

جایگاه های Co-N_3 تک اتمی پایه دار در کربن فعال مشتق از کاغذ باطله برای

جذب هم افزایی و تجزیه کاتالیستی آنتی بیوتیک ها

چکیده

کاتالیست های تک اتمی (SACs)، کاتالیست های هتروژن نوظهور بوده که در طیف وسیعی از کاربردها امیدبخش می باشند. در این مقاله به معرفی ایجاد جایگاه های تک اتمی Co با کوئوردیناسیون Co-N_3 پایه دار منظم بر روی کربن فعال مشتق شده از کاغذ باطله (WPAC) می پردازیم. مساحت سطح ویژه بالا ($535.2\text{m}^2\text{g}^{-1}$) و جایگاه های تکی فعال ظرفیت جذب بالا و عملکرد کاتالیستی مطلوبی به $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ بخشیده اند. حداکثر ظرفیت جذب سولفیسوکسازول (SIZ) بر روی $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ به 274.5 mg g^{-1} و درصد حذف SIZ در سیستم $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}+\text{PS}$ به تقریباً ۹۳٪ در ۱ دقیقه رسیده است. ویژگی های دو عاملی $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ منجر به پیش تغلیظ موثر آلاینده های آلی از محلول های آبی و همچنین اکسیداسیون درجای آن ها از طریق فرآیند اکسایش کاتالیستی شده است. به علاوه، سیستم $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}+\text{PS}$ ، محدوده گسترده عملکرد pH (3-11)، ظرفیت کانی سازی بالا (تقریباً 89.3٪) و قابلیت استفاده مجدد عالی برای تجزیه ی SIZ را نشان داد. مطالعات مکانیسم نشان می دهد که جایگاه های فعال Co-N_3 مسئول تولید افزایشی گونه های فعال اکسیژن از طریق فعال سازی PS بوده و هر دو فرآیند رادیکال و غیر رادیکال به اکسایش SIZ کمک نموده اند. این کار نگرش های زیرکانه ای را در رابطه با انباشت کاغذ باطله و کاربرد SACs برای اصلاح محیط زیست ارائه می کند.

کلمات کلیدی:

آنتی بیوتیک ها - فرآیندهای اکسایش پیشرفته - پرسولفات - کاغذ باطله - کاتالیست تک اتمی

۱. مقدمه

در گذشته آنتی بیوتیک ها به عنوان یک معجزه ی پزشکی شناخته شده بودند که جان میلیون ها انسان را نجات می دادند [1]. با این حال، سوء استفاده از آنتی بیوتیک ها و فرآیندهای ناکارآمد تصفیه پساب منجر به تخلیه مداوم آن ها در محیط های آبی شده است [2]. مواجهه طولانی مدت با آنتی بیوتیک ها محیط زیستگاه میکروبی را تغییر داده و باعث تولید ژن ها و باکتری های مقاوم به آنتی بیوتیک ها [3] شده و در نهایت خطرات بالقوه ای برای محیط زیست و سلامت انسان به همراه دارد [4,5]. تا کنون، فرآیندهای اکسایش پیشرفته (AOPs) به عنوان تکنولوژی روز دنیا برای تصفیه ی پساب آلی پایدار شناخته شده اند [6,7]. به طور مشخص، AOP های مبتنی بر پرسولفات (PS-AOPs) با توجه به تولید کارآمد گونه های اکسیژن فعال (ROS) با پتانسیل اکسایشی بالا از جمله رادیکال های هیدروکسیل ($\bullet\text{OH}$, $E_0 = 2.8 \text{ V}$)، رادیکال سولفات ($\text{SO}_4^{\bullet-}$, $E_0 = 2.5-3.1 \text{ V}$)، رادیکال سوپراکسید ($\text{O}_2^{\bullet-}$, $E_0 = 0.15 \text{ V}$) و اکسیژن منفرد ($^1\text{O}_2$, $E_0 = 2.2 \text{ V}$) باعث نگرانی های روز افزونی شده اند [8,9]. به طور کلی ROS (استرس اکسیداتیو) از طریق فعال سازی PS (پلی استایرن) با استفاده از گرما، فراصوت، نور فرابنفش، یون های فلزات واسطه (TM) و غیره تولید می شود [10]. از میان این روش ها، کاتالیز فلزات واسطه با توجه به کارایی بیشتر، عملکرد ساده تر و مصرف انرژی کمتر، یکی از امیدوار کننده ترین تکنیک ها برای کاربردهای عملی است. با این حال، به طور معمول یون های همگن TM و نانوذرات ناهمگن TM متحمل سمیت بالا و ثبات کم در شرایط اسیدی می باشند. در سال های گذشته، تلاش های روز افزونی جهت توسعه کاتالیست های مقاوم و ارزان TM برای PS-AOPs صورت گرفته است.

کاتالیست های تک اتمی (SAC) با اتم های فلزی نیتروژن کوئوردینانسی جدا شده پراکنده روی پایه های کربنی به دلیل حداکثر بازده استفاده از اتم، ساختارهای الکترونیکی محیطی قابل تنظیم و عملکرد کاتالیستی عالی، توجه زیادی

به کاتالیست های هتروژن به خود جلب کرده اند [11-13]. این موضوع تنها به دلیل نقش کوئوردیناسیون فلز نیتروژن (M-N) در شکل گیری برهم کنش فلز نبوده، بلکه به این دلیل است که بخش های M-N به عنوان مراکز فعال مقاوم برای کاتالیست های هتروژن مطرح شده اند [14,15]. با این حال، ساخت ارزان SACS با جایگاه های فعال پراکنده و وافر یکنواخت در سطح ماتریس کربن، هنوز موضوعی چالش برانگیز می باشد. کاغذ باطله یک ماده ارزان، تجدیدپذیر و قابل دسترس است که مواد اولیه ی اصلی آن سلولز است [۱۶]. تبدیل کاغذ باطله به انرژی یا محصولات قابل استفاده، یک رویکرد سبز و پایدار در راستای پالایش کاغذ باطله می باشد. محققان علاوه بر تولید کاغذ بازیافتی، تلاش هایی را جهت ساخت مواد مشتق شده از کاغذ باطله برای محدوده وسیعی از کاربردها آغاز کرده اند. به عنوان مثال، تانگ و همکاران با استفاده از کاغذ باطله به عنوان یک جاذب متخلخل برای حذف متیلن بلو از محلول های آبی، کربن فعال را تهیه کردند [۱۷]. یانگ و همکاران نانوکربن های مغناطیسی مشتق شده از کاغذ باطله را ایجاد کردند و برای تجزیه کاتالیستی n-بیوتیل لوولینات از فورفوریل الکل، نانوکامپوزیت ها را به کار بردند [۱۸]. بنابراین، کاغذهای باطله را می توان به عنوان مواد اولیه ی قابل دسترس برای ساخت مواد چندعاملی بر پایه ی کربن به کار برد. به خصوص، نانوکربن های مشتق شده از کاغذ باطله می توانند به عنوان بستر مقاوم و ارزان برای مهار کردن نانوذرات TM و همچنین SAC های TM به کار گرفته شوند.

در این مقاله، جایگاه های تک اتمی Co با پایه کوئوردیناسیون Co-N₃ منظم بر روی کربن فعال مشتق شده از کاغذ باطله (WPAC) فراهم شده اند. عدد کوئوردیناسی پایین جایگاه های Co-N₃ می تواند چگالی بار تک اتم های Co را افزایش داده و باعث افزایش فعالیت در PS-AOP ها شود [۱۹]. سطح بزرگ و ساختار تخلخلی وافر Co-N₃/WPAC قرار گیری در معرض جایگاه های فلز تک اتمی برای کاتالیز و همچنین انتقال واکنش دهنده ها از محلول آبی به سطح کاتالیست ها را تسهیل بخشیده است. Co-N₃/WPAC جهت حذف سولفیسوکسازول (SIZ) که یک نمونه از آنتی بیوتیک هاست از طریق آب و فعال سازی PS اعمال شده است. اثرات pH محلول اولیه، مقدار کاتالیست، و غلظت PS بر روی تخریب SIZ در سیستم Co-N₃/WPAC+PS بررسی شده اند. تولید ROS های مختلف در سیستم Co-N₃/WPAC+PS با استفاده از آزمایشات فرونشانی و رزونانس پارامغناطیسی الکترون

(EPR) و مکانیسم های اصولی مورد بررسی قرار گرفته است. این مطالعه باعث تشویق پژوهشگران در حوزه ی تجزیه ی نانوکاتالیست های ارزشمند از پسماندهای جامد و و ارائه یک رویکرد امید بخش جهت پالایش کاربردی پساب شده است.

۲. مواد و روش ها

۲.۱. مواد

پلی اتیلن ایمین (PEI) از شرکت شیمیایی آلفا ایسر (شانگهای، چین) خریداری شد. ۵،۱۰،۱۵،۲۰-تتراکیس (۴-کربوکسی فنیل) کبالت پورفیرین (TCPP-Co) توسط شرکت علم و فناوری جینان هنگا (Jinan Henghua) عرضه شد (جینان، چین). اسید هیدروکلریک (HCl)، هیدروکسید سدیم (NaOH)، متانول (CH_3OH ، MeOH)، ترت بوتانول ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ، TBA)، اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ، EtOH)، اسید فرمیک (HCOOH)، اسید فسفریک (H_3PO_4)، استونیتریل ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ ، ACN)، تری فلورواستیک اسید (CF_3COOH)، تری اتیل آمین ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$)، سولفات سدیم (Na_2SO_4) و پرسولفات پتاسیم ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ، PS) توسط شرکت واکنشگر شیمیایی سینوفارم ارائه شدند (شانگهای، چین). مروپنم ($\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ ، MEM) توسط شرکت واکنشگر شیمیایی تیانجین گوانکفو (تیانجین، چین) ارائه شد. نورفلوکساسین ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$ ، NOR)، بنزوکینون ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ، BQ) و فورفوریل الکل ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ ، FFA) توسط شرکت شیمیایی علاءالدین (شانگهای، چین) به دست آمدند. سفالکسین ($\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ ، CL) توسط شرکت بیوتکنولوژی یوآن شانگهای حاصل شدند (شانگهای، چین). سولفامتوکسازول ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ ، SMX)، سولفیسوکسازول ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ ، SIZ)، 5،5-دی متیل-۱-پیرولین N-اکسید ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ ، DMPO) و ۲،۲،۶،۶-تترا متیل پیریدین ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$ ، TEMP) شرکت صنایع شیمیایی توکیو خریداری شدند (توکیو، ژاپن). هیدروکلراید تتراسایکلین ($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8\cdot\text{HCl}$ ، TCH) و اسید کلرواستیک ($\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) توسط شرکت علمی پکن و J&K عرضه شد (پکن، چین). محلول رزین پرفلورینه نفیون از شرکت بازرگانی سیگما آلد ریچ خریداری شد (شانگهای، چین). مواد شیمیایی فوق دارای درجه تجزیه و تحلیل

بوده و بدون خالص سازی بیشتر و همانطور که خریداری شده استفاده شده اند. آب دیونیزه شده با سیستم آب فوق خالص Milli-Q (18.2 MΩ·cm) تهیه شده است.

۲.۲. آماده سازی Co-N₃/WPAC

کاغذهای باطله (WP) از طریق شستن و خشک کردن پیش عمل آوری و جمع آوری شدند. فرآیندهای ساخت Co-N₃/WPAC در طرح ۱ نشان داده شده است. ابتدا ۱ گرم از کاغذ باطله وزن شده و به یک بالن مخروطی ۲۵۰ میلی لیتری حاوی ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد. سپس ۲٫۵ گرم سدیم هیدروکسید (NaOH) و ۲٫۵ گرم کلرواستیک اسید (ClCH₂COOH) به محلول اضافه شدند. این ترکیب تا دمای ۶۵ درجه سانتیگراد حرارت داده شد و به مدت ۳۰ دقیقه نگهداری گردید و سپس به مدت ۴ ساعت در حمام آب همگن سازی شد. طی فرآیند گرمایی، گروه -COOH بر روی سطح کاغذ باطله (WP) پیوند زده شد. WP-COOH حاصل شسته و صاف شد و در تنور خلاء با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت یک شب خشک گردید. سپس WP-COOH دارای بار منفی در ۱۰۰ میلی لیتر محلول آبی حاوی ۰٫۰۸ گرم PEI و ۰٫۱ گرم TCPP-Co پاشیده شد. برای دستیابی به جذب کامل PEI و TCPP-Co بر روی WPCOOH، ترکیب به مدت ۱۲ ساعت به طور مداوم هم زده شد. سپس ترکیب صاف و خشک شده و متعاقباً در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد با حد گرمایش ۵ درجه سانتیگراد در دقیقه در اتمسفر N₂ به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. سپس با افزایش دما به ۷۰۰ درجه سانتیگراد با همان سرعت حرارت دهی شد و به مدت ۱ ساعت دیگر نگهداری گردید. پس از سرد شدن و رسیدن به دمای اتاق، محصول به مدت ۴ ساعت توسط ۱ مولار اسید سولفوریک (H₂SO₄) در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به عمل آمد و در نهایت با آب دیونیزه چندین بار شسته و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد در فر خلاء خشک شد. جهت مقایسه، WPAC خالص با کلسینه کردن WP-COOH به همین روش تهیه شد.

۲.۳. خصوصیات و روش آزمایشی

این مواد با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، اصلاح انحراف اسکن میدان تاریک TEM با زاویه حلقوی بالا (HAADFSTEM)، انکسار اشعه ایکس (XRD)، ساختار ظریف جذب اشعه ایکس (XAFS)، طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) و غیره مشخص شدند. مشخصات دقیق نمونه ها در متن S1 به تفصیل شرح داده شده است.

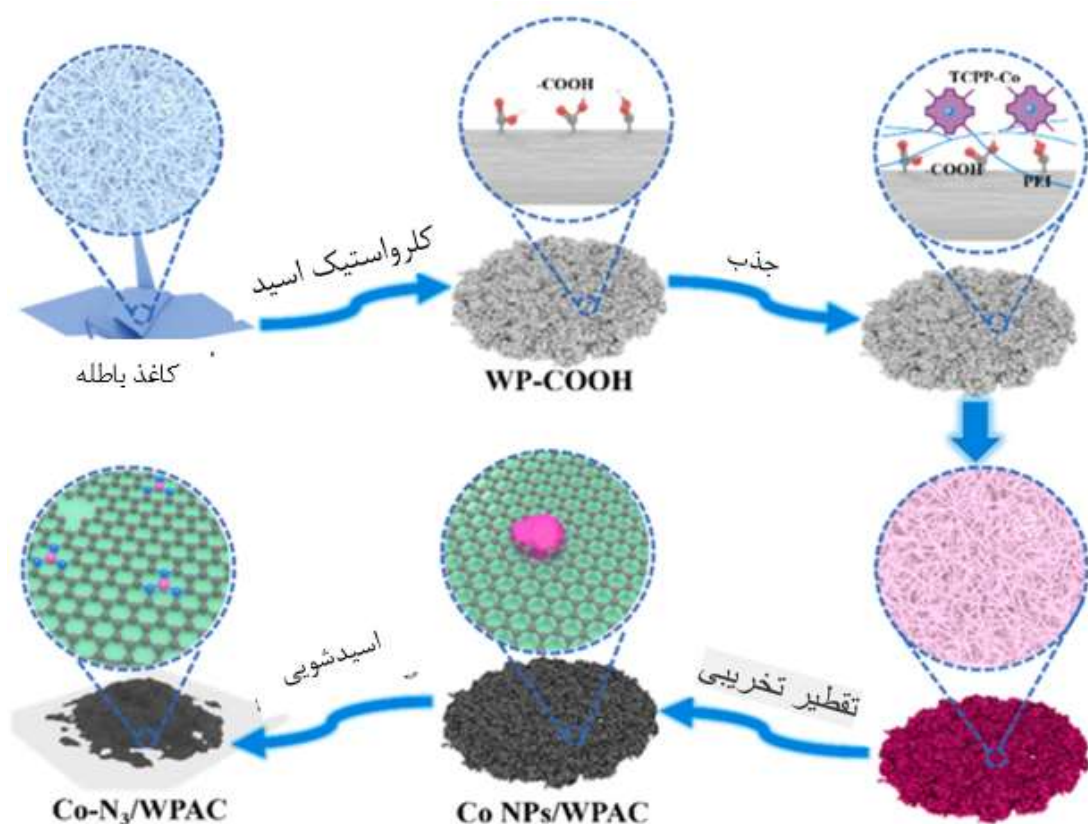
آزمایشات جذب در لوله های پلی اتیلن ۱۰ میلی لیتری مهر و موم شده، حاوی غلظت مطلوب SIZ و Co-N₃/WPAC معلق اجرا شد. pH محلول با استفاده از ۰.۱ مولار سدیم هیدروکسید (NaOH) یا هیدروکلریک اسید (HCl) روی ۶ تنظیم شد. نمونه ها در یک تکان دهنده حمام آب ترموستاتیک با سرعت تکان دادن ۲۰۰ دور در دقیقه در دمای اتاق قرار داده شدند. سپس ۰.۲ میلی لیتر از سوسپانسیون در بازه های زمانی انتخاب شده نمونه برداری شد و از طریق فیلتر غشایی ۰.۲۲ میکرومتر برای جداسازی Co-N₃/WPAC صاف گردید. غلظت SIZ در محلول جدا شده با استفاده از کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (Shimadzu 20AV, HPLC) آنالیز شد. جزئیات سینتیک جذب و همدمای های جذب در متن S2 نشان داده شده است.

تجزیه ی کاتالیستی در سیستم Co-N₃/WPAC+PS در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری در دمای اتاق انجام شد. محلول حاوی ۲۰ میلی گرم در لیتر SIZ و ۰.۲ گرم در لیتر Co-N₃/WPAC به مدت ۳۰ دقیقه برای برقراری تعادل جذب-دفع هم زده شد. pH محلول توسط ۰.۱ مولار هیدروکلریک اسید (HCl) و سدیم هیدروکسید (NaOH) تنظیم شد. سپس، PS تحت هم زدن مداوم برای راه اندازی فرآیند اکسایش کاتالیستی به محلول اضافه شد. در بازه های زمانی مشخص، ۰.۵ میلی لیتر از محلول واکنش کنار گذاشته و بلافاصله از طریق یک فیلتر غشایی ۰.۲۲ میکرومتری صاف شد و سپس با متانول بیش از حد فرونشانی گردید. کاتالیست پس از انجام هر آزمایش توسط فیلتراسیون بازیافت و برای آزمایشات چرخه ای با آب دیونیزه به طور کامل شسته شد.

تجزیه ی آنتی بیوتیک های مختلف (CL و MEM، TCH، SMX، NOR) با استفاده از روش مشابه صورت گرفت. غلظت آنتی بیوتیک ها با استفاده از HPLC مشخص شد (جزئیات در جدول S1 خلاصه شده است). حذف کل کربن آلی (TOC) در ۴۰۰ میلی لیتر از محلول حاوی ۲۰ میلی گرم در لیتر SIZ و ۰,۲ گرم در لیتر Co-N₃/WPAC صورت گرفت. پس از افزودن مقدار معینی از PS برای آغاز فرآیند اکسایش ۹ میلی لیتر از محلول واکنش در بازه های زمانی مورد نیاز نمونه برداری شد. نمونه ها از طریق یک غشای ۰,۲۲ میکرومتری صاف شده و بلافاصله توسط یک آنالایزر TOC تشخیص داده شدند.

۳. بحث و نتیجه گیری

۳.۱. مشخصات ساختاری و مورفولوژیکی



طرح ۱. تصویر شماتیک ساخت Co-N₃/WPAC

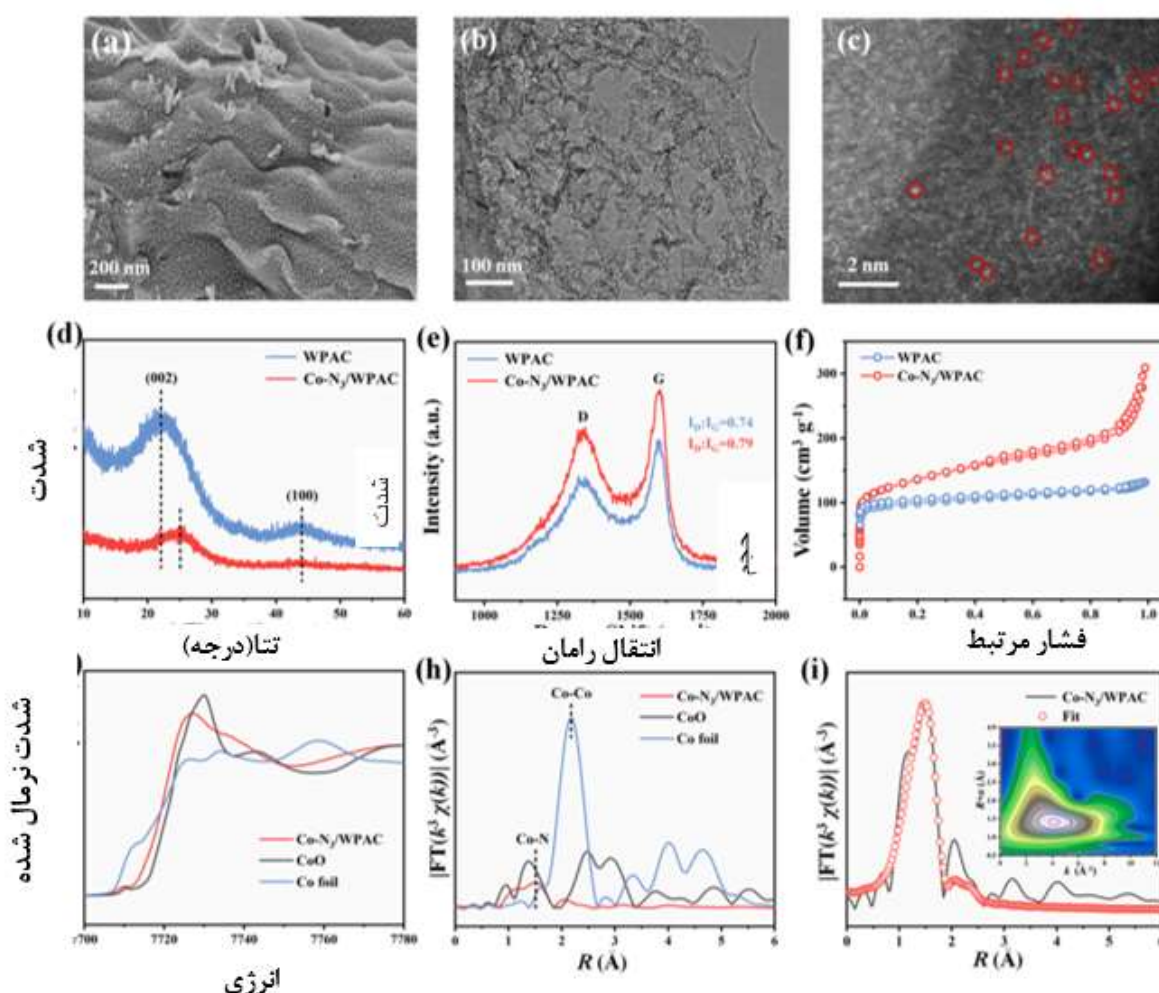
از تصاویر SEM دریافت می شود که سطح WPAC نشان دهنده ی یک سطح زیر با ساختاری شبیه خیار دریایی بر روی سطح خود است. تصویر TEM از Co-N₃/WPAC (شکل 1b) وجود چروک و ریز منفذ ها را در نانوکربن ها نشان داد که برای مواجه با جایگاه های سطح فعال تر جهت کاتالیز سودمند بود. هیچ کدام از ذرات یا خوشه های فلزی از تصویر TEM قابل مشاهده نیستند و این موضوع نشان دهنده ی آن است که گونه های Co ممکن است به صورت اتمی بر روی بستر WPAC لنگر ببندازند. تصویر HAADF-STEM (شکل 1c) از Co-N₃/WPAC به وضوح این را نشان داد که نقاط روشن به صورت متراکم بر روی ماتریس کربن توزیع شده و متناظر با اتم های Co که به صورت اتمی پاشیده شده است. همانطور که در شکل 1d نشان داده شده، الگوهای XRD از WPAC و Co-N₃/WPAC دو پیک انکسار گسترده را به نمایش گذاشته اند که به صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) از کربن های گرافیتی اختصاص داده شده اند [۲۰]. در قیاس با WPAC خالص، پیک انکسار (۰۰۲) از Co-N₃/WPAC به یک زاویه بالاتر با شدت از بین رفته نشان دهنده بلورینگی ضعیف تر و کاهش فضاهای بین لایه ای از ساختار کربن می باشد [۲۱،۲۲]. در ضمن، هیچ پیکی مرتبط با اکسیدهای Co یا Co فلزی را نمی توان در الگوی XRD Co-N₃/WPAC یافت که پراکندگی اتمی گونه Co بر روی بستر WPAC را آشکار نماید.

طیف رامان WPAC و Co-N₃/WPAC در شکل 1e نشان داده شده که در آن پیک های واقع در ۱۳۰۰ و ۱۵۸۰ cm⁻¹ به ترتیب به نوارهای D و G اختصاص یافته اند [۲۰]. نسبت شدت پیک بین نوارهای D و G (I_D/I_G) محاسبه شده برای Co-N₃/WPAC (۰،۷۹) اندکی بزرگتر از مقدار آن برای WPAC (۰،۷۴) بود. این موضوع بر ایجاد نقص بیشتر در شبکه های کربنی که فراهم کننده ی جایگاه های فعال اضافی برای کاتالیست هتروژن است، دلالت دارد. بنابر همدمای جذب - دفع N₂ (شکل 1f)، جذب سریع و بالا N₂ در فشارهای نسبی کم وجود ریز منافذ وافر در Co-N₃/WPAC را نشان داد [۲۳]. در حالی که حلقه های هیستریزیس (حلقه های پسماند) با فشار نسبتاً بالایی ایجاد می شوند، به وجود روزنه های میان اندازه در Co-N₃/WPAC نسبت داده می شوند [۲۰]. اندازه منافذ Co-N₃/WPAC عمدتاً در محدوده ۰- 10 نانومتر قرار داشت (شکل S2)، که ساختار روزنه های میان اندازه آن را تأیید می کند. مساحت سطح

ویژه تئوری برون‌اور-امت-تلا (BET) از $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ به میزان $535.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و بسیار بزرگتر از WPAC ($390.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) محاسبه شد. مساحت سطح ویژه بالا و ریزمنافذ و روزه های میان اندازه وافر شمار زیادی از جایگاه های فعال در دسترس و همچنین کانالهایی برای انتقال جرم فراهم کرده، در نتیجه جذب و فرآیندهای کاتالیستی را در سطح $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ تقویت می کند [۲۰].

از طیف ساختار نزدیک لبه جذب اشعه ایکس (XANES) (شکل 1g)، لبه جذب $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ بین لبه های کاغذ Co و CoO قرار داشت که نشانگر وضعیت ظرفیت جایگاه های تک اتمی Co در $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ بین 0 و $2+$ بوده است. تبدیل فوری k^3 -وزنی منحنی ساختار طریف جذب اشعه ایکس (FTEXAFS) از $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ (شکل h1) یک پیک بزرگ حدود 1.5 \AA را نشان داد که بیانگر شکل گیری کوئوردیناسیون Co-N است [۲۴]. نمودار تبدیل موجک $\text{EXAFS Co-N}_3/\text{WPAC}$ (WT) تنها یک حداکثر شدت در 1.4 \AA (الحاق شکل i1) را نشان می دهد که تشکیل جایگاه های تک اتمی Co-N_x را تایید می کند [۲۵]. علاوه بر این، منحنی $\text{EXAFS Co-N}_3/\text{WPAC}$ در هر دو فضای R (شکل i1) و k (شکل S3) برازش شد و پارامترهای برازش مربوطه در جدول S2 آورده شده است. بهترین نتایج برازش آشکار نمود که اتم های Co به طور میانگین توسط سه اتم N با متوسط طول پیوند 1.9 \AA Co-N هماهنگ شده و تشکیل Co-N_3 در $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ را نشان می دهد. این نتایج به صورت کلی تشکیل موفقیت آمیز جایگاه های Co-N_3 تک اتمی را با استفاده از WPAC ارزان به عنوان پایه نشان داد. بررسی XPS از $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ همزیستی عنصرهای C ، N ، O و Co را آشکار نمود (شکل S4a). همانطور که در شکل S4b نشان داده شده است، طیف های با وضوح بالا $\text{C } 1s$ از WPAC و $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ به سه پیک واهمامیخت شدند، که به ترتیب متناظر با پیوندهای شیمیایی C-C ، C-N/C=N و C=O بودند [۱۸،۲۲]. وجود پیوندهای C-N/C=N در $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ نشان دهنده ورود موفقیت آمیز مواد ناخالص N به شبکه های کربنی است که جایگاه های N وافر برای لنگر انداختن جایگاه های تک اتمی Co را فراهم می کند. طیف $\text{N } 1s$ از $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ به پنج پیک همایخت شده (شکل S4c) که به ترتیب به صورت N پیریدینیک (398.4 eV)، Co-N (399.1 eV)، پیرولیک (400.0 eV)، N ، N گرافیتی (401.2 eV) و N

اکسید شده (405.1 eV) شناخته شدند [۲۰]. وجود پیک Co-N همچنین شکل گیری کوئوردیناسیون Co-N در Co-N₃/WPAC را تایید می کند. در مقایسه با WPAC، محتوای نیتروژن موجود در Co-N₃/WPAC، به ویژه N پیریدینیک و N گرافیتی، ظاهراً افزایش یافته که جایگاه های فعال اضافی را ایجاد نموده و انتقال الکترون برای فرآیند کاتالیستی را تسهیل می بخشد (شکل S4c). علاوه بر این، پیک N پیریدینیک برای Co-N₃/WPAC در مقایسه با WPAC به انرژی اتصال کمتری منتقل شد که نشانگر پیوند تک اتم های Co به صورت عمده با اتم های N پیریدینیک است. دو پیک اصلی متمرکز در 781.3 eV (Co 2p_{3/2}) و 795.9 eV (Co 2p_{1/2}) در طیف Co 2p Co-N₃/WPAC (شکل S4d) وضعیت دو ظرفیتی Co [۲۶،۲۷] را تایید کردند.



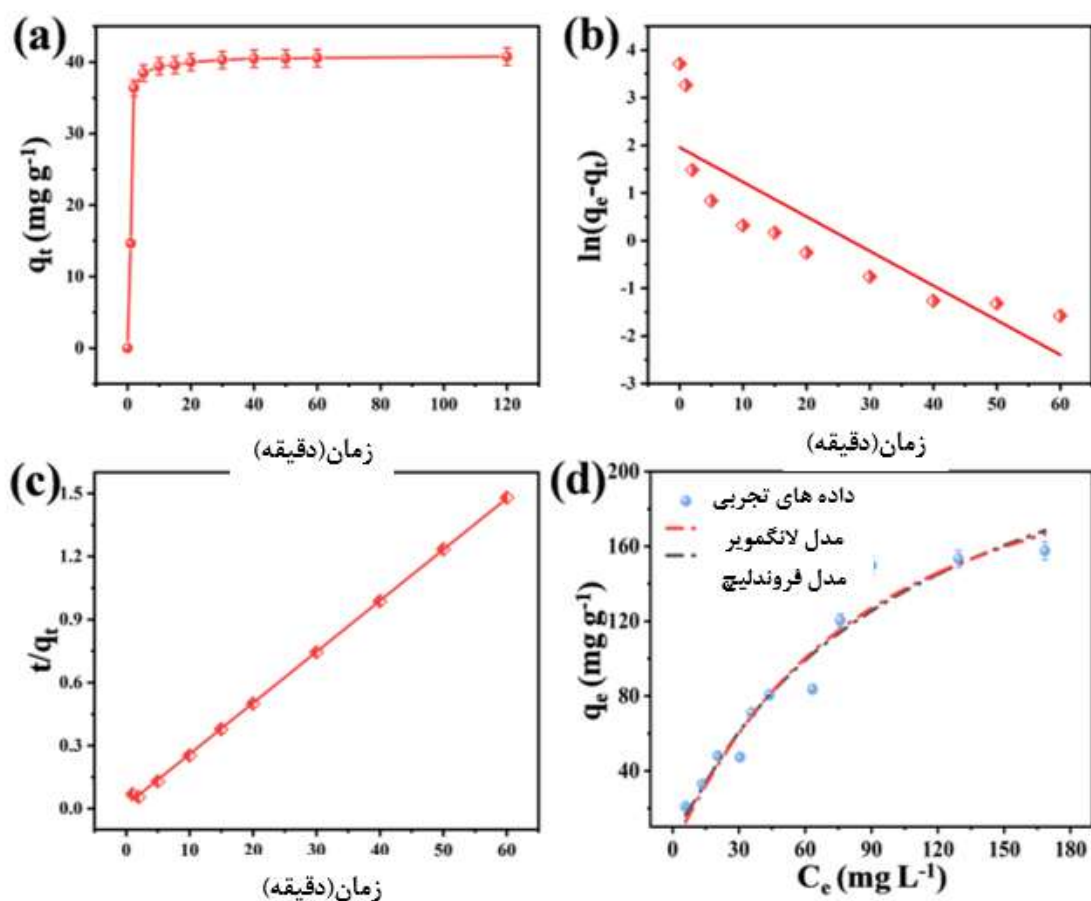
شکل ۱. (a) SEM، (b) TEM و (c) تصاویر HAADF-STEM از Co-N₃/WPAC. (d) الگوهای XRD (e) طیف رامان WPAC و (f) Co-N₃/WPAC هم دماهای دفع جذب N₂ Co (g) (h) EDS و (i) EDS mapping image of Co-N₃/WPAC.

K-edge XANES نرمال شده (h) طیف FT-EXAFS Co-N₃/WPAC، کاغذ CoO و Co. (i) منحنی برازش EXAFS از Co-N₃/WPAC در فضای R و طیف EXAFS تبدیل شده موجک.

۳.۲. عملکرد جذب Co-N₃ / WPAC

فرآیند جذب انتقال مولکول‌ها از فاز گاز/مایع به سطح جاذب جامد را توصیف کرد. سینتیک جذب SIZ بر روی Co-N₃/WPAC جهت درک بهتر فرایند جذب مورد مطالعه قرار گرفته است. همانطور که در شکل a₂ نشان داده شده، جذب SIZ بر روی Co-N₃/WPAC در ۲ دقیقه اول به شدت افزایش یافت و سپس تا زمان رسیدن به تعادل جذب در عرض ۲۰ دقیقه، کاهش یافت. اینگونه سینتیک‌های جذب فوق سریع وجود جایگاه‌های جذب فراوان و در دسترس را روی سطح Co-N₃/WPAC معرفی نموده است. سینتیک‌های جذب توسط مدل سینتیکی شبه مرتبه اول (شکل b₂) و شبه مرتبه دوم (شکل c₂) برازش شده و پارامترهای سینتیکی مربوطه و ضرایب همبستگی در جدول S3 خلاصه شده اند. ضریب همبستگی بسیار بالاتر ($R^2 = 0.9995$) برازش کامل داده‌های تجربی توسط مدل شبه مرتبه دوم را اعلان داشت.

همدمای جذب در شکل d₂ ترسیم شده است. نتایج آزمایش نشان داد که ظرفیت جذب تعادلی (q_e) با افزایش غلظت تعادل SIZ افزایش یافته و در نهایت به میزان حداکثر رسیده است. مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ جهت برازش همدمای جذب به کار گرفته شدند و پارامترهای برازش متناظر در جدول S4 آمده است. مدل لانگمویر همدمای جذب را بهتر توصیف می‌کند که نشانگر جذب SIZ روی CoN₃/WPAC تک لایه و برگشت پذیر است. حداکثر ظرفیت جذب Co-N₃/WPAC (q_{max}) نسبت به SIZ 274.5 mg g⁻¹ است که نشانگر عملکرد جذب بسیار خوب Co-N₃/WPAC به دلیل سطح ویژه و ساختار متخلخل آن باشد.



شکل ۲. (a). سینتیک های جذب SIZ بر $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ و نمودارهای برازش مربوطه از (b). مدل شبه مرتبه اول و (c). مدل شبه مرتبه دوم (d). ایزوترم جذب SIZ بر $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ و منحنی های برازش (شرایط آزمایشی: $\text{pH } 6$, $[\text{SIZ}] = 10\text{-}200$ میلی گرم در لیتر، [کاتالیست ها] = 0.2 گرم در لیتر).

ویژگی جذب بالا می تواند منجر به پیش تغلیظ SIZ نزدیک به مراکز فعال $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ شود. بنابراین تجزیه ی کاتالیستی SIZ توسط ROS تولید شده ی درجا بر روی سطح $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ را تسهیل می بخشد.

۳.۳. عملکرد کاتالیستی $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ برای فعال سازی PS

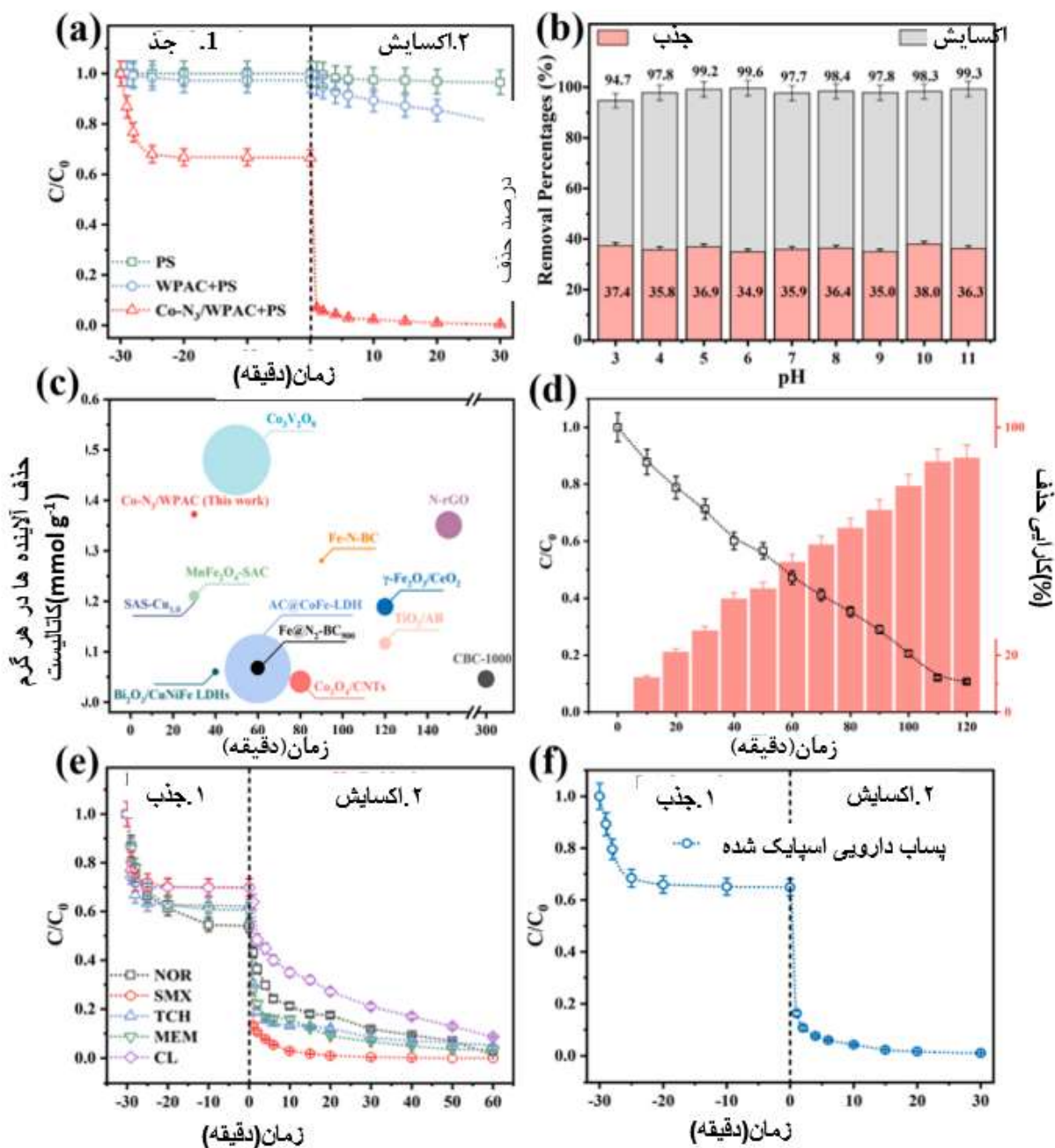
عملکرد کاتالیستی $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ برای فعال سازی PS به صورت سیستماتیک از طریق استفاده از SIZ به عنوان یک مدل آنتی بیوتیک مورد بررسی واقع شد. شکل 3a تجزیه ی SIZ را در سیستم های PS, WPAC+PS و Co-

N₃/WPAC+PS تحت شرایط آزمایشی مشابه، نشان می دهد. درصد حذف SIZ به واسطه ی جذب از طریق WPAC و Co-N₃/WPAC به ترتیب 2.7% و 33.4% بود که مهر تاییدی بر عملکرد جذب تقویت یافته ی Co-N₃/WPAC می باشد. فرآیند اکسایش کاتالیستی با افزودن PS به محلول واکنشی شروع به عمل کرد. درصد حذف SIZ در سیستم WPAC+PS طی ۳۰ دقیقه به 20.2% رسید که نشانگر فعالیت کاتالیستی ضعیف WPAC در راستای فعال سازی PS است. در حالی که بازده حذف به صورت چشمگیری در سیستم Co-N₃/WPAC+PS به مقدار 93% در ۱ دقیقه و 99.6% در ۳۰ دقیقه افزایش یافت. این نکته قابل توجه می باشد که PS به تنهایی در تجزیه ی SIZ کارآمد نبوده و توانست تنها 3% از SIZ را طی ۳۰ دقیقه تجزیه نماید. بر اساس این نتایج مشخص می شود که جایگاه های منفرد Co در فعالیت کاتالیستی تقویت یافته برای فعال سازی PS مشارکت داشته اند. علاوه بر این، اتم های دوپه شده ی نیتروژن در WPAC همچنین ممکن است در فعال سازی هتروژن PS نقش داشته باشند [۲۳]. مدل سینتیکی شبه مرتبه اول جهت برازش سینتیک های تجزیه ی SIZ در سیستم های مختلف به کار گرفته شد (متن S3، شکل S5) و ثابت سرعت جنبشی مربوطه (k) در جدول S5 فهرست بندی شده است. همانطور که انتظار می رفت، مقدار k (۰,۱۶) دقیقه) برای سیستم Co-N₃/WPAC+PS حدود ۱۶ برابر بیشتر از مقدار آن برای سیستم WPAC+PS بود که مهر تاییدی بر عملکرد تقویت یافته ی کاتالیست Co-N₃/WPAC می باشد.

تأثیر pH محلول اولیه بر حذف SIZ در سیستم Co-N₃/WPAC+PS بررسی شد (شکل S۳b). دریافت شد که درصد جذب SIZ بر Co-N₃/WPAC در سراسر محدوده PH آزمایش شده (pH 3-11) تقریباً بدون تغییر است (۳۵٪ - ۳۸٪). این مساله نشان می دهد که فرآیند جذب به واسطه ی اثر آبریز و برهم کنش های π - π میان حلقه بنزن SIZ و کربن های 2^{sp} از Co-N₃/WPAC صورت می گیرد [۲۰]. فرآیند اکسایش کاتالیستی برای تجزیه ی SIZ در محدوده وسیعی از pH محلول (3-11) با درصد تجزیه ی SIZ که بیشتر از ۹۴ درصد است، موثر شناخته شد. در ضمن، یون های Co-N₃ که از سیستم Co-N₃/WPAC+PS فروشویی می شوند توسط طیف سنجی جرمی پلاسما جفت شده القایی (ICP-MS) تحت نظارت واقع شدند. همانطور که در شکل S6 نشان داده شده، غلظت یون های Co در سیستم Co-N₃/WPAC+PS در محدوده PH آزمایش شده پایین تر از ۰,۰۵ میلی گرم در لیتر بودند که نشانگر مقاومت بالا

و فعالیت کاتالیستی کاتالیست $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ می باشد. دوزهای PS و $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ به ترتیب به میزان ۰,۵ گرم در لیتر و ۰,۲ گرم در لیتر بهینه سازی شدند (شکل S7).

در قیاس با جایگاه تک اتمی Cu که به تازگی گزارش شده (SASCu) [۲۹]، فریت منگنز (MnFe_2O_4) بر پایه ی کربن فعال مشتق از لجن ($\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-SAC}$) [۳۰]، $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [۳۱]، هیدروکسیدهای دوگانه ی لایه ای $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CuNiFe}$ (LDH) [۳۲]، کربن فعال با اندود ($\text{CoFe LDH (AC@CoFe-LDH)}$) [۳۳]، بیوچار هم آلائیده Fe, N (Fe-N-BC) [۳۴]، اکسید گرافن کاهش یافته دوپ شده با نیتروژن (N-rGO) [۳۵]، $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ [۳۶]، TiO_2 دوپ شده با دوده ی استیلنی (TiO_2/AB) [۳۷]، کامپوزیت های آهن صفر ظرفیتی با مقیاس نانو بیوچار تحت بار دوپ شده با نیتروژن ($\text{Fe@N}_2\text{-BC}_{900}$) [۳۸]، $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ [۳۹]، بیوچار مشتق شده از سلولز -CBC (1000 [۴۰] (شکل c۳ و جدول S6)، $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ عملکرد کاتالیستی بسیار خوبی را با توجه به کارایی حذف نرمال شده مورد قبول، حذف سریع آلاینده ها و مصرف کم PS در فعال سازی PS ارائه نمود. علاوه بر این، درصد حذف TOC بالا (۸۹,۳٪) نشانگر قابلیت اکسایش و کانی سازی عالی سیستم $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}+\text{PS}$ جهت تجزیه SIZ به CO_2 و H_2O می باشد (شکل d۳). قابلیت استفاده مجدد و ثبات کاتالیست برای کاربرد عملی آن یک مورد حیاتی بود. همانطور که در شکل S8 به تصویر کشیده شده، درصد حذف SIZ برای پنج چرخه متوالی بزرگتر از ۹۵ درصد بود که نشانگر پایداری عالی و قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ می باشد.



شکل ۳. (a) تجزیه ی PS در سیستم های PS، WPAC+PS و Co-N₃/WPAC+PS. تاثیر pH محلول اولیه بر حذف SIZ در سیستم Co-N₃/WPAC+PS. (b) مقایسه Co-N₃/WPAC با کاتالیست هایی که به تازگی برای تجزیه ی آلاینده های آلی از طریق فعال سازی PS گزارش شده (قطر توپ نشان دهنده نسبت PS به آلاینده است). (c) حذف TOC در سیستم Co-N₃/WPAC+PS (شرایط آزمایشی: pH 6، [SIZ] = ۲۰ میلی گرم در لیتر، [NOR] شده ی SMX در سیستم Co-N₃/WPAC+PS) تجزیه انواع آنتی بیوتیک ها و (d) پساب دارویی اسپایک شده ی SMX در سیستم Co-N₃/WPAC+PS. (e) مقایسه Co-N₃/WPAC با کاتالیست هایی که به تازگی برای تجزیه ی آلاینده های آلی از طریق فعال سازی PS گزارش شده (قطر توپ نشان دهنده نسبت PS به آلاینده است). (f) حذف TOC در سیستم Co-N₃/WPAC+PS (شرایط آزمایشی: pH 6، [SIZ] = ۲۰ میلی گرم در لیتر، [NOR] شده ی SMX در سیستم Co-N₃/WPAC+PS) تجزیه انواع آنتی بیوتیک ها و (g) پساب دارویی اسپایک شده ی SMX در سیستم Co-N₃/WPAC+PS.

[PS] = 0.5 گرم در لیتر، $0.2 = [SMX] = [TCH] = [MEM] = [CL]$ میلی گرم در لیتر، [کاتالیست ها] = 0.2 گرم در لیتر،

گرم در لیتر).

Co-N₃/WPAC باز یافت شده توسط XRD و XPS توصیف شدند (شکل S9، شکل S4a)، و عدم تغییر آشکار در ساختار و ترکیب آن پایداری بالای Co-N₃/WPAC را تایید می نماید. علاوه بر SIZ (شکل e^۳)، می توان از طریق ترکیب فرآیندهای جذب و اکسایش کاتالیستی، آنتی بیوتیک های مختلف (NOR، SMX، TCH، MEM و CL) را به صورت موثر در سیستم Co-N₃/WPAC+PS حذف نمود. در ضمن، تجزیه ی SIZ پساب دارویی اسپایک شده در سیستم Co-N₃/WPAC+PS نیز مورد بررسی قرار گرفته است (شکل f^۳). نتیجه درصد حذف SIZ را به میزان ۹۹ درصد در سیستم Co-N₃/WPAC+PS نشان می دهد که بیانگر این موضوع است که Co-N₃/WPAC به واسطه ی Co-N₃/WPAC برای حذف آنتی بیوتیک ها از ماتریس پساب واقعی قابل استفاده بود. مجموع این نتایج نشان دهنده ی پتانسیل کاربردی بسیار خوبی از کاتالیست Co-N₃/WPAC جهت تصفیه ی پساب آنتی بیوتیکی می باشد.

۳.۴. شناسایی ROS و مطالعات مکانیسم

آنالیزهای EPR و آزمایشات کوئینچ جهت شناسایی ROS ایجاد شده در سیستم Co-N₃/WPAC+PS اجرا شده اند. MeOH، TBA، BQ و FFA به ترتیب جهت مهار $\bullet OH/SO_4^{\bullet -}$ ، $O_2^{\bullet -}$ و O_2^1 به کار برده شدند [۴۱، ۴۲]. همانطور که در شکل a^۴ و شکل S10 رسم شده، اضافه کردن MeOH یا TBA به طور چشمگیری از تجزیه ی SIZ با درصد حذف کاهشی به ترتیب ۵۹،۳ و ۶۸،۸ درصد جلوگیری کرد. این موضوع میزان اولیه ی $\bullet OH$ و $SO_4^{\bullet -}$ را در اکسایش SIZ مشخص می کند. FFA نیز مانع تجزیه ی SIZ شد که بیانگر این موضوع می باشد که O_2^1 ممکن است در فرآیند اکسایش کاتالیستی مشارکت داشته باشد. با این وجود اعلام شده است که غلظت بالای FFA همچنین ممکن است با $\bullet OH$ و $SO_4^{\bullet -}$ واکنش نشان دهد [۴۳]. به علاوه، اضافه کردن D₂O به سیستم Co-N₃/WPAC+PS جهت افزایش طول عمر O_2^1 تاثیر چشمگیری بر تجزیه ی SIZ نشان نداده است (شکل S11) که بیانگر نقش جزئی

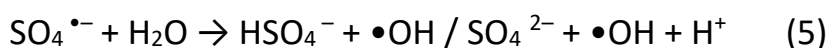
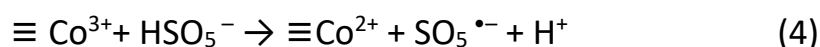
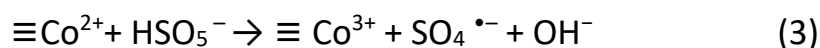
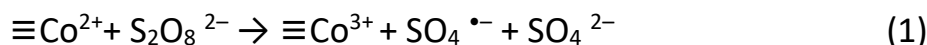
1O_2 در اکسایش SIZ می باشد. حضور BQ به سختی می تواند بر تجزیه ی SIZ تاثیر گذار باشد که بیانگر عدم مسئولیت $O_2^{\bullet-}$ بر اکسایش SIZ است. DMPO و TEMP به عنوان فاکتورهای حبس برای تجزیه و تحلیل EPR در سیستم های مختلف به کار گرفته شدند. در قیاس با سیستم WPAC+PS (شکل ۴b)، سیگنال های DMPO- $\bullet OH$ و $DMPO-SO_4^{\bullet-}$ بسیار قوی تر و برجسته تری در سیستم Co-N₃/WPAC+PS یافت شدند که نشانگر تولید موثر گونه های رادیکال از طریق فعال سازی PS کاتالیز شده Co-N₃/WPAC می باشند. همانطور که به صورت مشابه در شکل ۴c نشان داده شده، سیگنال های سه گانه قوی تر $TEMP-^1O_2$ در سیستم Co-N₃/WPAC+PS بیشتر از سیستم WPAC+PS مشاهده شده اند که بیانگر این مسئله است که 1O_2 به عنوان یک ROS دیگر به واسطه ی فعال سازی PS و با استفاده از کاتالیست Co-N₃/WPAC تشکیل شده است. سیگنال های واضحی از $DMPO-O_2^{\bullet-}$ را نمی توان در دو سیستم تشخیص داد (شکل S12)، این موضوع تولید $O_2^{\bullet-}$ در فرآیند شبه فنتون را رد می کند. در قیاس با سیستم WPAC+PS، سیگنال های EPR در سیستم Co-N₃/WPAC+PS به صورت چشمگیری قوی تر می باشند که تاییدی بر مشارکت جایگاه های Co-N₃ در افزایش عملکرد کاتالیستی از کاتالیست Co-N₃/WPAC می باشد.

طیف‌سنجی رامان درجا جهت کاوش تکامل مولکول‌های PS طی فرآیند اکسایش کاتالیستی به کار گرفته شد. همانطور که در شکل d۴ نشان داده شده، نوارهایی که در مرکز ۸۱۵ و ۱۰۷۵ سانتی متری قرار گرفته‌اند به ترتیب به حالت ارتعاش کششی S-O و حالت ارتعاش کششی S=O خمشی $S_2O_8^{2-}$ اختصاص یافتند [۴۴]. جالب توجه است که یک پیک جدید ($S_2O_8^{2-*}$) در حدود ۸۳۷ سانتی متر در سیستم $Co-N_3/WPAC+PS$ ظاهر شده که می‌تواند به دلیل

ارتعاش خمشی پیوند O-O تطویل شده در واسطه $\text{Co-N}_3/\text{WPAC-PS}^*$ شبه پایدار باشد [۴۵-۵۰] که بیانگر تشکیل کمپلکس میان PS و کاتالیست $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ می باشد. جایگاه های Co-N_3 با بار مثبت، همچنین جایگاه های نیتروژن (N) گرافیتی میتوانند جایگاه های جذبی باشند که فرآیند انتقال الکترون را برای تجزیه مولکول های PS جهت تولید ROS ارتقا می بخشند. موضوع جالب تر این است که پیک های $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ در سیستم $\text{Co-N}_3/\text{WPAC+PS+SIZ}$ با پدیدار شدن یک پیک جدید در ۹۸۰ سانتی متری برای SO_4^{2-} ناپدید شدند که نشان می دهد PS با حضور SIZ مصرف شده است. بدین ترتیب کمپلکس $\text{Co-N}_3/\text{WPAC-PS}^*$ می تواند به طور موثر با فرآیند انتقال مستقیم الکترون باعث اکسایش SIZ شود که منجر به شکستن پیوند O-O و تجزیه به SO_4^{2-} می شود [۵۱].

انتقال الکترون بین PS و $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ بیشتر توسط اندازه گیری های الکتروشیمیایی بررسی شد. همانطور که در شکل S13 نشان داده شده، نمودار نایکویست طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ در مقایسه با WPAC شعاع قوس کوچکتري داشت که نشانگر مقاومت انتقال بار بین سطحی کمتر $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ برای کاتالیست می باشد. شکل S14 به واکنش فعلی WPAC و $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ را به همراه اضافه کردن PS پرداخته است. واکنش جریان منفی لحظه ای پس از اضافه کردن PS، انتقال سریع الکترون از کاتالیست ها به PS را نشان می دهد. واکنش فعلی $\text{Co-N}_3/\text{WPAC}$ به PS که مشخصا بزرگتر و مقاوم تر است، انتقال الکترون مساعدتری را در سیستم $\text{Co-N}_3/\text{WPAC+PS}$ به نمایش گذاشت که تولید کارآمد ROS از طریق فعال سازی PS را ارتقا بخشید. در نتیجه، تجزیه ی SIZ در سیستم $\text{Co-N}_3/\text{WPAC+PS}$ بر مسیرهای رادیکال و غیر رادیکال تکیه دارد. از یک طرف، PS را می توان به طور موثر توسط جایگاه های تک اتمی Co برای تولید رادیکال SO_4^\bullet فعال کرد (معادله (۱-۳)) [۵۲]. همانطور که در معادلات (۳) و (۴) توضیح داده شده، چرخه های $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ توسط واکنش اکسایش-کاهش HSO_5^- حفظ شدند. متعاقبا طبق معادله (۵)، SO_4^\bullet با واکنش پذیری بالا در محلول می تواند با H_2O واکنش نشان داده و $\bullet\text{OH}$ تولید شود [۵۳]. در ضمن، کمپلکس $[\text{Co-N}_3/\text{WPAC-PS}^*]$ می تواند در اکسایش مستقیم آلاینده ها توسط استخراج الکترون ها از مولکول های SIZ نقش داشته باشد. به این ترتیب، مکانیسم های رادیکال و غیر

رادیکال در سیستم Co-N₃/WPAC+PS درگیر بودند که منجر به تجزیه ی موثر آنتی بیوتیک های مختلف در محلول های آبی می شود.



۴. نتیجه گیری

به صورت خلاصه، کاغذهای باطله به شیوه ای خلاقانه توسط بارگیری جایگاه های تکی Co-N₃ در WPAC به SAC های حامل کربن تبدیل شدند. سطح ویژه بزرگ، ساختاری متخلخل و ناخالصی های Co تک اتمی، کاتالیست Co-N₃/WPAC با ظرفیت جذب بالا و عملکرد کاتالیستی عالی برای فعال سازی PS را فراهم نموده است. همزیستی مکانیسم های رادیکال ($\bullet\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\bullet-}$) و غیر رادیکال (انتقال مستقیم الکترون) در سیستم Co-N₃/WPAC+PS رونمایی شد. تکنیک های همبسته پیش تغلیظ و اکسایش درجای آلاینده های آلی بر روی سطح Co-N₃/WPAC را تقویت نمودند که منجر به تجزیه ی کارآمد و کانی سازی SIZ در سیستم Co-N₃/WPAC+PS می شود. در ضمن، محدوده PH قابل اجرای گسترده، تصفیه ی پایین Co، و قابلیت استفاده مجدد عالی و پایداری، کاتالیست Co-N₃/WPAC با پتانسیل کاربردی عالی برای تصفیه ی جزئی پساب را به همراه داشته است. این مطالعه یک رویکرد جدید و پایدار جهت بازیافت کاغذ باطله و همچنین توسعه SACS برای PS-AOPs را ارائه نموده است.

بیانیه ی همکاری نویسندگان Credit

منگینگ کیان: گزینش داده ها، تحلیل رسمی، نوشتن و ویرایش. میچی لو: روش شناسی، گزینش داده ها، تحلیل رسمی. نجیا یان: روش شناسی، گزینش داده ها، تحلیل رسمی. چائوفا چن: روش شناسی، گزینش داده ها. یوون هو:

روش شناسی، گزینش داده ها. یو لی: روش شناسی، گزینش داده ها. جیانرونک چن: روش شناسی، تحقیق، جذب سرمایه. زی-لین وو: نوشتن - بررسی و ویرایش، نظارت.

تعارض در منافع

نویسندگان اعلام کرده اند که هیچ گونه منافع مالی یا روابط شخصی رقابتی شناخته شده ای نداشته اند که بتواند بر کار گزارش شده در این مقاله تاثیر گذار باشد.

دسترسی داده ها

داده ها در صورت درخواست در دسترس قرار خواهند گرفت.

قدردانی ها

این کار توسط آزمایشگاه کلیدی MOE از منابع و بهینه سازی سیستم های محیطی (NCEPU، چین، KLRE-KF202203) و پروژه کلیدی R&D استان ژجیانگ مورد حمایت قرار گرفته است (شماره C03163۲۰۲۱).

پیوست A. اطلاعات پشتیبانی

اطلاعات تکمیلی مرتبط با این مقاله را می توانید در نسخه آنلاین در doi:10.1016/j.jece.2022.109219 بیابید.

منابع

- [1] G.G. Ying, L.Y. He, A.J. Ying, Q.Q. Zhang, Y.S. Liu, J.L. Zhao, China must reduce its antibiotic use, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 1072–1073.
- [2] P. Kovalakova, L. Cizmas, T.J. McDonald, B. Marsalek, M. Feng, V.K. Sharma, Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: a review, *Chemosphere* 251 (2020), 126351.
- [3] F. Chen, X.-L. Wu, L. Yang, C. Chen, H. Lin, J. Chen, Efficient degradation and mineralization of antibiotics via heterogeneous activation of peroxymonosulfate by using graphene supported single-atom Cu catalyst, *Chem. Eng. J.* 394 (2020), 124904.
- [4] U. Hofer, The cost of antimicrobial resistance, *Nat. Rev. Microbiol.* 17 (2019) 3.

- [5] L.-W. Yang, L.-H. She, Z.-H. Xie, Y.-L. He, X.-Y. Tian, C.-L. Zhao, Y.-Q. Guo, C. Hai, C.-S. He, B. Lai, Boosting activation of peracetic acid by Co@mZVI for efficient degradation of sulfamethoxazole: Interesting two-phase generation of reactive oxidized species, *Chem. Eng. J.* 448 (2022), 137667.
- [6] Z. Wang, E. Almatrafi, H. Wang, H. Qin, W. Wang, L. Du, S. Chen, G. Zeng, P. Xu, Cobalt single atoms anchored on oxygen-doped tubular carbon nitride for efficient peroxymonosulfate activation: simultaneous coordination structure and morphology modulation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 134 (2022), e202202338.
- [7] Y. Lu, Y. Cai, S. Zhang, L. Zhuang, B. Hu, S. Wang, J. Chen, X. Wang, Application of biochar-based photocatalysts for adsorption-(photo)degradation/reduction of environmental contaminants: mechanism, challenges and perspective, *Biochar* 4 (2022) 45.
- [8] C. Guo, C. Chen, J. Lu, D. Fu, C.Z. Yuan, X.L. Wu, K.N. Hui, J. Chen, Stable and recyclable Fe₃C@CN catalyst supported on carbon felt for efficient activation of peroxymonosulfate, *J. Colloid Interf. Sci.* 599 (2021) 219–226.
- [9] J. Lu, C. Chen, M. Qian, P. Xiao, P. Ge, C. Shen, X.L. Wu, J. Chen, Hollowstructured amorphous prussian blue decorated on graphitic carbon nitride for photo-assisted activation of peroxymonosulfate, *J. Colloid Interf. Sci.* 603 (2021) 856–863.
- [10] Y. Liu, Z. Liu, Y. Wang, Y. Yin, J. Pan, J. Zhang, Q. Wang, Simultaneous absorption of SO₂ and NO from flue gas using ultrasound/Fe²⁺/heat coactivated persulfate system, *J. Hazard. Mater.* 342 (2018) 326–334.
- [11] N. Jiang, H. Xu, L. Wang, J. Jiang, T. Zhang, Nonradical oxidation of pollutants with single-atom-Fe(III)-activated persulfate: Fe(V) being the possible intermediate oxidant, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 14057–14065.
- [12] L. Wang, J. Zhang, L. Zheng, J. Yang, Y. Li, X. Wan, X. Liu, X. Zhang, R. Yu, J. Shui, Carbon black-supported FM–N–C (FM = Fe, Co, and Ni) single-atom catalysts synthesized by the self-catalysis of oxygen-coordinated ferrous metal atoms, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 13166–13172.
- [13] H. Xu, H. Jia, H. Li, J. Liu, X. Gao, J. Zhang, M. Liu, D. Sun, S. Chou, F. Fang, R. Wu, Dual carbon-hosted Co–N₃ enabling unusual reaction pathway for efficient oxygen reduction reaction, *Appl. Catal. B-Environ.* 297 (2021), 120390.
- [14] T. Yang, S. Fan, Y. Li, Q. Zhou, Fe–N/C single-atom catalysts with high density of Fe–N_x sites toward peroxymonosulfate activation for high-efficient oxidation of bisphenol A: electron-transfer mechanism, *Chem. Eng. J.* 419 (2021), 129590.
- [15] X. Liu, G. Verma, Z. Chen, B. Hu, Q. Huang, H. Yang, S. Ma, X. Wang, Metal-organic framework nanocrystal-derived hollow porous materials: synthetic strategies and emerging applications, *Innovation* 3 (2022), 100281.
- [16] X. Yue, T. Zhang, D. Yang, F. Qiu, Z. Li, Hybrid aerogels derived from banana peel and waste paper for efficient oil absorption and emulsion separation, *J. Clean. Prod.* 199 (2018) 411–419.
- [17] X. Tang, G. Ran, J. Li, Z. Zhang, C. Xiang, Extremely efficient and rapidly adsorb methylene blue using porous adsorbent prepared from waste paper: kinetics and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* 402 (2021), 123579.
- [18] J. Yang, Z. Ao, H. Wu, S. Zhang, C. Chi, C. Hou, L. Qian, Waste paper-derived magnetic carbon composite: a novel eco-friendly solid acid for the synthesis of nbutyl levulinate from furfuryl alcohol, *Renew. Energy* 146 (2020) 477–483.
- [19] X. Liang, D. Wang, Z. Zhao, T. Li, Z. Chen, Y. Gao, C. Hu, Engineering the lowcoordinated single cobalt atom to boost persulfate activation for enhanced organic pollutant oxidation, *Appl. Catal. B-Environ.* 303 (2022), 120877.
- [20] P. Xiao, P. Wang, H. Li, Q. Li, Y. Shi, X.L. Wu, H. Lin, J. Chen, X. Wang, New insights into bisphenols removal by nitrogen-rich nanocarbons: synergistic effect between adsorption and oxidative degradation, *J. Hazard. Mater.* 345 (2018) 123–130.
- [21] Y. Li, L. Mu, Y.-S. Hu, H. Li, L. Chen, X. Huang, Pitch-derived amorphous carbon as high performance anode for sodium-ion batteries, *Energy Storage Mater.* 2 (2016) 139–145.

- [22] H. Zhang, L. Lyu, Q. Fang, C. Hu, S. Zhan, T. Li, Cation- π structure inducing efficient peroxymonosulfate activation for pollutant degradation over atomically dispersed cobalt bonding graphene-like nanospheres, *Appl. Catal. B-Environ.* 286 (2021), 119912.
- [23] W. Tian, H. Sun, X. Duan, H. Zhang, Y. Ren, S. Wang, Biomass-derived functional porous carbons for adsorption and catalytic degradation of binary micropollutants in water, *J. Hazard. Mater.* 389 (2020), 121881.
- [24] X. Zhao, X. Li, Z. Zhu, W. Hu, H. Zhang, J. Xu, X. Hu, Y. Zhou, M. Xu, H. Zhang, G. Hu, Single-atom Co embedded in BCN matrix to achieve 100 % conversion of peroxymonosulfate into singlet oxygen, *Appl. Catal. B-Environ.* 300 (2022), 120759.
- [25] H. Jing, Z. Zhao, J. Zhang, C. Zhu, W. Liu, N. Li, C. Hao, Y. Shi, D. Wang, Atomic evolution of metal-organic frameworks into Co-N₃ coupling vacancies by cooperative cascade protection strategy for promoting triiodide reduction, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 6147–6156.
- [26] J. Li, S. Zhao, L. Zhang, S.P. Jiang, S.Z. Yang, S. Wang, H. Sun, B. Johannessen, S. Liu, Cobalt single atoms embedded in nitrogen-doped graphene for selective oxidation of benzyl alcohol by activated peroxymonosulfate, *Small* 17 (2021), e2004579.
- [27] K. Shah, R. Dai, M. Mateen, Z. Hassan, Z. Zhuang, C. Liu, M. Israr, W.C. Cheong, B. Hu, R. Tu, Cobalt single atom incorporated in ruthenium oxide sphere: a robust bifunctional electrocatalyst for HER and OER, *Angew. Chem.* 134 (2022), e202114951.
- [28] C. Zhou, H. Zhou, Y. Yuan, J. Peng, G. Yao, P. Zhou, B. Lai, Coupling adsorption and in-situ Fenton-like oxidation by waste leather-derived materials in continuous flow mode towards sustainable removal of trace antibiotics, *Chem. Eng. J.* 420 (2021), 130370.
- [29] J. Liu, H. He, Z. Shen, H.H. Wang, W. Li, Photoassisted highly efficient activation of persulfate over a single-atom Cu catalyst for tetracycline degradation: process and mechanism, *J. Hazard. Mater.* 429 (2022), 128398.
- [30] Y. Li, Z. Yang, H. Zhang, X. Tong, J. Feng, Fabrication of sewage sludge-derived magnetic nanocomposites as heterogeneous catalyst for persulfate activation of Orange G degradation, *Colloid Surf. A* 529 (2017) 856–863.
- [31] C. Xu, G. Yang, J. Li, S. Zhang, Y. Fang, F. Peng, S. Zhang, R. Qiu, Efficient purification of tetracycline wastewater by activated persulfate with heterogeneous Co-V bimetallic oxides, *J. Colloid Interf. Sci.* 619 (2022) 188–197.
- [32] H. Zhang, L.C. Nengzi, Z. Wang, X. Zhang, B. Li, X. Cheng, Construction of Bi₂O₃/CuNiFe LDHs composite and its enhanced photocatalytic degradation of lomefloxacin with persulfate under simulated sunlight, *J. Hazard. Mater.* 383 (2020), 121236.
- [33] Q. Ma, L.-c Nengzi, B. Li, Z. Wang, L. Liu, X. Cheng, Heterogeneously catalyzed persulfate with activated carbon coated with CoFe layered double hydroxide (AC@CoFe-LDH) for the degradation of lomefloxacin, *Sep. Purif. Technol.* 235 (2020), 116204.
- [34] X. Li, Y. Jia, M. Zhou, X. Su, J. Sun, High-efficiency degradation of organic pollutants with Fe, N co-doped biochar catalysts via persulfate activation, *J. Hazard. Mater.* 397 (2020), 122764.
- [35] J. Kang, X. Duan, L. Zhou, H. Sun, M.O. Tad'e, S. Wang, Carbocatalytic activation of persulfate for removal of antibiotics in water solutions, *Chem. Eng. J.* 288 (2016) 399–405.
- [36] L. Niu, G. Zhang, G. Xian, Z. Ren, T. Wei, Q. Li, Y. Zhang, Z. Zou, Tetracycline degradation by persulfate activated with magnetic γ -Fe₂O₃/CeO₂ catalyst: performance, activation mechanism and degradation pathway, *Sep. Purif. Technol.* 259 (2021), 118156.
- [37] T. Zhang, Y. Liu, Y. Rao, X. Li, D. Yuan, S. Tang, Q. Zhao, Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ with acetylene black and persulfate for degradation of tetracycline hydrochloride under visible light, *Chem. Eng. J.* 384 (2020), 123350.
- [38] P. Huang, P. Zhang, C. Wang, J. Tang, H. Sun, Enhancement of persulfate activation by Fe-biochar composites: synergism of Fe and N-doped biochar, *Appl. Catal. B-Environ.* 303 (2022), 120926.
- [39] D. Liu, M. Li, X. Li, F. Ren, P. Sun, L. Zhou, Core-shell Zn/Co MOFs derived Co₃O₄/CNTs as an efficient magnetic heterogeneous catalyst for persulfate activation and oxytetracycline degradation, *Chem. Eng. J.* 387 (2020), 124008.

- [40] H. Li, Y. Liu, F. Jiang, X. Bai, H. Li, D. Lang, L. Wang, B. Pan, Persulfate adsorption and activation by carbon structure defects provided new insights into ofloxacin degradation by biochar, *Sci. Total Environ.* 806 (2022), 150968.
- [41] J. Yao, Z. Chen, H. Zhang, N. Gao, Z. Zhang, W. Jiang, New insight into the regulation mechanism of visible light in naproxen degradation via activation of peroxymonosulfate by MOF derived BiFeO₃, *J. Hazard. Mater.* 431 (2022), 128513.
- [42] W. Song, P. Ge, Q. Ke, Y. Sun, F. Chen, H. Wang, Y. Shi, X.L. Wu, H. Lin, J. Chen, C. Shen, Insight into the mechanisms for hexavalent chromium reduction and sulfisoxazole degradation catalyzed by graphitic carbon nitride: The Yin and Yang in the photo-assisted processes, *Chemosphere* 221 (2019) 166–174.
- [43] H. Zhang, Z. Kang, J. Han, P. Wang, J. Fan, G. Sheng, Photothermal nanoconfinement reactor: boosting chemical reactivity with locally high temperature in confined space, *Angew. Chem.* 134 (2022), e202200093.
- [44] Y. Gong, B. Yang, H. Zhang, X. Zhao, A g-C₃N₄/MIL-101(Fe) heterostructure composite for highly efficient BPA degradation with persulfate under visible light irradiation, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 23703–23711.
- [45] H. Lee, H.-J. Lee, J. Jeong, J. Lee, N.-B. Park, C. Lee, Activation of persulfates by carbon nanotubes: oxidation of organic compounds by nonradical mechanism, *Chem. Eng. J.* 266 (2015) 28–33.
- [46] X. Duan, Z. Ao, H. Sun, L. Zhou, G. Wang, S. Wang, Insights into N-doping in singlewalled carbon nanotubes for enhanced activation of superoxides: a mechanistic study, *Chem. Commun.* 51 (2015) 15249–15252.
- [47] C. Guan, J. Jiang, C. Luo, S. Pang, C. Jiang, J. Ma, Y. Jin, J. Li, Transformation of iodide by carbon nanotube activated peroxydisulfate and formation of iodoorganic compounds in the presence of natural organic matter, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 479–487.
- [48] C. Guan, J. Jiang, S. Pang, C. Luo, J. Ma, Y. Zhou, Y. Yang, Oxidation kinetics of bromophenols by nonradical activation of peroxydisulfate in the presence of carbon nanotube and formation of brominated polymeric products, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 10718–10728.
- [49] T. Zhang, W. Li, J.P. Croue, Catalytic ozonation of oxalate with a cerium supported palladium oxide: an efficient degradation not relying on hydroxyl radical oxidation, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 9339–9346.
- [50] T. Zhang, H. Zhu, J.P. Croue, Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable CuFe₂O₄ spinel in water: efficiency, stability, and mechanism, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 2784–2791.
- [51] W. Ren, L. Xiong, X. Yuan, Z. Yu, H. Zhang, X. Duan, S. Wang, Activation of peroxydisulfate on carbon nanotubes: Electron-transfer mechanism, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 14595–14603.
- [52] X. Pan, L. Yan, C. Li, R. Qu, Z. Wang, Degradation of UV-filter benzophenone-3 in aqueous solution using persulfate catalyzed by cobalt ferrite, *Chem. Eng. J.* 326 (2017) 1197–1209.
- [53] M. Izadifard, G. Achari, C.H. Langford, Degradation of sulfolane using activated persulfate with UV and UV-Ozone, *Water Res.* 125 (2017) 325–331.