

Catalytic Degradation of tetracycline in Aqueous Media via LaMnO₃ Nanostructures in Advanced Oxidation Process

Faezeh Farzami ^a, Alireza Fazlali ^{b*}, Meysam Soleymani ^c

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak, Iran

Original Article

Use your device to scan
and read the article online



Citation: Farzami F, Fazlali A, Soleymani M. Catalytic Degradation of tetracycline in Aqueous Media via LaMnO₃ Nanostructures in Advanced Oxidation Process. *Mechanics of Advanced and Smart Materials*. 2024;4(2):350-368

 <https://10.61186/masm.4.2.350>

KEYWORDS

Perovskite,
Peroxymonosulfate,
Tetracycline,
Nano catalyst.

ABSTRACT

Peroxymonosulfate (PMS)-advanced oxidation processes (AOP), based on the formation of highly reactive radicals, are able to degrade many emerging organic environmental contaminants such as tetracycline (TC) in wastewater. In these processes, the presence of a Heterogeneous catalyst such as perovskite (as an advanced material) is required due to its tunable composition in cationic positions and structural stability.

In this research, LaMnO₃ perovskite nanocatalyst was synthesized by sol-gel method via complex agents. The LaMnO₃ nanoparticles were successfully prepared, as proven using different spectroscopic techniques including XRD, FESEM, EDS, BET, XPS and TG/DTG.

The results of XRD and FESEM analysis showed the orthorhombic structure of single-phase and quasi-spherical LaMnO₃ perovskite crystal, where La, Mn and O elements are uniformly distributed on its surface. Also, based on XPS analysis, the atomic ratio of Mn⁴⁺/Mn³⁺ was equal to 0.4. Finally, the performance of LaMnO₃ nanoparticles in degrading tetracycline in water during advanced oxidation process for PMS activation was investigated. It has been shown that the tetracycline pollutant in wastewater can be eliminated by 62.8 and 70.4% at 25 and 50 ppm, respectively. The results show that this method is very useful for the treatment of wastewater containing this dangerous contaminant.

Extended Abstract

1. Introduction

Perovskite materials have emerged as a promising class of catalysts for environmental applications, captivating researchers due to their exceptional stability, structural versatility and remarkable adaptability for diverse catalytic transformations. These unique properties make perovskites ideal candidates for tackling a wide range of environmental challenges, including pollutant degradation, energy conversion and resource recovery [2-8]. Global industrialization and urbanization have led to increased environmental pollution. Tetracycline (TC), a common antibiotic, contributes to this pollution due to its widespread use in medicine and aquaculture [10]. Recent research focuses on combining perovskite catalysts with advanced oxidation processes (AOPs) to remove organic pollutants from wastewater [11]. Among various AOPs, sulfate radical-based AOPs (SR-AOPs) that activate peroxymonosulfate (PMS) have gained popularity due to their advantages over hydroxyl radical-based technologies. The various perovskite-based heterogeneous catalysts have been used in PMS

* Corresponding author. Tel.: +989188614867

E-mail address: fazlali@araku.ac.ir

DOI: <https://10.61186/masm.4.2.350>.

Received: January 06, 2024; Received in revised form: February 18, 2024; Accepted: March 30, 2024.

© Author



activation in organic pollutant degradation process [18-23], for example, perovskite based on LaMnO_3 can be one of the most promising advanced material structures.

LaMnO_3 was synthesized using a modified sol-gel method in activating peroxymonosulfate (PMS) for the degradation of tetracycline (TC) in advanced oxidation processes. This study delves into the synthesis process, characterization, and catalytic performance of LaMnO_3 in this innovative application.

2. Material and methods

2.1. Synthesis of catalyst and characterization

All chemicals were utilized without any purification. All the solutions were prepared using deionized (DI) water. LaMnO_3 were fabricated via a sol-gel method using ethylene glycol and citric acid as complex agent as shown in figure 1 [25]. The crystalline phase of the catalysts was determined by X-ray diffraction (XRD) using a Pert PW 3373 instrument from Philips. Scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was used to examine the surface morphology and elemental composition. Surface textural properties were measured by N_2 adsorption/desorption isotherms. Thermogravimetric-differential scanning calorimetry (TG-DSC) was used to analyze thermal properties. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to investigate the surface chemical state and elemental oxidation state.

2.2. Catalyst experiments

Batch experiments were conducted to evaluate the removal of tetracycline (TC) using cylindrical glass reactors containing 200 mL of TC solution at room temperature. In a typical experiment, a specific amount of catalyst was dispersed into the TC solution and stirred for 20 minutes to establish adsorption-desorption equilibrium. The degradation reaction was then initiated by adding a PMS solution. At predetermined time intervals, samples were withdrawn, filtered through a $0.45 \mu\text{m}$ glass fiber filter, and analyzed using a PerkinElmer UV 1050 UV-Vis spectrophotometer at wavelengths of 270 and 355 nm to determine the TC concentration.

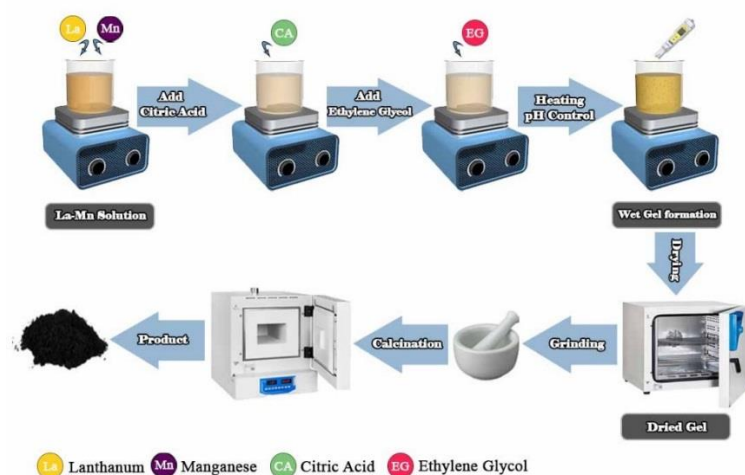


Figure 1. Schematic of the synthesis process of LaMnO_3 catalyst by the modified sol-gel method

3. Results

The X-ray diffraction (XRD) pattern of the LaMnO_3 nano catalyst powder, shown in figure 2, confirms the formation of a well-crystallized single-phase perovskite structure. The observed diffraction peaks at angles of 2° , 32° , 40° , 47° , 52° , 58° , 68° , and 78° are characteristic of the perovskite structure, indicating the absence of impurities.

The full XPS spectrum of this sample is shown in Figure 3a. Distinct peaks are observed at binding energies of 285.01 eV (C 1s), 529.86 eV (O 1s), 834.61 eV (La 3d), and 642.17 eV (Mn 2p), confirming the presence of these elements in the composition. It's important to note that the carbon peak is likely due to contamination introduced during sample preparation for XPS analysis.

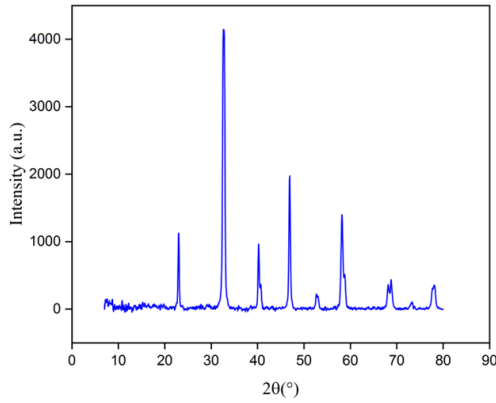


Figure 2. X-ray diffraction (XRD) pattern of LaMnO3 catalyst nanopowder

The percentages of La and Mn in this sample were calculated based on the peak areas in the XPS spectrum and are reported in Table 1. Figure 3b presents the high-resolution XPS spectrum of the manganese (Mn 2p) element. Two prominent peaks are visible at 642.5 eV and 654.2 eV, corresponding to Mn 2p_{1/2} and Mn 2p_{3/2}, respectively. Further analysis revealed four sub-peaks: those at 641.98 eV and 653.83 eV are attributed to Mn³⁺, while those at 643.67 eV and 656.19 eV correspond to Mn⁴⁺. The calculated atomic ratio of Mn⁴⁺/Mn³⁺ is 0.4.

Table 1. Percent of La and Mn elements on the surface of LaMnO3 catalyst in XPS spectrum

Sample	Atomic percent (%)	
	Mn	La
LaMnO3	7.82	6.31

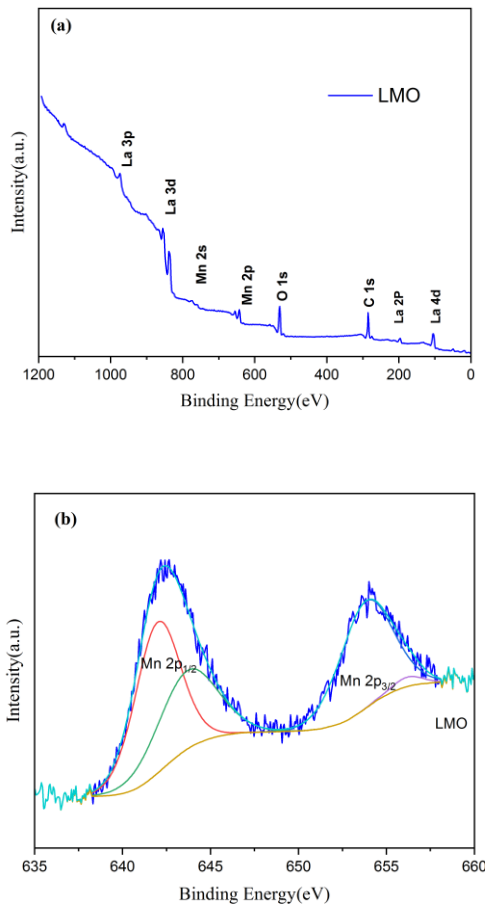


Figure 3. (a) Full XPS spectrum, (b) High-resolution Mn 2p spectrum for LaMnO3 catalyst.

The N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of the synthesized LaMnO₃ perovskite, depicted in figure 4, indicate a specific surface area of 9.72 m²/g, an average pore size of 28.59 nm, and a pore volume of 0.86668 cm³/g.

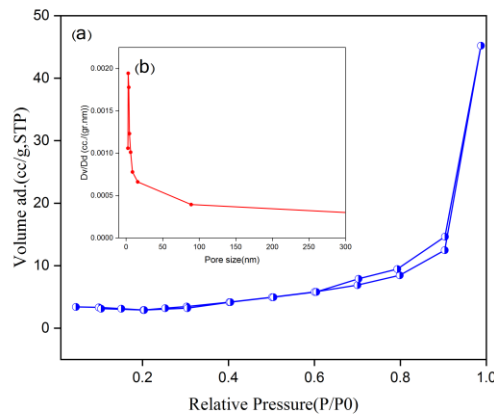


Figure 4. N₂ adsorption and desorption isotherms (b) Pore size distribution of LaMnO₃ catalyst

The study examined the effectiveness of the perovskite catalyst LaMnO₃ in degrading and removing tetracycline in the presence of PMS. The catalytic performance was evaluated at two different tetracycline concentrations (25 ppm and 50 ppm) at room temperature, maintaining a pH of 3.35, 0.1 mM C_{PMS}, and 0.2 g/l of LaMnO₃ catalyst. After 100 minutes, 62.8% and 70.4% of tetracycline was removed and degraded, respectively (as shown in figure 5).

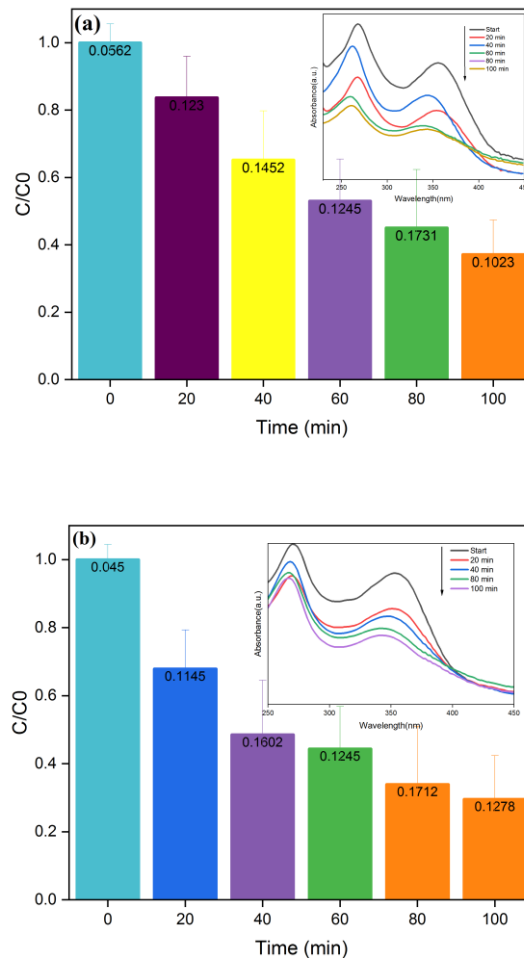


Figure 5. Degradation of tetracycline in the presence of LaMnO₃ catalyst: (a) $C_{TC} = 25$ ppm, (b) $C_{TC} = 50$ ppm

During the catalytic process, tetracycline molecules are adsorbed onto the active sites of the catalyst and then activated. This activation involves efficient charge transfer, resulting in the formation of reactive oxygen species (ROS) (Figure 6). Previous research suggests the potential formation of sulfate and hydroxyl radicals, as well as non-radical pathways like singlet oxygen generation, through the catalytic activation of PMS. These reactive species contribute to the degradation of pollutants, converting them into harmless mineral compounds.

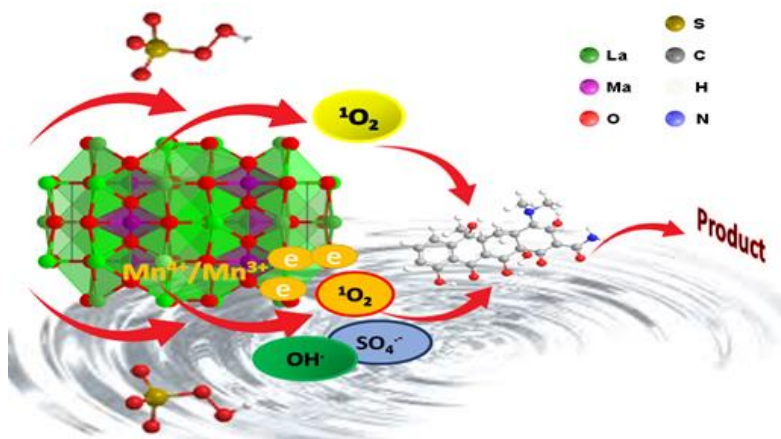


Figure 6. Schematic of the mechanism of tetracycline pollutant degradation in the presence of LaMnO₃ catalyst using PMS activation in advanced oxidation processes.

4. Conclusions

The study demonstrates the effectiveness of the LaMnO₃ perovskite catalyst in treating wastewater contaminated with various pollutants, including emerging and resistant contaminants. Specifically, it achieved a 60-70% removal efficiency for tetracycline using 0.1 mM PMS and 0.2 g/L of the catalyst. Optimizing the advanced oxidation process conditions could further improve the catalyst's performance.

The LaMnO₃ nanocatalyst, synthesized via the sol-gel method, exhibited an orthorhombic crystal structure with favorable surface area and particle size distribution. Its catalytic activity was evaluated for PMS activation in the degradation of tetracycline. The results indicate that LaMnO₃-based perovskites are promising catalysts for removing tetracycline from wastewater, particularly in PMS activation-based advanced oxidation processes.



تخریب کاتالیستی تتراسایکلین در محیط آبی توسط نانوساختار LaMnO_3 در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته

فائزه فرزانی^{الف}، علیرضا فضلعلی^{ب*}، میثم سلیمانی^ج

^{الف} دانشجوی دکتری، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران، farzami.faezeh@gmail.com

^ب استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران، a-fazlali@araku.ac.ir

^ج استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران، m-soleymani-chem@araku.ac.ir

چکیده	واژگان کلیدی
<p>فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر پروکسی منوسولوفات (PMS-AOP)، بر اساس تشکیل رادیکال‌های بسیار واکنش‌پذیر قادر به تخریب بسیاری از آلاینده‌های آلی نو ظهور مانند تتراسایکلین در پساب‌ها هستند. در این دسته فرآیندها، حضور کاتالیست‌های هتروژن نظیر اکسیدهای پروسکایت به عنوان مواد پیشرفته به دلیل قابلیت تنظیم ترکیبی در موقعیت‌های کاتیونی و پایداری ساختاری، برای فعال‌سازی لازم است. در این پژوهش نانو پودر پروسکایت LaMnO_3 به روش سل-ژل و استفاده از عوامل کمپلکس‌زا سنتز شد. سنتز نانوپروسکایت با موفقیت انجام شد و شناسایی خواص آن با استفاده از ابزارهای مختلف از جمله XRD، FESEM، EDS، BET، XPS و TG/DTG صورت گرفت و نتایج حاصل این ادعا را اثبات و نشان دادند. نتایج آنالیز XRD و FESEM مبین ساختار اورتورمبیک بلوری تک فاز و شبه کروی پروسکایت LaMnO_3 بود که عناصر La، Mn و O به طور یکنواخت روی سطح آن توزیع شده‌اند. همچنین بر اساس آنالیز XPS، نسبت اتمی $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ برابر ۰/۴ بود. نهایتاً عملکرد نانو کاتالیست LaMnO_3 در تخریب تتراسایکلین در آب طی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته برای فعال‌سازی PMS بررسی شد. نشان داده شده است که آلاینده تتراساکلین در پساب می‌تواند از غلظت اولیه ۲۵ و ۵۰ ppm به ترتیب ۶۲/۸ و ۷۰/۴ درصد کاهش یابد. نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد این روش برای تصفیه پساب‌های حاوی این آلاینده خطرناک بسیار مفید می‌باشد.</p>	<p>پروسکایت، پروکسی منو سولفات، تتراسایکلین، نانو کاتالیست.</p> <p>تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۱۶</p> <p>تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۱۱/۲۹</p> <p>تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۱/۱۱</p>

۱- مقدمه

اکسیدهای پروسکایتی^۱ غیرآلی به دلیل تعدد زیاد فرمولاسیون و ترکیبات، مواد جذابی برای کاربردهای مختلف هستند و فرمول‌بندی نانو ساختار آن‌ها، به دلیل حساسیت و پایداری بلند مدت منحصربه‌فرد، به عنوان کاتالیست در بسیاری از واکنش‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. اخیراً، علاوه بر کاربردهای مختلف این دسته از مواد پیشرفته در زمینه الکتروشیمیایی [۱] و تبدیل انرژی [۲]، سرامیک‌ها با ساختار پروسکایتی [۳] در مواردی از قبیل حافظه دسترسی تصادفی [۴]، نمایشگرهای وسایل میکروویو قابل تنظیم [۵]، دستگاه‌های پیزوالکتریک [۶]، مبدل‌ها، ارتباطات بی‌سیم [۷]، سنسورها [۸] هم استفاده شده‌اند.

^۱ Perovskite oxide

اکسید پروسکایت ساده، با فرمول کلی ABO_3 ، شامل کاتیون‌های بزرگ‌تر مانند لانتانید^۱ یا عناصر کمیاب در جایگاه A و کاتیون‌های کوچک‌تر مانند عناصر فلزات واسطه مثل Co ، Ni ، Fe و Mn در جایگاه B می‌باشند. آن‌ها می‌توانند جانشینی‌های قابل توجهی را در یک یا دو جایگاه کاتیونی (جایگاه‌های A و B) بپذیرند درحالی‌که ساختارهای بلوری اصلی خود را حفظ کنند. عناصر فلزات واسطه در جایگاه B، معمولاً مراکز فعال برای انجام واکنش کاتالیستی می‌باشند. حالت اکسیداسیون کاتیون در جایگاه B را می‌توان به راحتی از طریق اضافه یا جایگزینی با کاتیون‌ها با اندازه‌های مختلف یا حالت‌های اکسیداسیون مختلف، در جایگاه B و یا A، تنظیم نمود و در واقع این یکی از مؤثرترین روش‌های طراحی در ساختار پروسکایت‌های ساده می‌باشد [۹].

در حال حاضر، برجسته‌ترین پیامد توسعه صنعتی جهانی و شهرنشینی افزایش آلودگی محیط‌زیست است [۱۰]. در این زمینه، آنتی‌بیوتیک‌ها به‌طور گسترده در درمان انسان و دامپزشکی و همچنین در آبی‌پروری مورد استفاده قرار می‌گیرند و ترانسایکلین^۲ دومین آنتی‌بیوتیک مورد استفاده در سراسر جهان برای درمان بیماری‌های ناشی از باکتری‌ها است. ماهیت آب دوستی بالا و فراریت کم ترانسایکلین منجر به مقاومت و ماندگاری طولانی‌تر آن در محیط‌زیست می‌شود و می‌تواند این امکان را برای میکروب‌های آبی فراهم کند که جهش یا انتقال ژن، برای تولید ژن‌های مقاوم در مقابل آنتی‌بیوتیک^۳ (ARGs)، پیدا کنند. به‌طور کلی ARG ها دارای خواص نامطلوبی نظیر مقاومت و آسانی مهاجرت، انتقال، پخش بین باکتری‌ها می‌شوند و آسیبی که از طرف ARG ها حاصل می‌شود خیلی بیشتر از ترانسایکلین‌ها به‌تنهایی است [۱۱]. لازم به ذکر است که در فرآیندهای سوخت‌وساز انسان و حیوان، حدود ۶۰٪ و ۱۷ - ۸۰٪ دوز ترانسایکلین تجویز شده جذب نمی‌شوند و در ادرار و مدفوع دفع می‌شوند. در حال حاضر، آنتی‌بیوتیک‌های ترانسایکلین به‌عنوان آلاینده‌های زیست‌محیطی نو ظهور^۴ شناخته شده‌اند. در دهه گذشته، مطالعات زیادی برای حذف ترکیبات دارویی از پساب‌ها انجام شده است، تصفیه متعارف پساب‌ها نمی‌تواند این آلاینده‌های سمی را به‌طور مؤثر تجزیه کند. رایج‌ترین تکنولوژی‌ها برای تصفیه فاضلاب شامل روش‌های فیزیکی و شیمیایی مانند جذب سطحی، ته‌نشینی، فیلتراسیون غشا و روش بیولوژیکی است [۱۲]. جذب سطحی به‌طور گسترده‌ای برای حذف آلاینده‌های آلی استفاده می‌شود، اما نیاز به تصفیه اغلب جاذب‌ها بعد از کاربرد و یا شستن با مقدار زیادی حلال، که می‌تواند منبع دیگری از آلاینده‌ها به محیط‌زیست باشد، دارد. اگرچه فرآیندهای بیولوژیکی می‌توانند این مشکلات را حل کنند، اما معایبی مانند سرمایه‌گذاری بالا و هزینه‌های عملیاتی و چرخه‌های آماده‌سازی طولانی دارند [۱۲]. در حال حاضر، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته^۵ با تولید گونه‌های اکسیژن واکنش‌پذیر نظیر $\text{SO}_4^{\bullet-}$ و یا OH^{\bullet} یکی از فناوری‌های کارآمد تصفیه پساب‌های حاوی آلاینده‌های نوظهور و مقاوم در برابر روش‌های متعارف شناخته شده‌اند. رادیکال $\text{SO}_4^{\bullet-}$ در مقایسه با رادیکال OH^{\bullet} دارای پتانسیل اکسندگی بالاتر (۳/۱۷ - ۲/۵)، قدرت انتخاب‌پذیری و نفوذپذیری بیشتر در فرآیند اکسیداسیون آلاینده، نیمه‌عمر طولانی‌تر ($30-40 \mu\text{s}$) می‌باشد. بر این اساس در حال حاضر، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر پروکسی‌منوسولفات^۶ PMS-AOP بسیار مورد توجه قرار گرفته است و مطالعات زیادی در به‌کارگیری این فرآیند در حذف آلاینده‌ها انجام گرفته است [۱۳، ۱۴]. پروکسی‌منوسولفات (PMS) یک اکسید کننده قوی با پتانسیل اکسیداسیون بالا ۱/۸۲ V، پایدار و مقرون به صرفه و در مقایسه با هیدروژن پروکساید حمل‌ونقل و ذخیره‌سازی آسان‌تری دارد. علاوه بر ساختار متقارن منحصربه‌فرد ($\text{HO}-\text{O}-\text{SO}_3^-$) و طول باند سوپروکساید طولانی‌تر ($1/326^\circ\text{A}$) می‌تواند گونه‌های اکسیژن واکنش‌پذیر^۷ (ROS) مانند OH^{\bullet} ، $\text{SO}_4^{\bullet-}$ و اکسیژن منفرد ($^1\text{O}_2$) که عامل تخریب آلاینده‌های آلی هستند را تولید کند [۱۵-۱۷]. باین‌حال، فعالیت ضعیفی را به‌تنهایی در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) نشان می‌دهد و به روش‌های مختلفی از جمله حرارتی، قلیایی، تابش یا کاتالیستی فعال‌سازی می‌شود.

برخی مطالعات، اکسیدهای فلزات واسطه مختلف را به‌عنوان کاتالیست هتروژن کارآمد برای فعال کردن PMS در فرآیند اکسیداسیون آلاینده‌های آلی پیشنهاد کرده‌اند [۱۴]. اخیراً، اکسیدهای پروسکایت به‌عنوان دسته جدیدی از کاتالیست‌های هتروژن برای تصفیه پساب‌ها به کمک PMS با فعالیت بهبود یافته و میزان انتشار و شستشوی کمتر کاتیون‌های فلزی توجه

¹ lanthanide

² tetracycline

³ antibiotic resistance genes (ARGs)

⁴ emerging environmental contaminants (ECs)

⁵ advanced oxidation process (AOP)

⁶ peroxymonosulfate-advanced oxidation process (PMS-AOP)

⁷ reactive oxygen species (ROS)

محققان را به خود جلب کرده است [۱، ۱۸-۲۱]. برای مثال، پانگ و همکاران، حذف ۲-فنیل، ۵-سولفونبزیمیدازول از محلول آبی را توسط فعال سازی پروکسی مونوسولفات به وسیله پروسکایت LaCoO_3 مطالعه کردند. بدین منظور، سه مدل کاتالیست با سه روش مختلف شامل رسوب معمولی (LCO)، قراردهی ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (LCO-CTAB) و روش هیدروترمال با افزودن سیلیکون (LCO-SiO_2) سنتز گردید. نتایج نشان داد که هر سه کاتالیست سنتز شده قادر به حذف کارآمد آلاینده بودند. در pH خنثی تقریباً ۱۰۰ درصد آلاینده در کمتر از ۱۰ دقیقه حذف گردید [۲۲]. جنگ و همکاران با هدف رفع محدودیت سطح ویژه پایین پروسکایت ها، از شبکه های آلی-فلزی به عنوان قالب/پیش ساز در ساخت پروسکایت استفاده کردند. بدین منظور، دو پروسکایت LaMnO_3 و LaCoO_3 با پیرولیز شبکه های آلی-فلزی به عنوان قالب، سنتز شد که نتیجه آن، تولید ترکیباتی با ساختار حفره ای مناسب، سطح ویژه بزرگ و فعالیت کاتالیستی بالا برای حذف ۴،۲-دی کلرو فنول بود [۲۳]. یانگ و همکاران از پروسکایت LaCoO_3 برای تخریب و حذف تتراسایکلین در فرآیند فعال سازی PMS طی اکسیداسیون پیشرفته استفاده و نتایج نسبتاً قابل قبولی را ارائه کردند [۲۴].

اگرچه پروسکایت های مبتنی بر کبالت فعالیت بسیار خوبی در حذف تتراسایکلین در پساب از خود نشان داده اند، اما به دلیل نشت یون کبالت و آلودگی ثانویه، در راستای ارتقا و طراحی پروسکایت های ساده و با توجه به اینکه منگنز یک فلز واسطه ارزان، سازگار با محیط زیست و به طور طبیعی فراوان است، پروسکایت مبتنی بر LaMnO_3 می تواند یکی از امیدبخش ترین ساختارهای مواد پیشرفته در کنترل آلودگی و حذف آلاینده ها در پساب ها به طور خاص، به عنوان یک کاتالیست در فعال سازی پروکسی مونوسولفات (PMS)، باشند. با توجه به اینکه عملکرد این کاتالیست در حذف تتراساکلین در فعال سازی PMS بررسی نشده است پژوهش حاضر در این راستا صورت گرفت. در بخش اول این پژوهش نانوپودر ذرات اکسید پروسکایت LaMnO_3 به عنوان یک ماده پیشرفته به روش سل ژل سنتز و سپس در شناسایی آن از ابزار پراش اشعه ایکس^۱ (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۲ (FESEM) و همچنین آنالیزهای طیفسنجی فوتوالکترون پرتو ایکس^۳ (XPS)، ایزوترم های جذب - و جذب N_2 و حرارتی وزنی و تفاضلی حرارتی^۴ (TGA/DTA) استفاده شد و در بخش دوم پژوهش توانایی این کاتالیست سنتزی برای تخریب تتراسایکلین به روش اکسیداسیون پیشرفته و فعال سازی پروکسی مونوسولفات بررسی گردید.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد اولیه

تتراهیدرات نیترات منگنز (II) ($\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, MW = 251.01 g/mol)، هگزا هیدرات نیترات لاتانیوم ($\text{La(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), مونوهیدرات اسید سیتریک ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MW = 210.14 g/mol), اتیلن گلیکول (EG), محلول آمونیاک ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, MW = g/mol), پروکسی منو سولفات (PMS) (Oxone) (NH_3 , 32wt.% d = 0.88 g/cm³), $(2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4)$, MW = 614.76 g/mol) از شرکت مرک-آلمان تهیه شد و در مرحله سنتز کاتالیست استفاده شدند. تتراسایکلین (> ۹۹٪ TC) به عنوان آلاینده دارویی مدل از شرکت سیگما آلد ریچ فراهم شد. کلیه مواد مورد استفاده بدون خلص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. همچنین در تمام مراحل آب دیونیزه (DI) برای آماده سازی محلول ها بکار گرفته شد.

۲-۲- سنتز نانو پودر

سنتز LaMnO_3 به روش سل-ژل اصلاح شده با استفاده از اتیلن گلیکول (EG) و اسید سیتریک (CA) به عنوان عوامل کمپلکس ساز انجام شد (شکل ۱) [۲۵]. بدین منظور، ابتدا نمک های فلزی $\text{La(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به نسبت استوکیومتری در آب DI حل شد. سپس EG و CA در دمای محیط به محلول آماده شده اضافه شد. نسبت مولی کل یون های

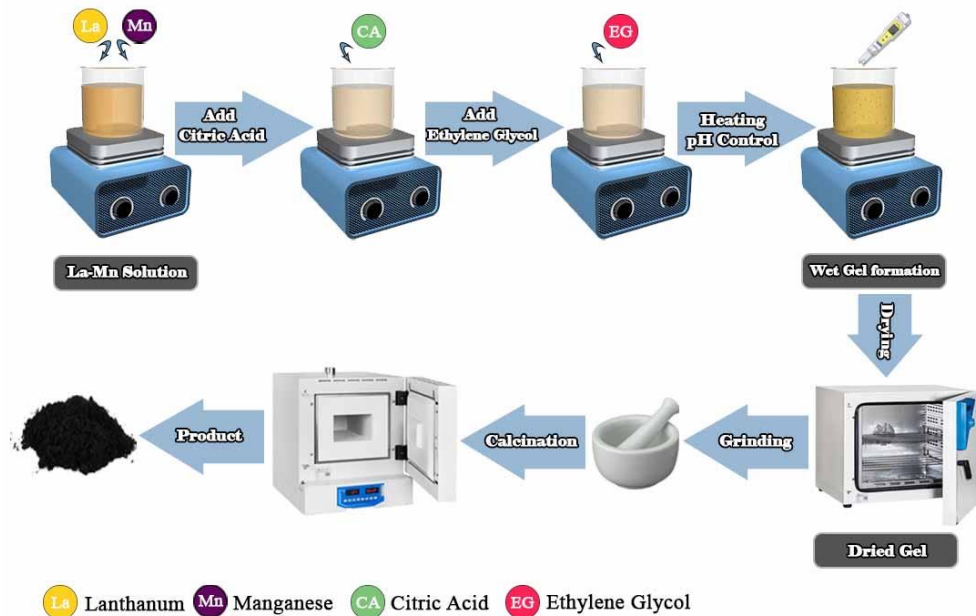
¹ X-ray diffraction (XRD)

² field emission scanning electron microscope (FESEM)

³ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

⁴ thermal gravimetric analysis/differential thermal analysis (TGA/DTA)

فلزی CA:EG به ترتیب برابر با ۱: ۱/۵: ۱ بود. pH مخلوط واکنش با اضافه کردن محلول آمونیاک ۳۲٪ به عدد ۹ رسانده شد. سپس محلول حاصل در دمای 80°C هم زده شده تا ژل زرد رنگ تشکیل شد. در ادامه ژل به دست آمده در آون در دمای 700°C (طبق ۱۲۰ به مدت ۱۸ ساعت خشک گردید. محصول به دست آمده به صورت پودر ریز آسیاب و خرد شد و در دمای 700°C (طبق آنالیز TG/DTA شکل ۷) طی ۴ ساعت کلسینه شد تا پودر کاتالیست LaMnO_3 (LMO) به دست آید.



شکل ۱ شماتیک مراحل فرآیند سنتز کاتالیست LaMnO_3 به روش سل-ژل اصلاح شده.

۳-۲- ابزارهای شناسایی

طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) به منظور بررسی ساختار کریستالی پودر کاتالیست، با استفاده از دستگاه پراش سنجی اشعه ایکس شرکت Philips[®] مدل Pert PW 3373 ساخت هلند که مجهز به پرتو تکفام $\text{CuK}\alpha$ با طول موج 1.5406 \AA انجام گرفت. مورفولوژی به کمک تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مجهز به طیفسنجی تفکیک انرژی^۱ (EDS) برای آنالیز نقشه برداری عناصر سطحی، مدل SU ۸۰۰۰ شرکت ZIESS ساخت ژاپن، مورد ارزیابی قرار گرفت. برای اندازه گیری خصوصیات فیزیکی (مساحت سطح و حجم/ قطر حفره) کاتالیست های سنتز شده از ایزوترم های جذب و دفع گاز N_2 در نقطه جوش نیتروژن مایع استفاده شد. برای اندازه گیری سطح ویژه و ویژگی های منافذ روش های متداول BET و BJH بکار گرفته شد و از دستگاه NOVA 2000 مدل ۷/۱۱، ساخت شرکت QuantaChrome آمریکا استفاده شد. آنالیز طیفسنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) توسط دستگاه مدل EA10 plus شرکت Bestec کشور آلمان با تفنگ اشعه ایکس مونوکروم $\text{Al-K}\alpha$ ، برای بررسی حالت اکسیداسیون و ترکیب شیمیایی سطحی بکار گرفته شد. برای تعیین دمای مناسب عملیات کلسیناسیون نمونه پیش کاتالیست از آنالیزهای حرارتی وزنی و تفاضلی حرارتی (TGA/DTA) توسط دستگاه مدل Pirys Diamond TG/DTG شرکت PerkinElmer ساخت آمریکا استفاده شد.

۴-۲- روش تخریب تراسایکلین

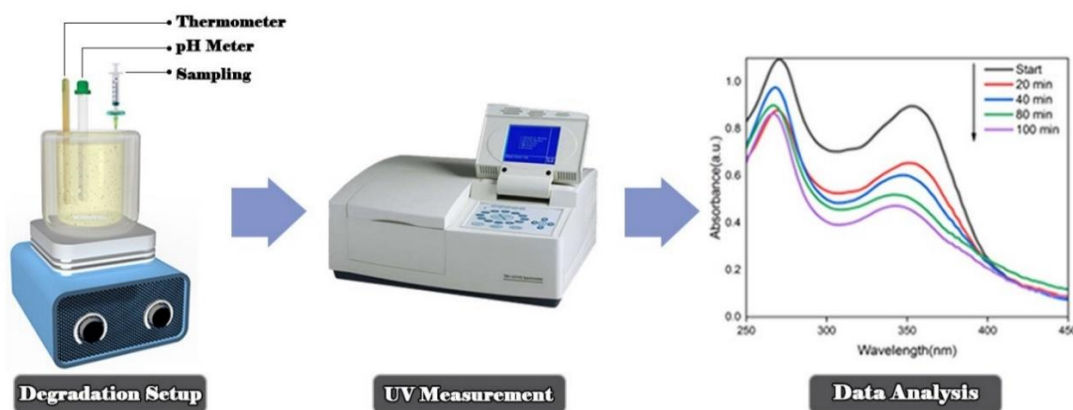
عملکرد کاتالیستی پروسکایت سنتزی LaMnO_3 در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته و برای فعالسازی PMS به منظور حذف آلاینده تراسایکلین مورد ارزیابی قرار گرفت و شماتیک این فرآیند در شکل ۲ نمایش داده شده است. کلیه آزمایشات به صورت ناپیوسته بر روی نمونه های ۲۰۰ میلی لیتر از محلول آنتی بیوتیک در مقادیر موردنظر از PMS با استفاده از یک راکتور ناپیوسته

^۱ energy-dispersive spectroscopy (EDS)

۲۵۰ میلی لیتر در دمای محیط انجام گرفت. پیش از آغاز واکنش مقدار مشخص از کاتالیست در محلول آنتی بیوتیک به مدت ۲۰ دقیقه پراکنده گردید تا تعادل جذب و دفع برقرار شد. پس از تنظیم pH محلول توسط اسید کلریدریک و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار، واکنش تخریب آلاینده آنتی بیوتیکی با افزودن محلول PMS با غلظت مشخص آغاز گردید. در فواصل از پیش تعیین شده زمانی، در حدود ۱ میلی لیتر از محیط واکنش مخلوط جمع آوری و از طریق غشای پلی تترافلورواتیلن ۰/۲۲ میکرومتر فیلتر شد و بلافاصله، غلظت تتراسایکلین با استفاده از اسپکتروفتومتر PerkinElmer UV 1050 اندازه گیری گردید. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که بیشترین مقدار جذب در طول موج ۲۷۰ و ۳۵۵ نانومتر مشاهده می شود. برای تضمین دقت، آزمایشها دو تا سه بار تکرار گردید. مقادیر pH محلول توسط یک pH متر رومیزی Martini-Mi 180 اندازه گیری شد. راندمان تخریب تتراسایکلین با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$Degradation\ Efficiency(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (1)$$

که C_i و C_f به ترتیب غلظت اولیه و نهایی تتراسایکلین بر حسب (ppm) می باشد.



شکل ۲ شماتیک مراحل تخریب تتراسایکلین.

۳- نتایج و بحث

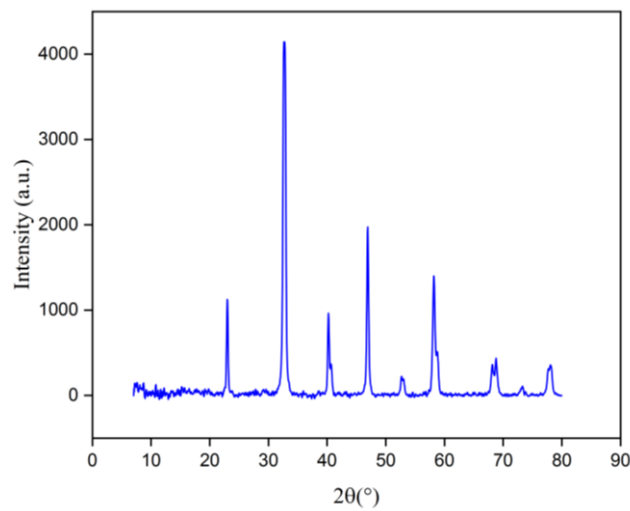
الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) پودر نانو کاتالیست $LaMnO_3$ در شکل ۳ نمایش داده شده است. پراش نمودارها با یک گام ۴ درجه در دقیقه برای 2θ بین ۱۰ و ۸۰ درجه ثبت شد. از فایل استاندارد JCPDS ۳۵-۱۳۵۳ برای شناسایی فاز استفاده شد [۲۶]. الگوی پراش ایکس پیکهای نسبتاً نوک تیزی را نشان می دهد که نمایانگر تبلور خوب نمونه و تشکیل ساختار اورتورمبیک تک فازی مربوط به پیکهای مشاهده شده در الگوی پراش ایکس در زوایای 2θ ، ۳۲، ۴۰، ۴۷، ۵۲، ۵۸، ۶۸ و ۷۸ می باشد و تایید کننده ساختار پروسکایت بدون حضور ناخالصی است. از رابطه شرر برای محاسبه اندازه میانگین بلورها (D) بر حسب نانومتر استفاده شده است:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

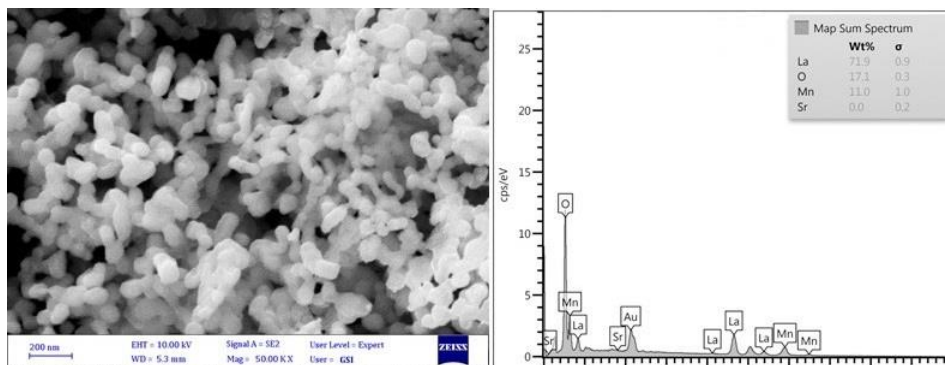
که در آن k ثابت شرر و برابر با ۰/۸۹، λ طول موج پرتو x و برابر با ۰/۱۵۴ نانومتر، β عرض پیک در نصف شدت بیشینه (FWHM) بر حسب رادیان و θ زاویه براگ بر حسب رادیان است. میانگین اندازه بلور محاسبه شده طبق این رابطه برابر با ۰/۴۵۲ نانومتر می باشد.

همان طور که تصاویر FESEM نمونه سنتز شده در شکل ۴ الف و ب نشان می دهد ساختار نانوکاتالیست $LaMnO_3$ شبه کروی است. همچنین نتایج آنالیز طیفسنجی تفکیک انرژی (EDS) ترکیب نمونه بر روی سطح را تایید نمود. همچنین،

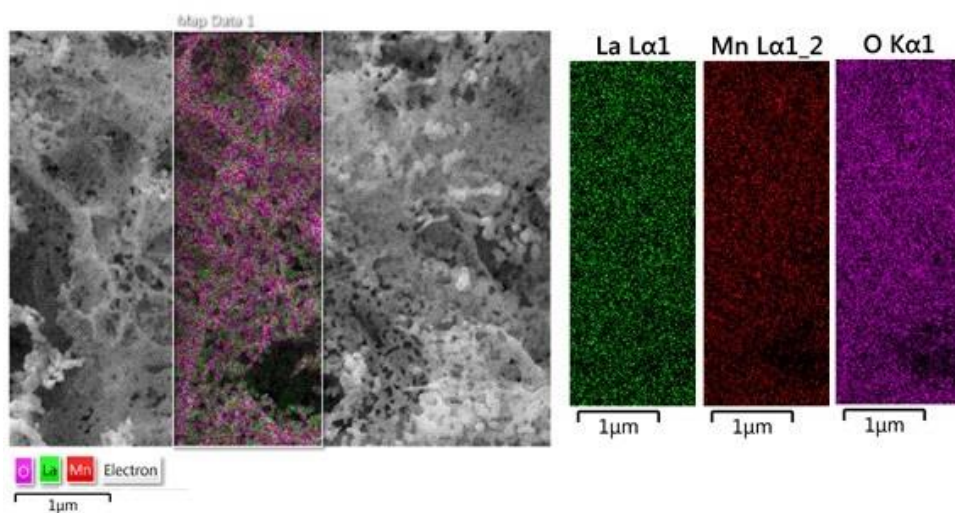
تجزیه و تحلیل نقشه عناصر روی سطح نشان داد La، Mn، O به طور یکنواخت بر روی سطح کاتالیست توزیع شده اند که نشان-دهنده همگنی ترکیب عنصری در نمونه می باشد.



شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانو پودر کاتالیست LaMnO_3



(الف)

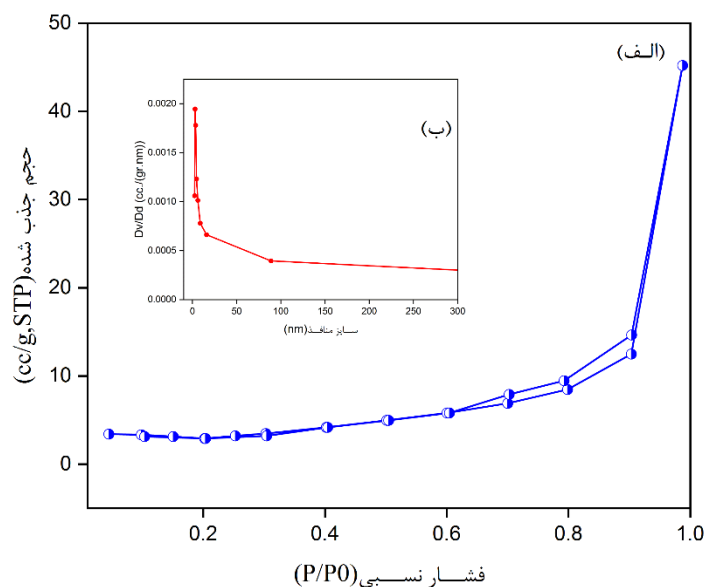


(ب)

شکل ۴ (الف) تصویر FESEM، (ب) الگوی EDS و نقشه برداری عنصری کاتالیست LaMnO_3

ایزوترمهای جذب - واجذب N_2 و توزیع اندازه منافذ پروسکایت LaMnO_3 سنتز شده در شکل ۵ نشان داده شده اند و سطح

ویژه، میانگین سایز و حجم منافذ در جدول ۱ خلاصه شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۵-الف مشاهده می‌شود ایزوترم‌های جذب - واجذب N_2 نشان از وجود ترکیب ساختارهای میکروپور و مزوپور با یک حلقه پسماند نوع H_2 در محدوده فشار نسبی (۱-۰/۶) است. حضور حلقه پسماند، تشکیل مزوپورها را نشان داد [۲۷-۲۹]، که می‌تواند با توزیع اندازه حفره اثبات شود. همان‌طور که در شکل ۵-ب مشاهده می‌شود اندازه منافذ نمونه عمدتاً در محدوده ۴۰-۱۰ نانومتر توزیع شده است. علاوه بر این، حضور مقدار کمی از میکروپورها با یک پیک شدید در محدوده ۴-۱ نانومتر وجود داشت که به‌خوبی با خطوط هم‌دما مطابقت داشت. همان‌طور که در جدول ۱ دیده می‌شود، نمونه دارای سطح ویژه، سایز و حجم منافذ به ترتیب با مقادیر $9/72 \text{ m}^2/\text{g}$ ، cm^3/g و $0/08668$ و $28/59$ نانومتر است.



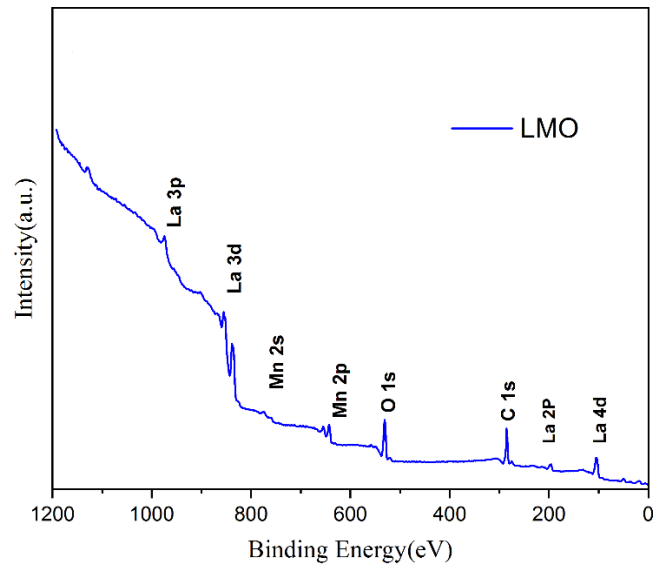
شکل ۵ (الف) ایزوترم‌های جذب و وا-جذب N_2 (ب) توزیع سایز منافذ کاتالیست $LaMnO_3$

جدول ۱ سطح ویژه، سایز و حجم منافذ کاتالیست $LaMnO_3$

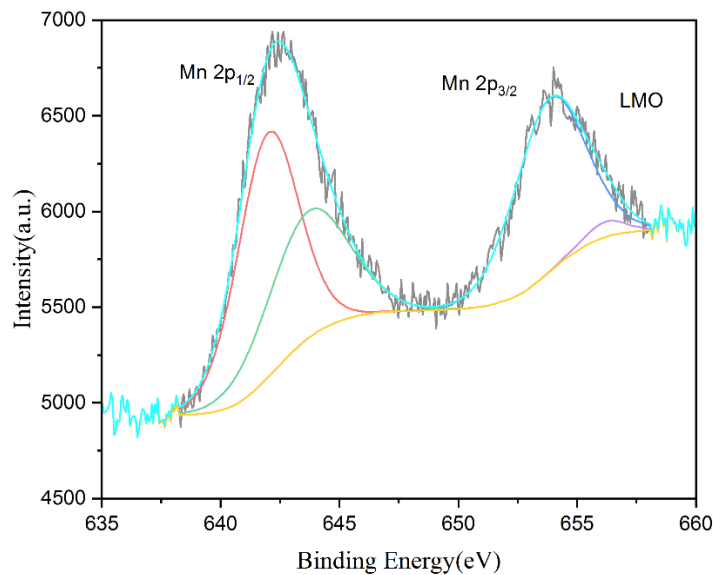
نمونه	سطح ویژه (m^2/g)	حجم منافذ (cm^3/g)	سایز منافذ (nm)
$LaMnO_3$	۹/۷۲۰	۰/۰۸۶۶۸	۲۸/۵۹

به‌منظور آنالیز ترکیب شیمیایی سطح نمونه و تعیین حالت اکسیداسیون سطح نمونه سنتزی از آنالیز طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) استفاده شد که یک آنالیز دقیق و پیشرفته برای اندازه‌گیری و تعیین ترکیب شیمیایی و تعیین نوع پیوند در سطح نمونه می‌باشد [۳۰] (شکل ۶ الف و ب). همچنین نرم‌افزار CasaXPS 2.3.35 به‌منظور پردازش و تفسیر نتایج حاصل از آنالیز XPS بکار گرفته شد. با توجه به طیف کامل XPS^۱ این نمونه در شکل ۶ الف، برای کاتالیست $LaMnO_3$ پیک‌های مشخص در انرژی‌های پیوند $285/01 \text{ eV}$ ، $529/86 \text{ eV}$ ، $834/61 \text{ eV}$ و $642/17 \text{ eV}$ مشاهده می‌شود که به ترتیب نشان‌دهنده حضور C 1s، O 1s، La 3d، و Mn 2p در این ترکیب می‌باشد [۳۱]. لازم به ذکر است حضور کربن ناشی از وجود آلودگی و به دلیل نحوه آماده‌سازی نمونه‌ها در حین انجام آنالیز XPS می‌باشد. درصد عناصر La و Mn این نمونه با استفاده از مساحت زیر پیک‌های مربوطه در طیف XPS محاسبه شد و مقادیر مربوطه در جدول ۲ گزارش شده است. شکل ۶ ب طیف XPS با وضوح بالا برای عنصر منگنز Mn 2p، را نشان می‌دهد. دو پیک مجزا در $642/5 \text{ eV}$ و $654/2 \text{ eV}$ به ترتیب به $Mn 2p_{1/2}$ و $Mn 2p_{3/2}$ مربوط می‌شود. از طریق پردازش، پیک‌ها به چهار ریز پیک شکافته شدند. انرژی‌های پیوند در $641/98 \text{ eV}$ و $653/83 \text{ eV}$ مربوط به Mn^{3+} و در $643/67 \text{ eV}$ و $656/19 \text{ eV}$ متعلق به Mn^{4+} می‌باشد و نسبت اتمی Mn^{4+}/Mn^{3+} برابر ۰/۴ می‌باشد [۳۲].

^۱ XPS full Scan (survey scan)



(الف)



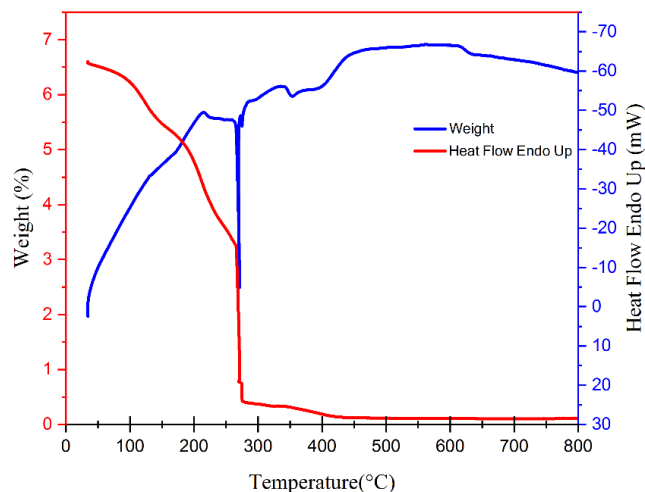
(ب)

شکل ۶ (الف) طیف کامل XPS کاتالیست LMO، (ب) طیف Mn 2P با وضوح بالا برای کاتالیست LaMnO_3

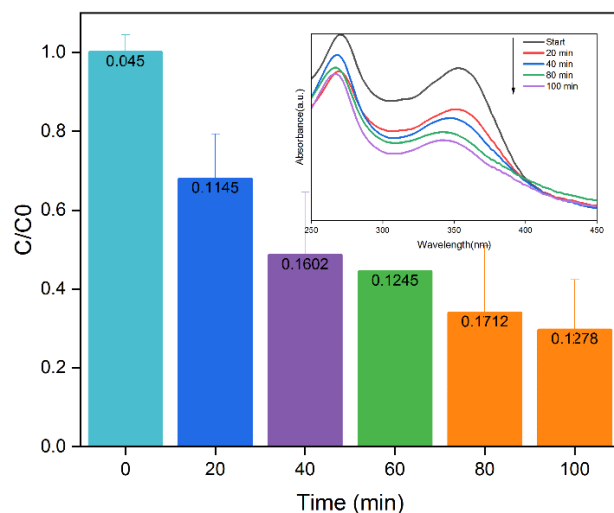
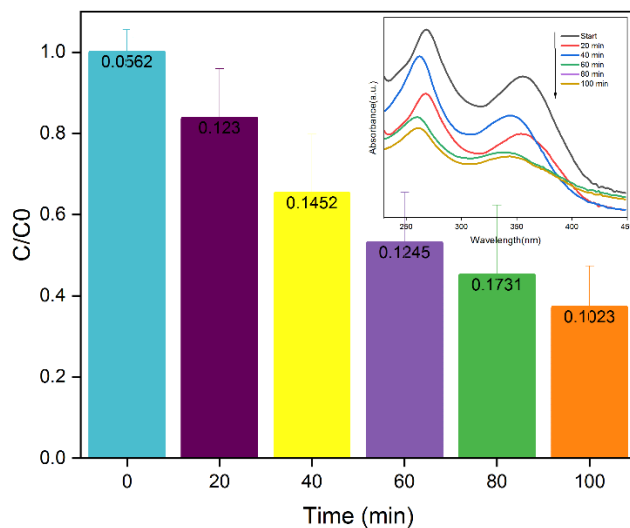
جدول ۲ درصد عناصر La و Mn روی سطح کاتالیست LaMnO_3 در طیف XPS

درصد اتمی (%)		نمونه
La	Mn	
۶/۳۱	۷/۸۲	LaMnO_3

نتایج تجزیه TG/DTA مرتبط با کاتالیست LMO کلسینه نشده در شکل ۷ نشان داده شده است. این مطالعه شامل بررسی رژیم گرمایی و دمای آنیلینگ استفاده شده در فرآیند سنتز است. همان طور که در شکل ۷ مشاهده می شود اوج های اندوترمیک کوچکی در دمای حدود 120°C وجود دارند که به حذف H_2O جذب شده فیزیکی از ساختار کاتالیست نسبت داده می شوند. اوج های اگزوترمیک که در اطراف دمای 290°C و بیش از 400°C ظاهر شده اند، با احتراق حرارتی گروه های آلی و تبدیلات توپوتاکتیک و فاز درون مواد مرتبط هستند. پس از 600°C هیچ افت وزنی در نمونه مشاهده نشد، که نشان دهنده تشکیل ساختار کریستالی پروسکایت است.



شکل ۷ منحنی TG/DTA ژل تهیه شده از کاتالیست LaMnO_3



شکل ۸ تجزیه تتراسایکلین در حضور کاتالیست LaMnO_3 (الف) $C_{TC} = 25 \text{ ppm}$ (ب) $C_{TC} = 50 \text{ ppm}$.

کارایی و عملکرد کاتالیست پروسکایت LaMnO_3 برای تخریب و حذف تتراسایکلین در حضور PMS ارزیابی شد که نتایج در شکل ۸ نشان داده شده است. عملکرد کاتالیستی در مقادیر مختلف ۲۵ ppm (شکل ۸-الف) و ۵۰ ppm (شکل ۸-ب) برای

تتراسایکلین، در دمای محیط و شرایط یکسان شامل $\text{pH} = 3/35$ ، $C_{\text{PMS}} = 0/1 \text{ mM}$ ، مقدار $0/2 \text{ gr/l}$ کاتالیست LaMnO_3 بررسی گردید و میزان حذف و تجزیه تتراسایکلین برابر با $62/8\%$ و $70/4\%$ به ترتیب در زمان ۱۰۰ دقیقه بود. طیف‌سنجی جذبی مرئی-فرابنفش برای دنبال کردن تغییرات در طیف جذبی تتراسایکلین در نقاط زمانی مختلف در طول یک فرآیند کاتالیستی LaMnO_3 در شکل ۸ الف و ب نشان داده شده‌اند که شدت پیک جذب اولیه مربوط به تتراسایکلین (در ۲۷۰ و ۳۵۵ نانومتر) در طول واکنش کاهش یافت. این روند نشان می‌دهد که ساختار تتراسایکلین به دلیل اکسیداسیون در طول فرآیند کاتالیستی تجزیه شده است. در طول فرآیند کاتالیستی، مولکول‌های آلاینده تتراسایکلین به صورت سطحی بر روی مکان‌های فعال کاتالیست جذب می‌شوند و متعاقباً فعال می‌شوند. این فعال‌سازی همراه با انتقال مؤثر بار می‌باشد که منجر به تولید گونه‌های اکسیژن واکنش‌پذیر (ROS) می‌شود. مطالعات قبلی تشکیل احتمالی رادیکال‌های سولفات $\text{SO}_4^{\cdot-}$ و یا هیدروکسیل $^{\cdot}\text{OH}$ ، همراه با مسیرهای غیر رادیکالی مانند تشکیل اکسیژن تنها ($^1\text{O}_2$)، از طریق فعال‌سازی کاتالیستی PMS را برای واکنش‌های مشابه و حذف آلاینده‌ها و تبدیل آن به مواد معدنی نشان داده‌اند [۱۶، ۱۸، ۳۳] (شکل ۹).

هرچند مقایسه عملکرد کاتالیست LaMnO_3 در حذف آلاینده‌های مختلف می‌بایست در شرایط واکنشی یکسان و برای یک روش مشخص انجام گیرد ولی همان‌طور که در جدول ۳ نتایج عملکرد این کاتالیست برای حذف آلاینده مختلف ارائه شده است و با توجه به نتایج به دست آمده از این مطالعه، این روش برای تصفیه پساب‌های حاوی آلاینده مختلف از جمله آلاینده‌های نوظهور و مقاوم بسیار مفید می‌باشد. نتایج این مطالعه حذف تتراساکلین را با به کارگیری $0/1 \text{ mM}$ PMS به عنوان عامل اکسنده و با مقدار $0/2 \text{ g/l}$ کاتالیست LaMnO_3 در محدوده $70\% - 60\%$ نشان می‌دهد و این نوید را به همراه دارد که امکان بهبود عملکرد کاتالیست با بهینه‌سازی شرایط فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فراهم خواهد شد. مقایسه ارائه شده در جدول ۳ می‌تواند بیانگر عملکرد خوش‌بینانه‌ی این کاتالیست در تصفیه پساب‌های صنعتی، شهری و بیمارستانی که مخلوطی از چندین آلاینده مختلف و از جمله آلاینده‌های آلی با ساختار پیچیده هستند باشد. همچنین مقایسه عملکرد برخی از کاتالیست‌های مختلف در حذف تتراسایکلین در فرآیند PMS-AOP در جدول ۴ ارائه شده است که بیانگر عملکرد نسبتاً مناسب کاتالیست LaMnO_3 در حذف این آلاینده می‌باشد.

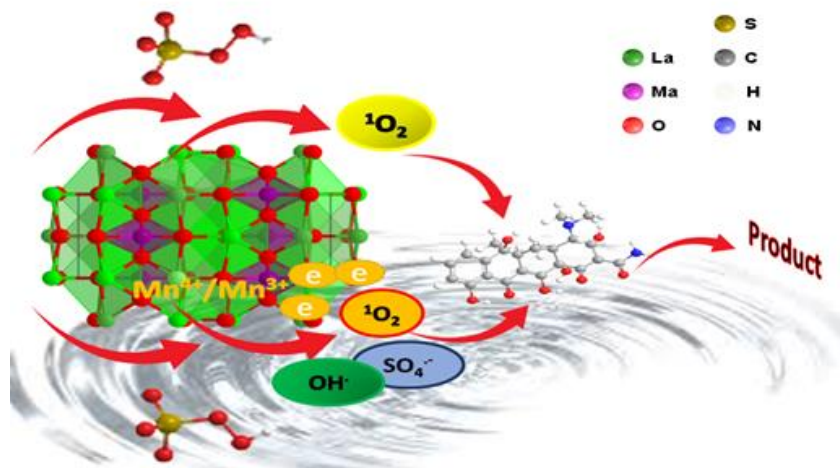
جدول ۳ مقایسه کاربرد کاتالیست پروسکایت LaMnO_3 در حذف آلاینده‌های آلی به روش اکسیداسیون پیشرفته.

منبع	تخریب (%)	شرایط واکنش	نوع آلاینده	کاتالیست
		غلظت اکسنده دما (°C) pH		
[۳۴]	۸۶٪	۰/۸ g/l PMS ۲۵ ۳	Rhodamine B (۲۰ ppm)	LaMnO_3 (۰/۲ g/l)
[۳۵]	۱۰۰٪	۲۰ g/l O_3 ۲۵ ۵/۵۶	2-chlorophenol (۵۰ mg/l)	LaMnO_3 (۰/۳ g/l)
[۱۸]	۱۰۰٪	۴/۹ mM PMS ۲۵ -	Rhodamine B (۲۰ ppm)	LaMnO_3 (۰/۲ g/l)
[۲۰]	۹۰٪	۰/۸ mM PMS ۲۵ -	Ofloxacin (۱۰ ppm)	LaMnO_3 (۰/۲ g/l)

جدول ۴ مقایسه کاربرد کاتالیست‌های مختلف در حذف تتراسایکلین به روش PMS-AOP.

منبع	تخریب (%)	شرایط واکنش	نوع آلاینده	کاتالیست
		غلظت PMS دما (°C) pH		
	۷۷/۷			MnFe_2O_3 -55*
[۳۶]	۷۷/۵	۳/۱۲۵ (g/l) ۲۵ -	تتراسایکلین (۵ mg/l)	MnFe_2O_3 -73*
	۹۴/۳			MnFe_2O_3 -46*
[۳۷]	۸۸/۵	۰/۰۸ mM ۲۵ ۳	تتراسایکلین (۲۰ ppm)	Fe^0 (۰/۰۱ g/l)**
	۷۹/۵			Fe^{2+} (۰/۰۱ g/l)**
[۳۸]	۶۸/۵	۱۰۰ mg/l ۲۵ ۷	تتراسایکلین (۱۰ mg/l)	Fe_2O_3 -Ni-slug (۰/۲ g/l)

*مربوط به توزیع نسبی $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ در سطح کاتالیست
** کاتالیست همگن



شکل ۹ شماتیک از مکانیزم تجزیه آلاینده تتراسایکلین در حضور کاتالیست LMO به روش فعال سازی PMS در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانو پودر پروسکایت LaMnO_3 به روش سل-ژل با استفاده از عوامل کمپلکس سنتز شد. سپس با استفاده از ابزارهای مختلف شناسایی از جمله XRD, FESEM, EDS, BET, XPS و TG/DTG ویژگی‌های آن مطالعه شد. همانطور که نتایج نشان داد این کاتالیست دارای ساختار کریستالی اورتورمبیک با سطح ویژه و توزیع اندازه حفره‌های مناسب می‌باشد. عملکرد نانو کاتالیست LaMnO_3 در تخریب تتراسایکلین برای فعال سازی پروکسی-منوسولفات (PMS) در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بررسی شد. میزان تخریب مقادیر متفاوت تتراسایکلین در شرایط واکنشی مشابه، مناسب ارزیابی شد و در نتیجه به نظر می‌رسد پروسکایت‌های مبتنی بر LaMnO_3 یکی از کاتالیست‌های پروسکایتی امیدبخش برای حذف مناسب تتراسایکلین در پساب‌ها به طور خاص و به عنوان یک کاتالیست در فعال سازی پروکسی-منوسولفات (PMS) در مصارف دیگر می‌باشند.

Authorship Contribution Statement

Faezeh Farzami

Biography: PhD student at Department of Chemical engineering, Arak University, Iran.

Contribution Statement: Investigation, formal analysis, original draft

Dr. Alireza Fazlali



Biography: Professor at Department of Chemical engineering, Arak University, Iran.

Contribution Statement: Supervisor, Conceptual design, review & editing

Dr. Meysam Soleymani



Biography: Assistant Professor at Department of Chemical engineering, Arak University, Iran.

Contribution Statement: Supervisor, Conceptual design, review & editing

۵- مراجع

- [1] Lin N, Gong Y, Wang R, Wang Y, Zhang X. Critical review of perovskite-based materials in advanced oxidation system for wastewater treatment: Design, applications and mechanisms. *Journal of Hazardous Materials*. 2022;424:127637.
- [2] Hanif MB, Rauf S, Motola M, Babar ZUD, Li C-J, Li C-X. Recent progress of perovskite-based electrolyte materials for solid oxide fuel cells and performance optimizing strategies for energy storage applications. *Materials Research Bulletin*. 2022;146:111612.
- [3] Huang H, Polavarapu L, Sichert JA, Susha AS, Urban AS, Rogach AL. Colloidal lead halide perovskite nanocrystals: synthesis, optical properties and applications. *NPG Asia Materials*. 2016;8:e328-e.
- [4] Kim H, Kim JS, Choi J, Kim Y-H, Suh JM, Choi M-J, et al. MAPbBr₃ Halide Perovskite-Based Resistive Random-Access Memories Using Electron Transport Layers for Long Endurance Cycles and Retention Time. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2024.
- [5] Nenashva E, Kanareykin A, Kartenko N, Dedyk A, Karmanenko S. Ceramics materials based on (Ba, Sr) TiO₃ solid solutions for tunable microwave devices. *Journal of Electroceramics*. 2004;13:235-8.
- [6] Park H, Ha C, Lee J-H. Advances in piezoelectric halide perovskites for energy harvesting applications. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020;8:24353-67.
- [7] Zhu T, Yang Y, Liu Y, Lopez-Hallman R, Ma Z, Liu L, et al. Wireless portable light-weight self-charging power packs by perovskite-organic tandem solar cells integrated with solid-state asymmetric supercapacitors. *Nano Energy*. 2020;78:105397.
- [8] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk MI, Krieg F, Caputo R, Hendon CH, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X= Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano letters*. 2015;15:3692-6.
- [9] Manos D, Miserli K, Konstantinou I. Perovskite and spinel catalysts for sulfate radical-based advanced oxidation of organic pollutants in water and wastewater systems. *Catalysts*. 2020;10:1299.
- [10] Ahmaruzzaman M. Biochar based nanocomposites for photocatalytic degradation of emerging organic pollutants from water and wastewater. *Materials Research Bulletin*. 2021;140:111262.
- [11] Gopal G, Alex SA, Chandrasekaran N, Mukherjee A. A review on tetracycline removal from aqueous systems by advanced treatment techniques. *RSC Advances*. 2020;10:27081-95.
- [12] Ma D, Yi H, Lai C, Liu X, Huo X, An Z, et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. *Chemosphere*. 2021;275:130104.
- [13] Fu H, Zhao P, Xu S, Cheng G, Li Z, Li Y, et al. Fabrication of Fe₃O₄ and graphitized porous biochar composites for activating peroxymonosulfate to degrade p-hydroxybenzoic acid: Insights on the mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 2019;375:121980.
- [14] Ghanbari F, Moradi M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*. 2017;310:41-62.
- [15] Ren Y, Lin L, Ma J, Yang J, Feng J, Fan Z. Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferrosphenel MFe₂O₄ (M= Co, Cu, Mn, and Zn) as heterogeneous catalysts in the water. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;165:572-8.
- [16] Huang KZ, Zhang H. Direct electron-transfer-based peroxymonosulfate activation by iron-doped manganese oxide ($\delta\text{-MnO}_2$) and the development of galvanic oxidation processes (GOPs). *Environmental Science & Technology*. 2019;53:12610-20.

- [17] Zhao Y, Huang B, An H, Dong G, Feng J, Wei T, et al. Enhanced activation of peroxymonosulfate by Sr-doped LaFeO₃ perovskite for Orange I degradation in the water. *Separation and Purification Technology*. 2021;256:117838.
- [18] Miao J, Li J, Dai J, Guan D, Zhou C, Zhou W, et al. Postsynthesis oxygen nonstoichiometric regulation: a new strategy for performance enhancement of perovskites in advanced oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019;59:99-109.
- [19] Miao J, Duan X, Li J, Dai J, Liu B, Wang S, et al. Boosting performance of lanthanide magnetism perovskite for advanced oxidation through lattice doping with catalytically inert element. *Chemical Engineering Journal*. 2019;355:721-30.
- [20] 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. *Chemical Engineering Journal*. 2019;359:828-39.
- [21] Han F, Ye X, Chen Q, Long H, Rao Y. The oxidative degradation of diclofenac using the activation of peroxymonosulfate by BiFeO₃ microspheres—Kinetics, role of visible light and decay pathways. *Separation and Purification Technology*. 2020;232:115967.
- [22] Pang X, Guo Y, Zhang Y, Xu B, Qi F. LaCoO₃ perovskite oxide activation of peroxymonosulfate for aqueous 2-phenyl-5-sulfobenzimidazole degradation: Effect of synthetic method and the reaction mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 2016;304:897-907.
- [23] Geng G, Cai M, Fang R, Luan Q, Zhang Z, Song J, et al. Metal-organic frameworks-derived perovskite catalysts for efficient degradation of 2, 4-dichlorophenol via peroxymonosulfate activation. *Applied Surface Science*. 2020;534:147467.
- [24] Yang X, Wu P, Chu W, Wei G. Peroxymonosulfate/LaCoO₃ system for tetracycline degradation: Performance and effects of co-existing inorganic anions and natural organic matter. *Journal of Water Process Engineering*. 2021;43:102231.
- [25] Shlapa Y, Solopan S, Belous A. Nanoparticles of La_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.23 ≤ x ≤ 0.25) manganite: Features of synthesis and crystallochemical properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020;510:166902.
- [26] Hosseini SA, Mehri B, Niaei A, Izadkhah B, Alvarez-Galvan C, Fierro JGL. Selective catalytic reduction of NO_x by CO over LaMnO₃ nano perovskites prepared by microwave and ultrasound assisted sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2018;85:647-56.
- [27] Pawelec B, La Parola V, Navarro R, Murcia-Mascaros S, Fierro J. On the origin of the high performance of MWNT-supported PtPd catalysts for the hydrogenation of aromatics. *Carbon*. 2006;44:84-98.
- [28] Ji K, Dai H, Deng J, Jiang H, Zhang L, Zhang H, et al. Catalytic removal of toluene over three-dimensionally ordered macroporous Eu_{1-x}Sr_xFeO₃. *Chemical Engineering Journal*. 2013;214:262-71.
- [29] Wang X, Zhang X, Wang Y, Liu H, Qiu J, Wang J, et al. Investigating the role of zeolite nanocrystal seeds in the synthesis of mesoporous catalysts with zeolite wall structure. *Chemistry of Materials*. 2011;23:4469-79.
- [30] Sublemontier O, Nicolas C, Aureau D, Patanen M, Kintz H, Liu X, et al. X-ray photoelectron spectroscopy of isolated nanoparticles. *The journal of physical chemistry letters*. 2014;5:3399-403.
- [31] Chen K, Hyodo J, Ai N, Ishihara T. Boron deposition and poisoning of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells under accelerated operation conditions. *international journal of hydrogen energy*. 2016;41:1419-31.
- [32] Li T, Sun W, Zhou Z, Xie T, Cao L, Yang J. Di-metal-doped sulfur resisting perovskite catalysts for highly efficient H₂-SCR of NO. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018;25:25504-14.

- [33] Zhou Y, Jiang J, Gao Y, Ma J, Pang S-Y, Li J, et al. Activation of peroxymonosulfate by benzoquinone: a novel nonradical oxidation process. *Environmental Science & Technology*. 2015;49:12941-50.
- [34] Li X, Li M, Ma X, Miao J, Ran R, Zhou W, et al. Nonstoichiometric perovskite for enhanced catalytic oxidation through excess A-site cation. *Chemical Engineering Science*. 2020;219:115596.
- [35] Afzal S, Quan X, Zhang J. High surface area mesoporous nanocast LaMO_3 (M= Mn, Fe) perovskites for efficient catalytic ozonation and an insight into probable catalytic mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017;206:692-703.
- [36] Yang Q, Yang X, Yan Y, Sun C, Wu H, He J, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by different ferromanganese oxides for tetracycline degradation: Structure dependence and catalytic mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 2018;348:263-70.
- [37] Cao J, Lai L, Lai B, Yao G, Chen X, Song L. Degradation of tetracycline by peroxymonosulfate activated with zero-valent iron: performance, intermediates, toxicity and mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 2019;364:45-56.
- [38] Shen M, Huang Z, Qiu L, Chen Z, Xiao X, Mo X, et al. Recycling of Fenton sludge containing Ni as an efficient catalyst for tetracycline degradation through peroxymonosulfate activation. *Journal of Cleaner Production*. 2020;268:122174.