

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

مریم پازکی*، رضا قاسم‌زاده

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

رسول یاراحمدی

گروه محیط زیست دفتر HSEE، وزارت صنعت، معدن و تجارت، تهران، ایران

چکیده: در سال‌های اخیر و با پیشرفت فناوری در زمینه شناسایی آلاینده‌ها با غلظت ناچیز، آنتی بیوتیک اریترومايسين با غلظت‌هایی در مقیاس ng/L تا µg/L در ماتریس‌های زیست محیطی آبی شناسایی شده است. حضور اریترومايسين در چنین غلظت‌های ناچیزی منشاء بروز مخاطرات بسیاری برای محیط زیست می‌باشد که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به توسعه و گسترش مقاومت آنتی‌بیوتیکی اشاره کرد. در این پژوهش با رویکرد رفع محدودیت‌های استفاده از کاتالیست نوری نیمه رسانای TiO₂، برای نخستین بار نانوذره‌های تیتانیوم دی اکسید نقره دوپ (Ag/TiO₂) از نانوذره‌های تجاری تیتانیوم دی اکسید دگوسا (P25-TiO₂) با هدف افزایش راندمان فتوکاتالیست نسبت به نمونه تجاری در تخریب آلاینده آنتی‌بیوتیکی اریترومايسين از روش رسوب نوری سنتز شد. نانوذره‌های 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 بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی، تحت تابش‌های 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 نانوذره‌های سنتز شده را به نسبت نمونه تجاری به خوبی نشان می‌دهد. افزون بر این، اثر افزودن اکسیدکننده قوی H₂O₂ نیز به محیط واکنش مورد بررسی قرار گرفت که بر طبق نتیجه‌های 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 نانوذره‌های سنتز شده در این پژوهش از یک سو و ناچیز بودن فعالیت آنتی بیوتیکی فراورده‌های به دست آمده از تخریب اکسیداتیو اریترومايسين از سوی دیگر، استفاده از نانوذره‌های Ag/TiO₂ در تصفیه پساب دارای آلاینده‌ی آنتی بیوتیکی اریترومايسين، به عنوان یک رویکرد نوین مطرح می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: تخریب فوتوکاتالیستی؛ آلاینده آنتی‌بیوتیکی؛ اریترومايسين؛ فتوکاتالیست؛ پرتو اشعه فرابنفش.

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

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

*عهده دار مکاتبات

مقدمه

مواد دارویی بخش بزرگی از مواد با خاصیت درمانی را تشکیل می‌دهند که طی قرن‌ها در بحث‌های پزشکی و دامپزشکی در سرتاسر دنیا مورد استفاده قرار می‌گرفته‌اند [۱]. مواد دارویی پرمصرفی مانند داروهای ضدالتهاب، ضدبارداری، بتابلاکرها، 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 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

به‌منظور 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 $4^\circ C$

(۱) Silver-doped titania

(۲) Erythromycin

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

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^(۶) آلمان استفاده شد. همچنین از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)^(۷) HITACHI مدل SU3500 با قدرت تفکیک ۱۰ نانومتر در ۱۵ kV استفاده شد. بزرگ‌نمایی مورد استفاده برای نمونه ها، ۱۵۰۰۰ برابر در نظر گرفته شد. دستگاه طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس^(۸) استفاده شده در این پژوهش، مدل Shimadzu XRD-6000 با تابش پرتو Cu K α با طول موج λ برابر با ۰٫۱۵۴۱۸ نانومتر در بازه ۲۰ تا ۸۰ درجه به منظور شناسایی پیک‌های مورد نظر بوده است. طیف‌سنجی بازتاب پخش^(۹) 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 تیتانیوم‌دی‌اکسید دیده نمی‌شود. توزیع اندازه ذره‌ها نیز در هر دو نمونه به نسبت

نگهداری شد. رساندن حجم محلول به ۱ لیتر با استفاده از آب یون‌زدایی شده، افزون بر ایجاد امکان صرف نظر از حجم مواد واسطه مصرفی به منظور انحلال اریترومایسین، سبب ایجاد محلول‌هایی با غلظت‌های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به منظور انجام آزمایش‌های مورد نظر در این پژوهش می‌شود.

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 تیتانیوم‌دی‌اکسید 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 فتوکاتالیستی 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 [۱۲ - ۹].

روش سنتز نانوذره‌های Ag/TiO₂

روش سنتز مورد استفاده در این پژوهش، روش رسوب نوری است که توسط ایلینو 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 TiO₂-P25 تولید شده و نقره به فرم فلزی (Ag⁰) بر روی سطح TiO₂-P25 می‌نشیند [۱۳].

(۱) Dioxide Degussa

(۲) Modifier

(۳) Iliev et al.

(۴) Oxalic Acid

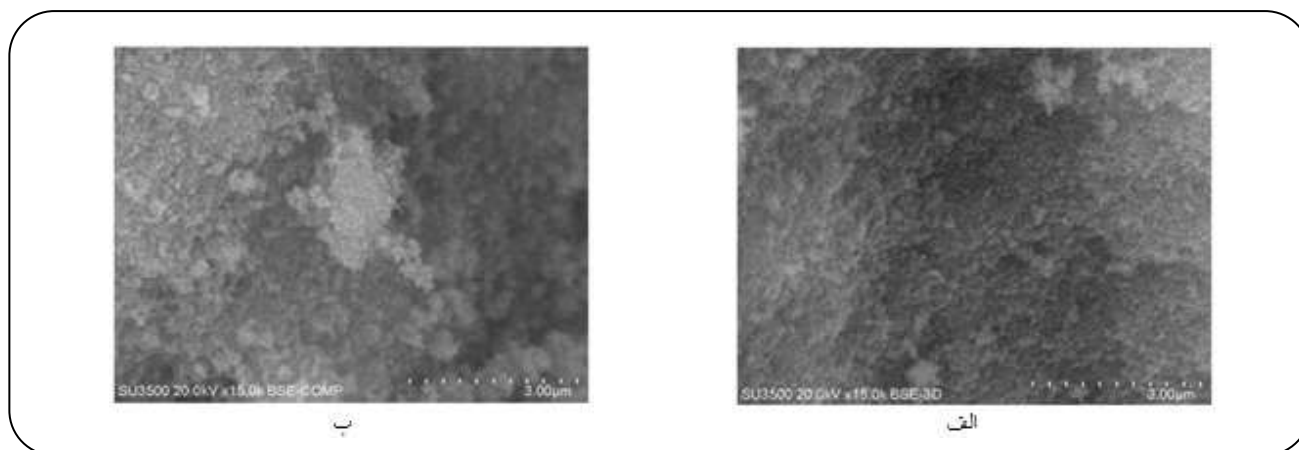
(۵) Pazoki

(۶) IzoLab

(۷) Field Emission Scanning Electron Microscope

(۸) X-ray diffraction crystallography

(۹) Diffuse Reflectance Spectroscopy

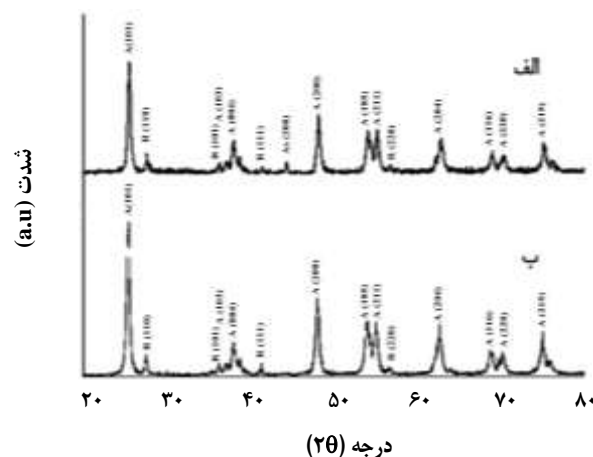


شکل ۱- تصویرهای SEM از $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (الف) و Ag-TiO_2 (ب) در بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰۰ برابر.

بر روی آن ۲۰ درصد در فاز روتایل و ۸۰ درصد در فاز آناتاز می‌باشد. نمونه تیتانیوم دی‌اکسید تجاری اولیه شامل ۱۲ درصد فاز روتایل و ۸۸ درصد فاز آناتاز بوده است. نسبت فاز آناتاز به روتایل در هر دو نمونه بیش از چهار برابر می‌باشد که این امر برای کاربرد این نانو ذره‌ها به‌عنوان فتوکاتالیست بسیار دلخواه می‌باشد. با توجه به شکل الف، می‌توان وجود پیک ضعیفی در $\theta = 44/4^\circ$ که مربوط به نقره فلزی می‌باشد، 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

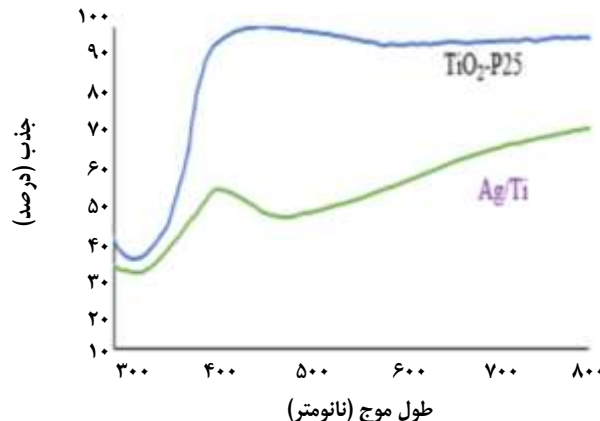
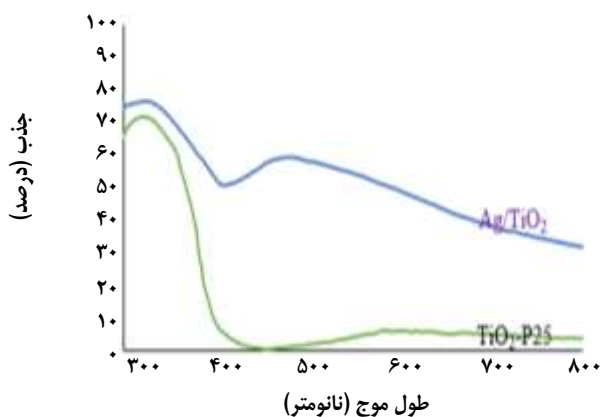


شکل ۲- طیف XRD نانوذرات: (الف) Ag/TiO_2 ، (ب) $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

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 این که نقره دارای عدد اتمی بیشتری به نسبت تیتانیوم و اکسیژن می‌باشد، 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 نشانیدن نقره

(۱) Absorption edge



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

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 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 مقادیر 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 عوامل 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

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 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

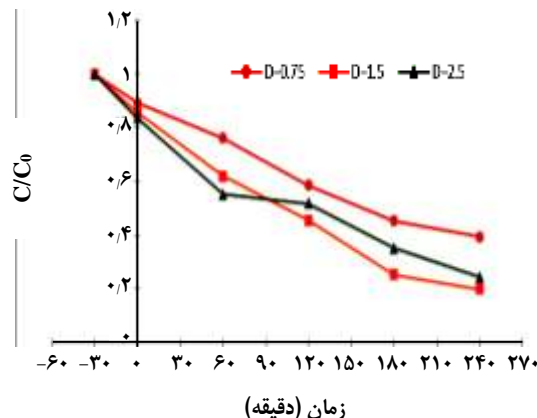
۱/۵ g/L تحت تابش نور UV، در دمای °C ۳۰ و مدت زمان ۲۴۰ دقیقه نشان می‌دهد. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده در آزمایش‌ها، دیده می‌شود که راندمان تخریب کاتالیستی نوری در pH خنثی (pH=۷/۴) مقدار بیشینه برابر ۶۴/۵۹٪ را به‌دست داده است. همچنین میزان تخریب در محیط اسیدی (pH=۴) برابر با ۶۲/۸۵٪ و در محیط بازی (pH=۱۱/۳) برابر ۵۵/۲۳٪ به‌دست آمده است. در بازه $۶/۲ < \text{pH} < ۸/۸۵$ 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 ۶/۲ Ag/TiO_2 و اریترومایسین هر دو دارای بار مثبت و در pH های بیش‌تر از ۸/۸۵ 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 ۶۰۰ mL مقدار کاتالیست بهینه ۱/۵ g/L، pH بهینه ۷/۴ و غلظت اولیه اریترومایسین برابر با ۱۵ mg/L با افزایش دما از °C ۳۸ به °C ۴۱ از ۶۳/۰۵٪ به ۶۵/۴٪ افزایش یافته و در ادامه با افزایش بیش‌تر دما تا °C ۸۲، با حصول درصد تخریب ۶۴/۹٪ کاهش اندکی را نشان می‌دهد.

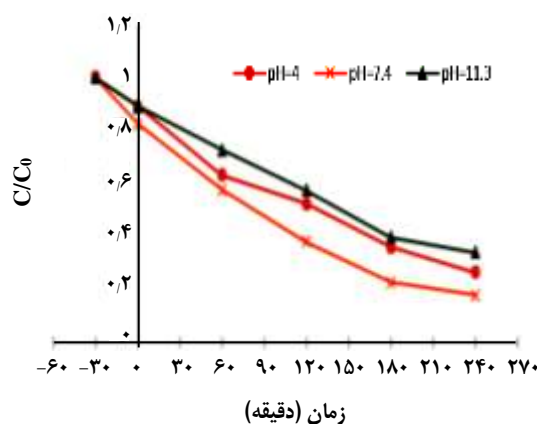
یکی از برتری‌های اصلی واکنش‌های کاتالیستی نوری، عملکرد مناسب آن‌ها در شرایط محیطی می‌باشد. از سوی دیگر، با توجه به اینکه دمای بهینه به‌دست آمده برای این واکنش، تحت تابش نور مرئی (نور خورشید) قابل دستیابی بوده و مصرف انرژی بیش از اندازه‌ای را طلب نمی‌کند، دمای °C ۴۱ به عنوان دمای بهینه انجام واکنش انتخاب 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

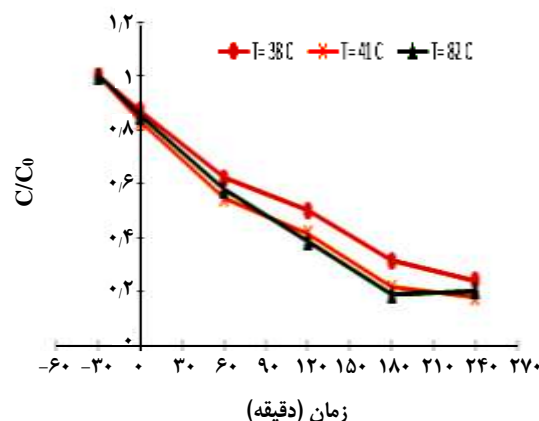
تأثیر غلظت اریترومایسین بر روی فرایند تخریب کاتالیستی نوری با استفاده از Ag/TiO_2 ، با تغییر غلظت اریترومایسین از ۱۰ تا ۲۰ mg/L در شرایط عملیاتی بهینه به‌دست آمده (۱/۵ g/L Ag/TiO_2 ، pH=۷/۴، دما °C ۴۱)، بررسی شد. همان‌گونه که در شکل ۷ دیده می‌شود، راندمان تخریب برای غلظت‌های اریترومایسین ۱۰، ۱۵ و ۲۰ mg/L به ترتیب برابر با ۷۳/۶٪،



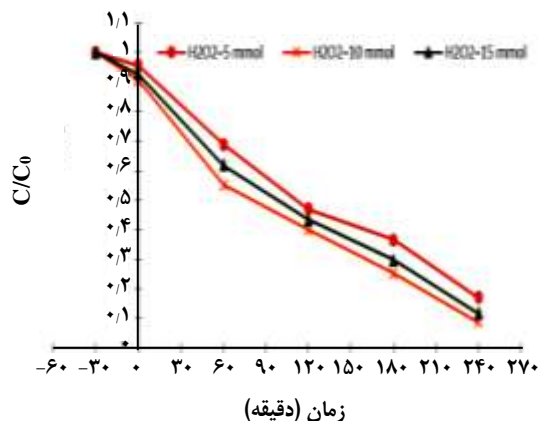
شکل ۴- تخریب اریترومایسین در دوزهای گوناگون کاتالیست Ag/TiO_2 تحت تابش UVC.



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 غلظت های مختلف H₂O₂ با استفاده از Ag/TiO₂ تحت تابش UVC.

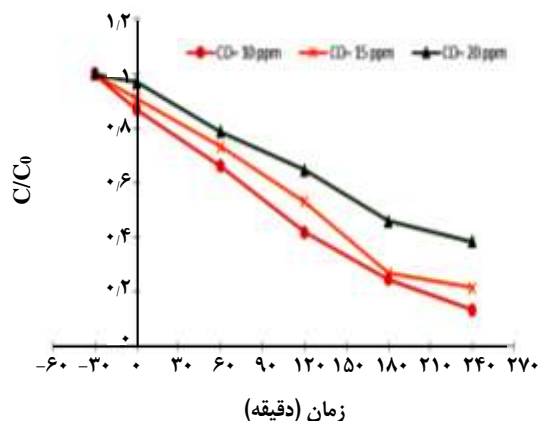
برای اریتروماکسین ۱۰ mg/L در حجم عملیاتی ۶۰۰ mL (سه غلظت H₂O₂ برابر با ۵، ۱۰ و ۱۵ mg/L انجام شده است. شکل ۸ نتیجه های به دست آمده از افزودن H₂O₂ در شرایط عملیاتی بهینه برای کاتالیست سنتز شده Ag/TiO₂ تحت تابش نور UV را نشان می دهد.

همان گونه که در شکل ۸ دیده می شود، با افزایش غلظت H₂O₂ از ۵ به ۱۰ mg/L، میزان تخریب از ۷۸/۶٪ به ۸۱/۹٪ افزایش می یابد. همچنین، افزایش بیش تر غلظت H₂O₂ تا ۱۵ mg/L سبب کاهش راندمان تخریب تا ۸۰/۹٪ می شود. علت کاهش راندمان می تواند ناشی از واکنش اضافی موجود در محیط با •OH و نیز حفره های 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 Ag/TiO₂، TiO₂-P25 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 می دهد.

همان گونه که در شکل ۹ دیده می شود، راندمان تخریب نوری (فتولیز) اریتروماکسین تحت تابش UV-C با طول موج بیشینه ۲۵۴ nm، پس از ۲۴۰ دقیقه در حدود ۷/۷٪ می باشد که این میزان تخریب دیده شده می تواند ناشی از جذب



شکل ۷- تخریب اریتروماکسین در غلظت های گوناگون آلاینده آنتی بیوتیکی با استفاده از Ag/TiO₂ تحت تابش UVC.

۶۶/۴٪ و ۵۴/۵٪ به دست آمد. بنابراین به طور کلی می توان گفت که با افزایش غلظت اریتروماکسین راندمان تخریب کاهش می یابد. با افزایش غلظت اریتروماکسین در محلول، بخشی از نور تابیده شده توسط مولکول های اریتروماکسین جذب شده و راندمان عملکرد تخریب کاتالیستی نوری کاهش می یابد. اریتروماکسین به دلیل آن که گروه های کروموفری در حلقه اشباع آلیفاتیک ندارد، تنها می تواند طول موج های زیر ۲۹۰ nm جذب کند که با توجه به این که در این پژوهش از لامپ UV-C استفاده می شود، این مکانیسم محتمل می باشد. همچنین با کدرتر شدن پساب سنتتیک، میزان نفوذ فوتون ها به درون محلول کاهش یافته و با کاهش شار فوتونی، میزان رادیکال های هیدروکسیل تولید شده نیز کاهش می یابد. از سوی دیگر، در غلظت های بالاتر، با پیشرفت واکنش و پیدایش فراورده های به دست آمده از تخریب اریتروماکسین در محیط واکنش، فراورده های 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 می شوند. همچنین وجود آلاینده با غلظت بیش تر در محیط واکنش سبب اشغال سایت های فعال بیشتری از کاتالیست توسط آلاینده شده و این امر سبب کاهش تولید گونه های فعال واکنش دهنده توسط کاتالیست می شود.

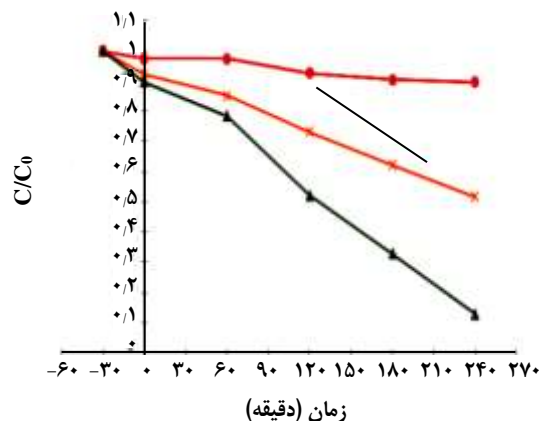
اثر افزودن H₂O₂

در این پژوهش به منظور بررسی اثر افزودن H₂O₂، آزمایش ها در شرایط عملیاتی بهینه به دست آمده در بخش های پیش (مقدار

بر روی تخریب اریترومایسین پساب به وسیله روش فنتون کار کردند و به این نتیجه رسیدند که مولکول به یک به هم ریختگی 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^(۲) و همکاران تخریب کاتالیستی نوری اریترومایسین را تحت نور مرئی به وسیله نانو مواد تیتانیوم اصلاح شده توسط روی فتالوسیانین^(۳) را مورد بررسی قرار دادند و در نتیجه به این مهم رسیدند که فعالیت کاتالیستی نوری $Znnc-TiO_2$ ، $74/21\%$ و خیلی زیادتر از TiO_2 به میزان $31/57\%$ بوده است و در کنار این‌ها، کاتالیست نوری $Znnc-TiO_2$ پایدار بوده و می‌تواند چندین بار مورد استفاده قرار گیرد.

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 DRS ویژگی‌های ذره‌های سنتز شده و موفقیت‌آمیز 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 $65/4\%$ در دوز کاتالیست $1/5 g/L$ ، $pH=7/4$ ، دمای $41^\circ C$ و غلظت اریترومایسین برابر با $10 mg/L$ به دست آمد. همچنین با افزودن میزان دوز بهینه ($10 mg/L$) اکسیدکننده قوی H_2O_2 در شرایط عملیاتی بهینه واکنش، میزان تخریب تحت تابش نور UVC به $89/3\%$ 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 77% و $76/8\%$ به ترتیب برای حالت بدون کاتالیست و نیز استفاده از TiO_2-P25 در شرایط عملیاتی بهینه



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

طول موج‌های تابیده شده در بازه‌ی UV-C توسط اریترومایسین و تخریب جزئی آن باشد. انرژی فوتون‌های تابیده شده توسط پرتو UV-C به تنهایی برابر با $470 kJ/mol$ 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 $40/6\%$ می‌رسد. این در حالی است که استفاده از کاتالیست نوری سنتز شده در این پژوهش در شرایط عملیاتی بهینه، درصد تخریبی معادل $76/8\%$ 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 (89%) 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

(۱) Chen

(۲) Vignesh

(۳) Zinc Phthalocyanine

برای Ag/TiO₂ نشان‌دهنده افزایش بیش از ۸۹٪ درصدی راندمان عملکرد نانوذره‌های Ag/TiO₂ نسبت به نمونه تجاری می‌باشد. با توجه به راندمان چشمگیر تخریب به‌دست آمده می‌توان مؤثر بودن روش به کار رفته در تخریب اریترومایسین را در پیش‌گیری از گسترش مقاومت آنتی‌بیوتیکی نسبت به اریترومایسین 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., [Photocatalytic 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).