

Фарзанех Саадати¹, Нарджес Керамати¹, Мохсен Мехдипур Гхази²

¹Факультет нанотехнологии, Университет Семнан, Иран;

²Факультет химического, нефтехимического и газодобывающего машиностроения, Университет Семнан, Иран

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТЕТРАЦИКЛИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИОКСИДА ТИТАНА, НАНЕСЕННОГО НА ПРИРОДНЫЙ ЦЕОЛИТ

Тетрациклин (ТЦ) является одним из наиболее часто применяемых антибиотиков. В связи с риском, вызываемым устойчивыми к антибиотикам патогенами, необходимость очистки сточных вод, содержащих ТЦ, является актуальной. В работе представлены результаты фотокаталитического разложения ТЦ в водном растворе с использованием TiO_2 , нанесенного на природный цеолит (клиноптилолит – $\text{Kл-т}_{\text{прир}}$) при УФ-облучении в реакторе периодического действия. Впервые для разработки точной модели для фотокаталитического разложения ТЦ под действием УФ-облучения была использована центральная композитная конструкция, основанная на методе поверхностного отклика для оценки индивидуальных и взаимных влияний нескольких классических параметров как на разложение ТЦ, так и удаление общего органического углерода. Для анализа процесса изучено три важных параметра: рН, концентрация катализатора и концентрация ТЦ; откликом процесса считали степень разложения ТЦ. Результаты экспериментов были адаптированы к моделям квадратичных полиномов. Максимальная степень разложения ($> 77\%$) ТЦ была достигнута при оптимальных условиях проведения процесса (рН – 5,9, концентрация катализатора – $0,30 \text{ г/дм}^3$ и ТЦ – 8 мг/дм^3) при облучении в течение 60 мин. Концентрация общего органического углерода, по которой оценивали минерализацию или степень окисления ТЦ, значительно снижалась в оптимальных условиях, достигая $\sim 54\%$ через четыре часа. Экспериментальные данные согласуются с прогнозируемыми, что указывало на эффективность используемой модели и успешность ее применения для оптимизации условий фотокатализа. Квадратичная модель характеризовалась высоким коэффициентом R^2 (0,980) и высоким F-значением, подтверждая, что модель пригодна для предсказания экспериментальных результатов. Более того, скорректированное значение R^2 очень близко к фактическому, что является еще одним доказательством правильности выбора модели. Начальная концентрация ТЦ и дозировка катализатора – основные факторы, влияющие на фотокаталитическое разложение ТЦ с использованием $\text{TiO}_2/\text{Kл-т}_{\text{прир}}$.

Ключевые слова: минерализация, природный цеолит, тетрациклин, экспериментальная схема.

ВВЕДЕНИЕ

За последние несколько лет антибиотики и их метаболиты были обнаружены в поверх-

* Для листування: narjeskeramati@semnan.ac.ir

ностных, подземных, сточных и питьевых водах на уровнях от нг/л до мкг/дм³ [1, 2]. Известно, что широкое использование антибиотиков необходимо для сохранения здоровья человека, однако приводит к их нежелатель-

14. Guo W.Q., Meng Z.H., Ren N.Q., Zhang Z.P., Cui F.Y. Optimization of key variables for the enhanced production of hydrogen by *Ethanoligenens harbinense* W1 using response surface methodology. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2011. 36, N10. P. 5843–5848.
15. Saadati F., Keramati N., Mehdipour Ghazi M. Synthesis of nanocomposite based on Semnan natural zeolite for photocatalytic degradation of tetracycline under visible light. *Adv. Environ. Technol.* 2016. 2. P. 63–70.
16. Sakkas V.A., Islam Md.A., Stalikas C., Albanis T.A. Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *J. Hazard. Mater.* 2010. 175. P. 33–44.
17. Torrades F., García-Montaño J. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. *Dyes Pigments.* 2014. 100. P. 184–189.
18. Moradi M., Ghanbari F., Manshoury M., Angali K.A. Photocatalytic degradation of azo dye using nano-ZrO₂/UV/Persulfate: Response surface modeling and optimization. *Korean J. Chem. Eng.* 2016. P. 1–8.
19. Davarnejad R., Mohammadi M., Ismail A.F. Petrochemical wastewater treatment by electro-Fenton process using aluminum and iron electrodes: Statistical comparison. *J. Water Process Eng.* 2014. 3. P. 18–25.
20. Chun S.Y., An S.W., Lee S.J., Kim J.T., Chang S.W. Optimization of sulfamethoxazole degradation by TiO₂/hydroxyapatite composite under ultraviolet irradiation using response surface methodology. *Korean J. Chem. Eng.* 2014. 31, N6. P. 994–1001.
21. Ahmed S., Rasul M.G., Martens W.N., Brown R., Hashib M.A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. *Desalination.* 2010. 261. P. 3–18.
22. Royae S.J., Sohrabi M., Jabari Barjesteh P. Performance evaluation of a continuous flow Photo-Impinging Streams Cyclone Reactor for phenol degradation. *Chem. Eng. Res. Desal.* 2012. 90. P. 1923–1929.

Received 02.08.17

Revised 11.12.19

Accepted 27.12.19

Фарзанех Саадати¹, Нарджес Керамати^{1*}, Мохсен Мехдінур Гхазі²

¹Факультет нанотехнології, Університет Семнан, Іран;

²Факультет хімічного, нафтохімічного та газодобувного машинобудування, Університет Семнан, Іран

*narjeskeramati@semnan.ac.ir

ОПТИМІЗАЦІЯ ФОТОКАТАЛІТИЧНОГО РОЗКЛАДУ ТЕТРАЦИКЛІНУ З ВИКОРИСТАННЯМ ДИОКСИДУ ТИТАНУ, НАНЕСЕНОГО НА ПРИРОДНИЙ ЦЕОЛІТ, МЕТОДОМ АНАЛІЗУ НА ПОВЕРХНІ ВІДГУКУ

Тетрациклін (ТЦ) належить до антибіотиків, які звичайно застосовуються. Оскільки існує ризик зумовлений патогенами, резистентними до антибіотиків, необхідність обробки стічної води, що містить тетрациклін, не викликає ніяких запитань. В роботі вивчали фотокаталітичний розклад ТЦ у водному розчині методом ультрафіолетового опромінювання за допомогою TiO₂, нанесеного на природний цеоліт (ПЦ), в реакторі періодичної дії. Вперше при розробці точної моделі фотокаталітичного розкладу ТЦ під дією ультрафіолетового опромінювання було застосовано центральний композиційний план, заснований на методі поверхневого відгуку, для визначення індивідуальних і взаємних впливів кількох класичних параметрів як на розклад ТЦ, так і видалення загального вмісту органічного вуглецю (мінералізацію). Для аналізу процесу вивчали три значущі параметри: рН, концентрації каталізатора і тетрацикліну; відгуком процесу вважали ступінь розкладу тетрацикліну. Результати експериментів фітували моделями квадратичних поліномів. Найбільший ступінь розкладу тетрацикліну (понад 77%) було досягнуто в оптимальних умовах (рН 5,9; концентрації каталізатора 0,30 г/дм³ і тетрацикліну 8 мг/дм³) і тривалості опромінення 60 хв. Профіль мінералізації або окиснення, що визначалось через загальний вміст органічного вуглецю, істотно знижувався в оптимальних умовах, і досягав ~54% після 4 годин. Експериментальні значення узгоджувались з передбачуваними, що вказує на застосовність обраної моделі і успішність її застосування для оптимізації умов фотокаталізу. Квадратична модель характеризується високим значенням коефіцієнта R^2 (0,980) і високим F -значенням. Крім того, скориговане значення R^2 дуже

близьке до фактичного, що є додатковим свідченням правильності модельного фітування. Початкова концентрація ТЦ і дозування каталізатора є основними чинниками, які впливають на фотокаталітичний розклад ТЦ з використанням $\text{TiO}_2/\text{ПЦ}$.

Ключові слова: тетрациклін, експериментальна схема, природний цеоліт, мінералізація.

Farzaneh Saadati¹, Narjes Keramati^{1}, Mohsen Mehdipour Ghazi²*

¹Faculty of Nanotechnology, Semnan University, Semnan, Iran;

²Faculty of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Semnan University, Semnan, Iran

*narjeskeramati@semnan.ac.ir

OPTIMIZATION OF PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF TETRACYCLINE USING TITANIA BASED ON NATURAL ZEOLITE BY RESPONSE SURFACE APPROACH

Tetracycline (TC) is one of the most commonly applied antibiotic and due to the risk posed by antibiotic-resistant pathogens, the need for treating these wastewater is beyond question. Photocatalytic degradation of TC in aqueous solution was studied using TiO_2 based on natural zeolite (clinoptilolite, CP) under UV irradiation in a batch reactor. For the first time, in order to propose an accurate model for the photocatalytic degradation of TC under UV light, central composite design based on response surface methodology was employed to assess the individual and interactive effects of several classic parameters on both TC degradation and TOC removal (mineralization). In order to analyze the process, three significant variables pH, catalyst concentration, and tetracycline concentration and tetracycline degradation as the process response were studied. The results of the experiments were fitted to quadratic polynomial models. A maximum degradation of TC of more than 77% was achieved at the optimum conditions (pH of 5.9, catalyst concentration of $0.30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and TC concentration of $8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) within 60 of irradiation. The mineralization or oxidation profile, represented as the total organic carbon, was decreased significantly during the optimum conditions, achieving value near 54% after 4 h. The experimental values agreed with the predicted ones, indicating suitability of the model employed and the success of model in optimizing the conditions of photocatalysis. The quadratic model had high R_2 coefficient (0.980) and high F -value, confirming that the model was valid to predict the experimental results. Moreover, the adjusted R_2 is very close to the R_2 value as another evidence for goodness of the model fit. Initial TC concentration and catalyst dosage are the major factors affecting the photocatalytic degradation of TC using TiO_2/CP .

Keywords: tetracycline, design of experiment, natural zeolite, mineralization.