

بررسی عملکرد نانوذره تیتانیوم دی اکسید نقره دوپ (Ag/TiO₂) در تخریب فوتوکاتالیستی اریترومايسين

مریم پازکی*⁺، رضا قاسم زاده، محمد یآوری، محمد علی عبدلی

دانشکده محیط زیست، پردیس دانشکده های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیده: در سال های اخیر و با پیشرفت فناوری در زمینه شناسایی آلاینده ها با غلظت ناچیز، آنتی بیوتیک اریترومايسين با غلظت هایی در مقیاس ng/L تا µg/L در ماتریس های زیست محیطی آبی شناسایی شده است. حضور اریترومايسين در چنین غلظت های ناچیزی منشاء بروز مخاطرات بسیاری برای محیط زیست می باشد که از جمله مهم ترین آن ها می توان به توسعه و گسترش مقاومت آنتی بیوتیکی اشاره کرد. در این پژوهش با رویکرد رفع محدودیت های استفاده از کاتالیست نوری نیمه رسانای TiO₂، برای نخستین بار نانوذره های تیتانیوم دی اکسید نقره دوپ (Ag/TiO₂) از نانوذره های تجاری تیتانیوم دی اکسید دگوسا (P25-TiO₂) با هدف افزایش راندمان فتوکاتالیست نسبت به نمونه تجاری در تخریب آلاینده آنتی بیوتیکی اریترومايسين از روش رسوب نوری سنتز شد. نانوذره های سنتز شده با استفاده از آنالیزهای XRD، FE-SEM و DRS پس از شناسایی مورد پژوهش قرار گرفته است. سپس عملکرد فتوکاتالیست سنتز شده با هدف بررسی تأثیر دوپ کردن نقره در ساختار تیتانیا و با رویکرد بهینه سازی پارامترهای عملیاتی، تحت تابش های فرابنفش مورد ارزیابی قرار گرفت. میزان تخریب اریترومايسين در شرایط عملیاتی بهینه، تحت پرتوهای فرابنفش برای نمونه Ag/TiO₂ ۷۶/۸٪ و برای نمونه تجاری برابر با ۴۰/۶٪ به دست آمد که این امر افزایش راندمان عملکرد نانوذره های سنتز شده را به نسبت نمونه تجاری به خوبی نشان می دهد. افزون بر این، اثر افزودن اکسیدکننده قوی H₂O₂ نیز به محیط واکنش مورد بررسی قرار گرفت که بر طبق نتیجه های به دست آمده، در غلظت بهینه H₂O₂ فتوکاتالیست سنتز شده میزان تخریبی ۸۹/۳٪ را برای اریترومايسين نتیجه داد. بنابراین، با توجه به راندمان مناسب تخریب اریترومايسين ناشی از نانوذره های سنتز شده در این پژوهش از یک سو و ناچیز بودن فعالیت آنتی بیوتیکی فرآورده های به دست آمده از تخریب اکسیداتیو اریترومايسين از سوی دیگر، استفاده از نانوذره های Ag/TiO₂ در تصفیه پساب دارای آلاینده های آنتی بیوتیکی اریترومايسين، به عنوان یک رویکرد نوین مطرح می باشد.

واژه های کلیدی: تخریب فوتوکاتالیستی؛ آلاینده آنتی بیوتیکی؛ اریترومايسين؛ فتوکاتالیست؛ پرتو اشعه فرابنفش.

KEYWORDS: Photocatalytic degradation; Antibiotic pollutants; Erythromycin; UV irradiation.

مقدمه

مواد دارویی بخش بزرگی از مواد با خاصیت درمانی را تشکیل می دهند که طی قرن ها در بحث های پزشکی و دامپزشکی در سرتاسر دنیا مورد استفاده قرار می گرفته اند [۱]. مواد دارویی پرمصرفی مانند داروهای ضدالتهاب، ضدبارداری، بتابلاکرها،

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: mpazoki@ut.ac.ir

در تصفیه پساب‌های دارای آلاینده‌های آنتی بیوتیکی و نیز پتانسیل بالای روش‌های اکسایش پیشرفته و به ویژه فتوکاتالیست‌های ناهمگن بر پایه TiO_2 به عنوان یک فناوری نوین تصفیه آلاینده‌های نوظهور، اساس هدف‌گذاری این پروژه را تشکیل داده است. هدف اصلی در این پروژه، سنتز موفقیت‌آمیز و تعیین ویژگی‌های نانوفتوکاتالیست تیتانیا نقره دوپ^(۱) با هدف برطرف کردن برخی محدودیت‌های فتوکاتالیست تیتانیا مانند فعالیت کم تحت تابش‌های فرابنفش و نیز نرخ بالای بازترکیبی برای الکترون‌ها و حفره‌ها در آن بوده و در ادامه کاربرد نمونه سنتز شده در تخریب فتوکاتالیستی آلاینده آنتی‌بیوتیکی اریترومايسين^(۲) (یکی از ده داروی پرفروش ایران بر اساس گزارش سازمان غذا و داروی ایران) مورد بررسی قرار می‌گیرد. افزون بر این، بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی مهم در فرایند مزبور شامل دوز کاتالیست، pH، دما، غلظت اولیه آلاینده اریترومايسين و نیز بررسی اثر استفاده از یک اکسیدکننده قوی (H_2O_2) در فرایند، تحت تابش‌های فرابنفش مورد بررسی قرار گرفته است [۹].

بخش تجربی

پساب دارای آنتی‌بیوتیک اریترومايسين

به منظور ایجاد پساب سنتزی مورد نظر در این پژوهش، به گونه‌ای که غلظت اریترومايسين در پساب توسط روش آنالیزی مورد استفاده با دقت مناسبی قابل شناسایی باشد، نخست میزان معینی اریترومايسين (۵، ۱۰ و ۲۱ میلی‌گرم) در ۲ میلی‌لیتر اتانول خالص حل شده و در دمای محیط به مدت ۱۰ دقیقه آلتراسونیک شد تا آنتی‌بیوتیک به طور کامل یکنواخت در اتانول پراکنده شود. سپس محلول به‌دست آمده در ۶۰ mL هیدروکلریک اسید ۱/۱ نرمال حل شده و برای مدت زمان ۳۰ دقیقه در یخچال قرار داده شد. سپس، محلول به مدت ۲۰ دقیقه در دمای محیط توسط همزن مغناطیسی همزده شد. در زمان همزدن محلول مورد نظر، با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید، pH محلول بین ۶ تا ۷ تنظیم شد. سپس محلول به‌دست آمده با استفاده از آب یون‌زدایی شده به حجم ۱ لیتر رسانده شده و پس از اختلاط کامل، تا زمان انجام آزمایش در یخچال و در دمای حدود $4^\circ C$ نگهداری شد. رساندن حجم محلول به ۱ لیتر با استفاده از آب یون‌زدایی شده، افزون بر ایجاد امکان صرف نظر از حجم واسطه مصرفی به منظور انحلال اریترومايسين، سبب ایجاد محلول‌هایی

تنظیم‌کننده‌های چربی خون، آرامبخش‌ها، ضدتشنج‌ها و داروهای آنتی بیوتیکی نمونه‌ای از این موارد می‌باشند. در زمان و پس از طی فرایند درمان انسان و دام با استفاده از مواد دارویی، ترکیبی از این مواد به صورت شکل اصلی و یا متابولیزه شده دارو، از انسان و دام دفع شده و بدون توجه به مخاطره‌های احتمالی برای سلامت انسان، سایر موجودات زنده و محیط زیست وارد محیط‌های آبی می‌شوند. طیف گسترده مصرف این مواد سبب شده است که تاکنون بیش از ۳۰۰۰ نوع دارو در جریان‌های آبی در سرتاسر دنیا شناسایی شود. این مواد می‌توانند اثرهای جبران‌ناپذیری بر محیط‌های آبی وارد نمایند و در زمره آلاینده‌های نوظهور به شمار می‌روند [۳ - ۱].

حضور مواد دارویی در محیط‌زیست می‌تواند بر باکتری‌ها، قارچ‌ها و دیگر ارگانیسم‌های طبیعی اثر بگذارد. به صورت کلی می‌توان سه سرنوشت را برای مواد دارویی که به محیط‌زیست راه پیدا می‌کنند شامل؛ ماده دارویی به صورت کامل به آب و کربن‌دی‌اکسید معدنی‌سازی شود، ترکیب دارویی به دلیل خاصیت چربی‌دوستی خود، به آسانی تخریب نشود و در لجن ته‌نشینی تصفیه‌خانه پساب باقی بماند و در پایان ماده دارویی به یک ترکیب با خاصیت آب‌دوست تبدیل شود و همراه با پساب به دست آمده از تصفیه‌خانه پساب به آب‌های سطحی و داخل رودخانه‌ها سرازیر شود [۶ - ۳].

یکی از مواد دارویی که در محیط‌زیست می‌توان یافت و مشکل‌های بسیاری نیز به وجود می‌آورند، آنتی‌بیوتیک‌ها می‌باشند. آنتی‌بیوتیک‌ها به ترکیب‌های شیمیایی گفته می‌شود که سایر میکروارگانیسم‌ها را از بین برده و یا از رشد آن‌ها جلوگیری می‌کند [۷]. زمانی که این گروه از مواد دارویی به شکل اولیه خود وارد محیط می‌شوند، به دلیل قرار گرفتن طولانی‌مدت باکتری‌های زیان‌آور و بیماری‌زا در معرض غلظت‌های کم آنتی‌بیوتیک، احتمال این‌که مقاومت در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها افزایش یابد نیز می‌باشد [۸].

با وجود محاسن بسیاری که نانوذره‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید به تنهایی در تصفیه پساب‌های دارای مواد آلی دارا می‌باشند، وجود برخی اشکالات مانند بازده کوانتومی کم سبب می‌شود که استفاده از این نانوذره‌ها در تصفیه پساب، بدون بهبود ساختار آن‌ها چندان منطقی نباشد. بدین منظور با استفاده از فلزها و یا نافلزهای ساختار تیتانیا را بهبود می‌بخشند. ناکارآمدی روش‌های موجود

(۱) Silver-doped titania

(۲) Erythromycin

با غلظت‌های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به منظور انجام آزمایش‌های مورد نظر در این پژوهش می‌شود.

پرتوهای فرابنفش انجام شده است. روش انجام طبق پژوهش پازکی^(۵) و همکاران می‌باشد [۶].

فتوکاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید دگوسا P25

در این پژوهش از فتوکاتالیست تجاری تیتانیوم دی‌اکسید دگوسا^(۱) P25 (P25-TiO₂) به عنوان پایه کاتالیست برای سنتز نانوذره‌های Ag/TiO₂ استفاده شد. در این پروژه، فلز نقره به منظور اصلاح‌کننده^(۲) ساختار تیتانیوم دی‌اکسید انتخاب شده است. دلیل این انتخاب، غیرسمی بودن، فعالیت کاتالیستی و ویژگی‌های آنتی‌باکتریالی چشمگیر این فلز می‌باشد. نقره در مقایسه با فلزهای دیگر، آسان‌تر در ساختار تیتانیوم دی‌اکسید قرار گرفته و برای دستیابی به اهداف تصفیه‌ای در صنعت بسیار مناسب می‌باشد. نقره همچنین با قرارگیری در ساختار تیتانیا، می‌تواند مانند یک تله الکترون عمل کرده و فرایندهای انتقال بار سطحی را در ترکیب افزایش دهد و بدین ترتیب سبب کاهش نوترکیبی جفت‌های الکترون - حفره (که در اثر تابش ایجاد می‌شود) شود و سرانجام فعالیت فتوکالیستی TiO₂ را افزایش دهد. همچنین گزارش شده است که نقره می‌تواند با گسترش طیف جذبی TiO₂، امکان فعالیت فتوکاتالیستی آن در نور مرئی را نیز فراهم سازد. افزون بر این‌ها، دیده شده است که Ag نقش بسیار مهمی را در افزایش پایداری فتوکاتالیستی TiO₂ بازی می‌کند [۹ - ۱۲].

آنالیزها و اندازه‌گیری‌ها

در این پژوهش از اسپکتروفتومتر UV/Vis مدل Photonix 2015 ساخت چین استفاده شد. همچنین به دلیل نیاز به دقت بالا در اندازه‌گیری غلظت آنتی‌بیوتیک اریترومایسین، در این پژوهش از کاوت با جنس کوارتز ساخت شرکت ایزولب^(۳) آلمان استفاده شد. همچنین از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)^(۴) HITACHI مدل SU3500 با قدرت تفکیک ۱۰ نانومتر در ۱۵ kV استفاده شد. بزرگ‌نمایی مورد استفاده برای نمونه‌ها، ۱۵۰۰۰ برابر در نظر گرفته شد. دستگاه طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس^(۵) استفاده شده در این پژوهش، مدل Shimadzu XRD-6000 با تابش پرتو Cu K α با طول موج ۸ برابر با ۰/۱۵۴۱۸ نانومتر در بازه ۲۰ بین ۲۰ تا ۸۰ درجه به منظور شناسایی پیک‌های مورد نظر بوده است. طیف‌سنجی بازتاب پخشی^(۶) توسط دستگاه اندازه‌گیری اسپکترومتر Avantes مدل Avaspec-2048-TEC اندازه‌گیری شد.

نتیجه و بحث

ویژگی‌های فتوکاتالیست سنتز شده

شکل ۱ تصویرهای ثبت شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از دو نمونه TiO₂-P25 و Ag/TiO₂ را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، نانوذره‌های موجود در هر دو نمونه به تقریب به شکل کروی می‌باشند و در اندازه ذره‌ها تغییر محسوسی پس از دوپ شدن نقره در ساختار تیتانیوم دی‌اکسید دیده نمی‌شود. توزیع اندازه ذره‌ها نیز در هر دو نمونه به نسبت یکنواخت بوده همچنین با توجه به شکل ۱ دیده می‌شود که نانوذره‌های نقره طی فرایند رسوب نوری بر روی نانوذره‌های کروی تیتانیوم دی‌اکسید قرار گرفته‌اند. با توجه به این‌که نقره دارای عدد اتمی بیش‌تری به نسبت تیتانیوم و اکسیژن می‌باشد،

روش سنتز نانوذره‌های Ag/TiO₂

روش سنتز مورد استفاده در این پژوهش، روش رسوب نوری است که توسط ایلوو و همکاران^(۳) انجام شده است. در این روش فتوکاتالیست Ag/TiO₂ در اثر احیای نقره نیترات (AgNO₃) در حضور اکسالیک اسید^(۴) به عنوان الکترون‌دهنده در محلولی از فتوکاتالیست تجاری TiO₂P25 تولید شده و نقره به فرم فلزی (Ag⁰) بر روی سطح TiO₂-P25 می‌نشیند [۱۳].

روش انجام فرایند تخریب فتوکاتالیستی اریترومایسین تحت تابش پرتو فرابنفش

در این پژوهش، تخریب فتوکاتالیستی اریترومایسین با استفاده از TiO₂-P25 تجاری و Ag/TiO₂ سنتز شده، تحت تابش

(۱) Dioxide Degussa

(۲) Modifier

(۳) Iliev et al.

(۴) Oxalic Acid

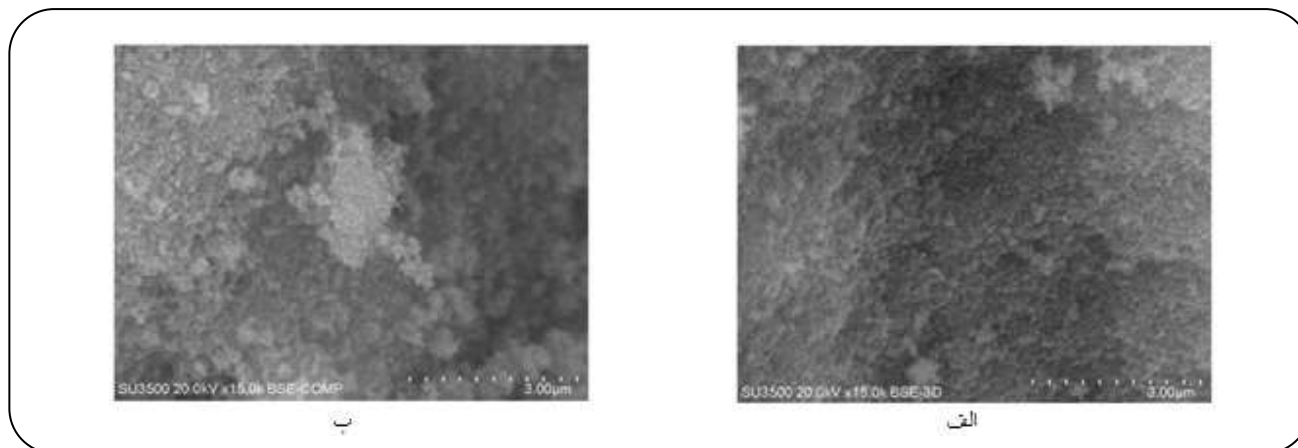
(۵) Pazoki

(۶) IzoLab

(۷) Field Emission Scanning Electron Microscope

(۸) X-ray diffraction crystallography

(۹) Diffuse Reflectance Spectroscopy

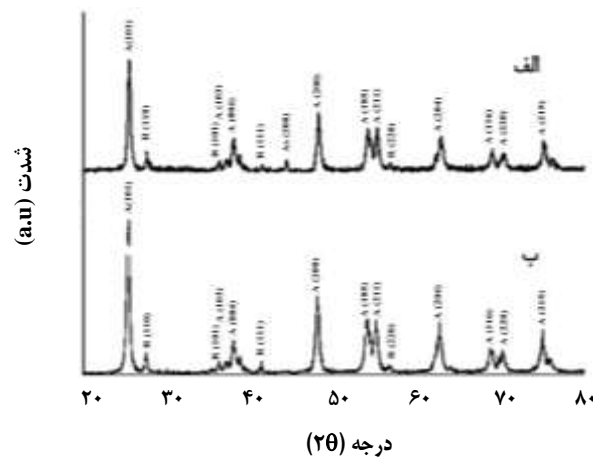


شکل ۱- تصویرهای SEM از $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (الف) و Ag-TiO_2 (ب) در بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰۰ برابر.

به‌عنوان فتوکاتالیست بسیار دلخواه می‌باشد. با توجه به شکل الف، می‌توان وجود پیک ضعیفی در $\theta = 44/40^\circ$ که مربوط به نقره فلزی می‌باشد (04-783-JCPDS) هست را از یک‌سو و نبود پیک‌های مربوط به Ag_2O و AgO در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه سنتز شده را، نشان دهنده دوپ شدن موفقیت‌آمیز نقره به شکل Ag° در ساختار کاتالیست دانست.

شکل ۳ طیف جذبی و بازتابشی را برای دو نمونه سنتز شده و تجاری تیتانیوم دی‌اکسید در بازه طول موج ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، نمونه تجاری تیتانیوم دی‌اکسید در طول موج‌های کمتر از ۴۰۰ نانومتر دارای جذب نور می‌باشد که این امر به طور معمول به انتقال بار از تراز انرژی ظرفیت به تراز انرژی هدایت در آن نسبت داده می‌شود.

بنابراین نمونه تجاری در بازه‌ی طیف مرئی (طول موج بزرگ‌تر از ۴۰۰ نانومتر) جذب نور چشمگیری را از خود نشان نداده و آستانه جذب^(۱) برای آن در ابتدای طول موج‌های مربوط به طیف مرئی می‌باشد. این در حالی است که با دوپ شدن نقره در ساختار آن جذب رزونانسی پلاسمون چشمگیری در طول موج‌های بالاتر از ۴۰۰ نانومتر، تا انتهای بازه‌ی طیف مرئی (۸۰۰ نانومتر) و به ویژه در بازه ۴۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر، برای نمونه سنتز شده، دیده می‌شود. جذب نور توسط فلز نقره دوپ شده در ساختار تیتانیوم دی‌اکسید، باعث برانگیخته شدن نوری الکترون‌های آزاد موجود در لایه ظرفیت نانوذره‌های نقره شده و در نتیجه سبب القای نوسان جمعی در این الکترون‌ها می‌شود. این پدیده بیش‌تر زمانی اتفاق می‌افتد که طول موج اشعه تابیده شده به نانوذره‌های

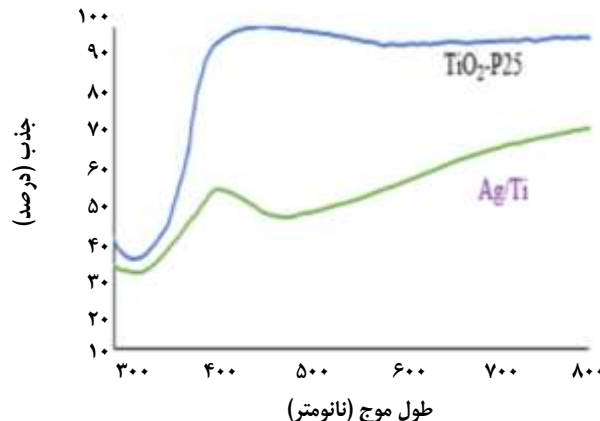
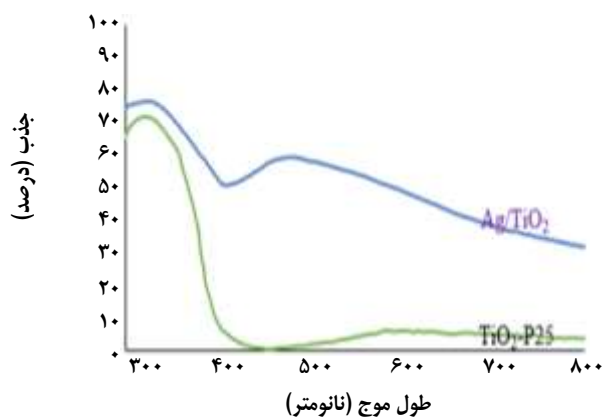


شکل ۲- طیف XRD نانوذرات: Ag/TiO_2 (الف)، $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (ب).

نانوذره‌های نقره از نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید روشن‌تر به نظر رسیده و قابل شناسایی می‌باشند.

شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس را برای نمونه دوپ شده با نقره و نمونه تجاری را نشان می‌دهد. در این شکل که خروجی نرم‌افزار xpert high score plus_philips (2/2) می‌باشد، می‌توان ترکیب فازها در Ag-TiO_2 را دید. همان‌گونه که در شکل نشان داده شده است، این کاتالیست پس از نشان دادن نقره بر روی آن ۲۰ درصد در فاز روتایل و ۸۰ درصد در فاز آاناتاز می‌باشد. نمونه تیتانیوم دی‌اکسید تجاری اولیه شامل ۱۲ درصد فاز روتایل و ۸۸ درصد فاز آاناتاز بوده است. نسبت فاز آاناتاز به روتایل در هر دو نمونه بیش از چهار برابر می‌باشد که این امر برای کاربرد این نانو ذرها

(۱) Absorption edge



شکل ۳- طیف جذبی و بازتابشی مربوط به نمونه‌های Ag-TiO₂ و TiO₂-P25.

که در شکل ۴ دیده می‌شود، زمانی که میزان Ag/TiO₂ از ۰/۷۵ به ۱/۵ g/L افزایش می‌یابد، راندمان تخریب فتوکاتالیستی اریترومايسين از ۴۹/۸٪ به ۶۵/۷٪ افزایش می‌یابد. با این حال افزایش بیش‌تر میزان Ag/TiO₂ به ۲/۵ g/L باعث کاهش راندمان تخریب تا ۵۹/۴٪ می‌شود.

میزان بیش‌تر نانوذره‌های Ag/TiO₂ سبب افزایش کلی سطح ویژه کاتالیست و بهبود جذب نور توسط آن شده و در نتیجه باعث ایجاد سایت‌های فعال بیش‌تر و نیز تولید جفت الکترون - حفره‌های بیش‌تری می‌شود که در مجموع سبب افزایش راندمان تخریب کاتالیستی نوری اریترومايسين می‌شوند. با این وجود، استفاده از مقدارهای بیش‌تر نانوذره‌های Ag/TiO₂ سبب افزایش پراکندگی نور و در نتیجه کاهش نفوذ نور در کاتالیست و آگلومره شدن (برهمکنش نانوذره‌ها با یکدیگر) و ته‌نشین شدن ذره‌های کاتالیست می‌شود که مجموع این عامل‌ها منجر به کاهش راندمان تخریب کاتالیستی نوری می‌شود. میزان بهینه برای کاتالیست Ag/TiO₂ در تخریب کاتالیستی نوری آنتی‌بیوتیک اریترومايسين برابر با ۱/۵ g/L (۰/۹ g در ۶۰۰ mL) به‌دست آمد که از این مقدار در ادامه برای تعیین مقدار بهینه سایر پارامترها استفاده شده است.

شکل ۵ تأثیر پارامتر pH را در تخریب اریترومايسين با غلظت اولیه ۱۵ mg/L، توسط Ag/TiO₂ با میزان کاتالیست بهینه شده ۱/۵ g/L تحت تابش نور UV، در دمای ۳۰ °C و مدت زمان ۲۴۰ دقیقه نشان می‌دهد. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده در آزمایش‌ها، دیده می‌شود که راندمان تخریب کاتالیستی نوری در pH خنثی (pH=۷/۴) مقدار بیشینه برابر ۶۴/۵۹٪ را به‌دست داده است.

نقره به مراتب بیش‌تر از قطر نانوذره‌های نقره باشد. بنابراین، جذب نور در طیف مرئی توسط نانوذره‌های Ag-TiO₂ می‌تواند ناشی از برانگیخته شدن الکترون‌های موجود در باند ظرفیت تیتانیوم دی‌اکسیدی باشد که انرژی مورد نیاز خود را از سطوح محلی انرژی تولید شده توسط نانوذره‌های نقره در شکاف انرژی تیتانیوم دی‌اکسید دریافت کرده‌اند.

عملکرد فتوکاتالیست Ag/TiO₂ تحت تابش نور UVC

با توجه به تأثیر چشمگیر شرایط عملیاتی بر روی عملکرد نانوفتوکاتالیست Ag/TiO₂ در تخریب آنتی‌بیوتیک اریترومايسين، بررسی عملکرد نانوفتوکاتالیست سنتز شده Ag/TiO₂ تحت تابش نور فرابنفش با هدف بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی دارای اهمیت برای آن و نیز مقایسه راندمان عملکرد آن با TiO₂-P25 تجاری در شرایط عملیاتی بهینه، تحت تابش نور UV انجام شده است. راندمان تخریب اریترومايسين و سینتیک مربوطه با استفاده از تغییرهای ایجاد شده در چگالی نوری (جذب) اریترومايسين در پیک مشخصه ای ۵۳۵ nm محاسبه و ثبت شده است.

مقایسه عملکرد فتوکاتالیست Ag/TiO₂ با TiO₂-P25 تحت تابش نور UVC

میزان کاتالیست پارامتر بسیار مهمی است که تعیین دقیق میزان بهینه آن در هر واکنش فتوکاتالیستی ضروری می‌باشد. میزان بهینه کاتالیست به طبیعت آلاینده و ژئومتری راکتور وابسته می‌باشد. شکل ۴ روند تخریب فتوکاتالیستی اریترومايسين را در شرایط عملیاتی بالا و در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه نشان می‌دهد. همان‌گونه

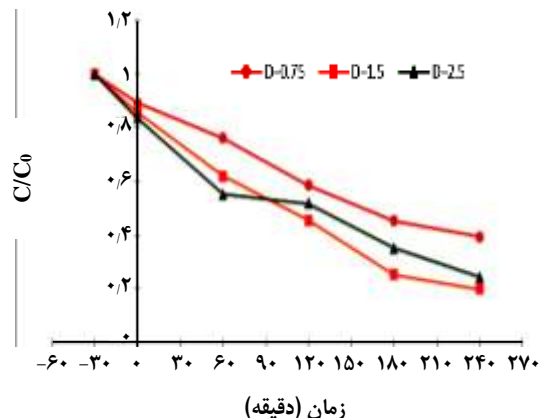
همچنین میزان تخریب در محیط اسیدی ($\text{pH}=4$) برابر با $62/85\%$ و در محیط بازی ($\text{pH}=11/3$) برابر $55/23\%$ به دست آمده است. در بازه $6/2 < \text{pH} < 8/85$ اریترومایسین دارای بار مثبت و Ag/TiO_2 دارای بار منفی می‌باشند. بنابراین با توجه به نیروی جاذبه الکترواستاتیک ناشی از حالت‌های یونیزاسیون کاتالیست و آلاینده، آلاینده بیشتری بر روی کاتالیست جذب شده و راندمان تخریب کاتالیستی نوری بیشینه می‌باشد. در pH های کمتر از $6/2$ Ag/TiO_2 و اریترومایسین هر دو دارای بار مثبت و در pH های بیش‌تر از $8/85$ Ag/TiO_2 و اریترومایسین هر دو دارای بار منفی بوده و بنابراین نیروی دافعه ایجاد شده سبب کاهش راندمان واکنش کاتالیستی نوری می‌شود.

در شکل ۶ دیده می‌شود، میزان تخریب اریترومایسین که در حجم عملیاتی 600 mL مقدار کاتالیست بهینه $1/5 \text{ g/L}$ ، pH بهینه $7/4$ و غلظت اولیه اریترومایسین برابر با 15 mg/L با افزایش دما از 28°C به 41°C از $63/05\%$ به $65/4\%$ افزایش یافته و در ادامه با افزایش بیش‌تر دما تا 82°C ، با حصول درصد تخریب $64/9\%$ کاهش اندکی را نشان می‌دهد.

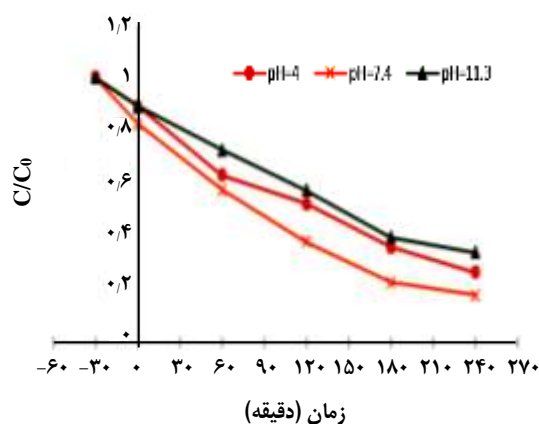
یکی از برتری‌های اصلی واکنش‌های کاتالیستی نوری، عملکرد مناسب آن‌ها در شرایط محیطی می‌باشد. از سوی دیگر، با توجه به اینکه دمای بهینه به دست آمده برای این واکنش، تحت تابش نور مرئی (نور خورشید) قابل دستیابی بوده و مصرف انرژی بیش از اندازه‌ای را طلب نمی‌کند، دمای 41°C به عنوان دمای بهینه انجام واکنش انتخاب شده و در ادامه به منظور بهینه‌سازی اثر غلظت اولیه آنتی بیوتیک و محاسبه‌های مربوط به سینتیک واکنش، مورد استفاده قرار گرفت.

اثر غلظت اولیه آنتی بیوتیک و بررسی سینتیک واکنش

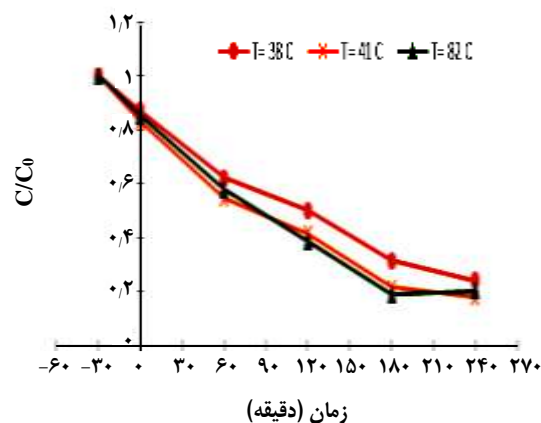
تأثیر غلظت اریترومایسین بر روی فرایند تخریب کاتالیستی نوری با استفاده از Ag/TiO_2 ، با تغییر غلظت اریترومایسین از 10 تا 20 mg/L در شرایط عملیاتی بهینه به دست آمده ($1/5 \text{ g/L Ag}/\text{TiO}_2$ ، $\text{pH}=7/4$ و دما 41°C)، بررسی شد. همان‌گونه که در شکل ۷ دیده می‌شود، راندمان تخریب برای غلظت‌های اریترومایسین 10 ، 15 و 20 mg/L به ترتیب برابر با $73/6\%$ ، $66/4\%$ و $54/5\%$ به دست آمد. بنابراین به طور کلی می‌توان گفت که با افزایش غلظت اریترومایسین راندمان تخریب کاهش می‌یابد.



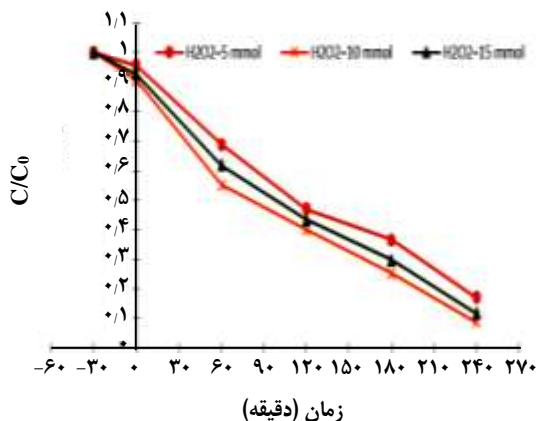
شکل ۴- تخریب اریترومایسین در دوزهای گوناگون کاتالیست Ag/TiO_2 تحت تابش UVC.



شکل ۵- تخریب اریترومایسین در pH های مختلف با استفاده از Ag/TiO_2 تحت تابش UVC.



شکل ۶- تخریب اریترومایسین در دماهای مختلف با استفاده از Ag/TiO_2 تحت تابش UVC.



شکل ۸ - تخریب اریتروماکسین در غلظت‌های مختلف H₂O₂ با استفاده از Ag/TiO₂ تحت تابش UVC.

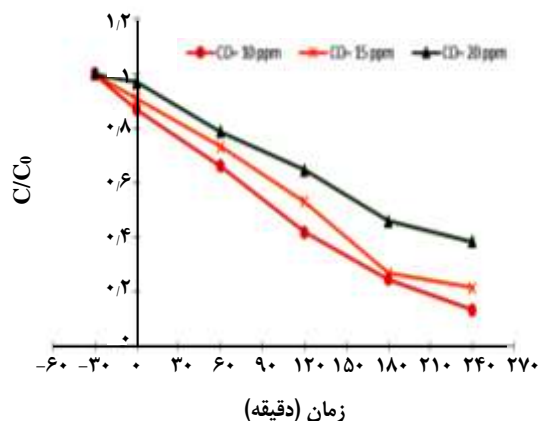
سه غلظت H₂O₂ برابر با ۵، ۱۰ و ۱۵ mg/L انجام شده است. شکل ۸ نتیجه‌های به دست آمده از افزودن H₂O₂ در شرایط عملیاتی بهینه برای کاتالیست سنتز شده Ag/TiO₂ تحت تابش نور UV را نشان می‌دهد.

همان‌گونه که در شکل ۸ دیده می‌شود، با افزایش غلظت H₂O₂ از ۵ به ۱۰ mg/L، میزان تخریب از ۷۸/۶٪ به ۸۱/۹٪ افزایش می‌یابد. همچنین، افزایش بیش‌تر غلظت H₂O₂ تا ۱۵ mg/L سبب کاهش راندمان تخریب تا ۸۰/۹٪ می‌شود. علت کاهش راندمان می‌تواند ناشی از واکنش اضافی موجود در محیط با •OH و نیز حفره‌های تشکیل شده در سطح کاتالیست باشد.

مقایسه عملکرد کاتالیست نوری Ag/TiO₂ با TiO₂-P25 تحت تابش نور UVC

شکل ۹ روند تخریب کاتالیستی نوری با استفاده از TiO₂-P25، Ag/TiO₂ تجاری و حالت بی کاتالیست را در شرایط عملیاتی بهینه به دست آمده در بخش پیش (مقدار کاتالیست ۱/۵ g/L، pH=۷/۴، دمای ۴۱ °C و غلظت اولیه آنتی بیوتیک ۱۰ mg/L) با استفاده از نور فرابنفش را نشان می‌دهد.

همان‌گونه که در شکل ۹ دیده می‌شود، راندمان تخریب نوری (فتولیز) اریتروماکسین تحت تابش UV-C با طول موج بیشینه ۲۵۴ nm، پس از ۲۴۰ دقیقه در حدود ۷/۷٪ می‌باشد که این میزان تخریب دیده شده می‌تواند ناشی از جذب طول موج‌های تابیده شده در بازه‌ی UV-C توسط اریتروماکسین و تخریب جزئی آن باشد. انرژی فوتون‌های تابیده شده توسط



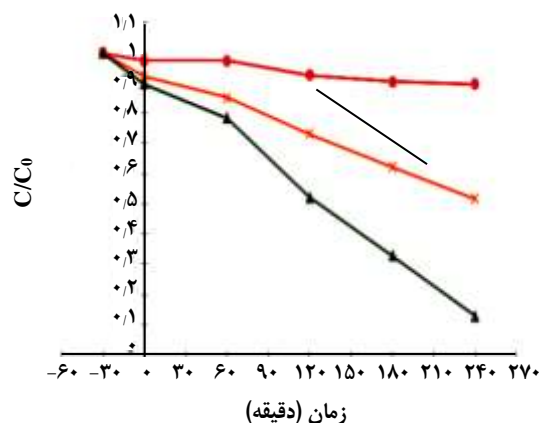
شکل ۹ - تخریب اریتروماکسین در غلظت‌های گوناگون آلاینده آنتی بیوتیکی با استفاده از Ag/TiO₂ تحت تابش UVC.

با افزایش غلظت اریتروماکسین در محلول، بخشی از نور تابیده شده توسط مولکول‌های اریتروماکسین جذب شده و راندمان عملکرد تخریب کاتالیستی نوری کاهش می‌یابد. اریتروماکسین به دلیل آن‌که گروه‌های کروموفری در حلقه اشباع آلیفاتیک ندارد، تنها می‌تواند طول موج‌های زیر ۲۹۰ nm جذب کند که با توجه به این‌که در این پژوهش از لامپ UV-C استفاده می‌شود، این مکانیسم محتمل می‌باشد. همچنین با کدرتر شدن پساب سنتتیک، میزان نفوذ فوتون‌ها به درون محلول کاهش یافته و با کاهش شار فوتونی، میزان رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده نیز کاهش می‌یابند. از سوی دیگر، در غلظت‌های بالاتر، با پیشرفت واکنش و پیدایش فراورده‌های به دست آمده از تخریب اریتروماکسین در محیط واکنش، فراورده‌های تخریبی بیش‌تری با اریتروماکسین در جذب سطحی بر روی سطح کاتالیست رقابت کرده، از میزان جذب سطحی اریتروماکسین بر روی سطح کاتالیست کاسته و سرانجام موجب کاهش راندمان عملکرد تخریب اریتروماکسین می‌شوند. همچنین وجود آلاینده با غلظت بیش‌تر در محیط واکنش سبب اشغال سایت‌های فعال بیش‌تری از کاتالیست توسط آلاینده شده و این امر سبب کاهش تولید گونه‌های فعال واکنش دهنده توسط کاتالیست می‌شود.

اثر افزودن H₂O₂

در این پژوهش به منظور بررسی اثر افزودن H₂O₂، آزمایش‌ها در شرایط عملیاتی بهینه به دست آمده در بخش‌های پیش (مقدار Ag/TiO₂ برابر با ۱/۵ g/L، pH برابر با ۷/۴، دما ۴۱ °C و غلظت اولیه اریتروماکسین ۱۰ mg/L در حجم عملیاتی ۶۰۰ mL) برای

خاصی رسیده‌اند و به خصوص مولکول‌های بزرگ‌تر که هر کدام به هشت مولکول کوچک‌تر تبدیل شده‌اند ولی باز هم پساب دارای اریترومایسین دارای COD بالا و در عین حال خاصیت تجزیه‌پذیری ضعیف بود. همچنین در سال ۲۰۱۴ میلادی نیز ویگنش^(۱) و همکاران تخریب کاتالیستی نوری اریترومایسین را تحت نور مرئی به وسیله نانو مواد تیتانیوم اصلاح شده توسط روی فتالوسیانین^(۲) را مورد بررسی قرار دادند و در نتیجه به این مهم رسیدند که فعالیت کاتالیستی نوری $Znpc-TiO_2$ ۷۴/۲۱٪ و خیلی زیادتر از TiO_2 به میزان ۳۱/۵۷٪ بوده است و در کنار این‌ها، کاتالیست نوری $Znpc-TiO_2$ پایدار بوده و می‌تواند چندین بار مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۹- تخریب اریترومایسین توسط فتولیز TiO_2-P25 و Ag/TiO_2 تحت تابش UV-C.

نتیجه گیری

در این مطالعه، نانوذره‌های Ag/TiO_2 با استفاده از روش رسوب نوری سنتز شده‌اند. در ادامه با استفاده از آنالیزهای XRD، FE-SEM و DRIS ویژگی‌های ذره‌های سنتز شده و موفقیت آمیز بودن سنتز نانوذره‌های به اثبات رسیده است. در ادامه عملکرد نانوذره‌های سنتز شده تحت تابش نور UVC با هدف ارزیابی تأثیر دوپ کردن نقره بر روی راندمان عملکرد TiO_2-P25 تجاری و با رویکرد بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی مورد بررسی قرار گرفت. با ۲۴۰ دقیقه تابش نور UVC شرایط عملیاتی بهینه با راندمان تخریب ۶۵/۴٪ در دوز کاتالیست ۱/۵ g/L، pH=۷/۴، دمای ۴۱°C و غلظت اریترومایسین برابر با ۱۰ mg/L به دست آمد. همچنین با افزودن میزان دوز بهینه (۱۰ mg/L) اکسیدکننده قوی H_2O_2 در شرایط عملیاتی بهینه واکنش، میزان تخریب تحت تابش نور UVC به ۸۹/۳٪ رسید. بررسی سینتیک واکنش انجام شده در غلظت‌های گوناگون آنتی‌بیوتیک نیز شبه درجه اول بودن واکنش انجام شده را نشان داد. پس از بهینه‌سازی پارامترهای مهم عملیاتی، به منظور ارزیابی تأثیر دوپ کردن نقره بر روی راندمان کاتالیست نوری سنتز شده، عملکرد Ag/TiO_2 در شرایط عملیاتی بهینه به دست آمده با نمونه تجاری TiO_2-P25 و نیز حالت بدون کاتالیست تحت تابش نور UVC (فتولیز) مقایسه شد. به دست آمدن درصد تخریب ۷/۷٪ و ۷۶/۸٪ به ترتیب برای حالت بدون کاتالیست و نیز استفاده از TiO_2-P25 در شرایط عملیاتی بهینه برای Ag/TiO_2 نشان‌دهنده افزایش بیش از ۸۹٪ درصدی راندمان عملکرد نانوذره‌های Ag/TiO_2 نسبت به نمونه تجاری می‌باشد.

پرتو UV-C به تنهایی برابر با ۴۷۰ kJ/mol بوده و این میزان انرژی توانایی شکستن جزئی برخی پیوندهای موجود در درشت مولکول اریترومایسین را دارد. با افزودن TiO_2-P25 تجاری و تکرار آزمایش در شرایط بهینه به دست آمده برای Ag/TiO_2 درصد تخریب به ۴۰/۶٪ می‌رسد. این در حالی است که استفاده از کاتالیست نوری سنتز شده در این پژوهش در شرایط عملیاتی بهینه، درصد تخریبی معادل ۷۶/۸٪ را به دست می‌دهد. بنابراین راندمان تخریب کاتالیستی نوری اریترومایسین تحت تابش نور UV-C با دوپ کردن نقره در ساختار TiO_2-P25 تجاری به میزان چشمگیری (۸۹٪) افزایش یافته است.

افزایش چشمگیر میزان تخریب کاتالیستی نوری اریترومایسین توسط Ag/TiO_2 تحت تابش نور UV-C، به اثرهای برآمده از عملکرد نقره به عنوان تله الکترون مربوط می‌شود که باعث بهبود جدایش الکترون‌ها و حفره‌های ایجاد شده در سطح کاتالیست و در نتیجه انتقال الکترون‌های به دام افتاده به اکسیژن (پذیرنده الکترون) جذب سطحی شده بر روی کاتالیست می‌شود. شایان ذکر است که تحت تابش نور UV-C، پلاسما رزونانس سطحی محلی برای ذره‌های نقره برانگیخته نشده و تأثیری در واکنش کاتالیستی نوری ندارد.

پیش از این نیز تعدادی پژوهش در رابطه با تخریب آنتی‌بیوتیک اریترومایسین انجام شده است. برای نمونه چن^(۱) و همکاران بر روی تخریب اریترومایسین پساب به وسیله روش فتون کار کردند و به این نتیجه رسیدند که مولکول به یک به هم ریختگی

(۱) Chen

(۲) Vignesh

(۳) Zinc Phthalocyanine

با توجه به راندمان چشمگیر تخریب به‌دست آمده می‌توان مؤثر بودن از گسترش مقاومت آنتی‌بیوتیکی نسبت به اریترومايسين روش به کار رفته در تخریب اریترومايسين را در پیش‌گیری در ماتریس‌های زیست محیطی نتیجه‌گیری کرد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۲/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۵/۹

مراجع

- [1] Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D., [Removal of Residual Pharmaceuticals from Aqueous Systems by Advanced Oxidation Processes](#), *Environment International*, **35**(2): 402-417 (2009).
- [2] Kümmerer K., [Antibiotics in the Aquatic Environment—a Review—Part I](#), *Chemosphere*, **75**(4): 417-434 (2009).
- [3] Apollo S., Onyongo M. S., Ochieng A., [UV/H₂O₂/TiO₂/Zeolite Hybrid System for Treatment of Molasses Wastewater](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **33**(2): 107-117 (2014).
- [4] Walters E., McClellan K., Halden R.U., [Occurrence and Loss over Three Years of 72 Pharmaceuticals and Personal Care Products from Biosolids-Soil Mixtures in Outdoor Mesocosms](#), *Water Research*, **44**(20): 6011-6020 (2010).
- [5] Galus M., Jeyaranjaan J., Smith E., Li H., Metcalfe C., Wilson J.Y., [Chronic Effects of Exposure to a Pharmaceutical Mixture and Municipal Wastewater in Zebrafish](#), *Aquatic Toxicology*, **132**: 212-222 (2013).
- [6] Pazoki M., Parsa M., Farhadpour R., [Removal of the Hormones Dexamethasone \(DXM\) by Ag Doped on TiO₂ Photocatalysis](#), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**(4): 4426-4434 (2016).
- [7] Kazemi E., Shabani A. M. H., Dadfarnia S., [Application of Graphene Oxide-Silica Composite Reinforced Hollow Fibers as a Novel Device for Pseudo-Stir Bar Solid Phase Microextraction of Sulfadiazine in Different Matrices Prior to Its Spectrophotometric Determination](#), *Food Chemistry*, **221**: 783-789 (2017).
- [8] Gao P., Munir M., Xagorarakis I., [Correlation of Tetracycline and Sulfonamide Antibiotics with Corresponding Resistance Genes and Resistant Bacteria in a Conventional Municipal Wastewater Treatment Plant](#), *Science of the Total Environment*, **421**: 173-183 (2012).
- [9] Bulgakova V.G., Vinogradova K.A., Orlova T.I., Kozhevnikov P.A., Polin A.N., [Action of Antibiotics as Signalling Molecules](#), *Antibiotics and Chemotherapy [sic]*, **59**(1-2): 36-43 (2014).
- [10] Koltsakidou A., Antonopoulou M., Evgenidou E., Konstantinou I., Giannakas A.E., Papadaki M., Bikiaris D., Lambropoulou, D.A., [Photocatalytical Removal of Fluorouracil Using TiO₂ -P25 and N/S Doped TiO₂ Catalysts: A Kinetic and Mechanistic Study](#), *Science of The Total Environment*, **578**: 257-267 (2017).

- [11] Wang C., Liu H., Liu Y., Jiang, C., [Comparative Activity of TiO₂ Microspheres and P25 Powder for Organic Degradation: Implicative Importance of Structural Defects and Organic Adsorption](#), *Applied Surface Science*, **319**: 2-7 (2014).
- [12] Mino L., Zecchina A., Martra G., Rossi A.M., Spoto, G., [A Surface Science Approach to TiO₂ P25 Photocatalysis: an in Situ FT-IR Study of Phenol Photodegradation at Controlled Water Coverages from Sub-Monolayer to Multilayer](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **196**: 135-141 (2016).
- [13] Iliev V., Tomova D., Rakovsky S., Eliyas A., & Puma G. L, [Enhancement of Photocatalytic Oxidation of Oxalic acid by Gold Modified WO₃/TiO₂ Photocatalysts under UV and Visible Light Irradiation](#), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **327**(1): 51-57 (2010).
- [14] Chen N., Huang LJ., Liu N., Liu Y., Wang SF., [Analysis of the Effect of Erythromycin Wastewater Degradation by Fenton Method](#), *Asian Journal of Chemistry*, **25**(13): 7208-7210, (2013).
- [15] Vignesh K., Rajarajan M., Suganthi, A., [Photocatalytic Degradation of Erythromycin under Visible Light by Zinc Phthalocyanine-Modified Titania Nanoparticles](#), *Materials Science in Semiconductor Processing*, **23**: 98-103, (2014).