

تثیت نانوذره‌های کاتالیستی نوری TiO_2 بر روی جاذب متخلخل مزوروزنه MCM-41 به منظور پالایش آب آلوده به آنتی‌بیوتیک تراسایکلین

مرتضی خان محمدی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

فرهاد رحمانی^{***}

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

جواد رهبر شهروزی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

چکیده: هدف از این پژوهش، سنتز نانو چندسازه $TiO_2(10)/MCM-41$ به روش هیدروترمال-تلقیح و مقایسه عملکرد آن با نانوذره‌های TiO_2 خالص برای بررسی نقش پایه سیلیکایی در حذف آنتی‌بیوتیک تراسایکلین می‌باشد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کاتالیست‌های نوری سنتز شده با استفاده از آنالیزهای EDX ، $FESEM$ ، XRD ، PL ، DRS و جذب-واجذب نیتروژن مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های آنالیزهای XRD و EDX بیانگر سنتز موفقیت آمیز نانو چندسازه $TiO_2/MCM-41$ بود. تصویرهای $FESEM$ و EDX وجود ذره‌های کوچک سطحی در مقیاس نانومتری با توزیع اندازه و پراکندگی یکنواخت در نمونه $TiO_2/MCM-41$ را نشان دادند. همچنین، تصویرهای $FESEM$ نشان دادند که با تثیت نانوذره‌ها، اندازه آن‌ها کاهش می‌یابد و از تشکیل کلوخه‌ها جلوگیری می‌شود. آنالیزهای PL و DRS تأیید کردند که تثیت نانوذره‌های TiO_2 بر روی $MCM-41$ به ترتیب باعث کاهش باز ترکیب حامل‌های بار و اندازه نانوذره‌های سطحی می‌شود. آنالیز جذب-واجذب نیتروژن نیز نشان داد که نانو چندسازه سنتز شده دارای سطح ویژه بالا ($972 m^2/g$) می‌باشد. بر اساس نتیجه‌های عملکرد راکتوری، درصد تخریب تراسایکلین توسط نمونه $TiO_2(10)/MCM-41$ ، 67% بیشتر از نانوذره‌های TiO_2 می‌باشد. این افزایش راندمان به دلیل ساختار بلوری مناسب TiO_2 ، اندازه کوچک‌تر و توزیع یکنواخت نانوذره‌های TiO_2 ، سطح ویژه زیاد، کاهش باز ترکیب حامل‌های بار و جلوگیری از توده‌ای شدن کاتالیست نوری در اثر حضور $MCM-41$ می‌باشد. مطالعه‌های سینتیکی نیز بیانگر سرعت تخریب بیشتر آلاینده توسط نانوذره‌های تثیت شده و تبعیت نتیجه‌ها از واکنش درجه دوم بود. همچنین، در شرایط عملیاتی غلظت تراسایکلین برابر با $20 mg/L$ ، مقدار کاتالیست برابر با $1/5 g/L$ و زمان دو ساعت

میزان تخریب ۶۸٪ به دست آمد. فعالیت به نسبت بالا و بدون تغییر پس از چرخه اول استفاده مجدد به جداسازی دلخواه و در نتیجه، قابلیت استفاده دوباره مناسب $TiO_2(10)/MCM-41$ اشاره دارد. به این ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که تثبیت TiO_2 روی پایه $MCM-41$ علاوه بر جداسازی آسان‌تر و بهتر، منجر به بهبود ویژگی‌های نوری و ساختاری و سرانجام، افزایش کارایی کاتالیست نوری سنتز شده می‌شود.

واژگان کلیدی: نانوذره‌های TiO_2 ، نانوجاذب مزومخلخل $MCM-41$ ، پالایش آب، تتراسایکلین

KEYWORDS: TiO_2 nanoparticles, $MCM-41$ mesoporous nano-adsorbent, Water treatment, Tetracycline.

مقدمه

روش‌های اکسایش پیشرفته^۴، فرایند کاتالیستی نوری با به کارگیری نیمه‌رساناهایی همچون TiO_2 ، ZnO ، Fe_3O_4 ، CdS و ZnS به عنوان ابزاری کارآمد و امیدوارکننده برای حذف آلاینده‌های آبی و اتمسفری شناخته شده است [۸، ۹]. در این فرایند، در اثر تابش نور با انرژی مناسب به سطح نیمه‌رسانا منجر به ایجاد گروه‌های اکسیدکننده قوی می‌شود که قادر به معدنی‌سازی^۵ کامل ترکیب‌های مقاوم دارویی می‌باشند [۱۰، ۱۱]. تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) یکی از رایج‌ترین نیمه‌رساناهایی است که به دلیل برتری‌هایی همچون پایداری شیمیایی و نوری، غیرسمی و ارزان بودن بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است. با این وجود، بسیاری از مطالعه‌ها نشان داده‌اند که نانوذره‌های TiO_2 خالص به دلیل‌هایی مانند سرعت زیاد بازترکیب الکترون-روزنه، گستردگی توزیع اندازه ذره‌ها، تمایل به توده‌ای^۶ شدن و جداسازی و بازیابی دشوار از کارآیی چندین دلخواهی برخوردار نمی‌باشند [۱۲، ۱۳]. بنابراین، پژوهش‌های گوناگونی [۲۰-۱۴] تثبیت نانوذره‌های TiO_2 بر روی یک نانوجاذب متخلخل را به عنوان راهکاری مناسب برای غلبه بر چالش‌های ذکر شده پیشنهاد کرده‌اند. جاذب‌های گوناگونی مانند شیشه، سیلیکا [۲۱]، کربن فعال [۱۵]، گرافن [۱۶]، خاک رس [۱۴، ۱۷]، زئولیت [۲۲] و ... به عنوان پایه‌ی TiO_2 برای تخریب کاتالیستی نوری آلاینده‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در این میان، $MCM-41$ گروهی از مواد سیلیکایی مزومخلخل^۷ هستند که به دلیل ویژگی‌های یگانه‌ای چون روزنه‌هایی با توزیع اندازه یکنواخت و شکل منظم (استوانه‌ای با آرایش ۶ وجهی)، قابلیت تنظیم قطر روزنه، حجم زیاد روزنه (بزرگ‌تر از $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$)،

در دهه‌های گذشته در بحث آلودگی منابع آب، تمرکز اصلی بر روی آلاینده‌های فلزهای سنگین و آلاینده‌های آلی پایدار^۱ بوده است، ولی در سال‌های اخیر با ایجاد تنوع و پیچیدگی در ترکیب‌های آلاینده‌ها، انتشار آلاینده‌های نوظهور^۲ تبدیل به یک مشکل کلی محیط‌زیستی شده است [۱]. یک دسته از آلاینده‌های نوظهور پسماند داروها می‌باشد که به دلیل پتانسیل بالای فعالیت بیوشیمیایی و افزایش روزافزون مقاوم شدن میکروارگانیسم‌ها (ویروس‌ها، باکتری‌ها و قارچ‌ها) نگرانی‌های زیادی را ایجاد کرده است [۲، ۳]. داروها به طور پیوسته به وسیله پساب‌های بیمارستانی، شهری و حیوانی، بدون تغییر و در غلظت‌های کم به محیط وارد می‌شوند [۲، ۴]. تتراسایکلین یکی از داروهای دسته آنتی‌بیوتیک می‌باشد که در انسان و دام برای جلوگیری از عفونت‌های باکتریایی استفاده می‌شود. این دارو یکی از ارزان‌ترین آنتی‌بیوتیک‌های موجود در بازار است، به همین دلیل استفاده از آن در کشورهای در حال توسعه با بودجه محدود مراقبت‌های بهداشتی، بسیار زیاد است [۵]. متأسفانه، تتراسایکلین زیست تخریب‌پذیر نبوده و توسط میکروارگانیسم‌ها در طبیعت تجزیه نمی‌شود و بنابراین، مقدار حذف آن در واحدهای تصفیه پساب با لجن فعال بسیار کم است [۶، ۷]. از سویی، سایر روش‌های تصفیه مانند جذب، انعقاد^۳، تصفیه و غشا یا صرفاً باعث انتقال آلاینده به یک فاز دیگر می‌شوند (منجر به تخریب کامل تتراسایکلین نمی‌شود) و یا دارای هزینه‌های بالای عملیاتی می‌باشند. بنابراین، توسعه روش‌های اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست که آلاینده‌های دارویی را به طور کامل تخریب کند، الزامی می‌باشد [۴]. در میان

(۱) Persistent Organic Pollutants (POPs)

(۳) Coagulation

(۵) Mineralization

(۷) Mesoporous

(۲) Emerging pollutants (EPs)

(۴) Advanced Oxidation Process

(۶) Aggregation

بخش تجربی**مواد و دستگاه‌ها**

در این مقاله برای سنتز پایه MCM-41 از سدیم متاسیلیکات $(\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}; \text{Sigma-Aldrich}, \%)^{۹۹/۹}$ ، ستیل تری متیل آمونیوم برمید (بسیار خالص، $(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}; \text{Merck}, \%)^{۹۹/۸}$)، سولفوریک اسید $(\text{H}_2\text{SO}_4; \text{Merck}, \%)^{۹۶}$ و آب بدون یون استفاده شد. در سنتز کاتالیست‌های نوری، از تتراآیتانیوم ایزوپروپوکسید $(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}; \text{Daejung}, \%)^{۹۸}$ به عنوان منبع فاز فعال TiO_2 و نیز محلول ایزوپروپانول $(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}; \text{Merck}, \%)^{۹۹/۸}$ به عنوان حلال استفاده شدند. همچنین، داروی تتراسایکلین $(\text{Sigma-Aldrich}, \%)^{۹۸}$ نیز به عنوان آلاینده مورد استفاده قرار گرفت.

همچنین برای بررسی و تعیین مشخصه‌های کاتالیست‌های نوری سنتز شده، از آنالیز XRD توسط دستگاه پراش سنج PW1730 (Netherlands, Cu $K\alpha$ radiation) در دو بازه 10° – 20° و 80° – 100° استفاده شد تا فازهای بلوری تشکیل شده در نمونه‌های سنتزی مطالعه شود. برای بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها از آنالیز FESEM توسط دستگاه MIRA3 FEG-SEM (Czech Republic, TESCAN) بهره گرفته شد. همچنین، از یک آنالیزگر VEGA II Detector (Czech Republic, TESCAN) برای انجام آنالیز EDX-Dot mapping استفاده شد تا ترکیب سطحی نانوکاتالیست‌های نوری تهیه شده مشخص شود. آنالیز تعیین سطح ویژه توسط دستگاه ژاپنی BELSORP-mini II (MicrotracBEL) با استفاده از روش آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن که مبتنی بر جذب و دفع گاز نیتروژن است، انجام شد. طیف‌های جذب UV-Vis کاتالیست‌های نوری با استفاده از اسپکتروفوتومتر آمریکایی (SHIMADZU) UV-1800 به دست آمد. این نکته باید ذکر شود که با استفاده از معادله کوبلا-مانک^۱، شکاف انرژی نیمه‌رساناهای سنتز شده محاسبه شد. طیف PL نمونه‌ها توسط اسپکتروفوتومتر فلئورسانس LS 45 (USA, PerkinElmer) مجهز به لامپ زنون در طول موج برانگیختگی ۳۲۰ nm اندازه‌گیری شد. همچنین، تغییرات غلظت توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر (Jenway 6700-UK) اندازه‌گیری شد.

روش سنتز نانو چندسازه $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$

همان گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود، مرحله‌های سنتز

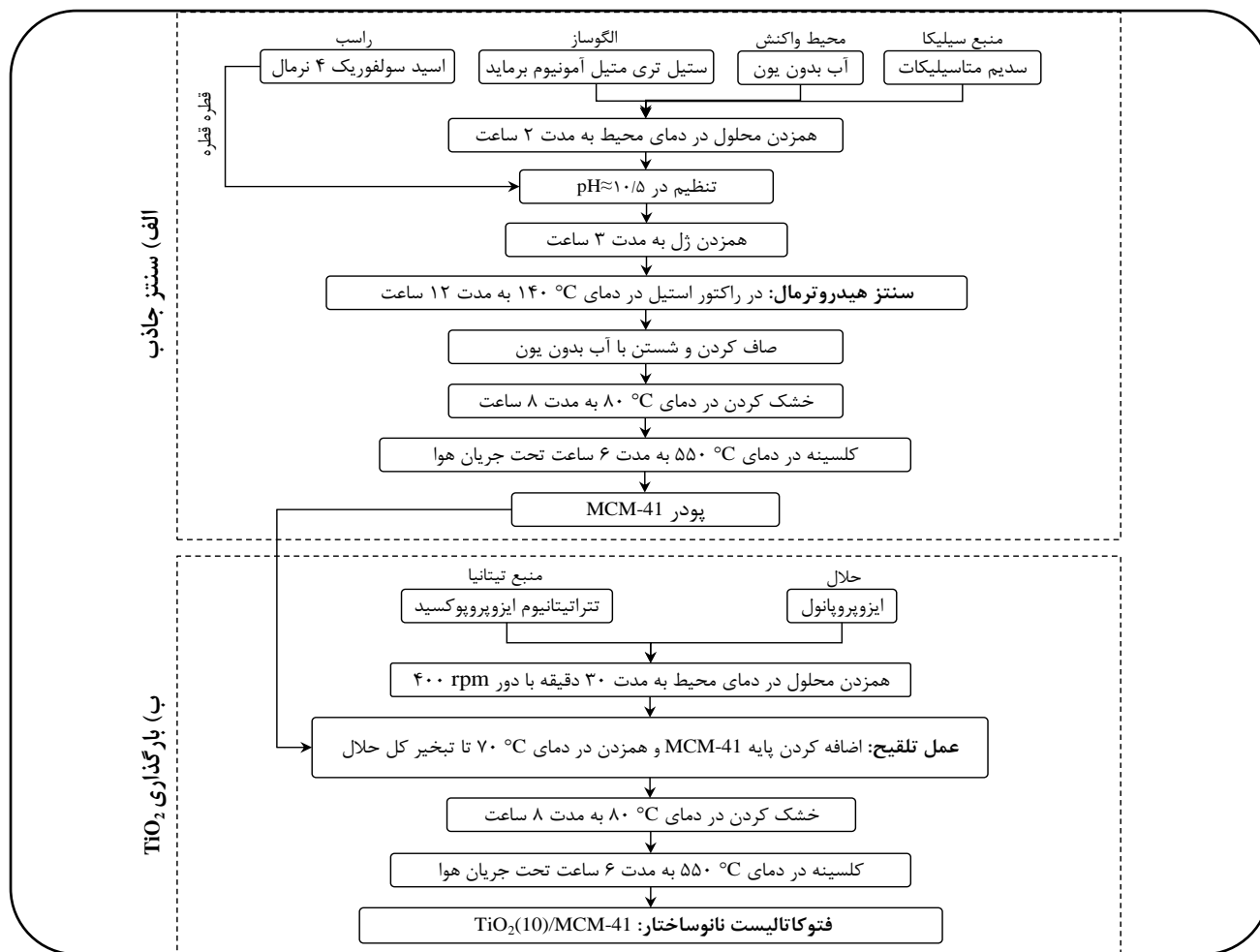
ظرفیت جذب و سطح ویژه بسیار زیاد (1500 – $700 \text{ m}^2/\text{g}$)، تعداد بالای گروه‌های OH داخل روزنه‌ها، واکنش‌پذیری سطحی زیاد، سهولت تغییر در ویژگی‌های سطحی و سرانجام، پایداری گرمایی، شیمیایی و مکانیکی می‌توانند به عنوان گزینه مناسبی برای جاذب‌های سطحی و نگه‌دارنده کاتالیست‌های گوناگون مورد استفاده قرار گیرند [۲۳، ۲۴]. پژوهش‌های هسین^۱ و همکاران [۲۵] نشان می‌دهد که بارگذاری ۱۰ درصد وزنی TiO_2 بر روی MCM-41 بهترین عملکرد را در تخریب آلاینده‌های حلقوی مانند فنول و بنزن داشته است. در پژوهش دیگری، شارما^۲ و همکاران [۲۶] ۳، ۵، ۷، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی TiO_2 را بر روی Al-MCM-41 بارگذاری کردند و به این نتیجه رسیدند که نانو چندسازه Al-(10 wt. %)/ TiO_2 -MCM-41 بهترین عملکرد را در تخریب ایزوپروترون دارد. آن‌ها همچنین نتیجه گرفتند که کاهش فعالیت کاتالیستی نوری با افزایش بیش از حد بارگذاری TiO_2 می‌تواند به علت بسته شدن روزنه‌های پایه باشد، که باعث کاهش ظرفیت جذب می‌شود. از سوی دیگر پراکندگی مقدرهای بالای فاز فعال TiO_2 به دلیل این که ممکن است منجر به کاهش عمق نفوذ نور در محلول شود و در نتیجه تشکیل رادیکال‌های OH کاهش یابد، برای فعالیت کاتالیستی نوری مناسب نیست.

بررسی پژوهش‌های گذشته نشان می‌دهد که تاکنون تثبیت نانوذره‌های تیتانیوم دی اکسید به عنوان کاتالیست به روش ساده تلقیح بر روی پایه سیلیکایی MCM-41 در فرایند حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین (جذب سطحی و تخریب کاتالیستی نوری) مورد ارزیابی و مطالعه قرار نگرفته است. از این رو، در این پژوهش نخست نانوجاذب MCM-41 و کاتالیست‌های نوری TiO_2 خالص و $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ به ترتیب توسط روش‌های هیدروترومال، ترموشیمیایی و هیدروترومال-تلقیح سنتز شدند. ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی و نوری نمونه‌های تهیه شده با استفاده از آنالیزهای XRD، FESEM، EDX، PL، DRS و آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن تعیین شد. سپس ظرفیت جذب سطحی و نیز فعالیت کاتالیستی نوری نمونه‌ها در تخریب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین زیر تابش نور فرابنفش، مقایسه شد و اثر تثبیت نانوذره‌های TiO_2 بر روی پایه MCM-41 مورد مطالعه قرار گرفت. سرانجام به منظور بهینه‌سازی شرایط عملیاتی، پارامترهای عملیاتی ندما زمان، غلظت آلاینده و مقدار کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت.

(۱) Hsien

(۳) Kubelka-Munk

(۲) Sharma



شکل ۱ - سنتز نانو چندسازه $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ به روش هیدروترمال-تلقیح

به مدت ۸ h در آن با دمای 80°C خشک شد و سرانجام برای کلسینه و حذف قالب به مدت ۶ ساعت به داخل کوره با دمای 550°C منتقل شد. مطابق شکل ۱-ب، در مرحله دوم TiO_2 به روش تلقیح روی پایه سنتز شده، بارگذاری شد. به این ترتیب به ازای ۱ g نانو چندسازه، ۰/۳۶ g از تتراتیانیوم ایزوپروپوکسید به عنوان منبع تیتانیوم همراه با مقدار مناسبی حلال ایزوپروپانول مخلوط و به مدت ۳۰ min در دمای اتاق همزده شد. سپس، ۰/۸ g پودر MCM-41 به محلول افزوده شد. سوسپانسیون به دست آمده در دمای 70°C گرما داده شد تا حلال آن تبخیر شود. سپس ژل غلیظ به دست آمده به آن با دما 80°C منتقل شده و خشک کردن به مدت ۸ h کامل شد. در مرحله آخر، پودر به دست آمده به مدت ۳ h در دمای 550°C کلسینه شد. همچنین برای مقایسه، یک نمونه نانوذره TiO_2 به روش ترموشیمیایی طبق مرحله‌های یادشده ولی بدون افزودن پودر MCM-41 تهیه شد.

نمونه $\text{TiO}_2(10)/\text{MCM-41}$ شامل دو مرحله می‌باشد. در مرحله اول پایه MCM-41 به روش هیدروترمال گزارش شده در منابع [۲۷،۲۸] سنتز شد. شمای سنتز MCM-41 در شکل ۱-الف ارائه شده است. به این منظور، نخست ۲/۲۱ g سدیم متاسیلیکات در مقدار مشخصی آب مقطر تا رسیدن به محلول شفاف در دمای محیط توسط همزن مغناطیسی همزده شد. به طور همانند، ۸/۹ g ستیل تری متیل آمونیوم برمید به عنوان قالب در ۶۰ mL آب مقطر حل شده و به محلول اولیه افزوده شد و به مدت ۲ h همزده شد. pH مخلوط به دست آمده با افزودن قطره قطره‌ای محلول سولفوریک اسید ۴ N در $\text{pH} \approx 10.5$ تنظیم شد. پس از ۳ h همزده شدن، ژل سفید رنگ به دست آمده برای سنتز هیدروترمال داخل تفلون اتوکلاو ریخته شد و سپس به آن با دمای 140°C به مدت ۱۲ h منتقل شد. پس از همه زمان هیدروترمال، فراورده‌های جامد با روش شستشو و عبوردهی از قیف بوختر، جداسازی شدند. در مرحله بعدی، نمونه به دست آمده

در هر مرحله با تغییر دادن یک پارامتر و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها میزان تخریب کاتالیستی نوری توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر تعیین شد. در بازه‌های زمانی معین، ۳ mL از محلول داخل راکتور نوری را برداشته و پس از جداسازی کاتالیست نوری توسط کاغذ صافی و دستگاه سانتریفوژ، غلظت تتراسایکلین در طول موج بیشینه ۳۶۱ nm به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد و از معادله (۱)، درصد تخریب به دست آمد.

$$\text{Degradation (\%)} = [(C_0 - C) / C_0] \times 100 \quad (1)$$

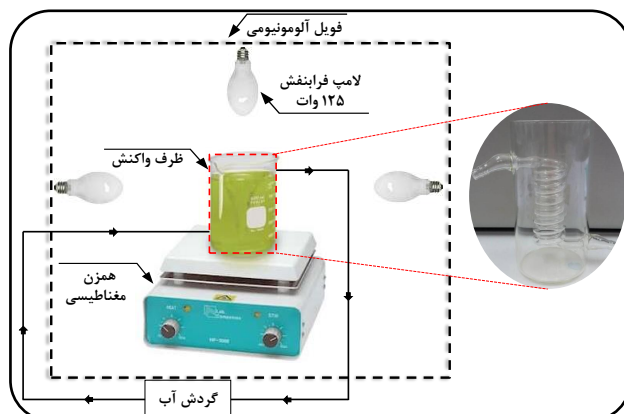
که در این معادله C_0 غلظت محلول آلاینده در ابتدای تابش نور و C غلظت محلول آلاینده در بازه‌های زمانی تعیین شده برحسب میلی‌گرم بر لیتر است.

نتیجه‌ها و بحث

تعیین ویژگی‌های نانو چندسازه سنتزی

آنالیز XRD

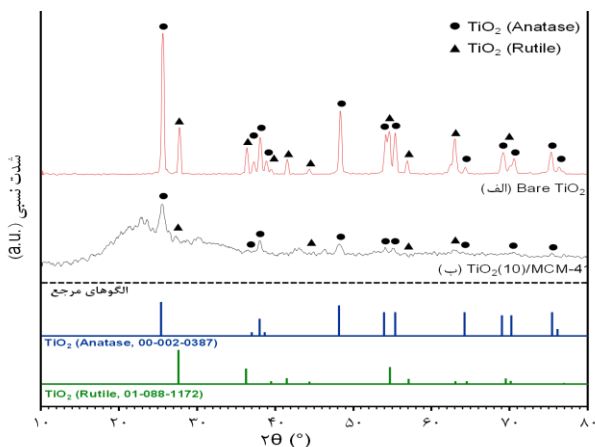
با توجه به این که پیک‌های شاخص پایه‌ی سیلیکایی MCM-41 در بازه $2\theta = 10^\circ - 1^\circ$ و پیک‌های شاخص فاز بلوری TiO_2 در بازه $2\theta = 80^\circ - 10^\circ$ قرار دارند، برای دستیابی به اطلاعات فاز بلوری نانو چندسازه سنتز شده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) در دو بازه 2θ ذکر شده استفاده شد. آنالیز XRD مربوط به پایه مزوروزنه سیلیکایی استفاده شده در سنتز نانو چندسازه TiO_2 بنیان در بازه 2θ 0.8° تا 10° در شکل ۳ ارایه شده است. پیک‌های موجود در زاویه‌های 0.8° ، 5.6° ، 4.2° ، 3.7° ، 2.0° مربوط به فاز بلوری MCM-41 (JCPDS: 00-049-1711) می‌باشند که تشکیل فاز پایه را تأیید می‌کنند. افزون بر آن، شناسایی MCM-41 به عنوان تنها فاز بلوری تشکیل شده در پایه سیلیکایی سنتزی مورد استفاده نشان‌دهنده خلوص بالای پایه MCM-41 سنتز شده می‌باشد. شکل ۴ الگوهای XRD کاتالیست‌های نوری TiO_2 خالص و کامپوزیتی $TiO_2(10)/MCM-41$ در بازه $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$ را نشان می‌دهد. نگاه اجمالی به الگوهای XRD نشان می‌دهد که فازهای بلوری آاناتاز و روتایل مربوط به TiO_2 در ساختار بلوری نمونه‌های سنتزی وجود دارند. پیک‌های شاخص رؤیت شده در زوایای $37^\circ/75^\circ$ ، $117^\circ/70^\circ$ ، $69^\circ/64^\circ$ ، $29^\circ/55^\circ$ ، $18^\circ/53^\circ$ ، $10^\circ/48^\circ$ ، $93^\circ/37^\circ$ ، $96^\circ/36^\circ$ ، $35^\circ/25^\circ$ مربوط به فاز آاناتاز TiO_2 بوده و با الگوی استاندارد آاناتاز (JCPDS No. 00-002-0387) هم‌خوانی دارند. حالت تیزی و کشیده پیک‌های دیده شده بیانگر بلورینگی بالای فاز بلوری



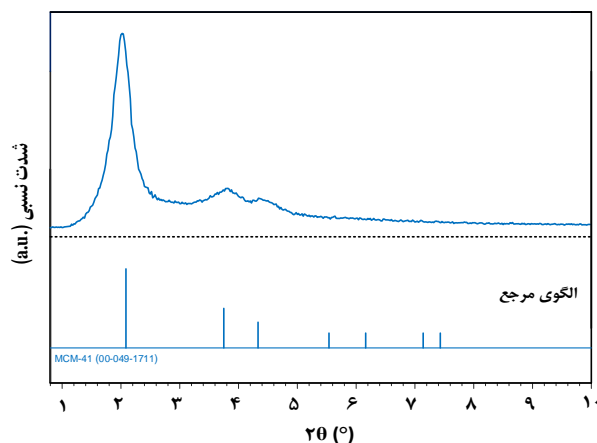
شکل ۲ - سامانه آزمایشگاهی برای انجام فرایند تصفیه آب آلوده

روش ارزیابی عملکرد

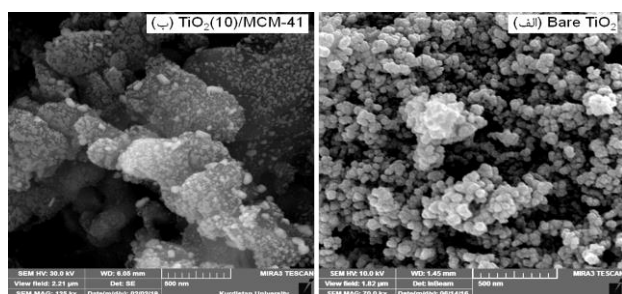
مطابق شکل ۲، برای انجام واکنش تخریب کاتالیست نوری از یک راکتور کوارتز به حجم ۳۰۰ mL با یک سامانه گردش آب که در درون راکتور برای جلوگیری از تبخیر محلول و افزایش دما تعبیه شده است، استفاده شد. سه لامپ جیوه‌ای (۱۲۵ W) فشار متوسط (شرکت نور، ایران) به عنوان منبع نور فرابنفش و نیز یک همزن مغناطیسی برای همزدن مخلوط واکنش استفاده شد. بایستی به این نکته اشاره کرد که برای جلوگیری از اتلاف نور، راکتور نوری داخل یک جعبه چوبی قرار گرفت که سطح درون آن توسط ورقه فویل آلومینیومی پوشانده شده است. همه آزمایش‌های کاتالیستی نوری نمونه‌های سنتزی در شرایط عملیاتی یکسان انجام شد. بدین منظور، ۲۰۰ mg از کاتالیست نوری سنتزی به ۲۰۰ mL محلول دارای ۲۰ ppm تتراسایکلین در pH خنثی افزوده شد. نخست برای بررسی ظرفیت جذب نمونه‌ها، محلول تهیه شده دارای کاتالیست به مدت ۱۲۰ min در محیط تاریک قرار داده شد تا به تعادل جذب و دفع برسند. پس از تعیین ظرفیت جذب هر یک از نمونه‌ها و به منظور شروع انجام آزمون‌های کاتالیستی نوری، غلظت اولیه محلول آلاینده برای هر یک از آن‌ها طوری انتخاب شد که پس از طی فرایند جذب سطحی و رسیدن به تعادل، غلظت محلول آلاینده در دسترس برای انجام تست تخریب کاتالیستی نوری هر دو نمونه یکسان و برابر باشد. پس از برقراری تعادل جذب، راکتور از سه جهت به مدت ۲ ساعت تحت تابش نور قرار گرفت. به منظور بررسی تاثیر شرایط عملیاتی بر کارایی کاتالیست نوری TiO_2 تثبیت شده، پارامترهای زمان (۳۰، ۶۰، ۹۰ min و ۱۲۰ min)، مقدار کاتالیست نوری (0.5 ، 1 و 1.5 g/L) و نیز غلظت محلول آلاینده (۲۰، ۳۰ و ۴۰ ppm) مورد مطالعه و آزمایش قرار گرفتند و شرایط بهینه به دست آمد.



شکل ۴ - نتیجه‌های آنالیز XRD نمونه‌های سنتز شده



شکل ۳ - آنالیز XRD پایه سیلیکایی MCM-41 سنتز شده



شکل ۵ - تصویرهای آنالیز FESEM (الف) TiO_2 خالص و (ب) نانوذره $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ سنتز شده

می‌باشد. نگاه کلی به تصویرها بیانگر این موضوع است که تمامی نمونه‌ها دارای ذره‌های سطحی در مقیاس نانومتری می‌باشند. توزیع مناسب و اندازه کوچک‌تر این نانوذره‌ها، سایت‌های فعال بیشتری را فراهم می‌کنند و منجر به افزایش عملکرد کاتالیستی نوری نمونه سنتزی می‌شوند. با دقت در تصویرهای FESEM، می‌توان دریافت که در نمونه کامپوزیتی ($\text{TiO}_2(10\%)/\text{MCM-41}$) ذره‌های سطحی به هم چسبیده و کلوخه‌ای کم‌تری دیده می‌شود که نشان از توزیع مناسب نانوذره‌های TiO_2 دارد. در این نمونه، توزیع اندازه ذره‌های TiO_2 نسبت به نمونه TiO_2 خالص باریک‌تر و اندازه ذره‌های آن‌ها نیز کوچک‌تر می‌باشد. وجود کلوخه‌های سطحی و خوشه‌هایی از نانوذره‌های TiO_2 در نمونه TiO_2 خالص قابل مشاهده می‌باشد.

آنالیز EDX

به منظور آگاهی از ماهیت و کمیت عناصر مورد استفاده و نیز میزان پخش‌شدگی ذره‌های TiO_2 به عنوان فازهای فعال در کاتالیست نوری $\text{TiO}_2(10)/\text{MCM-41}$ سنتز شده از آنالیز EDX استفاده شد که نتیجه‌های به دست آمده از آن در شکل ۶ ارائه شده است.

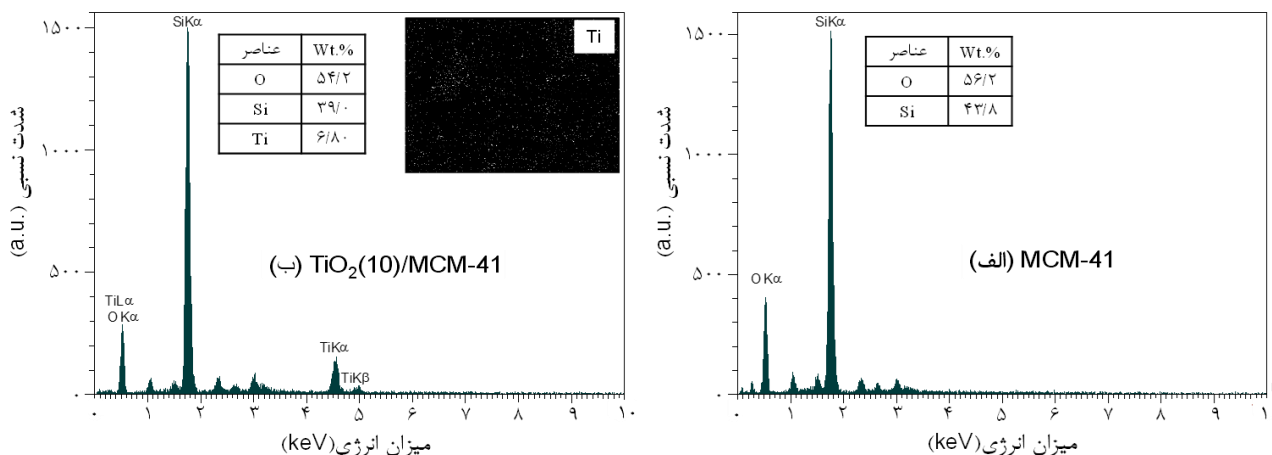
آناتاز که کارایی کاتالیستی نوری به مراتب بهتری دارد، می‌باشد. پیک‌های شناسایی شده در زوایای $54/63^\circ$ ، 57° ، $63/01^\circ$ در روتایل TiO_2 (JCPDS No. 01-088-1172) می‌باشند که این پیک‌ها در نمونه کامپوزیتی به سختی قابل تشخیص می‌باشند. مقایسه الگوهای XRD نمونه‌های سنتزی نشان می‌دهد که با تثبیت نانوذره‌های TiO_2 بر روی پایه سیلیکایی بلورینگی فازهای بلوری بویژه فاز بلوری روتایل کاهش می‌یابد که با توجه به مقدار کم‌تر TiO_2 مورد استفاده امری به طور کامل طبیعی است. سوازی مقدار کم‌تر نانوذره‌های TiO_2 مورد استفاده در نمونه چندسازه‌ای، به نظر می‌رسد که توزیع مناسب نانوذره‌های TiO_2 تثبیت شده روی پایه سیلیکایی نیز در کاهش شدت پیک‌های فازهای بلوری بویژه فاز روتایل مؤثر بوده است. در این راستا، اندازه بلورک‌های فاز بلوری آناتاز کاتالیست‌های نوری طبق معادله دبابی شرر قابل محاسبه است:

$$B = \frac{K\lambda}{D \cos\theta} \quad (2)$$

که در این معادله D اندازه بلورک بلور، B پهنای بلندترین پیک در نیمه ارتفاع آن (رادیان) و θ زاویه بر حسب درجه می‌باشد. اندازه بلورک فاز بلوری آناتاز نمونه‌های TiO_2 و $\text{TiO}_2(10)/\text{MCM-41}$ به ترتیب برابر با $45/98$ و $18/39$ نانومتر می‌باشد. کاهش اندازه بلورک دیده شده در کاتالیست نوری سنتزی، مؤید ادعای مطرح شده در زمینه اثر تثبیت TiO_2 بر روی بلورینگی فازهای بلوری می‌باشد.

آنالیز FESEM

شکل ۵ نشان‌دهنده تصویرهای FESEM برای نمونه‌های سنتز شده



شکل ۶ - آنالیز EDX پایه سیلیکایی MCM-41 (الف) و نانوذره $TiO_2(10)/MCM-41$ سنتز شده (ب)

که با در نظر گرفتن بسته شدن منافذ و روزنه‌های پایه در نتیجه نشانند ذره‌های TiO_2 به روش تلقیح بر روی آن‌ها این کاهش سطح قابل توجیه می‌شود. علاوه بر این، با توجه به میانگین قطر روزنه‌ها مشخص است که نمونه‌ها بر اساس دسته‌بندی آیوپاک در زمره مواد مزوروزنه هستند. این روزنه‌ها نقش مهمی را در انتقال جرم مولکول‌های آلاینده تتراسایکلین و واسطه‌های تولید شده ایفا می‌کنند، زیرا باعث افزایش دسترسی واکنش دهنده‌ها به سایت‌های درونی نانوذره می‌شوند. به عبارت دیگر، می‌توان گفت که این روزنه‌ها سبب کاهش مقاومت‌های انتقال جرم و گرمای می‌شوند و به افزایش بازدهی فرایند کمک می‌کنند.

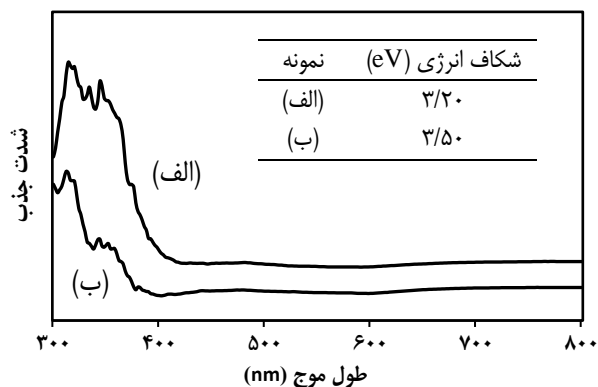
آنالیزهای نوری

طیف‌های نشر فتولومینسانس (PL)، به منظور ارزیابی میزان بازترکیب جفت‌های الکترون-روزنه تولیدشده در مواد نیمه رسانا به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند. شدت کم‌تر در آنالیز PL نشان‌دهنده کاهش بازترکیب الکترون-روزنه و در نتیجه افزایش بازده جدایش جفت‌های الکترون-روزنه تولید شده، می‌باشد [۳۱]. شکل ۷ طیف‌های PL کاتالیست‌های نوری سنتزی را که در شرایط یکسان در طول موج برانگیختگی ۳۱۰ nm نشان می‌دهد. با توجه به شکل، می‌توان دریافت که در همه نمونه‌ها، سیگنال PL در حدود ۳۸۰ nm ظاهر می‌شود. همان‌گونه که دیده می‌شود سیگنال PL در نمونه TiO_2 بسیار شدیدتر از سیگنال دیده شده در نمونه $TiO_2(10)/MCM-41$ می‌باشد. شدت بیش‌تر سیگنال PL در نمونه TiO_2 ، می‌تواند نشان‌دهنده سرعت بالای بازترکیب جفت‌های الکترون-روزنه باشد. در حالی که با بارگذاری

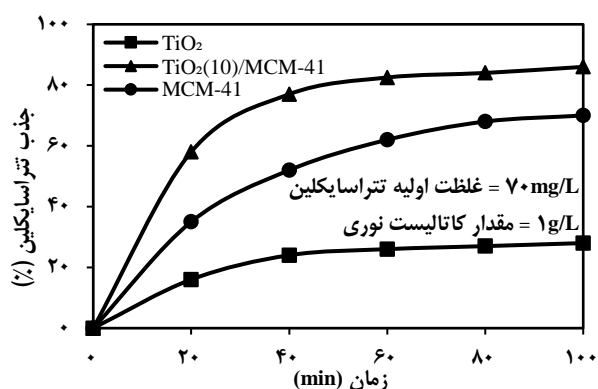
نتیجه‌های آنالیز عنصری پایه سیلیکایی مورد استفاده و نانوذره سنتزی حضور همه عنصرهای ادعا شده و مورد استفاده در سنتز و همچنین عدم وجود ناخالصی در ساختار نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این مشاهده‌ها در کنار نتیجه‌های آنالیز XRD و تطابق قابل پذیرش بین مقدار اسمی (۶٪ وزنی) اکسید فلزی بارگذاری شده و مقدارهای به دست آمده در نانوذره سنتزی درستی‌سنتر را تأیید می‌کند. نزدیکی ترکیب درصد وزنی Ti به دست آمده در نمونه چندسازه‌ای سنتز شده به مقدار اسمی Ti در نظر گرفته شده در سنتز بیانگر توانایی پایه سیلیکایی MCM-41 در توزیع هر چه بهتر ذره‌های TiO_2 می‌باشد که در تصویر نقاط رنگی TiO_2 نیز به طور کامل پیداست. بر این اساس می‌توان انتظار داشت که به کارگیری پایه سیلیکایی کارایی کاتالیستی نوری مناسبی را سبب شود. سطح ویژه پایه در کنار قطر و حجم روزنه‌های پایه از مهمترین فاکتورهای تأثیرگذار بر توزیع ذره‌های TiO_2 بر روی سطح و سرانجام، فعالیت کاتالیستی نوری می‌باشند.

آنالیز جذب-واجذب نیتروژن

نتیجه‌های به دست آمده از تعیین سطح ویژه پایه MCM-41 و کاتالیست‌های نوری تهیه شده در جدول ۱ ارایه شده است. همان‌گونه که انتظار می‌رفت، پایه سیلیکایی MCM-41 مساحت سطح ویژه بالایی ($972 \text{ m}^2/\text{g}$) را از خود نشان می‌دهد که با مقدارهای گزارش شده برای این نوع پایه در مرجع‌ها [۲۹، ۳۰] همخوانی دارد. از سوی دیگر، نمونه‌های $TiO_2(10)/MCM-41$ به ترتیب دارای سطح ویژه $56 \text{ m}^2/\text{g}$ و $891 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشند. همان‌گونه که دیده می‌شود، سطح ویژه کاتالیست نوری TiO_2 بنیان در مقایسه با پایه مربوطه کم‌تر می‌باشد



شکل ۸ - نتیجه‌های آنالیز DRS (الف) TiO_2 خالص و (ب) نانو چندسازه $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ سنتزی



شکل ۹ - نمودار میزان جذب سطحی تراسایکلین بر حسب زمان

نانوذره‌های $\text{TiO}_2(10)/\text{MCM-41}$ نسبت داد که نشان دهنده اندازه ذره‌های سطحی کوچک‌تر $\text{TiO}_2(10)/\text{MCM-41}$ نسبت به TiO_2 خالص است همان‌گونه که در تصاویرهای FESEM نیز مشهود است.

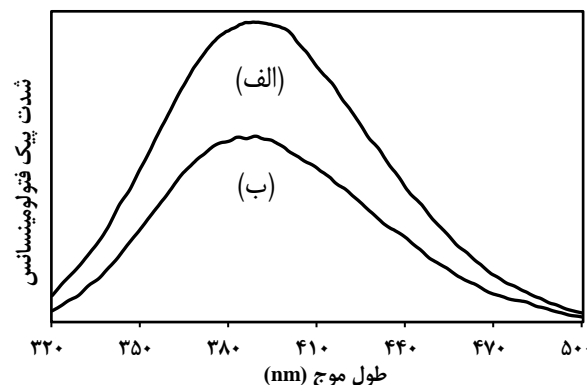
ارزیابی عملکرد نانو چندسازه $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ در حذف تراسایکلین

بررسی اثر تثبیت نانوذره‌های TiO_2

همان‌گونه که در قسمت روش ارزیابی عملکرد گفته شد، پیش از تابش نور تمامی نمونه‌ها در محیط تاریک قرار داده شدند تا به تعادل جذب و دفع برسند. نتیجه‌های آزمایش‌های جذب در شکل ۹ ارائه شده است. با توجه به نمودار، مشخص شد که پس از گذشت مدت زمان ۶۰ min تعادل جذب و دفع برقرار می‌شود و در بازه زمانی ۱۰۰ min مورد آزمایش، مقدار جذب برای نمونه‌های TiO_2 خالص، MCM-41 و $\text{TiO}_2(10)/\text{MCM-41}$ به ترتیب برابر ۲۸، ۷۰ و ۸۶٪ می‌باشد. ظرفیت جذب بسیار زیاد نمونه‌های MCM-41 و $\text{TiO}_2(10)/\text{MCM-41}$ در مقایسه با TiO_2 به علت سطح بسیار بالای این نمونه‌ها است که توسط آنالیز BET نیز تایید شد.

جدول ۱ - سطح ویژه و مشخصه‌های ساختاری نانومواد سنتز شده

نانومواد	سطح ویژه (m^2/g)	حجم روزه‌ها (cm^3/g)	متوسط قطر روزه‌ها (nm)
TiO_2	۵۶	۰/۲۵۰	۷/۵
MCM-41	۹۷۲	۰/۵۸۵	۲/۰۲
$\text{TiO}_2(10)/\text{MCM-41}$	۸۹۵	۰/۴۰۸	۱/۹۸



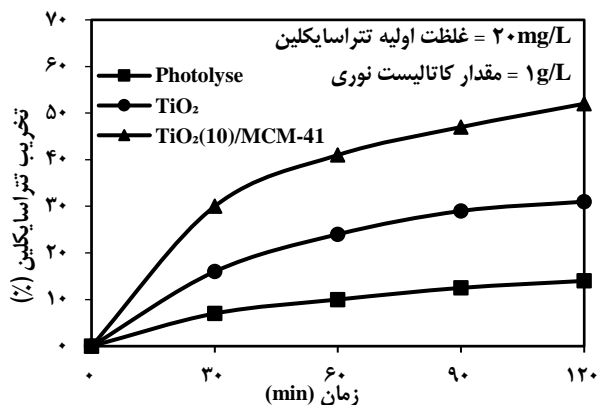
شکل ۷ - نمودار شدت پیک PL بر حسب طول موج (الف) TiO_2 خالص و (ب) نانو چندسازه $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ سنتزی

بر روی پایه MCM-41 ، کاهش چشمگیری در سیگنال PL دیده می‌شود که می‌تواند به دلیل انتقال الکترون‌ها از اکسید فلزی برانگیخته شده به پایه سیلیکایی باشد. همچنین MCM-41 ، شرایط تشکیل فاز آناتاز را فراهم کرده و انتقال از فاز روتایل را محدود می‌سازد و به این ترتیب جای خالی اکسیژن و عیوب ذاتی TiO_2 را کاهش می‌دهد.

فاکتور بسیار مهم دیگر برای ارزیابی فعالیت کاتالیست‌های نوری، شکاف انرژی نیمه‌رسانا می‌باشد. نمودار طیف UV-Vis نمونه‌ها در نمودار ۸ ارائه شده است. مطابق معادله ۳، با استفاده از معادله کوبلا-مانک شکاف انرژی نیمه‌رسانای باند مستقیم به صورت زیر محاسبه شد:

$$A_{hv} = A(h\nu - E_g)^{0.5} \quad (3)$$

که α ، h ، ν و A به ترتیب ضریب جذب، ثابت پلانک، فرکانس نوری، ثابت معادله و شکاف انرژی می‌باشند. با رسم $(A_{hv})^2$ بر حسب $h\nu$ و رسم خط مماس بر منحنی و تقاطع آن با محور افقی شکاف انرژی به دست می‌آید. مشاهده می‌شود که نمونه TiO_2 طیف جذبی با شکاف انرژی ۳/۲۰ eV دارد در حالی که در اثر بارگذاری TiO_2 بر روی MCM-41 ، شکاف انرژی تا ۳/۵۰ eV افزایش می‌یابد. این افزایش را می‌توان به اثر اندازه کوانتومی



شکل ۱۰- نمودار تخریب کاتالیستی نوری تتراسایکلین بر حسب زمان

کاهش می‌دهد. بنابر دلایل گفته شده می‌توان نتیجه گرفت که حضور پایه باعث افزایش بازدهی تخریب تتراسایکلین می‌شود. به منظور اطمینان از قابلیت معدنی‌سازی TiO_2 تثبیت شده که یکی از معیارهای مهم ارزیابی کاتالیست نوری و کاربرد صنعتی آن می‌باشد، مقدار COD در شرایط همانند با آزمایش‌های تخریب نوری با استفاده از روش استاندارد متد بخش ۵۲۲۰ اندازه‌گیری و راندمان معدنی‌سازی آن تقریباً ۴۰٪ به دست آمد. این امر بیانگر توانایی نمونه سنتزی در تبدیل آلاینده دارویی به ترکیب‌های ساده‌تر و بی‌ضرر می‌باشد.

مطالعه‌های سینتیکی

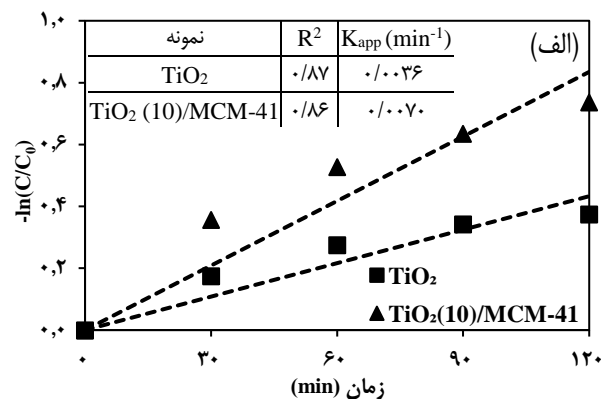
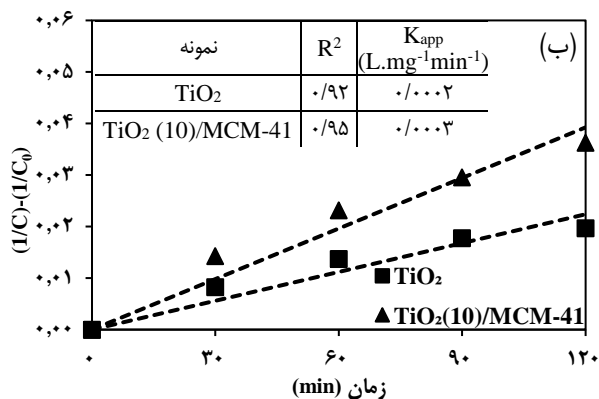
با رسم نمودار $-\ln(C/C_0)$ در مقابل زمان می‌توان ثابت سرعت ظاهری (k_{app}) واکنش درجه اول را محاسبه نمود. مطابق شکل ۱۱-الف و ضریب‌های همبستگی محاسبه شده، سینتیک درجه اول به خوبی نتوانسته بر روی نقاط تجربی برازش شود. از سویی با بررسی واکنش درجه دوم یعنی رسم نمودار $((1/C)-(1/C_0))$ بر حسب زمان و محاسبه ضریب‌های همبستگی، می‌توان پی برد که واکنش درجه دوم به خوبی بر روی نقطه‌ها برازش شده است. نتیجه‌های سینتیک درجه دوم و ثابت درجه دوم (k_2) در شکل ۱۱-ب ارایه شده است. این نوع رفتار در سایر مطالعه‌های کاتالیستی نوری نیز دیده شده است [۳۲، ۳۳]. بنابراین سرعت تخریب آلاینده در نمونه $\text{TiO}_2(10)/\text{MCM-41}$ بیشتر از سایر نمونه‌ها می‌باشد که با دلایل ذکر شده در قسمت پیش توجیه می‌شود.

بررسی اثر شرایط عملیاتی

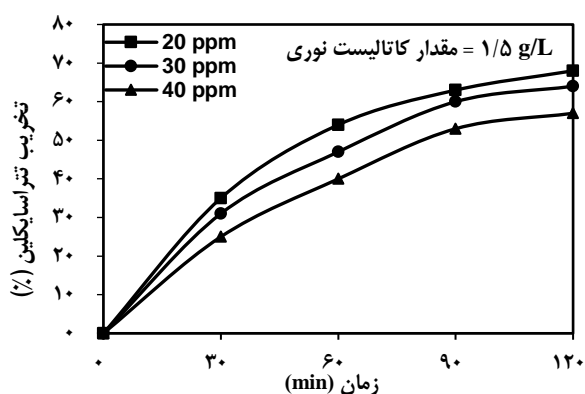
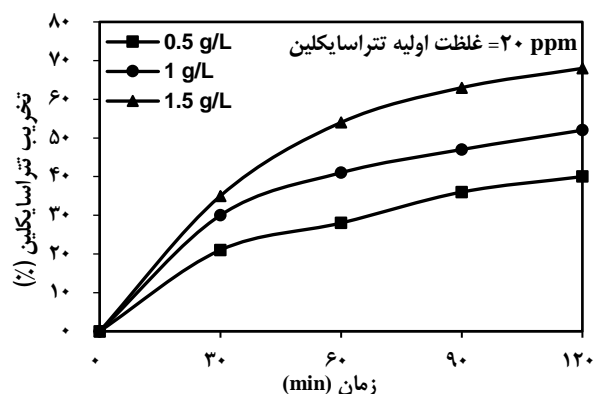
همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش زمان واکنش، نرخ

همان‌گونه که دیده می‌شود با بارگذاری تیتانیوم دی‌اکسید بر روی جاذب، ظرفیت جذب افزایش پیدا کرده است. این پدیده می‌تواند به علت تشکیل پیوند TiO_2 با گروه‌های OH جاذب باشد که سبب تقویت نیروهای برهمکنش بین نانو چندسازه و آلاینده می‌شود. بر این اساس، برای اطمینان از تعادل جذب-دفع مدت زمان تاریکی برای ارزیابی و بررسی قابلیت کاتالیستی نوری نمونه‌ها ۱۲۰ min در نظر گرفته شد.

عملکرد کاتالیست‌های نوری سنتز شده در شرایط یکسان عملیاتی زیر تابش نور فرابنفش در شکل ۱۰ نشان داده شده است. شایان ذکر است که با توجه به تفاوت چشمگیر ظرفیت جذب سطحی نمونه‌ها و به منظور ارزیابی دقیق فعالیت کاتالیستی نوری آن‌ها، غلظت اولیه محلول آلاینده برای هر یک از نمونه‌ها با توجه به مقدار جذب آن‌ها طوری انتخاب شد که پس از طی فرایند جذب سطحی و رسیدن به تعادل، غلظت محلول آلاینده در دسترس برای انجام آزمون تخریب کاتالیستی نوری هر دو نمونه یکسان و برابر با ۲۰ ppm باشد. طبق نمودار، بازدهی تخریب در شرایط عملیاتی یکسان در مدت دو ساعت توسط تخریب نوری و کاتالیست‌های نوری $\text{TiO}_2(10)/\text{MCM-41}$ و TiO_2 به ترتیب برابر ۱۴، ۳۱، و ۵۲٪ می‌باشد. بدین ترتیب، فعالیت کاتالیستی نوری نمونه $\text{TiO}_2(10)/\text{MCM-41}$ ، ۶۷ درصد بیش‌تر از نمونه TiO_2 خالص می‌باشد. افزایش بازدهی تخریب در نمونه دارای پودر MCM-41 می‌تواند به دلیل اندازه کوچک‌تر ذره‌های TiO_2 تشکیل شده، تشکیل نشدن فاز روتایل، توزیع مناسب و یکنواخت فاز فعال بر روی پایه باشد. همچنین، سطح ویژه بسیار زیاد MCM-41 نقش کلیدی را در تخریب کاتالیستی نوری بازی می‌کند، زیرا منجر به جذب بیش‌تر مولکول‌های تتراسایکلین شده و به این وسیله باعث افزایش احتمال واکنش بین آلاینده‌های جذب شده با گونه‌های اکسیدکننده تولید شده در سطح نیمه‌رسانا می‌شود. از نتیجه‌های آنالیز PL نیز می‌توان نتیجه گرفت هنگامی که نوره سطح کاتالیست نوری نانو چندسازه تابیده می‌شود، الکترون‌ها برانگیخته می‌شوند و باعث ایجاد یک جفت الکترون-روزنه به ترتیب در نوار هدایت و ظرفیت نیمه‌رسانا می‌شوند. در حضور MCM-41، جاذب می‌تواند به عنوان یک گیرنده الکترون عمل کند، بنابراین الکترون‌های تولید شده به MCM-41 منتقل می‌شوند و از باز ترکیب حامل جلوگیری می‌شود. همان‌گونه که در بخش پیش دیده شد، شدت پیک‌های PL در نمونه $\text{TiO}_2(10)/\text{MCM-41}$ از سایر نمونه‌ها کم‌تر می‌باشد، که گواه این مدعاست. افزون بر این، پودر TiO_2 تمایل به توده‌ای شدن در محلول دارد که منجر به از دست رفتن سطح موثر در معرض نور می‌شود و به این وسیله فعالیت کاتالیستی نوری را



شکل ۱۱ - نمودار سینتیک درجه اول و (ب) نمودار سینتیک درجه دوم

شکل ۱۳ - نمودار تخریب تتراسایکلین در سه غلظت اولیه گوناگون توسط کاتالیست نانو چندسازه TiO₂(10)/MCM-41شکل ۱۲ - نمودار تخریب تتراسایکلین توسط کاتالیست نانو چندسازه TiO₂(10)/MCM-41 در سه مقدار گوناگون

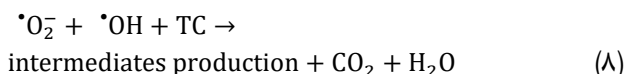
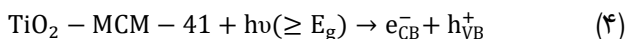
سایت‌های جذب فعال و رادیکال‌های بیش‌تری در سطح کاتالیست نوری در دسترس مولکول‌های تتراسایکلین وجود دارد. ولی با افزایش غلظت آلاینده تولید رادیکال و سایت‌های فعال در شرایط یکسان، ثابت باقی می‌ماند و تنها تعداد کمی از مولکول‌ها می‌توانند جذب سایت فعال شوند و بقیه به صورت اضافی در محلول باقی می‌مانند. همچنین طبق قانون بیر-لامبرت^۱ با افزایش غلظت اولیه تتراسایکلین، طول مسیر فوتون‌های ورودی به محلول کاهش یافته و در نتیجه جذب ضعیف فوتون‌ها بر روی ذره‌های کاتالیست نوری باعث کاهش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. بنابراین در نتیجه افزایش غلظت تتراسایکلین کارایی کاتالیستی نوری به تدریج کاهش می‌یابد. افزون بر این افزایش غلظت آلاینده باعث افزایش تولید واسطه‌ها شده و این واسطه‌ها می‌توانند جذب سطح نانو چندسازه شده و منجر به غیر فعال شدن سایت‌های فعال شوند.

تخریب کاتالیستی نوری افزایش می‌یابد. این افزایش راندمان در آغاز زمان واکنش زیاد است و به مرور به دلیل اشباع شدن سایت‌های فعال نوری، نرخ تخریب کم می‌شود. تاثیر مقدار کاتالیست نوری بر تخریب تتراسایکلین در بازه ۰/۵ و ۱ g/L با نمونه پهنه TiO₂(10)/MCM-41 بررسی شد. طبق شکل ۱۲، دیده می‌شود که، افزایش مقدار کاتالیست از ۰/۵ به ۱ g/L منجر به افزایش تخریب تتراسایکلین می‌شود. این مسئله به این دلیل است که با افزایش مقدار کاتالیست، سایت‌های فعال تخریب نوری افزایش یافته و در نتیجه منجر به افزایش تولید رادیکال‌های اکسیدکننده هیدروکسیل می‌شود.

تاثیر غلظت اولیه تتراسایکلین بر میزان حذف در بازه ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ppm در نمودار شکل ۱۳ نشان داده شده است. دیده شد که با کاهش غلظت از ۴۰ به ۲۰ ppm، میزان تخریب افزایش می‌یابد. این مشاهده می‌تواند به دلیل‌های زیر باشد: در غلظت‌های کم آلاینده،

(۱) Beer-Lambert law

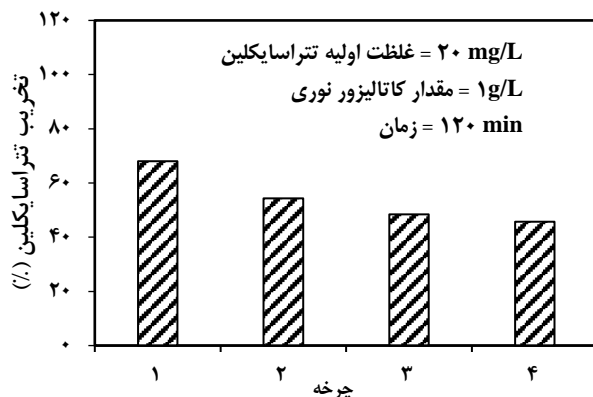
موجود در نوار ظرفیت TiO_2 با مهاجرت به سطح MCM-41، منجر به تشکیل روزه‌هایی با بار مثبت شده که آنیون‌های هیدروکسید را به رادیکال‌های هیدروکسیل، اکسید خواهند کرد. سرانجام، مولکول‌های تتراسایکلین توسط این رادیکال‌ها تجزیه و تخریب می‌شوند.



به منظور ارزیابی بهتر کاتالیست نوری سنتزی و اطمینان از عملکرد آن، میزان حذف کاتالیست نوری پژوهش حاضر با مقدارهای گزارش شده در مراجع مقایسه شد. همان‌گونه که از جدول ۲ مشخص است، کاتالیست‌های نوری TiO_2 بنیان گوناگونی در فرایند حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین مورد بررسی قرار گرفته‌اند. با توجه به جدول می‌توان دریافت که میزان حذف توسط کاتالیست نوری پژوهش حاضر، بیش تر و یا قابل مقایسه با مقدارهای به دست آمده در سایر پژوهش‌ها است. علاوه بر اثر مثبت حضور پایه MCM-41 که منجر به افزایش بازده کاتالیستی نوری و همچنین آسان شدن فرایند جداسازی می‌شود، توانایی عملکرد در غلظت پایین و در pH خنثی و بدون نیاز به تنظیم آن توسط محلول‌های اسیدی یا بازی، از برتری‌های مهم دیگر کاتالیست نوری این پژوهش در مقایسه با کارهای مشابه است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تخریب کاتالیستی نوری تتراسایکلین با استفاده از نانو چندسازه $TiO_2(10)/MCM-41$ سنتز شده با روش هیدروترمال-تلقیح و نانوذره‌های TiO_2 تهیه شده به روش ترموشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. آنالیزهای XRD و FESEM درستی تشکیل و نوساختار بودن نانو چندسازه را نشان داد. همچنین، آنالیز PL تأیید کرد که MCM-41 باعث کاهش باز ترکیب حامل‌های بار می‌شود. عملکرد کاتالیست‌های نوری سنتز شده در شرایط یکسان مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که نانو چندسازه $TiO_2(10)/MCM-41$ با حذف ۵۲٪، نسبت به TiO_2 خالص با ۳۱٪ راندمان، عملکرد بهتری در حذف تتراسایکلین دارد.



شکل ۱۴ - نمودار قابلیت بازیابی و استفاده مجدد کاتالیست نوری پس از چهار دوره متوالی

قابلیت استفاده مجدد

امکان بازیابی کاتالیست نوری تا حد زیادی به کاربرد عملی این فرایند و کاهش هزینه عملیاتی تصفیه پساب کمک می‌کند. بنابراین، پایداری و قابلیت استفاده دوباره نانو چندسازه $TiO_2(10)/MCM-41$ مورد بررسی قرار گرفت. راندمان تجزیه نوری تتراسایکلین توسط نانو چندسازه $TiO_2(10)/MCM-41$ پس از چهار چرخه متوالی در شکل ۱۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۱۴ دیده می‌شود، بازده کاتالیستی نوری نمونه پس از چهار چرخه تکرار کاهش یافته است. بیشترین مقدار کاهش بازده در چرخه دوم دیده می‌شود که این امر می‌تواند به علت دست رفتن و خارج شدن مقداری از ذره‌ها از مخلوط واکنش طی فرایند شستشوی اولیه و نیز کنده شدن نانوذره‌های سطحی با برهمکنش ضعیف با پایه باشد ولی در ادامه در سایر چرخه‌ها کاهش چندانی در بازده حذف دیده نمی‌شود. این مشاهده‌ها نشان از قابلیت استفاده دوباره مناسب و دلخواه کاتالیست نوری یادشده دارد.

سازوکار محتمل تخریب کاتالیستی نوری تتراسایکلین

نخست مولکول‌های تتراسایکلین روی سطح MCM-41 که دارای مساحت سطح ویژه و قدرت جذب سطحی بالایی است، جذب می‌شوند. در ادامه فرایند حذف کاتالیستی نوری تتراسایکلین با جذب نور فرابنفش توسط نانو چندسازه $TiO_2-MCM-41$ آغاز می‌شود که منجر به تشکیل الکترون‌های برانگیخته و پیرو آن انتقال آن‌ها به نوار هدایت TiO_2 می‌شود. نفوذ جفت‌های الکترون-روزنه به سطح کاتالیست نوری بسیار بیشتر از باز ترکیب آن‌ها می‌باشد. الکترون برانگیخته شده در سطح TiO_2 منجر به کاهش اکسیژن مولکولی و تشکیل رادیکال سوپراکسید می‌شود. همچنین، الکترون‌های

جدول ۲ - مقایسه عملکرد کاتالیست‌های نوری TiO_2 بنیان گوناگون برای حذف کاتالیستی نوری تتراسایکلین تحت تابش نور فرابنفش

مرجع	درصد حذف تتراسایکلین	شرایط واکنش				کاتالیست نوری
		pH	مدت زمان تابش (min)	مقدار کاتالیست (g/L)	غلظت تتراسایکلین (ppm)	
پژوهش حاضر	٪۶۸	۷	۱۲۰	۱/۵	۲۰	$TiO_2/MCM-41$
[۱۸]	٪۳۵	-	-	۰/۵	۳۵	TiO_2/WO_3
[۱۹]	٪۵۰	۷	۶۰	۰/۵	۴۰	TiO_2
[۲۰]	٪۶۳/۸۵	۱۱/۸	۱۱۴	۰/۱	۵	$Bi_4Ti_3O_{12}$
[۳۴]	٪۷۵	۱۰	۱۵۰	۰/۱	۳۰	P25+hydrodynamic cavitation
[۳۵]	٪۶۸	۱۰	۱۲۰	فیلم نازک	۵	Au/nanopillars- TiO_2
[۳۶]	٪۶۵	۶	۱۲۰	فیلم نازک	۵	TiO_2 film-poly (ethylene glycol)

بالاترین میزان تخریب یعنی ۶۸٪ به دست آمد. تثبیت نانوذره‌های TiO_2 بر روی بستر سیلیکایی در کنار کارایی بسیار مناسب در فرایند تخریب نوری، قابلیت استفاده دوباره به نسبت بالای کاتالیست نوری را نیز در پی دارد که قابلیت و پتانسیل بالای صنعتی شدن این نانوذره‌های تثبیت شده را نشان می‌دهد.

از این مشاهده می‌توان نتیجه گرفت که سطح ویژه بالا، توزیع مناسب فاز فعال و جلوگیری از توده‌ای شدن ذره‌های عامل افزایش بازدهی نانو چندسازه $TiO_2(10)/MCM-41$ بوده است. در همین راستا، مطالعه‌های سینتیکی نیز بیانگر سرعت تخریب بیش‌تر آلاینده توسط نمونه تثبیت شده و تبعیت نتیجه‌ها از واکنش درجه دوم بود. با بررسی اثر پارامترهای عملیاتی مشخص شد که با افزایش زمان و مقدار کاتالیست بازدهی تخریب افزایش و با افزایش غلظت اولیه تتراسایکلین راندمان حذف کاهش می‌یابد. در غلظت تتراسایکلین برابر با ۲۰ ppm، مقدار کاتالیست برابر با ۱/۵ g/L و زمان دو ساعت،

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳/۱۹

مراجع

- [1] Boxall A.B.A., *New and Emerging Water Pollutants Arising from Agriculture*, (2012).
- [2] Gadipelly C., Pérez-González A., Yadav G.D., Ortiz I., Ibáñez R., Rathod V.K., Marathe K.V., *Pharmaceutical Industry Wastewater: Review of the Technologies for Water Treatment and Reuse*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53(29)**: 11571-11592 (2014).
- [3] Thomaidis N.S., Asimakopoulos A.G., Bletsou A.A., *Emerging Contaminants: a Tutorial Mini-Review*, *Global NEST J.*, **14**: 72-79 (2012).
- [4] Chong M.N., Jin B., Chow C.W., Saint C., *Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review*, *Water Res.*, **44**: 2997-3027 (2010).
- [5] Daghri R., Drogui P., *Tetracycline Antibiotics in the Environment: a Review*, *Environ. Chem. Lett.*, **11**: 209-227 (2013).
- [6] Liu P., Liu W.-J., Jiang H., Chen J.-J., Li W.-W., Yu H.-Q., *Modification of Bio-Char Derived from Fast Pyrolysis of Biomass and its Application in Removal of Tetracycline from Aqueous Solution*, *Bioresource Technol.*, **121**: 235-240 (2012).
- [7] Shi Y., Yang Z., Wang B., An H., Chen Z., Cui H., *Adsorption and Photocatalytic Degradation of Tetracycline Hydrochloride using a Palygorskite-Supported Cu_2O-TiO_2 Composite*, *Appl. Clay Sci.*, **119**: 311-320 (2016).

- [8] Sakkas V., Calza P., Medana C., Villioti A., Baiocchi C., Pelizzetti E., Albanis T., [Heterogeneous Photocatalytic Degradation of the Pharmaceutical Agent Salbutamol in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions](#), *Appl. Catal. B: Environ.*, **77**: 135-144 (2007).
- [9] Valdez H.A., Jiménez G.G., Granados S.G., de León C.P., [Degradation of Paracetamol by Advance Oxidation Processes using Modified Reticulated Vitreous Carbon Electrodes with \$\text{TiO}_2\$ and \$\text{CuO/TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\$](#) , *Chemosphere*, **89**: 1195-1201 (2012).
- [10] Ahmed S., Rasul M., Martens W.N., Brown R., Hashib M., [Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols in Wastewater: a Review on Current Status and Developments](#), *Desalination*, **261**: 3-18 (2010).
- [11] Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop P.S., Hamilton J.W., Byrne J.A., O'shea K., [A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications](#), *Appl. Catal. B: Environ.*, **125**: 331-349 (2012).
- [12] Tian L., Liu H., Gao Y., [Degradation and Adsorption of Rhodamine B and Phenol on \$\text{TiO}_2/\text{MCM-41}\$](#) , *Kinet. Catal.*, **53**: 554-559 (2012).
- [13] Soenmez M., Gudovan D., Truşca R., Ficai A., Ficai D., Andronescu E., Vasile B., [Synthesis, Characterization and Testing of \$\text{MCM-41/TiO}_2\$ Catalyst for Organic Dye Degradation](#), *Dig J. Nanomater Bios.*, **10**: 1329-1341 (2015).
- [۱۴] نبوی س.ر.، عباسی م.، روحی م.، حذف رنگزای مستقیم آبی ۷۱ (DB71) از محیط آبی در یک راکتور فوتوکاتالیستی بستر ثابت دارای دانه‌های لیکای پوشش داده شده با نانوذره‌های $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ ، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۹(۲)**: ۷۵ تا ۸۸ (۱۳۹۹).
- [۱۵] مقدم س.، ظرافت م.م.، صباغی ص.، تجزیه کاتالیستی نوری فنول با استفاده از نانوکامپوزیت C-TiO_2 ، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۷(۱)**: ۴۱ تا ۵۰ (۱۳۹۷).
- [16] Vinesh V., Shaheer A., Neppolian B., [Reduced Graphene Oxide \(rGO\) Supported Electron Deficient B-Doped \$\text{TiO}_2\$ \(\$\text{Au/B-TiO}_2/\text{rGO}\$ \) Nanocomposite: An Efficient Visible Light Sonophotocatalyst for the Degradation of Tetracycline \(TC\)](#), *Ultrason. Sonochem.*, **50**: 302-310 (2019).
- [17] Hu X., Sun Z., Song J., Zhang G., Li C., Zheng S., [Synthesis of Novel Ternary Heterogeneous \$\text{BiOCl/TiO}_2/\text{Sepiolite}\$ Composite with Enhanced Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity Towards Tetracycline](#), *J. colloid Interf. Sci.*, **533**: 238-250 (2019).
- [18] Rimoldi L., Giordana A., Cerrato G., Falletta E., Meroni D., [Insights on the Photocatalytic Degradation Processes Supported by \$\text{TiO}_2/\text{WO}_3\$ Systems. The Case of Ethanol and Tetracycline](#), *Catal. Today*, **328**: 210-215 (2019).
- [19] Reyes C., Fernandez J., Freer J., Mondaca M., Zaror C., Malato S., Mansilla H., [Degradation and Inactivation of Tetracycline by \$\text{TiO}_2\$ Photocatalysis](#), *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **184**: 141-146 (2006).
- [20] Khodadoost S., Hadi A., Karimi-Sabet J., Mehdipourghazi M., Golzary A., [Optimization of Hydrothermal Synthesis of Bismuth Titanate Nanoparticles and Application for Photocatalytic Degradation of Tetracycline](#), *J. Environ. chem. Engin.*, **5**: 5369-5380 (2017).

- [21] Loccufier E., Deventer K., Manhaeghe D., Van Hulle S.W., D'hooge D.R., De Buysser K., De Clerck K., [Degradation Kinetics of Isoproturon and its Subsequent Products in Contact with TiO₂ Functionalized Silica Nanofibers](#), *Chem. Engin. J.*, **387**: 124143 (2020).
- [22] Li H., Zhang W., Liu Y., [HZSM-5 Zeolite Supported Boron-Doped TiO₂ for Photocatalytic Degradation of Ofloxacin](#), *J. Mater. Res. Technol.*, **9(2)**: 2557-2567 (2020).
- [23] Selvam P., Bhatia S.K., Sonwane C.G., [Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves](#), *Indus. Engin. Chem. Res.*, **40**: 3237-3261 (2001).
- [24] Pourahmad A., Sohrabnezhad S., Sadjadi M.S., Zare K., [Preparation and Characterization of Host \(Mesoporous Aluminosilicate Material\)–Guest \(Semiconductor Nanoparticles\) Nanocomposite Materials](#), *Mater. Lett.*, **62**: 655-658 (2008).
- [25] Hsien Y.-H., Chang C.-F., Chen Y.-H., Cheng S., [Photodegradation of Aromatic Pollutants in Water over TiO₂ Supported on Molecular Sieves](#), *Appl. Catal. B: Environ.*, **31**: 241-249 (2001).
- [26] Sharma M.P., Kumari V.D., Subrahmanyam M., [Photocatalytic Degradation of Isoproturon Herbicide over TiO₂/Al-MCM-41 Composite Systems using Solar Light](#), *Chemosphere*, **72**: 644-651 (2008).
- [27] Asghari E., Haghighi M., Rahmani F., [CO₂ Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over Cr/MCM-41 Nanocatalyst Synthesized via Hydrothermal/Impregnation Methods: Influence of Chromium Content on Catalytic Properties and Performance](#), *J. Molecular Catal. A: Chem.*, **418**: 115-124 (2016).
- [28] Al-Awadi A.S., El-Toni A.M., Alhoshan M., Khan A., Shar M.A., Abasaeed A.E., Al-Zahrani S.M., [Synergetic Impact of Secondary Metal Oxides of Cr-M/MCM41 Catalyst Nanoparticles for Ethane Oxidative Dehydrogenation using Carbon Dioxide](#), *Crystals*, **10**: 7 (2020).
- [29] Zhou J., Yang X., Wang Y., Chen W., [An Efficient Oxidation of Cyclohexane over Au@TiO₂/MCM-41 Catalyst Prepared by Photocatalytic Reduction Method using Molecular Oxygen as Oxidant](#), *Catal. Commun.*, **46**: 228-233 (2014).
- [30] Reddy E.P., Sun B., Smirniotis P.G., [Transition Metal Modified TiO₂-Loaded MCM-41 Catalysts for Visible-and UV-Light Driven Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants](#), *J. Phys. Chem. B*, **108**: 17198-17205 (2004).
- [31] Zhang X., Wang L., Liu C., Ding Y., Zhang S., Zeng Y., Liu Y., Luo S., [A Bamboo-Inspired Hierarchical Nanoarchitecture of Ag/CuO/TiO₂ Nanotube Array for Highly Photocatalytic Degradation Of 2, 4-Dinitrophenol](#), *J hazard. mater.*, **313**: 244-252 (2016).
- [32] Gao W., Ran C., Wang M., Li L., Sun Z., Yao X., [The Role of Reduction Extent of Graphene Oxide in the Photocatalytic Performance of Ag/AgX \(X= Cl, Br\)/rGO Composites and the Pseudo-Second-Order Kinetics Reaction Nature of the Ag/AgBr System](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**: 18219-18226 (2016).
- [33] Rauf M.A., Meetani M.A., Khaleel A., Ahmed A., [Photocatalytic Degradation of Methylene Blue using a Mixed Catalyst and Product Analysis by LC/MS](#), *Chem. Engin. J.*, **157**: 373-378 (2010).

- [34] Wang X., Jia J., Wang Y., [Combination of Photocatalysis with Hydrodynamic Cavitation for Degradation of Tetracycline](#), *Chem. Engin. J.*, **315**: 274-282 (2017).
- [35] Tiwari A., Shukla A., Lalliansanga, Tiwari D., Lee S.-M., [Au-Nanoparticle/Nanopillars \$\text{TiO}_2\$ Mesoporous Thin Films in the Degradation of Tetracycline using UV-A Light](#), *J. Indus. Engin. Chem.*, **69**: 141-152 (2019).
- [36] Lalhriatpuia C., Tiwari D., Tiwari A., Lee S.M., [Immobilized Nanopillars- \$\text{TiO}_2\$ in the Efficient Removal of Micro-Pollutants from Aqueous Solutions: Physico-Chemical Studies](#), *Chem. Engin. J.*, **281**: 782-792 (2015).