوکساسین تخریب شده است و هنگامی که محلول آزمایش عاری از اکسیدان پتاسیم پرسولفات و شامل کاتالیزگر پروسکایت $\text{LaCoO}_3/\text{CTAC}$ باشد، حدود ۵/۸٪ از دارو سیپروفلوکساسین حذف می‌شود. این مقادیر حذف دارو توسط هر دو پروسکایت عاری از اکسیدان می‌تواند صرفاً از جذب فیزیکی دارو روی پروسکایت رخ دهد. حال زمانی که فرایند تخریب در حضور هر دو عامل کاتالیزگر پروسکایت LaCoO_3/CA و اکسیدان پتاسیم پرسولفات باشد، تخریب دارو ۷۱/۹۸٪ حاصل می‌شود و زمانی که فرایند تخریب در حضور هر دو عامل کاتالیزگر پروسکایت $\text{LaCoO}_3/\text{CTAC}$ و اکسیدان پتاسیم پرسولفات باشد، تخریب دارو ۶۹٪ حاصل می‌شود. پس می‌توان نتیجه گرفت که کاتالیزگر پروسکایت

جدول ۴ - نتایج آنالیز واریانس مدل بدست آمده برای عملکرد LaCoO_3

	Sum of squares	Df	Mean square	F-value	P-value
Model	۹۷۳۳/۹۵	۱۴	۶۹۴/۵۷	۳۰/۲۶	< ۰/۰۰۰۱
Residual	۲۲۹/۵۴	۱۰	۲۲/۶۵		
Lack of fit	۱۴۸/۶۷	۱۰	۱۴/۸۷	۱۷/۹۴	۰/۲۲
Total	۹۹۵۳/۴۹	۱۴			

$$R^2 = 0.9769, \text{Adj } R^2 = 0.9447, \text{Adequate precision} = 20.192, \text{C.V. \%} = 7.83$$

نمودارهای دو بعدی و سه بعدی تاثیر متقابل دو متغیر بر روی پاسخ مدنظر را نشان می‌دهند و با استفاده از مدل بدست آمده و تغییر همزمان دو متغیر در حالی که سایر متغیرها در نقطه مرکزی ثابت نگه داشته شده‌اند، حاصل می‌شود. این نمودارهای بدست آمده از مدل‌سازی فرایند اکسایش پیشرفته سیپروفلوکساسین بر روی نانوکاتالیزگر LaCoO_3 در شکل ۹ نشان داده شده است. شکل ۹ (الف)، اثر متقابل تغییرات دما و جرم کاتالیزگر پروسکایت بر روی پاسخ فرایند در حالی که متغیر pH در ۷/۵ و جرم پرسولفات ۰/۲۵ گرم ثابت بودند، را نشان می‌دهد. با توجه به شکل بیضوی منحنی‌های دو بعدی، می‌توان نتیجه گرفت که برهمکنش بین متغیرهای دما و جرم کاتالیزگر پروسکایت در فرایند اکسایش پیشرفته آلاینده دارویی سیپروفلوکساسین موثر می‌باشد و بیشینه تخریب آلاینده در دماهای بالا و جرم کاتالیزگر بیشتر، اتفاق می‌افتد.

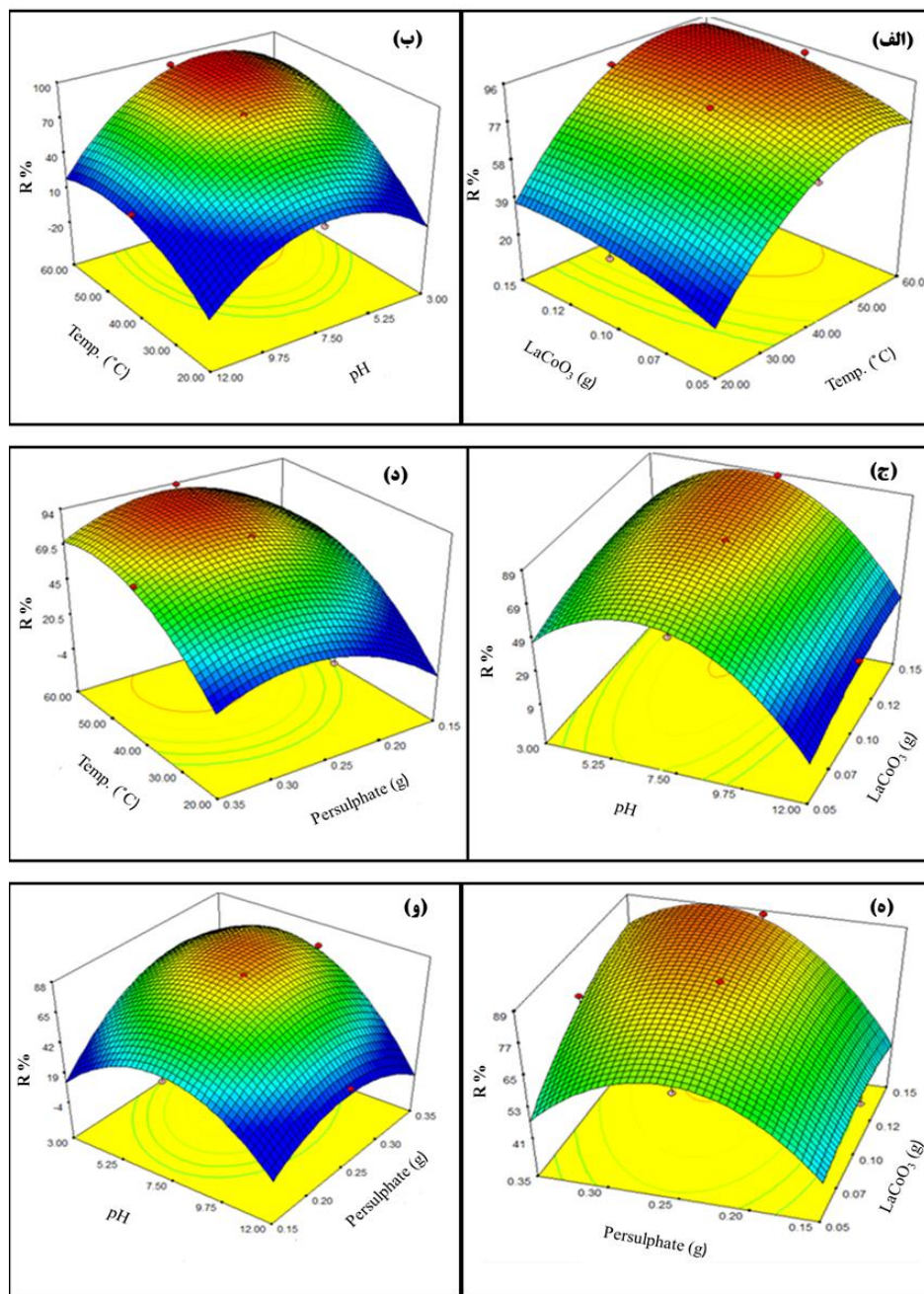
شکل ۹ (ب)، برهم‌کنش متغیرهای pH و دما در مقادیر ثابت جرم کاتالیزگر ۰/۱ و جرم پرسولفات ۰/۲۵ بر راندمان تخریب آلاینده دارویی سیپروفلوکساسین بر روی پروسکایت LaCoO_3 را نشان می‌دهد. مطابق این شکل، با افزایش دما در همه مقادیر pH، حذف آلاینده دارویی سیپروفلوکساسین افزایش می‌یابد. اما این تغییرات برای pH به صورت نمایی است، یعنی با افزایش pH از ۳ به ۷/۵ میزان تخریب سیپروفلوکساسین کمی افزایش می‌یابد، اما در pH های بالاتر میزان تخریب کاهش پیدا می‌یابد. شکل گنبدی منحنی سه بعدی برهمکنش بین این دو متغیر گویای تاثیر کم آن در عملکرد کاتالیزگر می‌باشد.

شکل ۹ (ج)، اثر متقابل متغیرهای pH و جرم کاتالیزگر پروسکایت بر پاسخ فرایند در حالی که دما 40°C و جرم پرسولفات ۰/۲۵ گرم ثابت بود، را نشان می‌دهد. مطابق این شکل، راندمان تخریب آلاینده سیپروفلوکساسین با افزایش pH به صورت نمایی تغییر می‌کند و در مقادیر میانی بهترین راندمان حاصل می‌شود. اما نحوه اثر جرم کاتالیزگر پروسکایت بر درصد تخریب آلاینده دارویی، خطی با شیب مثبت است. شکل ۹ (د)، اثر برهم‌کنش بین متغیرهای دما و جرم پتاسیم پرسولفات بر پاسخ فرایند را نشان می‌دهد. ظاهر گنبدی شکل منحنی سه بعدی و همچنین مدور بودن منحنی دوبعدی گویای بی‌تاثیر بودن برهمکنش این دو متغیر بر راندمان تخریب آلاینده است.

تاثیر برخی متغیرهای عملیاتی مانند دمای فرایند، pH محلول، جرم نانوکاتالیزگر و جرم پتاسیم‌پرسولفات با استفاده از روش سطح پاسخ بررسی شد. آزمایش‌های طراحی شده و نتایج متناظر آنها جدول ۲ نشان داده شده است. تحلیل نتایج طراحی آزمایش با استفاده از نرم افزار Design Expert (Version 7.0.0) انجام شد. یک معادله ریاضی مرتبه دوم برای مدل‌سازی بین متغیرهای عملیاتی انتخابی و پاسخ مدنظر (کدبندی نشده) به دست آمد (معادله ۲).

$$\begin{aligned} \%R = & +83.66 + 13.77(A) - 9.11(B) + 3.98(C) + \\ & 5.16(D) - 2.71(AB) - 0.011(AC) - 0.70(AD) + \\ & 0.28(BC) - 3.22(BD) + 1.75(CD) - 5.37(A^2) - \\ & 10.36(B^2) - 1.43(C^2) - 6.28(D^2) \end{aligned} \quad (2)$$

به منظور اطمینان از معنادار بودن مدل بدست آمده، از تحلیل آماری واریانس (ANOVA) استفاده شد. نتایج حاصل از تحلیل آماری واریانس مدل بدست آمده در جدول ۴ نشان داده شده است. مطابق این نتایج، مقدار بزرگ $f\text{-value}=30.26$ و مقدار $p\text{-value}<0.0001$ به این معنی است که مدل آماری ارائه شده قابل قبول است. پارامتر عدم برازش (Lack of fit)، مقایسه‌ای از خطای باقی مانده و خطای واقعی مدل‌سازی انجام شده است [۳۰]. عدم برازش مدل توسعه داده شده نباید موثر و معنی دار باشد و $p\text{-value}$ آن باید بیشتر از ۰/۰۵ باشد. مطابق نتایج جدول ۴، مقدار $p\text{-value}$ برای این پارامتر در مدل بدست آمده بزرگ‌تر از ۰/۰۵ است، که گویای غیر موثر بودن آن در مدل بدست آمده می‌باشد. مطابق جدول ۴، مقدار R^2 برای مدل ارائه شده برابر ۰/۹۷۶۹ است و می‌توان اینگونه نتیجه گرفت که مدل بدست آمده، نزدیک به ۹۷٪ از تغییرات متغیرهای بررسی شده در تخریب آلاینده دارویی سیپروفلوکساسین را توجیه می‌نماید. ضریب تغییرات مدل بدست آمده (C.V.%) ۷/۸۳ است، که نشان دهنده‌ی مدل‌سازی دقیق و کامل است. کفایت دقت (Adequate precision)، نسبت سیگنال به نویز را اندازه‌گیری می‌کند، که در مدل‌سازی انجام شده این مقدار ۲۰/۱۹۲ نشان دهنده سیگنال کافی است و می‌توان نتیجه گرفت که از مدل بدست آمده می‌توان برای پیش‌بینی در فضای طراحی شده استفاده کرد.

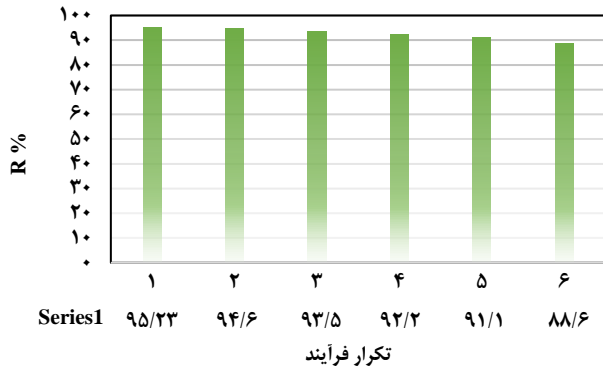


شکل ۹ - نمودارهای دوبعدی و سه بعدی برهمکنش متغیرهای دما، pH، جرم کاتالیزگر و جرم پتاسیم پرسولفات در تخریب آلایندة سیپروفلوکساسین بر روی کاتالیزگر LaCoO_3

شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، هر دو متغیر به صورت نمایی بر راندمان تخریب اثر گذار هستند و ظاهر گنبدی شکل منحنی سه بعدی گویای تاثیر ناچیز برهمکنش دو متغیر بر راندمان حذف است.

به منظور بهینه‌سازی تخریب آلایندة دارویی طی فرایند اکسایش پیشرفته در حضور پتاسیم پرسولفات بر روی نانوکاتالیزگر پروسکایت LaCoO_3 و انتخاب مقادیر بهینه هر یک از متغیرهای انتخابی، از ابزار بهینه‌ساز نرم افزار Design Expert و مدل توسعه داده شده استفاده شد.

شکل ۹ (ه)، تاثیر برهم‌کنش بین متغیرهای جرم کاتالیزگر پروسکایت و جرم پتاسیم پرسولفات بر روی پاسخ فرایند را نشان می‌دهد. ظاهر بیضوی منحنی دوبعدی گویای تاثیر گذار بودن برهمکنش این دو متغیر بر راندمان تخریب آلایندة دارویی است. مطابق این شکل، بیشینه بازده تخریب آلایندة دارویی زمانی حاصل می‌شود که بیشترین مقدار کاتالیزگر و مقادیر میانی جرم پتاسیم پرسولفات استفاده شده باشد. اثر متقابل بین متغیرهای pH و جرم پتاسیم پرسولفات بر راندمان تخریب آلایندة دارویی در شکل ۹ (و) نشان داده



شکل ۱۰ - تکرارپذیری کاتالیزگر LaCoO_3/CA در تخریب آلاینده سیپروفلوکساسین

با برخی فلزات واسطه (LaMO_3 (M: Mn, Fe, Co & Ni) در حضور اکسیدان پتاسیم پرسولفات مورد بررسی قرار گرفت. نانو کاتالیزگرها با روش سل-ژل در حضور دو عامل کمپلکس دهنده‌ی سیتریک اسید و ستیل تری متیل آمونیوم کلرید تهیه شدند. نتایج آنالیزهای مشخصه‌یابی نشان داد پروسکایت LaCoO_3 تهیه شده با روش سل-ژل در حضور سیتریک اسید، با ساختار نانومتری و توزیع یکنواخت عناصر، درجه بلورینی کامل تری داشت. درعین حال، بررسی‌های عملکرد پروسکایت‌های تهیه شده در تخریب سیپروفلوکساسین نشان داد پروسکایت LaCoO_3 عملکرد مطلوب تری در شرایط عملیاتی انتخابی اولیه فرایند اکسایش پیشرفته سیپروفلوکساسین داشت. با استفاده از طراحی آزمایش با روش رویه پاسخ، تاثیر برخی متغیرهای عملیاتی مستقل بر در این فرایند بر روی نانو کاتالیزگر پروسکایت LaCoO_3 بررسی شد. نتایج آنالیز واریانس گویای معنادار بودن مدل‌سازی انجام شده بود. مطابق نتایج این مدل‌سازی، متغیر دما بیشترین تاثیر بر حذف آلاینده سیپروفلوکساسین را داشت و برهمکنش آن با سایر متغیرهای عملیاتی نقش تعیین کننده‌ای در پیشبرد فرایند اکسایش پیشرفته بر روی نانو کاتالیزگر پروسکایت LaCoO_3 را دارا بود. در شرایط عملیاتی بهینه پیش‌بینی شده با این مدل‌سازی (دما $47/77^\circ\text{C}$ ، $\text{pH} = 7/17$ ، جرم کاتالیزگر $0/12$ گرم و جرم پتاسیم پرسولفات $0/28$ گرم) $97/69\%$ آلاینده دارویی سیپروفلوکساسین تخریب و حذف شد. این روش به ما کمک کرد تا با طراحی آزمایش به روش رویه پاسخ تخریب دارو سیپروفلوکساسین را 26% افزایش دهیم.

جدول ۵ - مقادیر بهینه‌شده متغیرهای عملیاتی و پاسخ متناظر آن در مدل‌سازی عملکرد LaCoO_3

شرایط بهینه				درصد تخریب (R%)	
دما ($^\circ\text{C}$)	pH	جرم کاتالیزگر (g)	جرم پتاسیم پرسولفات (g)	پیش‌بینی شده	مشاهده شده
۴۷/۷۷	۷/۱۷	۰/۱۲	۰/۲۸	۹۷/۶۹	۹۵/۲۳

مقادیر متغیرهای عملیاتی بهینه و پاسخ پیش‌بینی شده توسط مدل بدست آمده در جدول ۵ ارائه شده است. مطابق این جدول، مدل توسعه داده شده بالاترین عملکرد کاتالیزگر LaCoO_3 در حذف آلاینده‌ی سیپروفلوکساسین را $97/69\%$ پیش‌بینی کرد. این عملکرد بهینه، در دمای $47/77^\circ\text{C}$ ، $\text{pH} = 7/17$ ، جرم کاتالیزگر $0/12$ گرم و جرم پتاسیم پرسولفات $0/28$ گرم حاصل شده است. به منظور اطمینان از صحت نتیجه‌ی پیش‌بینی شده توسط مدل، عملکرد کاتالیزگر پروسکایت LaCoO_3 در شرایط بهینه پیش‌بینی شده توسط مدل، در آزمایشگاه اندازه‌گیری و نتیجه به دست آمده نیز در جدول ۵ گزارش شد. نتیجه‌ی آزمایشگاهی حاصل بسیار نزدیک به نتیجه‌ی پیش‌بینی شده توسط مدل بود، که این دقت و صحت بالای مدل توسعه داده شده با روش سطح پاسخ برای این فرایند را نشان می‌دهد.

پایداری و قابلیت بازیافت کاتالیزگر LaCoO_3 تهیه شده با روش سل-ژل در حضور سیتریک اسید در فرایند تخریب در حذف آلاینده‌ی سیپروفلوکساسین در شرایط بهینه بدست آمده نیز مورد بررسی قرار گرفت. پس از هر چرخه واکنش 150 دقیقه‌ای، کاتالیزگر از محیط واکنش جدا شده، با مخلوط 50 درصد حجمی آب و اتانول شسته، در دمای 80 درجه سلسیوس خشک و در چرخه واکنش بعدی دوباره استفاده شد. نتایج راندمان تخریب (شکل ۱۰) نشان داد که این کاتالیزگر پایداری عالی از خود نشان داده و می‌توانست تا شش چرخه متوالی بدون از دست دادن قابل توجه فعالیت کاتالیزوری دوباره مورد استفاده قرار گیرد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تخریب و حذف آلاینده دارویی سیپروفلوکساسین با روش اکسایش پیشرفته با استفاده از نانو کاتالیزگرهای لانتان پروسکایت

منابع

- [1] Meena K., Yadav M.D., Short R.A., Cobus G., Ben A., Christopher P., Occurrence of Illicit Drugs in Water and Wastewater and Their Removal During Wastewater Treatment, *Water Research*, 124: 713-727 (2017).

- [2] José A.G.C., Belén E.G., Ana A., José A.S.P., Francisco M.A., [Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends](#), *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **17**(1): 170 (2020).
- [3] Saravanan A., Deivayanai V.C., Senthil K.P., Gayathri R, Hemavathy r.V., Harshana T., Gayathri N., Krishnapandi Alagumalai, [A detailed Review on Advanced Oxidation Process in Treatment of Wastewater: Mechanism, Challenges and Future Outlook](#), *Chemosphere*, **275**: 130104 (2021).
- [4] Devagi K., Beverley D., Glass, Michael Oelgemöller, [Advanced Oxidation Process-Mediated Removal of Pharmaceuticals from Water: A Review](#), *Journal of Environmental Management*, **219**: 189-207 (2018).
- [5] Fatima E.T., Hicham Z., Hanane A., Jamila El Gaayda, Rachid Ait Akbour, Puthiya Veetil Nidheesh, Mohamed Hamdani, [Removal of Organic Pollutants from Wastewater by Advanced Oxidation Processes and its Combination with Membrane Processes](#), *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, **169**: 108631 (2021).
- [6] Fedorak P.M., Hrudey S.E., [The Effects of Phenol and Some Alkyl Phenolics on Batch Anaerobic Methanogenesis](#), *Water Res*, **18**(3): 361 (1984).
- [7] Hongwei L., Yifeng Z., Dongqin H., Xiangliang P., [Application of Iron-Based Materials in Heterogeneous Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: A Review](#), *Chemical Engineering Journal*, **407**: 127191 (2021).
- [8] Yaobin D., Libin F., Xueqin P., Ming L., Chengjun W., Jizhou J., [Copper Catalysts for Radical and Nonradical Persulfate Based Advanced Oxidation Processes: Certainties and Uncertainties](#), *Chemical Engineering Journal*, **427**: 131776 (2022).
- [9] Guoqing Z., Jiao Z., Xiaoqing C., Lukai L., Yinke W., Shu Z., Xinqi L., Jingang Y., Feipeng J., [Iron-Based Catalysts for Persulfate-Based Advanced Oxidation Process: Microstructure, Property and Tailoring](#), *Chemical Engineering Journal*, **421**(2): 127845 (2021).
- [10] Meng-hui Z., Hui D., Liang Z., De-xi W., Di M., [A Review on Fenton Process for Organic Wastewater Treatment Based on Optimization Perspective](#), *Science of The Total Environment*, **670**: 110-121 (2019).
- [11] Xintong P., Yang G., Yuting Z., Bingbing X., Fei Q., [LaCoO₃ Perovskite Oxide Activation of Peroxymonosulfate for Aqueous 2-Phenyl-5-Sulfobenzimidazole Degradation: Effect of Synthetic Method and the Reaction Mechanism](#), *Chem. Eng. J.*, **304**: 897-907 (2016).
- [12] George Z.K., Nezamaddin M., Morteza k.S., Samaneh M., Davoud B., [Sonochemical Degradation of Ciprofloxacin by Hydrogen Peroxide and Persulfate Activated by Ultrasound and Ferrous Ions](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **642**: 128627 (2022).
- [13] Ana L., Camargo P., Ainhua R.C., Gustavo A., Peñuela., [Use of Ultrasound as an Advanced Oxidation Process for the Degradation of Emerging Pollutants in Water](#), *Water*, **12**(4): 1068 (2020).

- [14] Miao J., Sunarso J., Duan X., Zhou W., Wang S., Shao Z., [Nanostructured Co-Mn Containing Perovskites for Degradation of Pollutants: Insight Into the Activity and Stability](#), *Journal of Hazardous Materials*, 01-054 (2018).
- [15] Donatos M., Kleopatra M., Ioannis K., [Perovskite and Spinel Catalysts for Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation of Organic Pollutants in Water and Wastewater Systems](#). *Catalysts*, **10**: 1299 (2020).
- [16] Khan A., Liao Z., Liu Y., Jawad A., Ifthikar J., Chen Z., [Synergistic Degradation of Phenols Using Peroxymonosulfate Activated by CuO-Co₃O₄@MnO₂ Nanocatalyst](#), *J. Hazard. Mater.*, **329**: 262-271 (2017).
- [17] Luyao W., Dan L., Jiapeng Y., Chongqing W., [Metal-Organic Frameworks-Derived Catalysts for Contaminant Degradation in Persulfate-Based Advanced Oxidation Processes](#), *Journal of Cleaner Production*, **375**: 134118 (2022).
- [18] Gong C., Chen F., Yang Q., Luo K., Yao F., Wang S., Wang X., Wu J., Li X., Wang D., Zeng G., [Heterogeneous Activation of Peroxymonosulfate by Fe-Co Layered Doubled Hydroxide for Efficient Catalytic Degradation of Rhodamine B](#), *Chem. Eng. J.*, **321**: 222–232 (2017).
- [19] Jinxin L., Dan Z., Jianyang H., Wencheng M., Kefei L., Menglin L., Rui W., Congqiao P., Qi W., Yuzhe Z., Shaobo Z., [Cobalt Mediated Perovskite as Efficient Fenton-Like Catalysts for the Tetracycline Removal Over a Neutral Condition: The Importance of Superoxide Radical](#), *Chemosphere*, **313**: 137564 (2023).
- [20] Rojas-Cervantes M.L., Castillejos E., [Perovskites as Catalysts in Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment](#). *Catalysts*, **9**(3): 230 (2019).
- [21] Caicai W., Shengwang G., Jianchao Z., Xunfeng X., Mingxin W., Yanna X., [Enhanced Activation of Peroxydisulfate by Strontium Modified BiFeO₃perovskite for Ciprofloxacin Degradation](#), *Journal of Environmental Sciences*, **99**: 249-259 (2021).
- [22] Fei C., Gui-Xiang H., Fu-Bing Y., Qi Y., Yu-Ming Z., Quan-Bao Z., Han-Qing Y., [Catalytic Degradation of Ciprofloxacin by a Visible-Light-Assisted Peroxymonosulfate Activation System: Performance and Mechanism](#), *Water Research*, **173**: 115559 (2020).
- [23] Rao Y.F., Zhang Y., Han F., Guo H., Huang Y., Li R., Qi F., Ma J., [Heterogeneous Activation of Peroxymonosulfate by LaFeO₃ for Diclofenac Degradation: DFT-Assisted Mechanistic Study and Degradation Pathways](#). *Chem. Eng. J.*, **352**: 601-611 (2018).
- [24] Gao P., Tian X., Nie Y., Yang C., Zhou Z., Wang Y., [Promoted Peroxymonosulfate Activation into Singlet Oxygen Over Perovskite for Ofloxacin Degradation by Controlling the Oxygen Defect Concentration](#). *Chem. Eng. J.*, **359**: 828-839 (2019).
- [25] Lin K.Y.A., Chen Y.C., Lin Y.F., [LaMO₃ Perovskites \(M = Co, Cu, Fe and Ni\) as Heterogeneous Catalysts for Activating Peroxymonosulfate in Water](#). *Chem. Eng. Sci.*, **160**: 96-105 (2017).
- [26] Herold C., Ocker M., Ganslmayer M., Gerauer H., Hahn E.G., Schuppan D., [Ciprofloxacin Induces Apoptosis and Inhibits Proliferation of Human Colorectal Carcinoma Cells](#). *Br J Cancer*, **86**: 443-8 (2002).

- [27] Aranha O., Wood D.P., Sarkar F.H., [Ciprofloxacin Mediated Cell Growth Inhibition, S/G2 -M Cell Cycle Arrest, and Apoptosis in a Human Transitional Cell Carcinoma of the Bladder Cell Line](#). *Clin Cancer Res*, **6**: 891-900 (2000).
- [28] Aranha O., Grignon R., Fernandes N., McDonnell T.J., Wood D.P., Sarkar F.H., [Suppression of Human Prostate Cancer Cell Growth by Ciprofloxacin is Associated with Cell Cycle Arrest and Apoptosis](#). *Int J Oncol*, **22**: 787-94 (2003).
- [29] Arya S., Mahajan P., Gupta R., Srivastava R., Tailor N.k., Satapathi S., Radhakrishnan S., Datt R., Gupta V., [A Comprehensive Review on Synthesis and Applications of Single Crystal Perovskite Halides](#), *Progress in Solid State Chemistry*, *j.progsolidstchem*, 100286 (2020).
- [30] Hinkelmann K., Kempthorne O., [Design and Analysis of Experiments, volume 1: Introduction to Experimental Design](#) (Vol. 1). John Wiley & Sons, (2007).