

حذف فوتوكاتاليستی آنتيبيوتيك داكسيسايكلين از محلول آبی با ذرات روی اكسيد تثبيتشده بر روي شيشه: تأثير سنجههای عملياتی و بررسیهای سينتيكی

محمد شکری*، امیر اکبری شورگلی و وحید دودکانلوی میلان گروه *شیمی کاربردی، دانشگاه آز اد اسلامی، واحد تبریز، تبریز، ایران* (تاریخ دریافت: 1398/2/28 تاریخ پذیرش: 1399/5/16)

هدف از این مطالعه، بررسی حذف فوتوکاتالیستی آنتی پیوتیك داکسی سایکلین در محلول های آبی با ذرات روی اکسید تثبیت شده بر روی شیشه های مختلف تحت تا بش نور فرابنفش است. مشخصه یابی صفحه های شیشه ای پوشش داد شده با ذرات روی اکسید به سیله روش های میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ نیروی اتمی و پراش اشعه ایکس انجام شد. تأثیر سنجه های عملیاتی (غلظت اولیه داکسی سایکلین، شدت تابش نور فرابنفش و pH) بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی ذرات روی اکسید و سینتیک و اکنش مورد بررسی قرار گرفت. یافته ها نشان داد که روی اکسید به عنوان یک فوتوکاتالیست، کار آبی نسبتاً مناسبی در حضور نور فرابنفش برای حذف داکسی سایکلین از محلول های آبی دارد. میزان حذف داکسی سایکلین در غلظت 75 میلیگرم برلیتر، کار آبی نسبتاً مناسبی در داکسی سایکلین از محلول های آبی دارد. میزان حذف داکسی سایکلین در غلظت 75 میلیگرم برلیتر، کاره این مشر در 20 اله و 20 ساعت برای ناتوذرات روی اکسید آلدریچ، میکروذرات روی اکسید مرک و ناتوذرات روی اکسید تهیه شده به ترتیب برابر 254، 80% و 275 درصد به ست آمد. بررسی های معنی سازی نیز کاهش COD را با گذشت زمان نشان داد. نتایج بررسی های سینتیکی نشان دهنده سینتیک و اکنش شبه درجه اول بود.

كليد واژه: آنتي ييوتيك داكسي سايكلين، تخريب فوتوكاتاليستي، فر آيندهاي اكسايش پيشرفته، نانو ذر ات روى اكسيد

مقدمه

پڑو ہش C ہای شیمی R

آب یک سرمایه ملی است که با رشد و توسعه جوامع انسانی و صنایع در جهان، دستخوش تغییر های بسیاری بوده است. یکی از این تغییر ها، ورود انواع آلاینده ها از طریق فاضلاب های خانگی و کشاورزی و پساب کارخانجات به منابع آب میباشد. آلاینده های غیر مقاوم آب شامل مواد آلی، برخی مواد معدنی و برخی ریز اندامان هستند که توسط فر آیندهای طبیعی تجزیه می شوند. آلاینده های مقاوم، بسیاری از مواد معدنی و فلز های سنگین موجود در پساب واحدهای آبکاری، برخی مواد آلی سمی مانند آفتکش ها و ترکیب های دارویی هستند که غالباً تحت تأثیر فر آیندهای تصفیه طبیعی قرار نگرفته و غلطت آن ها تنها با رقیق شدن کاهش می یابد. ترکیب های دارویی و از جمله آنتی بیوتیکها، با هدف انجام اثر های زیستی در انسان و در مواردی سایر جاندار آن، گستر ش یافته اند. این مواد بعد از هضم و دفع، به صورت تغییر شکل نیافته و یا سوخت و ساز نشده وارد محیط زیست می شوند [1و2].

گستره وسیعی از روشهای فیزیکی و شیمیایی مانند اکسایش شیمیایی و تخریب زیستی، جذب سطحی، روشهای غشایی و استخراج مایع، بسته به غلظت آلاینده در محلول و هزینه فرآیند، جهت حذف آین آلایندهها بهکار میروند [3]. در سالهای اخیر، فرآیندهای اکسایش پیشرفته مانند فرآیندهای لایری/H₂O₂/UV و اکنشهای کاتالیستی فنتون و فوتوفنتون و فرآیندهای فوتوکاتالیستی ناهمگن، به طور گستردهای برای تخریب آلایندههای آلی شامل ترکیبهای فعال دارویی، آفتکشها و رنگها استفاده شده است [40 و ک]. در بین کاتالیستهای منتوع استفاد شده، بعد از تیتانیم دی اکسید، روی اکسید از پرکاربردترین مواد شده، بعد از تیتانیم دی اکسید، روی اکسید از پرکاربردترین مواد (3/3 الکترونولت) و انرژی بستگی تحریک بالا (60 میلی الکترون-پرششهای نوری، حسگرهای گازی، فوتوکاتالیستها و فوتوولتائیکها پوششهای نوری، حسگرهای گازی، فوتوکاتالیستها و فوتوولتائیکها

مناسب است [2 و6]. بدلیل گاف انرژی بزرگ، روی اکسید برای برانگیختگی الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانانش، نیاز به انرژی بالا (نور با طول موج كمتر از 400 نانومتر) دارد [7]. ذرات روى اکسید سنتزشده تمایل به تجمع و کلوخهشدن دارند. بنابر این بر ای حل این مشکل، استفاده از سورفکتانت و یا روشهایی نظیر نشاندن بر روی یک ماده نگهدارنده، ضروری است. این ذرات، سرعت بازترکیب الكترون/حفره بالايي دارند و مستعد تخريب نوري با گذشت زمان هسنند. برای بیشگیری از این مشکلها، ترکیب ذرات روی اکسید با دیگر مواد و یا استفاده از موادی بهعنوان پایه جهت تثبیت ذرات روی اکسید، میتواند تاثیر مناسبی داشته باشد [8 و9]. بزرگترین برتری روی اکسید این است که بخش وسیعتری از طیف نور را نسبت به تیتانیم دی اکسید جذب مىكند. اين ماده نسبتاً ارزان است، سمى نيست و قدرت اكسندگى بالايى دارد. از سوی دیگر، روی اکسید در اکسایش فوتوکاتالیستی ترکیبهای آلي مختلف و در تخريب و معدنيسازي آلاينده هاي زيستمحيطي، بسيار فعال است [10]. از أنجا كه فوتوكاتاليست ها اغلب به صورت دوغابي استفاده میشوند، از این رو جداسازی ذرات فوتوکاتالیست از مخلوط آبی، یکی از مشکلهای جدی بویژه در مقیاس بزرگ میباشد. بنابراین یک راه مناسب برای کاربردهای آسان، تهیه پوششهای کاتالیستی تثبیتشده بر روی مواد مختلف است [11]. از نظر کاربردی، تکیهگاه ایدهآل باید دارای قدرت چسبندگی قوی برای اتصال کاتالیست باشد و طی فر آیند اتصال تخريب نشود. تكيهگاههايي مانند شيشه، كربن فعال، سيليكا و مواد پلیمری، و برخی مواد غیر متداول دیگر نظیر سنگ خارا، سلولز، استیل ضدزنگ، خاک رس آلومینا و شن، با استفاده از روش های مختلفی همچون سل-ژل، اصلاح حرارتی، ترسیب بخار شیمیایی، ترسیب الكتريكي، سل-پاشش و آب-گرمايي مورد استفاده قرار گرفتهاند [12].

در سال 2016 شكرى و همكاران، بـ مترتيب بـا اسـتغاده از نانوذرات تيتانيم دياكسيد و روى اكسيد تثبيت شده برروى شيشه، دو آنتى-بيوتيك سفازولين و سفترياكسون را از محيطهاى آبى حذف و با بررسى سنجههاى عملياتى از قبيل غلظت اوليه آلاينده، pH و شدت نور، دريافتند كه درصد تخريب براى سفازولين در شرايط بهينه (غلظت آلاينده

ايميل نويسنده مسئوول: shokri@iaut.ac.ir

حذف فوتوكاتاليستي أنتي ييوتيك داكسيسايكلين از.../جلد سوم، شماره اول، سال 1399



20 میلی گرم برلیتر، 5 = pH، شدت نور P-2 mm) در طول مدت 60 دقیقه برای تیتانیم دی اکسید دو غابی 96/5 درصد و برای تیتانیم دی اکسید تثبیت شده 46/2 درصد است [13]. همچنین، در مورد سفتریاکسون، در حضور نانوذرات تیتانیم دی اکسید تثبیت شده روی بستر شیشه ای، با تغییر غلظت اولیه سفتریاکسون از 10 تا 40 میلی گرم برلیتر، شیشه ای، با تغییر غلظت اولیه سفتریاکسون از 10 تا 40 میلی گرم برلیتر، 67 = pH و شدت نور Pm 71، کارایی تخریب فوتو کاتالیستی از 93 درصد و در مجاورت نانوذرات روی اکسید تثبیت شده روی بستر شیشه ای از 867 به 38/7 درصد، در زمان 120 دقیقه تغییر می یابد [14].

داکسیسایکلین یک آنتی بیوتیک نتر اسایکلین شناخته شده است که میتواند عفونت های دستگاه تنفسی فوقانی، لوز هها، عفونت های دستگاه گوارش، ادر اری، عفونت های منتقل شده از راه جنسی و سایر بیماری های ناشی از باکتری های گرممثبت و باسیل گرممنفی را مهار کند. باکتری های مقاوم در بر ابر دارو را سرعت بخشیده، ایمنی انسان را کاهش داده و تهدیدی بر ای محیط زیست محسوب شود. داکسیسایکلین در آبهای زیرزمینی و سطحی شناسایی شده است. این ماده دارویی نظیر اکثر ترکیب های مشابه، با روش های متداول تصفیه آب و فاضلاب، آنتی بیوتیک داکسی سایکلین در محلول های آبی، با بهر مگیری از فرآیندهای اکسایش پیشرفته مطالعه شده این روش ها، به طور خلاصه در جدول 1 آورده شده است.

در این پژوهش، نانوذرات روی اکسید، میکروذرات روی اکسید و نانوذرات روی اکسید تهیه شده با روش رسوب شیمیایی، به روش اتصال حرارتی بر روی صفحه های شیشه ای پوشش داده شدند و فوتو کاتالیست های مورد استفاده، با بهر مگیری از روش های میکروسکوپ الکترونی رویشی، میکروسکوپ نیروی اتمی و پراش اشعه ایکس مشخصه ایی شدند. همچنین تخریب فوتو کاتالیستی آنتی پیوتیک داکسی-سایکلین با بهر مگیری از فرآیند فوتو کاتالیستی ناهمگن توسط سه نوع روی اکسید (نانوذرات و میکروذرات خریداری شده و نانوذرات سنتز شده) تثبیت شده بر روی صفحه های شیشه ای، در محلول های آبی تحت تابش نور فرانفش مطالعه شده است. تأثیر سنجه های عملیاتی (غلطت داکسی سایکلین، شدت نور تابشی و H اولیه محلول) و نیز سینتیک و اکنش فوتو کاتالیستی مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربى

پژوهش **C**

های شیمی **R**

مواد

آنتىببوتيک داکسيسايکلين محصول شرکت داروسازي حکيم است که ويژگىهاى آن در جدول 2 أورده شدهاست. نانوذرات روىاکسيد محصول شرکت آلدريچ، ميکروذرات روىاکسيد، روىاستات دوآبه، پلي۔ انيلنگليکول، سديمهيدروکسيد، هيدروکلريدريک اسيد، هيدروفلوئوريک اسيد و آمونياك محصول شرکت مرک و اتانول محصول شرکت اراك شيمى است.

سنتز نانوذرات روى اكسيد

نانوذرات روىاكسيد با روش همرسوبي از روي استات دوآبه،

(PEG)، و پليانيلنگليكول، (PEG)، به عنوان پيشماده و آمونياك به عنوان عامل رسوب دهنده تهيه شدند. به دو گرم روياستات دوآبه، 1 ميليايتر پليانيلنگليكول و 50 ميليايتر آب بدونيون افزوده شد. محلول حاصل در دماي 40 درجه سانتيگر اد بهمدت 45 دقيقه با همزن مغناطيسي بههمزده شد. سپس، PH محلول با افزودن آمونياك به 8 رسانده شد. رسوب سفيدرنگ بهدست آمده بهمنظور حذف يون هاي استات و شد. رسوب سفيدرنگ بهدست آمده بهمنظور حذف يون هاي استات و رسيدن به PH خنثي، ابتدا دوبار با آب بدونيون و سپس دو بار با اتايول شستوشو جهت خشك شدن در آون در دماي 100 درجه سانتيگراد براي مدت 4 ساعت در كوره در دماي حاصل، جهت كلسينه دن، به مدت 4 ساعت در كوره در دماي 600 درجه سانتيگراد براي قرار داده شد.

تثبیت روی اکسید بر روی صفحه های شیشهای

نانوذرات روی اکسید، میکروذرات روی اکسید و نیز نانوذرات روی اکسید سنتزشده، هر سه به روش اتصال حرارتی بر روی شیشه تثبیت شدند. بدین منظور، ابتدا صفحه های شیشهای به ابعاد 10 × 8 سانتیمتر، بهترتیب به مدت 12 ساعت درون محلول سود غلظت 5 درصدوزنی و در ادامه به مدت 24 ساعت درون محلول سود 0/1 مولار قرار گرفت و سپس، با آب مقطر شستشو داده شد. مخلوط دو غابی روی اکسید با غلظت 5/0 گرمبرلیتر تهیه و به مدت 20 دقیقه در حمام فراصوت قرار دادمشد و سپس، صفحه های شیشهای، درون مخلوط دو غابی غوط مور و به مدت یک ساعت به حال خود رها گردید. در پایان، صفحه های شیشهای، به ترتیب در آون در دمای 90 درجه سانتی گراد به مدت 12 ساعت و در کوره در دمای 400 درجه سانتی گراد به مدت 3 شار داده شد.

دستگاهوری

روى اكسيد تهيه و تثبيتشده بر روى صفحه هاى شيشه اى بهوسيله ميكروسكوپ الكترونى روبىشى مىدل MIRA3-TESCAN و دستگاه پراش ميكروسكوپ نيروى اتمى مدل Nanosurf Mobiles S و دستگاه پراش پرتو X مدل Siemens D5000 مشخصه يابى شدند. براى ثبت طيف جذبى محلول هاى آبى داكسي سايكلين از دستگاه طيف سنج فرابنفش مريى دوپرتويى مدل 1700 Shimadzu از دستگاه طيف سنج فرابنفش مريى از طيف سنج فرابنفش مريى تك پرتويى مدل -Shimadzu UV mini 1240 ساخت ژاپن در طول موج بيشينه 151 نانومتر استفاده شد.

مطالعه فرآيند فوتوكاتاليستى

به منظور بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی، محلول های تهیه شده با غلظت های مشخص از داکسی سایکلین در ظرف واکنش حاوی ذرات روی اکسید تثبیت شده روی صفحه شیشه ای، به مدت 30 دقیقه در تاریکی با همزن مغناطیسی به همزده شد. سپس، از محلول تحت تابش لامپ فرابنفش، در فواصل زمانی معین، نمونه برداری انجام گرفت. برای پی بردن به میزان اکسایش ماده آلی از اندازه گیری COD بهره برده شد. طر حواره و اکنشگاه نوری مورد استفاده، در شکل 1 نمایش داده شده است.

پژوهش *C* های شیمی *R*



جدول 1. مهمترین پژوهشهای مربوط به حذف آنتی بیوتیک داکسی سایکلین در محلولهای آبی با بهرمگیری از فر آیندهای اکسایش پیشرفته

مرجع	نتايج	شرايط	موضوع	رديف
16	 ✓ کاهش کل کربن آلی بیش از 30 درصد نیست. ✓ شرایط بهینه آزمایش: غلظت H₂O₂ و Fe²⁺ ۲۰ شرایط بهینه آزمایش: غلظت H₂O₂ و دماي ۲۰ بهترتیب 611 و 25 میلیگرمبرلیتر و دماي ۲۰ درجه سانتیگراد 	 √دما (00-0 درجه سانتیگراد)، غلظت Fe²⁺ ناظت (100-900 mg l⁻¹) H₂O₂ (100 mg l⁻¹) و غلظت اولیه داکسیسایکلین هیدروکلر اید (¹-1 mg l⁻¹) ✓ غلظت اولیه داکسی سایکلین هیدر و کلر اید 	تجزيه داكسىسايكلين با فرآيند اكسايش فنتون	1
17	✓ تخريب كامل داكسىسايكلين در سامانه هاى UV/H ₂ O ₂ · H ₂ O ₂ /Fe(II) و UV/H ₂ O ₂ /Fe(III) در حدود 15 دقيقه صورت گرفته ولى كاهش كل كرين آلى در مدت 120 دقيقه بهترتيب 53، 100 و 100 درصد است.	$(10 \ \mu\text{M})$ $\frac{[DC]}{[H_2O_2]} = \frac{1}{10} \checkmark$ $\frac{[H_2O_2]}{[Fe(II) \text{ or } Fe(III)]} = \frac{10}{1} \checkmark$ $T = 21 \pm 1 \text{ °C } \checkmark \text{ pH} = 3 \checkmark$	اثر یون آهن بر تجزیه فوتوکاتالیستی داکسیسایکلین در واکنش فنتون	2
15	✓ بهترین کار آیی تخریب نوری (90% در مدت 1 ساعت) برای کامپوزیت BiOBr/FeWO ₄ (4:1) بدست آمد.	 ✓ نسبت های مولی کامپوزیت ها BiOBr/FeWO₄ (1:1); BiOBr/FeWO₄ (2:1); BiOBr/FeWO₄ (4:1); BiOBr/FeWO₄ (8:1) (λ > 420 nm) ✓ غلظت فو تو کاتالیست: ¹ g l⁻¹ 	سنتز آب-گرمایی فوتوکاتالیستهای کامپوزیتی BiOBr/FeWO4 و تخریب فوتوکاتالیستی اکسیسایکلین	3
18	√ تخریب کامل داکسیسایکلین توسط AgCl و AgBr در مدت 20 دقیقه و AgI در مدت 50 دقیقه بهدست آمد.	 ✓ نانومواد (AgX (X: Cl, Br, I) توسط یک روش ساده محلول دمای بالا در فشار اتمسفری تهیه گردید. ✓ نور مرئی (λ > 400 nm) ✓ غلظت فوتوکاتالیست: ¹⁻¹ g l⁻¹ 	تهیه و بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی نانومواد AgX (X: Cl,Br,I)	4
19	 ✓ برای داکسیسایکلین با غلظت COD ، بیش از 80% کاهش COD در مدت 2 ساعت و برای غلظت ¹⁻100 mg l⁻¹ تنها 7% کاهش در مدت 4 ساعت مشاهده شد. مقدار کاهش TOC در حضو ز. 	 ✓ غلظت 292-2007 (¹ g l⁻¹) TiO₂-P25) غلظت داکسیسایکلین (¹ loo mg l⁻¹) غلظت داکسیسایکلین (λ ≈ 365 mm) UV e i و نور مرئی (λ × 365 mW cm⁻²) ✓ غلظت داکسی سابکلین (M ⁵ 10× 5)) 	اكسایش فوتوكاتالیستی داكسیسایكلین	5
20	%40 :O ₃ ✓ %70 :O ₃ /UV-C/0.5 g l ⁻¹ TiO ₂ ✓ O ₃ /UV-C/0.5 g l ⁻¹ TiO ₂ /0.125 g l ⁻¹ ✓ %70 :AC	غلظت گاز ورودی (15 mg l ⁻¹) را (15 mg l ⁻¹)، (λ ≈ 254 nm) UV-C و نور 15 W،	استفاده از فر آیندهای اکسایش پیشرفته برای حذف داکسیسایکلین از آب	6



پژوهش *C* های شیمی *R*

جدول 2. ساختار شیمیایی و ویژگیهای آنتی یوتیک داکسی سایکلین

نام	داكسيسايكلين			
	4S.4aR.5S.5aR.6R.12aS)-4-			
	(dimethylamino)-3,5,10,12,12a-			
نام علمي (IUPAC)	pentahydroxy-6-methyl-1,11-dioxo-			
	1.4.4a.5.5a.6.11.12a-			
	octahydrotetracene-2-carboxamid			
ساختار مولكولي				
فرمول مولكولي	$\underline{C}_{22}\underline{H}_{24}\underline{N}_{2}\underline{O}_{8}$			
وزن مولكولي	444/43 g mol ⁻¹			
میه جوبی ممزن مناطیسی شکل 1.	لامپ UV ظرف واکنش محلول الاین بستر شیشا بامانه فوتو کاتالیستی مور د استفاده.			
	$\begin{array}{c} 1400\\ 1200\\ 1000\\ \mathbf{g}\\ \mathbf{g}\\$			

شکل 2. تصاویر XRD مربوط به الف) نانوذرات روی اکسید، ب) نانوذرات روی اکسید سنتز شده و ج) میکروذرات روی اکسید.



در تمام آزمایش ها با هر سه نوع بستر تهیه شده (نانوذرات روی اکسید، میکروذرات روی اکسید و نانوذرات روی اکسید سنتزشده)، برای اندازهگیری درصد حذف (/R%) از معادله 1 استفادمشد:

$$R\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \tag{1}$$

در این رابطه C₀ غلظت اولیه و C غلظت آلاینده پس از مدت زمان مشخصی از شروع تابشدهی میباشد.

نتايج و بحث

پژوهش **C** های

شیمی R

مشخصه يابى نانوذرات روى اكسيد

شکل 2، الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به سه نوع روی اکسید را نشان میدهد که هرسه الگو، پیکهای پراشی را در 36 و 31 درجه را که نشانگر فاز ششضلعی رویاکسید است، نشان میدهند [18]. اندازه تقریبی ذرات در الگوی پراش پرتو ایکس، با استفاده از معادله شرر قابل محاسبه است. با استفاده از این معادله، اندازه بلورکهای روی اکسید (آلدریچ) برابر با 11/5 نانومتر و بلورکهای روی اکسید سنتز شده برابر با 13/7 نانومتر محاسبه شد.

شکلهای 3الف تا 3ج، تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی سه نوع روی اکسید (نانوذرات روی اکسید آلدریچ، نانوذرات روی اکسید سنتزشده و میکروذرات روی اکسید مرک) را نشان میدهند. این تصویرها مشخص میسازد که ذرات رویاکسید به طور یکنواخت برروی سطح شیشه پوشش داده شدهاند.

شكلهای 4الف تا 4ج و جدول 2، اطلاعات ریختشناسی و زبری سطح تشكیل شده با استفاده از میكروسكوپ نیروی اتمی، برای سه نوع روی اكسید تثبیت شده بر روی شیشه را نشان می دهند. بر اساس این داده ها، زبری بستر های حاوی نانوذرات روی اكسید آلدریچ، نانوذرات روی اكسید سنتز شده و میكروذرات روی اكسید مرک بهتر تیب 57/105 روی اكسید مرک بهتر بی سطح، روی الاعات مربوط به زبری سطح، با استفاده از نرم افزار دستگاه میكروسكوپ نیروی اتمی نسخه 2.2.1 بعدست آمد.

اثر سنجه های عملیاتی بر فعالیت فوتو کاتالیستی

غلظت اولیه داکسی سایکلین. شکل 5 (الف تاج) روند کاهش سر عت تخریب فوتو کاتالیستی را با افز ایش غلظت اولیه آنتی بیوتیک نشان میدهد. با افز ایش غلظت داکسی سایکلین، میز ان جذب سطحی آلاینده و حدواسطهای تولیدی بر روی مراکز فعال موجود روی سطح فوتو کاتالیست روی اکسید افز ایش می یابد که این امر باعث سیر شدن سطح کاتالیست و کاهش تولید زوج الکترون حضره و به دنبال آن کاهش رادیکال های هیدرو کسیل می شود. در نتیجه، فعالیت فوتو کاتالیستی و سرعت تخریب آلاینده کاهش می یابد. علاوه بر آن، حدو اسطهای تولید شده ممکن است برروی سطح کاتالیست جذب و باعث خنثی شدن غلظتهای پایین تر، تعداد مکان های فعال کاتالیستی عامل محدودکننده می باشد [21و22].

تأثیر شدت نور در بازده تخریب

شدت نور یکی از مهمترین عامل هایی است که بر میزان تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده تأثیر میگذارد. بازده فوتوکاتالیست به شدت به جذب نور توسط فوتوکاتالیست وابسته است. همان طور که در شکل 6 (الف تا ج) مشاهده میگردد، سرعت تخریب با افزایش شدت نور افزایش مییابد. دلیل این امر را میتوان به افزایش میزان فوتون های مورد نیاز برای انتقال الکترون ها از نوار طرفیت روی اکسید به نوار رسانایی و در نتیجه افزایش سرعت تولید جفت الکترون حفره در نیمهرسانا و افزایش تعداد رادیکال های هیدروکسیل ایجاد شده مربوط دانست [22و2].

تأثير pH محلول

همانگونه که در شکل 7الف تا 7ج مشاهده میگردد، برای هر سه نوع روی اکسید مورد استفاده، pH بهینه برابر با pH طبیعی محلول (حدود 6/5) است. همچنین، 7/5 = pH نتیجه بهتری نسبت به pH اسیدی (6/5 = pH) نشان داد. تأثیر pH روی عملکرد فوتوکاتالیستی میتواند با بر همکنش الکترواستاتیک بین سطح کاتالیست و ماده هدف توضیح داده شود.

نیمه رسانای روی اکسید به طور طبیعی آمفوتر است و pH بار نقطه صفر آن، pH_{zpc}، برابر با 9 است. در pH کمتر از 9، سطح روی اکسید دارای بارمثبت و در pH بالاتر از 9، دارای بارمنفی است. از طرفی، داکسیسایکلین یک ترکیب آمفوتر است که در دمای 20 درجه سانتی۔ گراد، دارای سه مقدار pKa به ترتیب برابر با 3/5 (شکل تری کربونیل)، 7/7 (شکل کتوفنولی) و 9/5 (گروه دی متیل آمونیوم) میباشد. در pHهای اسیدی، هم فوتوکاتالیست و هم آلاینده، دارای میباشد. در pHهای اسیدی، هم فوتوکاتالیست و هم آلاینده، دارای بار - مثبت هستند. از اینرو، جذب سطحی داکسیسایکلین بر روی روی اکسید محدود میشود. در PHهای نسبتاً بازی، روی اکسید هنوز دارای بار مثبت است، ولی داکسیسایکلین دارای بارمنفی است که به جذب

مقایسه کار آیی بستر های تثبیت شده در حذف آلاینده

شكل 8 كار آيى بستر هاى تثبيت شده با انواع ذرات روى اكسيد مورد مطالعه را همراه با حالت بستر شيشهاى بدون كاتاليست، در شرايط عملياتى (غلظت اوليه داكسيسايكلين 75 ميلى گرمبرليتر، 5/ P = 6 و شدت نور 40 وات بر مترمربع) در حذف آلاينده داكسيسايكلين را نشان مىدهد. بر اين اساس، ميزان حذف آلاينده در حضور نانوذرات روى اكسيد (آلدريچ)، نانوذرات روى اكسيد (سنتزشده) و ميكروذرات روى اكسيد (مرك) تثبيت شده بر روى شيشه، در مدت 240 دقيقه به ترتيب اكسيد (مرك) تثبيت شده بر روى شيشه، در مدت 240 دقيقه به ترتيب الحميد (مرك) تثبيت ميزان و تحت تابش نور، تنها 26/75 در صد از الإينده را در مدت 240 دقيقه حذف كرده است.

بررسىهاى سينتيكى

سینتیک اکسایش فوتوکاتالیستی بسیاری از ترکیب های آلی در غلظت های پایین با استفاده از معادله لانگمویر - هینشلوود توضیح داده میشود. فرم اصلاحشده این معادله برای واکنش های انجام شده در سطح تبادلی جامد- مایع، به صورت معادله 3 میباشد.

$$\ln(\frac{C_0}{C}) = k_{app} \times t \tag{3}$$







(الف)



(``)



(3)

شکل 3. تصاویر SEM مربوط به: الف) نانوذرات روی اکسید آلدریچ، ب) نانوذرات روی اکسید سنتز شده و ج) میکروذرات روی اکسید مرک







(الف)







(ج) شکل 4. تصاویر AFM مربوط به: الف) نانوذرات روی اکسید آلدریچ، ب) نانوذرات روی اکسید سنتزشده و ج) میکروذرات روی اکسید مرک.



کر و هش C های شیمی R

نام	ناحيه (pm^2)	$S_a(nm)$	$S_q(nm)$	$S_{y}(nm)$	$S_p(nm)$	$S_{V}(nm)$	$S_m(nm)$
نانوذرات روى اكسيد آلدريچ	25	57/105	73/686	450/85	217/35	-233/5	20/129
نانوذرات روی اکسید (سنتزشده)	25	102/12	126/35	725/2	310/89	-414/31	11/079
میکروذرات روی اکسید (مرک)	25	91/405	116/85	786/59	317/91	-468/68	15/295

جدول 2. اطلاعات ریخت شناسی و زبری سطح تشکیل شده بر ای نانو ذر ات روی اکسید آلدریچ، نانوذر ات روی اکسید سنتز شده و میکروذر ات روی اکسید مرک

S_a: ميانگين مطلق زبري، S_m: ميانگين زبري، S_a: ريشه كمترين مربعات، S_v: عمق دره، S_p: ارتفاع پيك و S_y: اختلاف ارتفاع دره و پيك.



شکل 5. درصد حذف داکسی سایکلین بر حسب زمان در غلظتهای مختلف از آنتی بیوتیک، با استفاده از : الف) نانوذرات روی اکسید (آلدریچ)، ب) نانوذرات روی اکسید (سنتزشده) و ج) میکروذرات روی اکسید (مرک)، تثبیتشده روی شیشه.







شکل 6. درصد حذف داکسی سایکلین بر حسب زمان در شدت نور های مختلف با استفاده از : الف) نانوذرات روی اکسید (آلدریچ)، ب) نانوذرات روی اکسید (سنتزشده) و ج) میکروذرات روی اکسید (مرک)، تثبیت شده روی شیشه.

در این معادله، C_0 غلظت اولیه آلاینده داکسی سایکلین بر حسب (میلی گرم برلیتر)، C غلظت آلاینده پس از گذشت زمان t از واکنش فوتوکاتالیستی (میلی گرم برلیتر) و k_{app} ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول است که متأثر از غلظت اولیه آلاینده می اشد [27]. با رسم تغییرات $\left(\frac{C}{C}\right)_{nl}$ بر حسب زمان برای واکنش فوتوکاتالیستی در غلظت های مختلف آلاینده، معادله خطهای حاصل و مقدار های k_{app} (ثابت های سرعت ظاهری) به دست می آید. در صورت نزدیکی ضرایب (ثابت های سرعت ظاهری) به دست آمده به عدد 1، واکنش های گفته شده با واکنش شبه درجه اول همخوانی داشته و سینتیک واکنش ها از مدل لانگمویر - هینشلوود پیروی خواهدنمود [11 و 26]. با توجه به شکل های والف تا 9ج، منحنی های حاصل در محدوده های مورد بررسی، تقریباً

خط راست بوده و مقدار ضریب همبستگی تقریباً در تمامی آزمایشها

بیشتر از 0/97 به دست آمد. بر این اساس و با استناد به گفتههای بالا، مشاهده می شود که سینتیك تخریب داکسی سایکلین با استفاده از انواع مختلف روی اکسید در مجاورت نور فراینفش از سینتیك شبه درجه اول پیروي می کند.

بررسىهاى معدنى شدن

در یک فرآیند فوتوکاتالیستی، آلاینده آلی با اکسایش به ترکیبهای معدنی همچون CO₂، CO₂، اسیدها و نمکهای معدنی تبدیل می شوند [28]. برای بررسی میزان معدنی شدن داکسی سایکلین با نانو ذر ات روی۔ اکسید در واکنشگاه نوری ناپیوسته، از انداز مگیری COD بهره بردهشد. آزمایش های انجام گرفته در این بخش، در سامانه بستر ثابت با غلطت اولیه ¹⁻¹ mg 1⁻¹ و شدت نور فرابنفش







شکل 7. درصد حذف بر حسب زمان برای آنتیبیوتیک داکسیسایکلین در pH مختلف، با استفاده از : الف) نانوذرات روی اکسید (آلدریچ)، ب) نانوذرات روی اکسید (سنتز شده) و ج) میکروذرات روی اکسید (مرک)، تثبیت شده بر روی شیشه.

m⁻² با استفاده از فوتوکاتالیست روی اکسید انجام گرفت. نتایج جدول 3 نشان میدهد که میز ان COD با افز ایش زمان تابش، کاهش یافته است که این امر بیانگر معدنی شدن نسبی داکسی سایکلین در مدت زمان تخریب است.

میز ان کاهش COD (معدنی شدن) در مدت زمان 120 دقیقه برای نانوذرات روی اکسید (آلدریچ)، نانوذرات روی اکسید (سنتز شده) و میکروذرات روی اکسید (مرک) بهتر تیب برابر 5/88، 23/27 و 23/53 در صد بهدست آمد. همچنین، تغییر های طیف فر ابنفش-مربی در بازه های زمانی در طی تخریب نوری آنتی بیوتیک داکسی سایکلین تحت شرایط عملیاتی (غلظت اولیهی ¹-1 mg 7 از داکسی سایکلین در 5/6 = pH

در شدت نور ²-W W m) در شكل 10 نشان داده شدهاست. كاهش ارتفاع پیک در طول موجهای 351 و 275 نانومتر، نشان از پیشرفت تخریب ساختار آلاینده در طول واکنش فوتوکاتالیستی دارد. از سوی دیگر، روند افزایشی جذب در طول موجهای کمتر از 260 نانومتر نیز نشاندهنده تولید حدواسطهای حاصل از تخریب آلاینده در طول زمان مییاشد.

بررسی بازیابی و استفاده دوباره از فوتوکاتالیست تثبیتشده در تخریب داکسیسایکلین

بررسی بازیابی و استفاده دوباره از فوتوکاتالیست تثبیت شده در







شکل 8. درصد حذف داکسي سايکلين بر حسب زمان در حضور انواع فوتوکاتاليست روی اکسيد و در غياب آن.



شکل 9. نمودار نیمه لگاریتمی C/C بر حسب زمان در غلظتهای مختلف از آنتی بیوتیک داکسیسایکلین، برای الف) نانوذرات روی اکسید (آلدریچ)، ب) نانوذرات روی اکسید (سنتزشده) و ج) میکروذرات روی اکسید (مرک)، تثبیت شده بر روی شیشه.



زمان نمونهبرداري		روند کاهش COD (mg l ⁻¹)	
(دقيقه)	نانوذرات روى اكسيد ألدريچ	میکروذرات روی اکسید مرک	نانوذرات روی اکسید سنتزی
0	123/76	123/76	123/76
120	116/48	94/64	92/48

جدول 3. میزان کاهش COD در روند حذف داکسی سایکلین با فوتوکاتالیستهای مورد استفاده



شکل 10. تغییر های طیف فر ابنفش-مربی در بازههای زمانی در طی تخریب نوری آنتی بیوتیک داکسی سایکلین.



شکل 11. میزان کارایی نانوذرات روی اکسید سنتز و تثبیت شده برحسب دفعه های تکرار واکنش فوتوکاتالیستی.





Gumfekar, Chem. Eng. Process 109 (2016) 178.

- 11) A.H. Fostier, M.S.S. Pereira, S. Rath, J.R. Guimaraes, Chemosphere 72 (2008) 319.
- B. Srikanth, R. Goutham, R.B. Narayan, A. Ramprasath, K.P. Gopinath, A.R. Sankaranarayanan, J. Environ. Manag. 200 (2017) 60.
- M. Shokri, G. Isapour, M.A. Behnajady, S. Dorosti, Desalin. Water Treat. 57 (2016) 12874.
- M. Shokri, G. Isapour, S. Shamsvand, B. Kavousi, J. Mater. Environ. Sci. 7 (2016) 2843.
- J. Gao, Y. Gao, Z. Sui, Z. Dong, S. Wang, D. Zou, J. Alloy Compd. 732 (2018) 43.
- A.A. Borghi, M.F. Silva, S.A. Arni, A. Converti, M. S.A. Palma, J. Chem. (2015).
- J. Bolobajev, M. Trapido, A. Goi, Chemosphere 153 (2016) 220.
- 18) Y. Wang, H. Liu, B. Wu, T. Zhou, J. Wang, J. Zhou, S. Li, F. Cao, G. Qin, J. Alloy Compd. 776 (2019) 948.
- D. Klauson, A. Poljakova, N. Pronina, M. Krichevskaya, A. Moiseev, T. Dedova, S. Preis, J. Adv. Oxid. Technol. 16 (2013) 234.
- J. Rivas, Á. Encinas, F. Beltrán, N. Graham, J. Environ. Sci. Heal. A 46 (2011) 944.
- N.K. Perkgoz, R.S. Toru, M. Unal, M.A. Sefunc, S. Tek, E. Mutlugun, I.M. Soganci, H. Celiker, G. Celiker, H.V. Demir, 2011, Appl. Catal. B: Environ. 105 (2011) 77.
- 22) E.S. Elmolla, M. Chaudhur, J. Hazard. Mater. 173 (2010) 445.
- 23) A. Sraw, T. Kaur, Y. Pandey, A. Sobti, R.K. Wanchoo, A.P. Toor, J. Adv. Neg. Res. 6 (2018) 7035.
- A. Shafaei, M. Nikazar, M. Arami, Desalin. 252 (2010) 8.
- E. Jantratid, S. Strauch, C. Becker, J.B. Dressman, G.B. Amidon, H.E. Junginger, S. Kopp, K.K. Midha, V.P. Shah, S. Stavchansky, D.M. Barends, J. Pharm. Sci. 99 (2009) 1639.
- 26) A.R. Khataee, M. Zarei, Desalin. 273 (2011) 453.
- 27) U.I. Gaya, A.H. Abdullah, J. Photochem. Photobiol. C: 9 (2008) 1.
- D. Kanakaraju, B. D. Glass, M. Oelgemoller, J. Environ. Manag. 219 (2018) 189.
- S. Chakrabarti, B.K. Dutta, J. Hazard. Mater. 112 (2004) 269.

تخریب داکسیسایکلین تحت شرایط غلظت اولیه ا¹-۱ g mg 75 از داکسیسایکلین در 6/5 = HH و در شدت نور ²⁻ W W b انجام شد. در پایان هر چرخه فتوکاتالیستی، فتوکاتالیست شستشو و سپس در خشککن در دمای 100 درجه سانتیگراد خشک شد. نتایج تنها کاهش 6/4 درصدی در کارآیی حذف را بعداز 10 مرتبه تکرار آزمایش نشان داد (شکل 11). این امر میتواند از برتریهای روش مورد استفاده جهت تثبیت کاتالیست بر روی بستر شیشهای به حساب آید. این کاهش کارآیی ممکن است بدلیل رسوب هیدروکسیدها بر روی سطح فوتوکاتالیست و در نتیجه محدود نمودن موقعیتهای فعال آن باشد [29].

نتيجەگىرى

نتایج نشان داد که ذرات روی اکسید تثبیت شده بر روی صفحههای شیشهای، کارائی نسبتا قابل توجهی در تخریب آنتیبیوتیک داکسیسایکلین از محلولههای آبی دارند. سنجههای عملیاتی نظیر غلظت اولیه داکسی سایکلین، pH اولیه محلول و شدت تابش نور فرابنفش در بازده تخریب تأثیر قابل توجهی دارند. نتایج به دست آمده نشان داد که در صد رویاکسید، میکروذرات رویاکسید و نانوذرات رویاکسید سنتزی، تحت تبش نور فرابنفش با شدت ²-m W C در مدت زمان 240 دقیقه، به ترتیب بر ابر 242ه 48/8 و 527 درصد بوده است. از طرف دیگر، نتایج نشان داد که واکنش از سینتیک شبه درجه اول پیروی میکند. نتایج معدنی شدن، بیانگر توانایی فرآیند فوتوکاتالیستی ذرات رویاکسید در حضور نور فرابنفش در معدنی شدن آنتیبیوتیک داکسیسایکلین میباش.

مراجع

- S. Yurdakal, V. Loddo, V. Augugliaro, H. Berber, G. Palmisano, L. Palmisano, Catal. Today 129 (2007) 9.
- D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemoller, J. Environ. Manag. 219 (2018) 189.
- J.L. Acero, F.J. Benitez, F.J. Real, G. Roldan, Water Res. 44 (2010) 4158.
- 4) V.A. Sakkas, M.D. Islam, C. Stalikas, T.A. Albanis, J. Hazard. Mater. 175 (2010) 33.
- A. Sharma, J. Ahmad, S.J.S. Flora, Environ. Res. 167 (2018) 223.
- G. Matafonova, V. Batoev, Water Res. 132 (2018) 177.
- R.M. Mohamed, M.A. Barakat, Int. J. Photoenergy (2012).
- Q. Cheng, C. Wang, K. Doudrick, C.K. Chan, Appl. Catal. B: Environ. 740 (2015) 176.
- 9) S.S. Turkyilmaz, N. Guy, M. Ozacar, J. Photochem. Photobiol. A: 341 (2017) 39.
- 10) B. Bethi, S.H. Sonawane, B.A. Bhanvase, S.P.