

科技部補助專題研究計畫成果報告 期末報告

新穎電化剝離/氧化劑法快速製備氧化石墨烯, 改質用於電吸附
新興污染物抗生素
sulfamethoxazole, ampicillin, trimethoprim, ciprofloxacin
廢水:最佳化及再生(第3年)

計畫類別：個別型計畫
計畫編號：MOST 104-2221-E-040-001-MY3
執行期間：106年08月01日至107年07月31日
執行單位：中山醫學大學公共衛生學系(所)

計畫主持人：張時獻

計畫參與人員：此計畫無其他參與人員

中華民國 107 年 10 月 31 日

中文摘要： 抗生素已被列為新興污染，不易被生物分解，會引起抗藥性且用量大，若不妥善處理會對人體及環境造成嚴重威脅。本年度評估GO Hummer、EGO、GSEEO吸附 TC、TMP、CIP 能力，實驗結果指出GO吸附TMP能力以GO Hummer (82 %) > GSEEO (70%) > EGO (55%)。但因GO Hummer回收不易，本研究也以SiO₂及濾袋製備，GOHummer-SiO₂、EGO-SiO₂其皆可有效沉降(< 1min)，但GOHummer-SiO₂吸附能力略為下降，另本研究將GO Hummer及EGO裝置於濾袋中用以吸附三種抗生素，實驗結果指出濾袋GO Hummer效果較濾袋EGO好，其吸附CIP能力僅些微下降。在本研究發現 Freundlich isotherm (n = 1.4, KF = 155 Ln mg ln gl, r² = 0.92)可以描述GO Hummer其對CIP 吸附行為。本研究以不同溶劑進行再生，再生效果以 methanol > ethanol，最佳再生條件為 methanol濃度99%，固液比為 0.1 g /50 L，再生時間30 min，GO仍具有一定吸附能力。本研究同時使用Fe²⁺/H₂O₂可以有效再生吸附TC，TMP，CIP之EGO，GSEEO，GO Hummer-SiO₂，濾袋GO Hummer，濾袋EGO之吸附劑；再生最佳條件為Fe²⁺ 0.278 g，1 mL 30% H₂O₂，固液比為0.1 g/100 mL。經AOP處理再生液，其抑菌能力幾可完全去除，表示AOP為一良好方法可以效再生吸附 TC，TMP，CIP之石墨烯吸附劑。

中文關鍵詞： 石墨烯吸附劑，抗生素，吸附，AOP，再生，毒性，抑菌能力

英文摘要： Antibiotics are listed as emerging pollution, and they have been widely used for different applications. Their usage amounts are large. Antibiotics pose a serious risk to aquatic organisms and human health because of their bio-recalcitrance and causing antimicrobial resistance. In this study, different kinds of adsorbents (GO Hummer, EGO, GSEEO) were used to adsorb TC, TMP, and CIP. Result shows that the adsorption capacity of GO Hummer (82 %) was higher than GSEEO (70 %) and EGO (55 %). Because GO Hummer is difficult to recovered, the binder (SiO₂) was used to prepare GOHummer-SiO₂ and EGO-SiO₂. Both of them settled within 1 min. The adsorption capacity of GOHumer-SiO₂ decreased slightly. Additionally, the GO Hummer and EGO were placed into filter bag for adsorption of the antibiotics. In this study, the adsorption capacity of GO Hummer-bag was greater than EGO-bag. However, the adsorption capacity of GO Hummer-bag to CIP was lower than EGO-bag. Different solvents were used to regenerate the exhausted adsorbents. The regeneration abilities were as follows: methanol > ethanol. The optimum regeneration conditions were methanol concentration 99% solid / liquid ratio (0.1 g / 50 ml), regeneration time 30 min. Regenerated GOHummer effectively maintained its adsorption ability. In this study, Fe²⁺/H₂O₂ also effectively regenerated the exhausted adsorbents. The optimum conditions of Fenton reagent for the regeneration were 0.278 g Fe²⁺, 1 mL 30% H₂O₂ and S / L 0.1 g / 100 ml. The

Freundlich isotherm well described the adsorption behavior. The AOP regenerated antibiotics solutions had slight antibacterial ability. The AOP is a good method to regenerate the TC, TMP, CIP-adsorbed graphene adsorbents.

英文關鍵詞：Graphene adsorbents, antibiotics, adsorption, AOP, regeneration, toxicity, inhibition zone

題目

新穎電化剝離/氧化劑法快速製備氧化石墨烯，改質用於電吸附新興污染物抗生素廢水：最佳化及再生（第三年）

摘要

抗生素已被列為新興污染，不易被生物分解，會引起抗藥性且用量大，若不妥善處理會對人體及環境造成嚴重威脅。本年度評估 GO_{Hummer}、EGO、GS_{EEO} 吸附 TC、TMP、CIP 能力，實驗結果指出 GO 吸附 TMP 能力以 GO_{Hummer} (82%) > GS_{EEO} (70%) > EGO (55%)。但因 GO_{Hummer} 回收不易，本研究也以 SiO₂ 及濾袋製備，GO_{Hummer}-SiO₂、EGO-SiO₂ 其皆可有效沉降(< 1min)，但 GO_{Hummer}-SiO₂ 吸附能力略為下降，另本研究將 GO_{Hummer} 及 EGO 裝置於濾袋中用以吸附三種抗生素，實驗結果指出濾袋 GO_{Hummer} 效果較濾袋 EGO 好，其吸附 CIP 能力僅些微下降。在本研究發現 Freundlich isotherm ($n = 1.4, K_F = 155 \text{ L}^n \text{ mg}^{1-n} \text{ g}^{-1}, r^2 = 0.92$) 可以描述 GO_{Hummer} 其對 CIP 吸附行為。本研究以不同溶劑進行再生，再生效果以 methanol > ethanol，最佳再生條件為 methanol 濃度 99%，固液比為 0.1 g / 50 L，再生時間 30 min，GO 仍具有一定吸附能力。本研究同時使用 Fe²⁺/H₂O₂ 可以有效再生吸附 TC, TMP, CIP 之 EGO, GS_{EEO}, GO_{Hummer}-SiO₂, 濾袋 GO_{Hummer}, 濾袋 EGO 之吸附劑；再生最佳條件為 Fe²⁺ 0.278 g, 1 mL 30% H₂O₂，固液比為 0.1 g / 100 mL。經 AOP 處理再生液，其抑菌能力幾可完全去除，表示 AOP 為一良好方法可以效再生吸附 TC, TMP, CIP 之石墨烯吸附劑。

關鍵字： 石墨烯吸附劑，抗生素，吸附，AOP，再生，毒性，抑菌能力

Abstract

Antibiotics are listed as emerging pollution, and they have been widely used for different applications. Their usage amounts are large. Antibiotics pose a serious risk to aquatic organisms and human health because of their bio-recalcitrance and causing antimicrobial resistance. In this study, different kinds of adsorbents (GO_{Hummer}, EGO, GS_{EEO}) were used to adsorb TC, TMP, and CIP. Result shows that the adsorption capacity of GO_{Hummer} (82%) was higher than GSEEO (70%) and EGO (55%). Because GO_{Hummer} is difficult to recovered, the binder (SiO₂) was used to prepare GO_{Hummer}-SiO₂ and EGO-SiO₂. Both of them settled within 1 min. The adsorption capacity of GO_{Hummer}-SiO₂ decreased slightly. Additionally, the GO_{Hummer} and EGO were placed into filter bag for adsorption of the antibiotics. In this study, the adsorption capacity of GO_{Hummer}-bag was greater than EGO-bag. However, the adsorption capacity of GO_{Hummer}-bag to CIP was lower than EGO-bag. Different solvents were used to regenerate the exhausted adsorbents. The regeneration abilities were as follows: methanol > ethanol. The optimum regeneration conditions were methanol concentration 99% solid / liquid ratio (0.1 g / 50 ml), regeneration time 30 min. Regenerated GO_{Hummer} effectively maintained its adsorption ability. In this study, Fe²⁺/H₂O₂ also effectively regenerated the exhausted adsorbents. The optimum conditions of Fenton reagent for the regeneration were 0.278 g Fe²⁺, 1 mL 30% H₂O₂

and S / L 0.1 g / 100 ml. The Freundlich isotherm well described the adsorption behavior. The AOP regenerated antibiotics solutions had slight antibacterial ability. The AOP is a good method to regenerate the TC, TMP, CIP-adsorbed graphene adsorbents.

Keywords: Graphene adsorbents, antibiotics, adsorption, AOP, regeneration, toxicity, inhibition zone

1. 前言 (略)

2. 實驗材料與方法

- **GO_{Hummer}**: 4 g 石墨粉與 2 g NaNO₃ 加入燒杯，倒入 H₂SO₄ 在冰浴攪拌，倒入 12 g KMnO₄ 攪拌 5 min，加熱 5 °C 攪 30 min，並緩慢加入 184 ml DDW，加熱至 175 °C，倒入 160 ml H₂O₂，靜置 1 hr，離心後洗滌再烘乾。
- **EGO**: 3 g flake graphite 再加入 60 ml H₂SO₄ 和 20 ml H₃PO₄ 並冰浴 5 min。然後加入 9 g KMnO₄ 攪拌 30 min，最後加入 120 ml H₂O₂ 靜置 30 min。以 DDW 清洗後放入烘箱 overnight。將產物微波 10 s，得到 EGO。
- **GS_{EEO}**: 50 ml H₂SO₄ 加入 350 ml DDW，加入 6 g KMnO₄ 加熱 55 °C 並攪拌，陰陽極夾石墨片，電流 4 V，電流 1.2 A，通電 30 min，最後以 DDW 沖洗。
- **EGO-SiO₂**: 3 g EGO 加入 225 ml 的 DDW 中再加入 1.25 g Na₂SiO₃ 攪拌 30 min，放入烘箱 overnight。將產物浸泡在 50 ml HCl 中，最後以 DDW 清洗、烘乾。將產物放入 170 °C 高溫爐 5 hr，將產物以甲醇、DDW 清洗數次後烘乾備用。
- **GO_{Hummer}-SiO₂**: 3 g GO_{Hummer} 加入 225 ml 的 DDW 中再加入 1.25 g Na₂SiO₃ 攪 30 min，放入烘箱 overnight。將產物浸泡在 50 ml HCl 中，最後以 DDW 清洗、烘乾。將產物放入 170 °C 加溫爐 5 hr，加溫的產物以甲醇、DDW 清洗數次後烘乾。

3. 結果與討論

3.1 不同 GO (GO_{Hummer}/濾袋, EGO, GS_{EEO}) 對 TC, TMP, CIP 吸附能力

本研究首先探討不同 GO_{Hummer}, EGO, GS_{EEO} 對 TC, TMP, CIP 吸附能力。GO_{Hummer} 在此所使用吸附劑 2 g L⁻¹，抗生素 25 mg/L，圖 1a 指出，GO_{Hummer} 可以快速有效吸附三種抗生素(TC, TMP, CIP)，吸附五分鐘時，可以分別去除 >99% CIP, 90% TMP, 及 80% TC。

本研究同時評估 EGO 對於三種抗生素吸附能力，EGO 所使用劑量亦為 2 g L⁻¹，(圖 1b) 指出，EGO 對於 TC 及 TMP 吸附能力不錯，在吸附 10 分鐘後即可去除 85%，但對 TMP 吸附雖然也很快速，但僅可去除 50%。

本研究同時製備 GS_{EEO} 用以吸附三種抗生素，所使用吸附劑克數為 0.3 g，圖 1c 指出 GS_{EEO} 可以迅速在 5 分鐘內吸附 TMP，可以去除 59% TMP，隨著吸附時間延長至 30 分鐘，去除率可以達 63%，相對的 GS_{EEO} 對 TC 及 CIP 之去除在初期較慢，但隨時間增加其去除率會增加，到吸附時間 30 分鐘時，其 CIP 及 TC 仍可達 60-63% 去除率。

GO_{Hummer} 及 EGO 對於三種抗生素(CIP, TC, TMP)吸附速度皆很快, 其主要原因為 GO 及 EGO 為 2D 材料, 所以抗生素可在表面迅速吸附[1], GO_{Hummer} 及 EGO, GS_{EEO} 可以吸附三種抗生素, 主要原因 GO 表面有含氧基 OH, COOH, =O=, 其可以經由氫鍵, 異電荷吸附抗生素[2]並且 EG 為具有大表面積苯環狀結構(benzene ring structure), 三種抗生素具苯環結構, 可以經由 EDA(electron donator acceptor) π - π 方式吸附抗生素[3] [4]. 例如[3]以 GO 吸附 CIP 時, 其指出其吸附機制為 π - π electron donor-acceptor (EDA) processes 和靜電作用, 其吸附量為 379 mg g⁻¹[2]以 GO 吸附 TC 時, 其指出其吸附機制為 π - π electron donor-acceptor (EDA) processes, 其吸附量為 313 mg g⁻¹。

在此發現 GO_{Hummer} 吸附能力大於 EGO 及 GS_{EEO} 其主要原因應為 GO 表面含氧官能基密度及其比表面積應高於 EGO, 因為 Hummer 製備時, 在高溫硫酸溶液中添加 KMnO₄ 及 H₂O₂ 氧化石墨, 經高溫環境下(1 hr), 將石墨烯層剝離, 所以含較高密度含氧官能 Su et al., (2012), 但 EGO 僅以在常溫時泡 KMnO₄ overnight, 僅在石墨片表層形成氧化層, 其經由高溫(600 °C)快速剝離石墨為延展氧化石墨片(expanded graphite oxide) [5], 所以相對的含氧官能基密度及其比表面積略低於 GO_{Hummer}。另本研究中所使用 GS_{EEO}, 其主要以在有氧化劑情況下以電化學剝離石墨片, 其僅在表層剝離, 造成氧化層進行吸附, 雖然其剝離程度沒有如 GO_{Hummer} 高, 但仍具有吸附能力。

3.2 比較濾袋 GO_{Hummer}, 濾袋 EGO 對抗生素吸附能力

因為 GO_{Hummer} 因尺寸小原因會懸浮於水溶液中, EGO 則因為其表面疏水性[6]則不易溶於水中。所以本研究使用 GO_{Hummer} 及 EGO 置於濾袋中進行吸附實驗, 以利於其回收。首先探討濾袋使用對 GO_{Hummer} 及 EGO 吸附三種抗生素影響, 所使用石墨材料為 2 g/L. CP, TC, TMP 其起始濃度分別為 25 mg/L 圖 2a 指出, 當使用濾袋-GO_{Hummer} 吸附時, 其對三種抗生素吸附速度仍很快, 在 5 分鐘內可以去除 >99% CIP, 72% TMP, 65% TC, 隨著吸附時間增加至 20 分鐘, 會有慢吸附現象發生, 其可去除 73% TMP, 75% TC。同樣的現象也可以觀察在 EGO-濾袋組, 在 5 分鐘內可以去除 39% CIP, 35% TMP, 59% TC。

若與無濾袋組比較, 裝入濾袋 GO_{Hummer} 及 EGO 在吸附量及速度會有些稍下降, 其主要原因應為抗生素要經濾袋才會接觸到吸附劑, 所以濾袋會稍微下降污染物之質量傳輸。因為 GO_{Hummer} 為 2D 結構, 所以抗生素可在表面迅速吸附[6], 但在使用濾袋/GO_{Hummer} 吸附 TC 時, 其會有慢吸附現象出現, 其主要原因推測 GO_{Hummer} 在濾袋中有堆疊現象, 所以在快速吸附後, 會觀察到慢速吸附, 另一原因推測為 EGO 於濾袋內會增加碰撞機會, 所以可能會隨時間增加, 而有 restack 現象, 減少吸附表面積。

3.3 GO_{Hummer}-SiO₂, EGO-SiO₂ 吸附抗生素

因為 GO_{Hummer} 及 EGO, 其尺寸很小, 在使用後回收困難, 除可以使用濾袋有利於回收外, 我們嘗試使用將其與無機矽結合, 用以吸附抗生素, 在此發現使用 GO_{Hummer} 及 EGO 接矽酸時, GO_{Hummer}-SiO₂ (圖 2c) 對於 CIP, TMP, TC 之吸附能力(10%-50%)略低於單純 GO_{Hummer} (圖 1a)。但相對的當使用 EGO-SiO₂ 對於 CIP, TMP, TC(70%-82%)之吸附能力些微低於單純使用 EGO(50-90%)。

在本研究中, $GO_{Hummer}-SiO_2$ 對三種抗生素吸附能力明顯低於單純 GO_{Hummer} , 推測主要原因為當無機矽接 GO 時, 主要與 GO 上的含氧基與 SiO_2 之氧基結合, 進行脫水反應, 所以 GO 上之含氧基及可使用的吸附活性位置減少, 進而降低 $GO_{Hummer}-SiO_2$ 對抗生素之吸附能力。相對的 EGO 上的含氧基密度較低, 所以其與 SiO_2 結合時, 其所佔據的吸附活性位置較少, 所以比較不會影響到 $EGO-SiO_2$ 對三種抗生素之吸附能力。

3.4 等溫吸附曲線

二種等溫吸附模式 Langmuir isotherm 及 Freundlich isotherm 用描述 GO 對於 CIP 吸附行為。

(1) Langmuir model

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_F q_{max}} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_{max}}$$

(2) Freundlich isotherm

$$\ln q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Table 1 指出 GO_{Hummer} 其對 CIP 吸附行為可以 Freundlich isotherm ($n = 1.4, K_F = 155 L^n mg^{1-n} g^{-1}, r^2 = 0.92$) 優於 Langmuir isotherm ($q_{max} = 322.6 mg/g, b = 1.4 L/mg, r^2 = 0.91$)。在[6] 研究以吸附 CIP, 其發現 GO 對 CIP 吸附行為主要以 Freundlich isotherm 為主, 其與本實驗觀察所得結果相似。本研究也探討 GO_{Hummer} 對於 TMP 吸附行為以 Freundlich isotherm ($n = 0.38, K_F = 2.2 L^n mg^{1-n} g^{-1}, r^2 = 0.8$) 優於 Langmuir isotherm ($q_{max} = 17.1 mg/g, b = 0.12 L/mg, r^2 = 0.66$)。本研究中濾帶 EGO 對 TC 以 Freundlich isotherm ($n = 2.1, K_F = 6.9 L^n mg^{1-n} g^{-1}, r^2 = 0.63$) 高於 Langmuir isotherm ($q_{max} = 22.9 mg/g, b = 0.4 L/mg, r^2 = 0.49$)。

Table 1 石墨烯吸附劑等溫吸附模式參數

Adsorbent	Antibiotics	Isotherms	R ²	Parameter 1	Parameter 2
GO_{Hummer}	CIP	Langmuir	0.91	$b = 1.4 L/mg$	$q_{max} = 322.6 mg/g$
		Freundlich	0.92	$K_F = 155 L^n mg^{1-n} g^{-1}$	$n = 1.4$
GO_{Hummer}	TMP	Langmuir	0.66	$b = 0.12 L/mg$	$q_{max} = 17.1 mg/g$
		Freundlich	0.8	$K_F = 2.2 L^n mg^{1-n} g^{-1}$	$n = 0.38$
濾袋 EGO	TC	Langmuir	0.49	$b = 0.4 L/mg$	$q_{max} = 22.9 mg/g$
		Freundlich	0.63	$K_F = 6.9 L^n mg^{1-n} g^{-1}$	$n = 2.1$

3.5 再生

本研究探討吸附劑再生可行性, 其有機溶劑再生條件與第一年及第二年計畫相同, 本研究使用 99% methanol、95% ethanol 進行再生, 固液比為 2 g/0.025 L, 再生時間 30 min。首先為 methanol 吸附 TC 之 GO_{Hummer} , $GO-SiO_2$, $EGO-SiO_2$ 皆有良好再生效果, 幾可達完全脫附情形。同樣的 methanol 對吸附 TMP 之吸附劑 (GO_{Hummer} , $GO-SiO_2$, $EGO-SiO_2$) 再生能力略低, 其再生效果為 (75%-35%), 另 methanol 對吸附 CIP 之 GO_{Hummer} , $GO-SiO_2$, $EGO-SiO_2$,

發現對於吸附 TC 組的再生良好，對 TMP 及 CIP 再生幾可達成一半。

在本研究中我們發現 methanol 可以有效再生吸附 TC 之 GO_{Hummer}, GO-SiO₂, EGO-SiO₂, 推測其主要原因應為 $\pi-\pi$ 堆疊作用。相對的 methanol 再生吸附 TMP 及 CIP 效果部分效果，推測主要因為本研究再生時，溶液為中性，所以 TMP 及 CIP 除了以 $\pi-\pi$ 吸附外，同時以氫鍵吸附，所以 methanol 對吸附 TMP 及 CIP 吸附劑其再生能力較差[]，建議未來可以評估 methanol 在不同 pH₀ 時之再生能力。

本研究同時探討使用 AOP 對吸附抗生素 TC, TMP 及 CIP 之吸附劑之再生能力，所使用 AOP 為 H₂O₂/Fe²⁺，實驗條件為劑量 Fe²⁺ 為 0.278 g, 1 ml 30% H₂O₂，再生時間 30 分鐘。實驗結果指出經過 H₂O₂/Fe²⁺ 氧化脫附之濾袋 GO_{Hummer}, 再吸附 TC(58%)、TMP(58%)、CIP(95%)(圖 4)，其再生能力幾近第一次吸附。同樣的，H₂O₂/Fe²⁺ 氧化再生之濾袋-EGO, 再生後其對於 TC 仍保有良好的吸附能力(>90%)，TMP 及 CIP 也保有一半以上的再生效果。

3.6 再生液的毒性評估

本研究探討三種抗生素的原液與再生液的圖譜，經由 Fe²⁺/H₂O₂、PS/H₂O₂ 再生吸附 TC, TMP, CIP 之 EGO, GS_{EEO}, GO_{Hummer}-SiO₂, 濾袋 GO_{Hummer}, 濾袋 EGO 在 260 nm 有吸光值，本研究同時探討原液及再生液急毒性(*Vibrio fischeri* light inhibition test)及再生液的抑菌能力，表 2 指出 TC, TMP 及 CIP 原液抑菌能力分別為 1.5%, 10.57 及 41.81%。由 AOP 再生液抗生素抑菌能力明顯下降 TC (1.5%), TMP(0%), CIP(0%)，表示使用 AOP 再生吸附抗生素之吸附劑時，不僅可以有效再生，同時可以破壞抗生素抑菌能力。

表 2, 抗生素原液及 AOP 處理再生液抑菌率*

-		TC	TMP	CIP
原液		1.5%	10.57%	41.81%
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ +Na ₂ S ₂ O ₃ 再生液	濾袋 GO _{Hummer}	0%	0%	0%
	濾袋 EGO	0%	0%	0%
	EGO	0%	0%	0%
PS/Fe ²⁺ + Na ₂ S ₂ O ₃ 再生液	GS _{EEO}	0%	2.27%	0%
	GO _{Hummer} -SiO ₂	0%	0%	0%

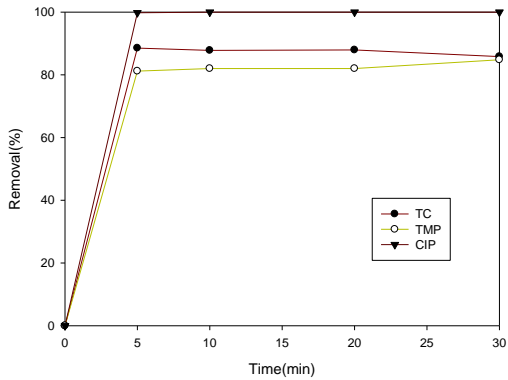
*抑菌率 = (對照組的菌絲面積-實驗組的菌絲面積)/對照組的菌絲面積×100%

4. 結論

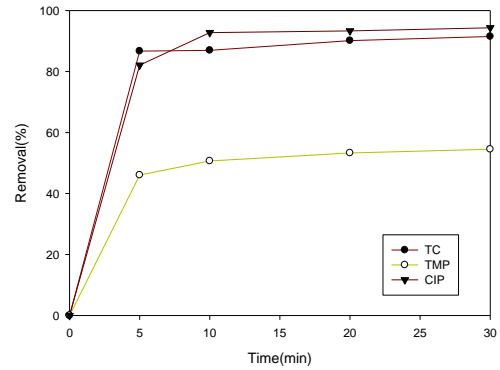
- GO 吸附 TMP 能力以 GO_{Hummer} (82 %) > GS_{EEO} (70%) > EGO (55%)。但因 GO_{Hummer} 回收不易，本研究也以 SiO₂ 及濾袋製備，GO_{Hummer}-SiO₂、EGO-SiO₂ 其皆可有效沉降(< 1min)，但 GO_{Hummer}-SiO₂ 吸附能力略為下降，
- GO_{Hummer} 及 EGO 裝置於濾袋中用以吸附三種抗生素，
- 濾袋 GO_{Hummer} 效果較濾袋 EGO 好，其吸附 CIP 能力僅些微下降。
- 等溫吸附模式指出 GO_{Hummer} 對 CIP 吸附行為主要以 Freundlich isotherms 為主。
- 不同溶劑進行再生，再生效果以 methanol > ethanol，最佳再生條件為 methanol

- 濃度 99%，固液比為 0.1 g /50 L，再生時間 30 min，GO 仍具有一定吸附能力。
- 使用 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 再生濾袋 EGO，再生最佳條件為 Fe^{2+} 0.278 g, 1 mL 30% H_2O_2 ，固液比為 0.1 g/100 mL。
 - 經 AOP 處理再生液，其抑菌能力幾可完全去除，表示 AOP 為一良好方法可以效再生吸附 TC, TMP, CIP 之石墨烯吸附劑。

(a)



(b)



(c)

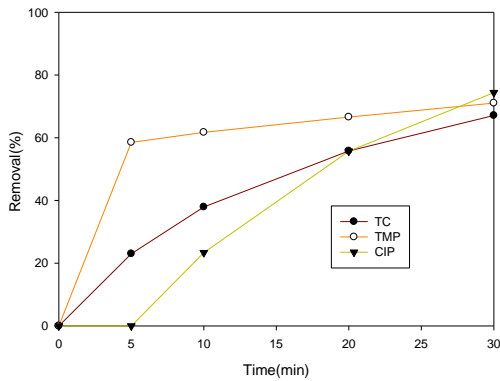
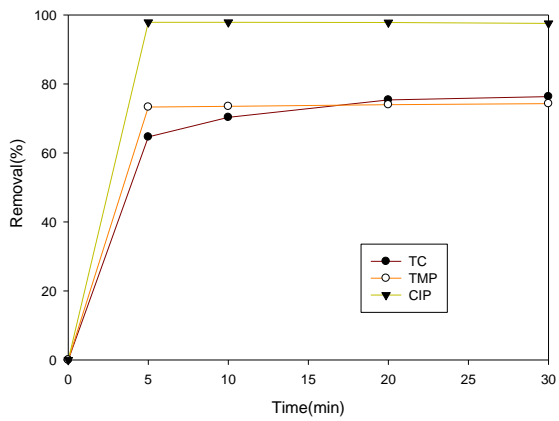


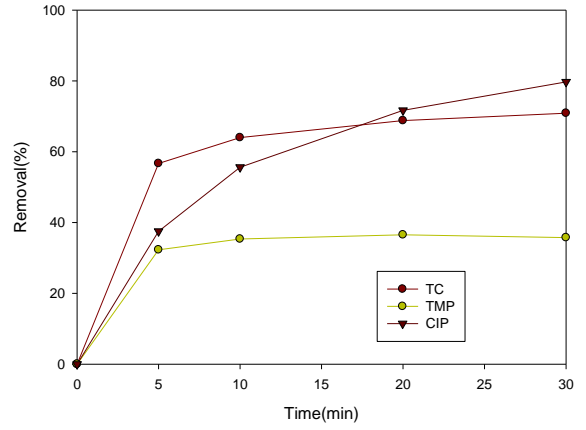
圖 1. GO_{Hummer}, EGO, GS_{EEO} 對抗生素 TC, TMP, CIP 之吸附能力。 (a) GO_{Hummer}, (b) EGO, (c) GS_{EEO} 吸附條件吸附劑 2 g L⁻¹, 抗生素濃度 25 mg L⁻¹

(a)

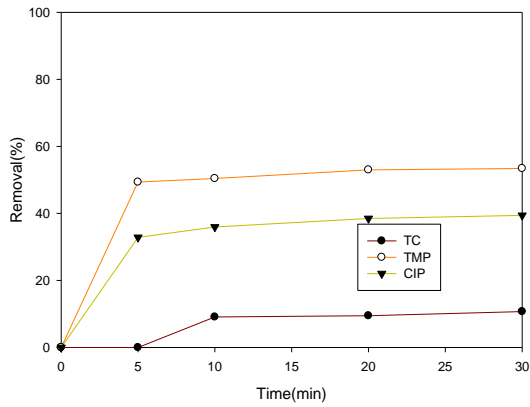
(b)



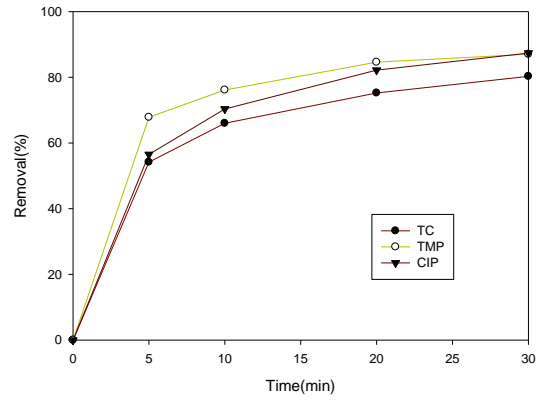
(c)



(d)



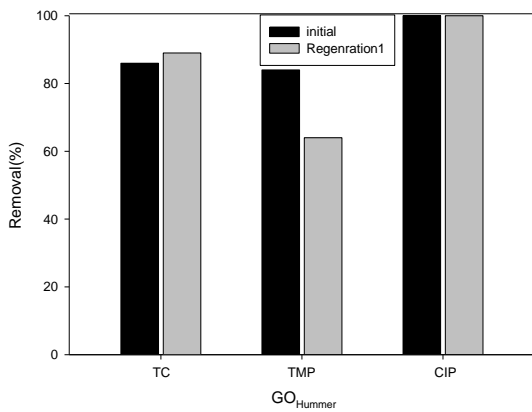
(a)



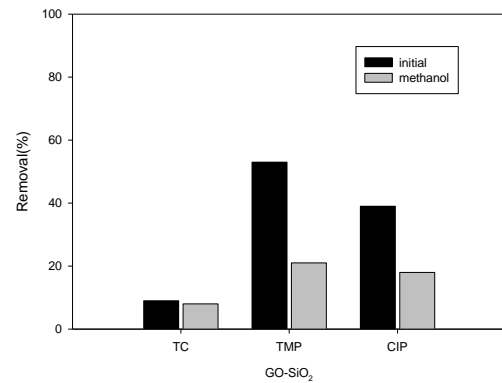
(b)

圖 2. 濾袋 GO_{Hummer}, 濾袋 EGO, GO_{Hummer}-SiO₂

EGO-SiO₂ 對抗生素 TC, TMP, CIP 之吸附能力 (a)濾袋 GO_{Hummer}, (b) 濾袋 EGO, (c) GO_{Hummer}-SiO₂ (d) EGO-SiO₂。吸附條件吸附劑 2 g L⁻¹, 抗生素濃度 25 mg L⁻¹。



(c)



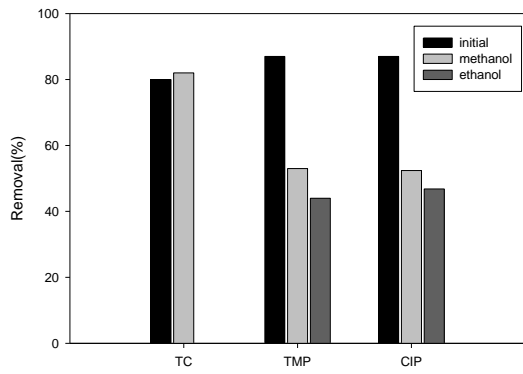


圖 3 不同溶劑再生吸附抗生素 TC, TMP, CIP 之 GO_{Hummer} , $GO-SiO_2$, $EGO-SiO_2$, methanol 對(a) GO_{Hummer} , (b) $GO-SiO_2$, (c) $EGO-SiO_2$; 不同溶劑(methanol, ethanol)對吸附抗生素之 $EGO-SiO_2$ 。再生條件: 吸附劑 0.1 g 吸附劑, 25 mL solvent。

(a)

(b)

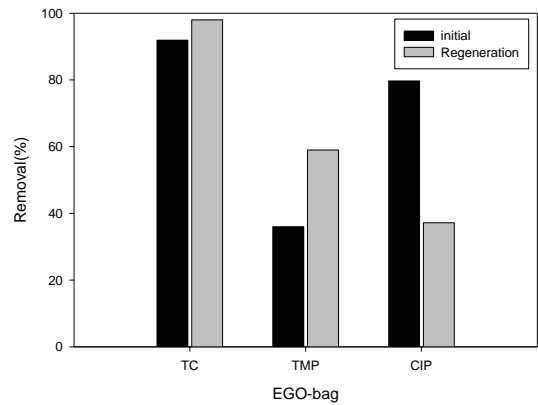
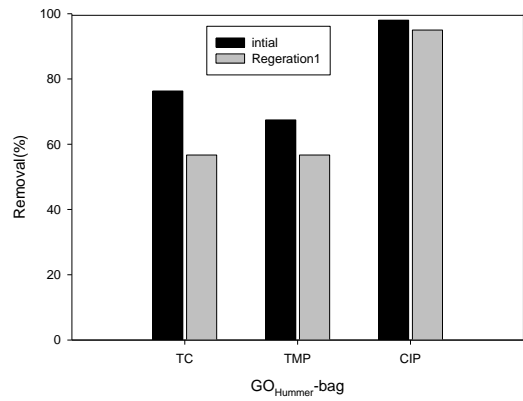
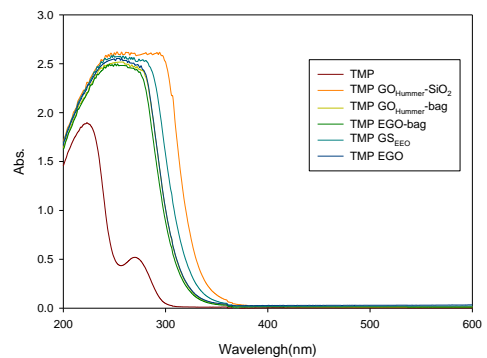
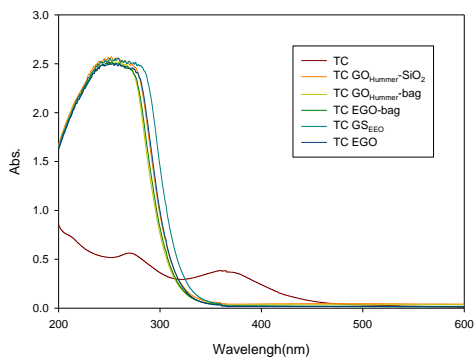


圖 4 Fe^{2+}/H_2O_2 再生吸附不同抗生素 TC, TMP, CIP 之吸附劑 (a) 濾袋- GO_{Humder} 及 (b) 濾袋- EGO , 再生條件, Fe^{2+} 0.278 g, H_2O_2 (30%) 1 mL, 反應時間 30 min.

(a)

(b)



(c)

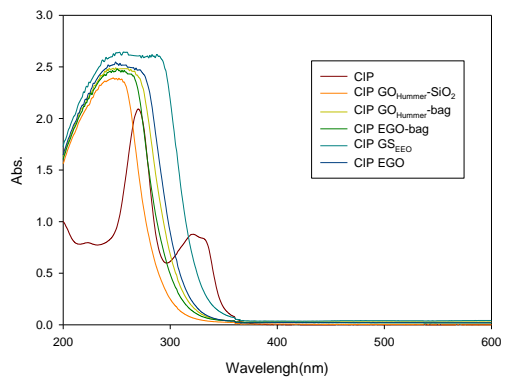
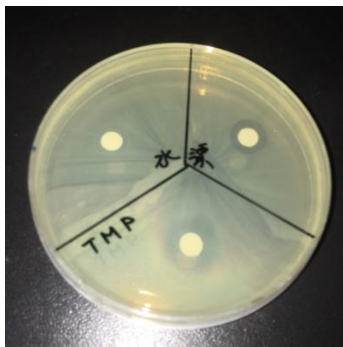
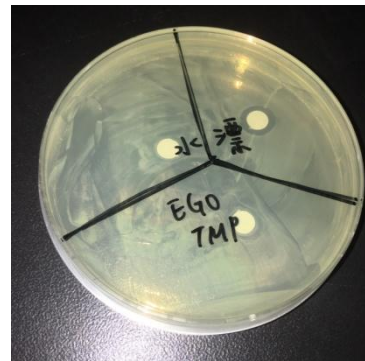


圖 5 不同抗生素 TC, TMP, CIP 原液及 Fe^{2+}/H_2O_2 再生液之圖譜變化

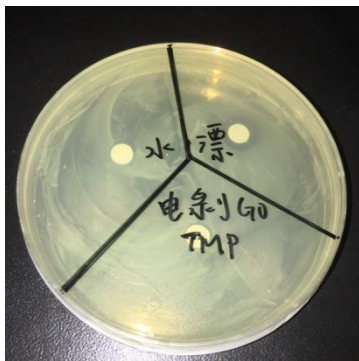
(a)



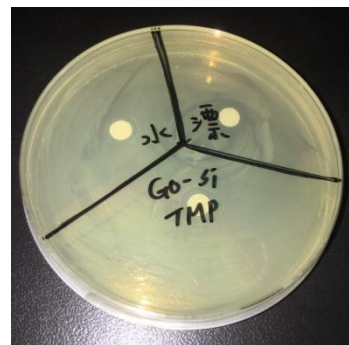
(b)



(c)



(d)



(e)

(f)

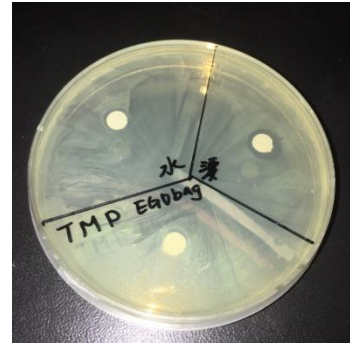
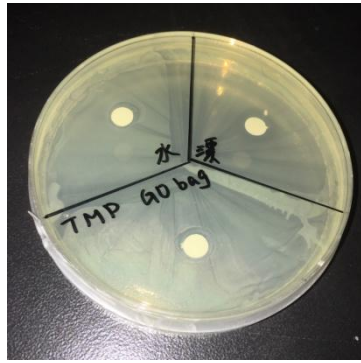
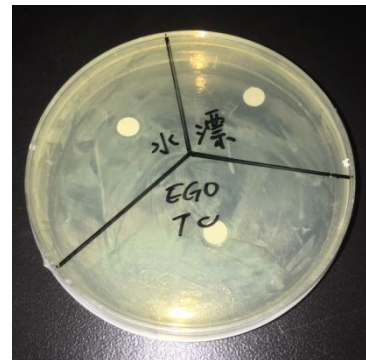
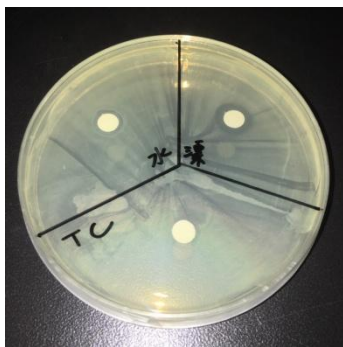


圖 6 抗生素 TMP 原液及 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 再生液之抑菌能力, TMP: (a)原液 (b)EGO 再生液; (c) GS_{EEO} 再生液(d) $\text{GO}_{\text{Hummer}}\text{-SiO}_2$ 再生液(e)濾袋 $\text{GO}_{\text{Hummer}}$ (f) 濾袋 EGO

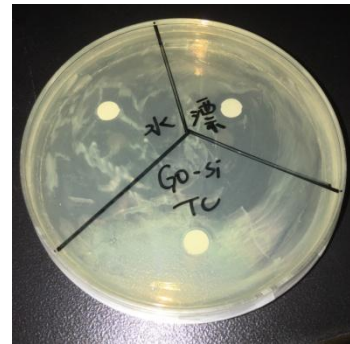
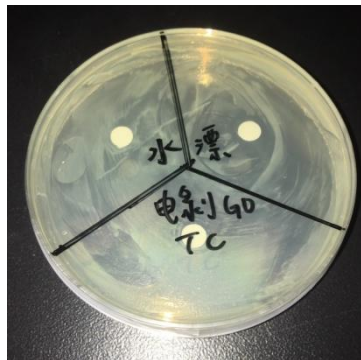
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

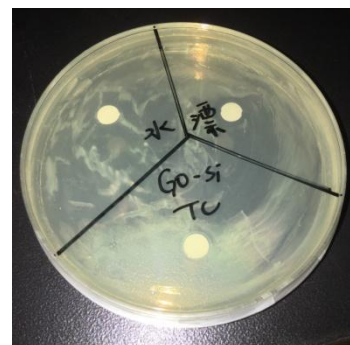
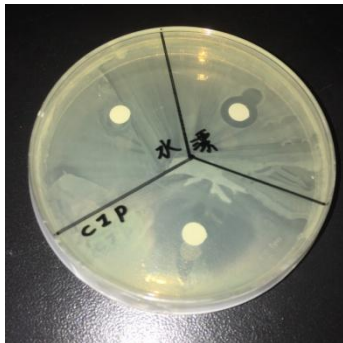


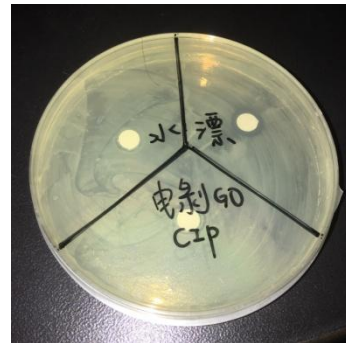
圖 7 抗生素 TC, 原液及 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 再生液之抑菌能力, TMP: (a)原液 (b)EGO 再生液; (c) GS_{EEO}

再生液(d) $\text{GO}_{\text{Hummer}}\text{-SiO}_2$ 再生液(e)濾袋 $\text{GO}_{\text{Hummer}}$ (f) 濾袋 EGO

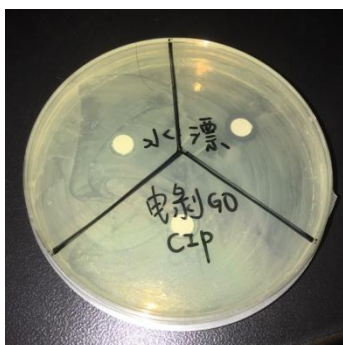
(a)



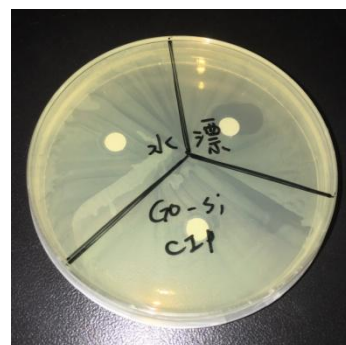
(b)



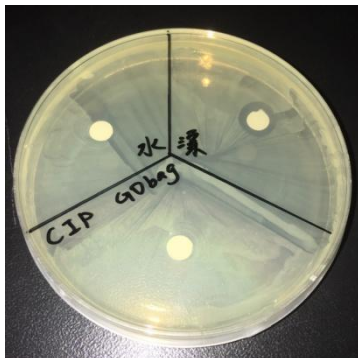
(c)



(d)



(e)



(f)

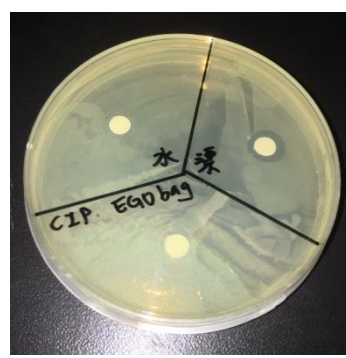


圖 8 抗菌藥 CIP 原液及 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 再生液之抑菌能力, TMP: (a)原液 (b)EGO 再生液; (c) GS_{EEO} 再生液(d) $\text{GO}_{\text{Hummer}}\text{-SiO}_2$ 再生液(e)濾袋 $\text{GO}_{\text{Hummer}}$ (f) 濾袋 EGO

參考文獻

- [1] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Preparation and characterization of graphene oxide paper, *Nature*, 448 (2007) 457-460.
- [2] Y. Gao, Y. Li, L. Zhang, H. Huang, J. Hu, S.M. Shah, X. Su, Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide, *J Colloid Interface Sci*, 368 (2012) 540-546.

- [3] H. Chen, B. Gao, H. Li, Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide, *J Hazard Mater*, 282 (2015) 201-207.
- [4] E.E. Ghadim, F. Manouchehri, G. Soleimani, H. Hosseini, S. Kimiagar, S. Nafisi, Adsorption properties of tetracycline onto graphene oxide: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *PLoS One*, 8 (2013) e79254.
- [5] P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, R. Mulhaupt, Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide, *Macromol Rapid Commun*, 30 (2009) 316-327.
- [6] D.D. Nguyen, N.-H. Tai, S.-B. Lee, W.-S. Kuo, Superhydrophobic and superoleophilic properties of graphene-based sponges fabricated using a facile dip coating method, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012).

104年度專題研究計畫成果彙整表

計畫主持人：張時獻			計畫編號：104-2221-E-040-001-MY3				
計畫名稱：新穎電化剝離/氧化劑法快速製備氧化石墨烯，改質用於電吸附新興污染物抗生素 sulfamethoxazole, ampicillin, trimethoprim, ciprofloxacin廢水：最佳化及再生							
成果項目			量化	單位	質化 (說明：各成果項目請附佐證資料或細項說明，如期刊名稱、年份、卷期、起訖頁數、證號...等)		
國內	學術性論文	期刊論文		2	篇	Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Volume 80, November 2017, Pages 747-753, 另一篇撰寫中	
		研討會論文		1		撰寫中	
		專書		0	本		
		專書論文		0	章		
		技術報告		0	篇		
		其他		0	篇		
		智慧財產權及成果	專利權	發明專利	申請中	0	件
	已獲得				0		
	新型/設計專利			0			
	商標權		0				
	營業秘密		0				
	積體電路電路布局權		0				
	著作權		0				
	品種權		0				
	其他		0				
	技術移轉	件數		0	件		
		收入		0	千元		
	國外	學術性論文	期刊論文		0	篇	
			研討會論文		0		
專書			0	本			
專書論文			0	章			
技術報告			0	篇			
其他			0	篇			
智慧財產權及成果			專利權	發明專利	申請中	0	件
		已獲得			0		
		新型/設計專利		0			
		商標權		0			
		營業秘密		0			
		積體電路電路布局權		0			

		著作權	0		
		品種權	0		
		其他	0		
	技術移轉	件數	0	件	
		收入	0	千元	
參與計畫人力	本國籍	大專生	0	人次	
		碩士生	0		
		博士生	0		
		博士後研究員	0		
		專任助理	0		
	非本國籍	大專生	0		
		碩士生	0		
		博士生	0		
		博士後研究員	0		
		專任助理	0		
其他成果 (無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)					

科技部補助專題研究計畫成果自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現（簡要敘述成果是否具有政策應用參考價值及具影響公共利益之重大發現）或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以100字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形（請於其他欄註明專利及技轉之證號、合約、申請及洽談等詳細資訊）

論文： 已發表 未發表之文稿 撰寫中 無

專利： 已獲得 申請中 無

技轉： 已技轉 洽談中 無

其他：（以200字為限）

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性，以500字為限）

社會影響：

提供不同 GO 製備、改質吸附對不同抗生素去除。

不同 GO 電極製備及吸附再生能力。

抗生素不同生物毒性評估。

技術發展：

開發新穎電化剝離/氧化劑法快速製備氧化石墨烯, 及其改質應用於電吸附新興污染物-抗生素。

成果移轉：

本研究所得成果可提供實廠廢水處理作為重要參考資料。

學術研究：

本研究結果預計發表研討會一篇及國 SCI 期刊論文一篇。

參與人員訓練：

收集文獻及相關資料查詢能力。

不同 GO 製備方法。

4. 主要發現

本研究具有政策應用參考價值：否 是，建議提供機關行政院環境保護署

²
(勾選「是」者，請列舉建議可提供施政參考之業務主管機關)

本研究具影響公共利益之重大發現：否 是

說明：(以150字為限)

製備不同graphene吸附劑，可有效去除抗生素，AOP可再生吸附抗生素之吸附劑